

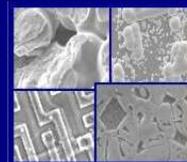


PUCRS

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

# **DESENVOLVIMENTO E COMPARAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES N<sup>+</sup>PN<sup>+</sup> E N<sup>+</sup>PP<sup>+</sup> EM SILÍCIO MULTICRISTALINO**

**GABRIELA WEHR**

BACHAREL EM MATEMÁTICA APLICADA E COMPUTACIONAL  
MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

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

**Porto Alegre**

**Agosto, 2011**

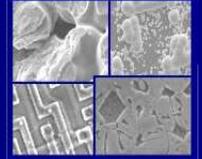


PUCRS

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

## **DESENVOLVIMENTO E COMPARAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES N<sup>+</sup>PN<sup>+</sup> E N<sup>+</sup>PP<sup>+</sup> EM SILÍCIO MULTICRISTALINO**

**GABRIELA WEHR**

BACHAREL EM MATEMÁTICA APLICADA E COMPUTACIONAL

ORIENTADORA: PROFA. DRA. IZETE ZANESCO

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. ADRIANO MOEHLECKE

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

*Trabalho vinculado ao Projeto "Desenvolvimento de Células Solares Industriais em Substratos de Silício Multicristalino", financiado pela Companhia Estadual de Distribuição de Energia Elétrica – CEEE-D, contrato CEEE/2009-9928171.*

**Porto Alegre  
Agosto, 2011**

## **BANCA EXAMINADORA**

*Dedico aos meus pais que me  
permitiram sonhar...*

## AGRADECIMENTOS

À PUCRS, onde encontrei um ambiente acolhedor e com ótima infraestrutura.

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.

Ao CEMM (Centro de Microscopia e Microanálises) da PUCRS e ao Laboratório para Pesquisas em Fotovoltaica (*Laboratory for Photovoltaics Research*) do MIT (*Massachusetts Institute of Technology*), pelas análises das amostras.

À Cláudia e a Nádia da secretaria do PGETEMA, pelas obrigações burocráticas.

Aos professores, especialmente à Izete Zanesco, minha orientadora, que com tanta presteza colaborou nesta tese e ao Adriano Moehlecke, meu co-orientador, com quem pude obter elementos importantes para este trabalho.

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

Aos colegas de trabalho, pelos palpites importantes para esta tese e também por tornarem meu dia a dia mais alegre!

Aos amigos, que mesmo não sabendo muito de células solares e não tendo contribuído diretamente para a pesquisa, por torcerem por mim e que apesar da minha ausência, não me abandonaram.

Ao meu namorado Bruno, pelo apoio, carinho e compreensão durante os últimos dois anos e meio.

À minha irmã Ana Lúcia, pelas revisões e por ser a amiga mais legal do mundo!

À minha mãe Krishna, que tomou de conta de tudo para que eu pudesse me dedicar totalmente a esta tese. Como sempre, foi minha maior incentivadora.

Meu muito obrigada!

## SUMÁRIO

|   |           |
|---|-----------|
| <b>LISTA DE FIGURAS .....</b>   | <b>9</b>  |
| <b>LISTA DE TABELAS .....</b>   | <b>15</b> |
| <b>LISTA DE SÍMBOLOS .....</b>  | <b>18</b> |
| <b>RESUMO .....</b>   | <b>20</b> |
| <b>ABSTRACT .....</b>   | <b>21</b> |
| <b>1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....</b>  | <b>22</b> |
| 1.1. Justificativas.....  | 22        |
| 1.2. Objetivos .....  | 28        |
| <b>2. PRINCIPAIS PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES... 30</b>                                | <b>30</b> |
| 2.1. Princípio de Funcionamento de uma Célula Solar .....   | 30        |
| 2.2. Tempo de Vida dos Portadores Minoritários e Comprimento de Difusão...31                              | 31        |
| 2.3. Eficiência Quântica e Resposta Espectral .....   | 32        |
| 2.4. Caracterização Elétrica.....   | 34        |
| 2.5. Resistências Série e em Paralelo .....   | 38        |
| 2.6. Influência da Metalização por Serigrafia na Resistência Elétrica.....                                | 39        |
| <b>3. CÉLULAS SOLARES EM SUBSTRATO DE SILÍCIO MULTICRISTALINO .....</b>                                   | <b>43</b> |
| 3.1. Características do Substrato e <i>Gettering</i> .....  | 44        |
| 3.2. Estrutura $n^+pn^+$ .....  | 49        |
| 3.3. Estrutura $n^+pp^+$ .....  | 50        |
| 3.4. Estruturas $n^+np^+$ e $p^+nn^+$ .....   | 54        |
| 3.5. Influência da Espessura das Lâminas no Processo de Fabricação .....                                  | 57        |
| <b>4. DESENVOLVIMENTO DOS PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES EM SILÍCIO MULTICRISTALINO .....</b> | <b>59</b> |
| 4.1. Etapas dos Processos de Fabricação .....   | 59        |
| 4.1.1. Texturação .....   | 59        |
| 4.1.2. Limpezas Químicas .....  | 63        |
| 4.1.3. Difusão de Fósforo com $POCl_3$ .....  | 64        |
| 4.1.4. Evaporação de Alumínio.....  | 65        |

|  |            |
|--|------------|
| 4.1.5. Difusão de P e Al em Único Passo Térmico .....  | 65         |
| 4.1.6. Deposição de Filme Antirreflexo .....   | 67         |
| 4.1.7. Metalização por Serigrafia e Isolamento das Bordas.....   | 68         |
| 4.1.8. Técnicas de Caracterização das Lâminas de Silício e Células Solares....                               | 70         |
| <b>4.2. Otimização do Processo para Células Solares <math>n^+pn^+</math> .....</b>                           | <b>74</b>  |
| 4.2.1. Otimização do Tempo de Difusão de Fósforo para Células sem<br>Texturação .....                        | 75         |
| 4.2.2. Influência dos Parâmetros de Queima das Pastas Metálicas para Células<br>sem Texturação .....         | 76         |
| 4.2.3. Influência da Texturação na Eficiência das Células Solares .....                                      | 78         |
| 4.2.3.1. Otimização do Processo de Texturação .....  | 79         |
| 4.2.3.2. Comparação de Células Solares Com e Sem Texturação .....  | 86         |
| 4.2.3.3. Comparação de Células Solares com Diferentes Processos de<br>Texturação.....                        | 87         |
| 4.2.4. Influência da Temperatura de Queima das Pastas Metálicas para Células<br>Solares com Texturação ..... | 95         |
| 4.2.5. Melhores Resultados com Células Solares $n^+pn^+$ .....   | 97         |
| <b>4.3. Otimização do Processo para Células Solares <math>n^+pp^+</math> .....</b>                           | <b>99</b>  |
| 4.3.1. Influência dos Parâmetros de Difusão de Fósforo .....   | 101        |
| 4.3.1.1. Concentração de $POCl_3$ .....  | 101        |
| 4.3.1.2. Temperatura de Difusão de Fósforo .....   | 102        |
| 4.3.1.3. Tempo de Difusão de Fósforo .....   | 102        |
| 4.3.1.4. Vazão dos Gases.....  | 103        |
| 4.3.1.5. Formação de Junção pn Profunda.....   | 104        |
| 4.3.2. Otimização da Temperatura de Queima das Pastas Metálicas.....   | 105        |
| 4.3.3. Influência dos Parâmetros de Difusão de Alumínio .....  | 106        |
| 4.3.3.1. Tempo de Difusão de Al .....  | 106        |
| 4.3.3.2. Temperatura de Difusão de Al .....  | 106        |
| 4.3.3.3. Espessura do Filme de Al .....  | 107        |
| 4.3.3.4. Melhor Resultado com Células Solares $n^+pp^+$ .....  | 108        |
| <b>4.4. Comparação de Células Solares <math>n^+pn^+</math> e <math>n^+pp^+</math> .....</b>                  | <b>112</b> |
| <b>5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE.....</b>  | <b>123</b> |
| <b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>  | <b>126</b> |

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1.1. Satélites equipados com painéis fotovoltaicos [3].....   | 23 |
| Figura 1.2. Evolução do mercado fotovoltaico nos últimos onze anos [9].....  | 26 |
| Figura 1.3. Distribuição por tecnologia da produção de células solares nos últimos onze anos [9].....  | 27 |
| Figura 2.1. Esquema dos processos de recombinação nos semicondutores [14]. ...   | 32 |
| Figura 2.2. Eficiência quântica externa para uma célula solar $p^+nn^+$ bifacial com iluminação frontal ( $p^+n$ ) e posterior ( $n^+n$ ) [16].....  | 33 |
| Figura 2.3. Resposta espectral em função do comprimento de onda [17].....  | 34 |
| Figura 2.4. Densidade de corrente elétrica em função da diferença de potencial aplicada a uma célula solar, sob condições padrão de medição, com eficiência de 16,2 %. .....   | 35 |
| Figura 2.5. Variação (a) da densidade de corrente de curto-circuito, (b) da tensão de circuito aberto, (c) do fator de forma e (d) da eficiência em função da temperatura, para uma célula de silício monocristalino [18]. .....   | 38 |
| Figura 2.6. Influência das resistências (a) série e (b) paralelo sobre a característica I-V de células solares [17]. .....   | 39 |
| Figura 3.1. Esquema do diagrama de bandas de energia para contornos de grão (CG) em Si-mc (a) tipo n e (b) tipo p, onde $\Phi_{Bn}$ e $\Phi_{Bp}$ são as barreiras de potencial no caso do semiconductor tipo n e tipo p, respectivamente e $E_F$ é a energia de Fermi [30]. ..... | 45 |
| Figura 3.2. Lâmina de Si-mc mostrando a complexidade e não-homogeneidade do material [32]. .....   | 46 |
| Figura 3.3. Secção transversal de uma célula solar de silício multicristalino. ....  | 46 |
| Figura 3.4. Estrutura $n^+pn^+$ utilizada na indústria de células solares. ....  | 49 |
| Figura 3.5. Estrutura $n^+pp^+$ de célula solar.....   | 50 |
| Figura 3.6. Representação unidimensional das bandas de energia para a região de BSF $pp^+$ [35].....   | 51 |

- Figura 3.7. Influência da variação da velocidade de recombinação posterior na eficiência das células de P/Al em função do tempo de vida dos portadores minoritários [35].....52
- Figura 3.8. Eficiência de células solares em função da profundidade da região de BSF de Al e da concentração em superfície ( $C_s$ ) [11]. .....53
- Figura 3.9. Esquema da seção transversal de uma célula solar de Si-mc tipo n.....55
- Figura 3.10. Seção transversal da célula solar tipo n com emissor dopado com boro [45]. .....55
- Figura 3.11. Célula de 135  $\mu\text{m}$  fabricada com pasta *low bow* (célula da direita) ao lado de uma célula com as mesmas dimensões e espessura fabricada por processo padrão de Al-BSF [52].....58
- Figura 3.12. Eficiência em função da espessura da célula solar  $n^+pp^+$  em Si-mc. ...58
- Figura 4.1. Superfície de lâminas de Si-mc: (a) lâmina *as-cut* (esquerda 1000x, direita 5000x), (b) lâmina texturada com ataque alcalino (ambas 500x, diferentes grãos) e (c) lâmina texturada com solução ácida (esquerda 500x, direita 5000x) [57].....61
- Figura 4.2. Células produzidas (a) com o ataque alcalino e (b) com o ataque químico ácido [65].....62
- Figura 4.3. Superfície de uma lâmina texturada por laser (a) antes e (b) após a remoção do silício refundido [66]. .....63
- Figura 4.4. Forno convencional com tubo de quartzo utilizado para a difusão dos dopantes. ....64
- Figura 4.5. Evaporadora utilizada para a deposição de Al e filme AR. ....65
- Figura 4.6. *Screen-printer*, equipamento utilizado para deposição da malha metálica por serigrafia. ....68
- Figura 4.7. Máscara frontal  $n^+pn^+$ , com dimensões de 60 mm x 60 mm, utilizada na metalização por serigrafia. ....69
- Figura 4.8. Forno de esteira, da marca RTC, utilizado para secagem e queima da pasta metálica. ....69
- Figura 4.9. Equipamento “4 pontas”, utilizado para medição da resistência de folha70

- Figura 4.10. Wafer Profiler CVP21, equipamento utilizado para medição dos perfis de dopagem do fósforo. .... 71
- Figura 4.11. Espectrofotômetro Lambda 950, utilizado para medidas de refletância 71
- Figura 4.12. Equipamento WT-2000PV, utilizado para a obtenção da distribuição bidimensional do comprimento de difusão dos portadores minoritários, da eficiência quântica e da refletância. .... 72
- Figura 4.13. (a) Simulador solar utilizado para caracterização das células solares e (b) detalhe de uma célula solar multicristalina sobre a plataforma de medição do equipamento. .... 73
- Figura 4.14. Etapas do processo de fabricação de células solares com estrutura  $n^+pn^+$ . .... 75
- Figura 4.15. Superfície do Si-mc com texturação em solução ácida, utilizando o processo TSA1 obtida (a) no microscópio óptico (1000x) e (b) no MEV (4000x). .... 79
- Figura 4.16. Superfície do Si-mc com texturação em solução ácida, utilizando o processo TSA2 obtida (a) no microscópio óptico (1000x) e (b) no MEV (4000x). .... 80
- Figura 4.17. Superfície do Si-mc com texturação em solução ácida, utilizando o processo TSA3 obtida (a) no microscópio óptico (1000x) e (b) no MEV (4000x). .... 80
- Figura 4.18. Superfície do Si-mc com texturação em solução ácida, utilizando o processo TSA4 obtida (a) no microscópio óptico (1000x) e (b) no MEV (4000x). .... 81
- Figura 4.19. Refletância medida em amostras de Si-mc com ataque em CP4 e com texturação em solução ácida com os processos TSA3 e TSA4. .... 82
- Figura 4.20. Distribuição bidimensional da refletância de uma lâmina de Si-mc submetida ao processo de texturação (a) TSA2 e (b) TSA4. .... 82
- Figura 4.21. Superfície do Si-mc com texturação por radiação laser obtida em microscópio óptico (1000x), utilizando o processo TL1 (a) sem ataque químico, (b) após ataque em solução com HF por 5 min, (c) após ataque em solução com HF por 10 min, (d) após ataque com CP4 por 10 s, (e) após ataque com CP4 durante 10 s + 10 s e (f) após ataque com CP4 por 20 s. .... 84

- Figura 4.22. Superfície do Si-mc texturada com radiação laser, obtida em microscópio óptico (1000x), utilizando o processo TL2 (a) sem ataque químico e (b) após ataque em CP4 durante 20 segundos. .... 85
- Figura 4.23. Refletância de amostras de Si-mc sem texturação e com texturação por radiação laser com os processos TL1 e TL2. .... 85
- Figura 4.24. Refletância medida em amostras de Si-mc, com texturação em solução ácida TSA4 e com o processo por radiação laser TL1. .... 86
- Figura 4.25. Superfície com texturação em solução ácida, obtida em microscópio óptico (1000x), mantendo as amostras (a) 2 minutos, (b) 5 minutos e (c) 7 minutos na segunda solução. .... 89
- Figura 4.26. Densidade de corrente em função da diferença de potencial aplicada para as células solares  $n^+pn^+$  com texturação em solução ácida. .... 89
- Figura 4.27. Superfície com texturação por radiação laser TL1, obtida em microscópio óptico (1000x), submergindo a amostra em  $HNO_3:HF$  (a) pelo tempo de 3 minutos e (b) 5 minutos. .... 90
- Figura 4.28. Densidade de corrente em função da diferença de potencial aplicada para as células solares  $n^+pn^+$  com o processo de texturação por radiação laser TL1. .... 90
- Figura 4.29. Densidade de corrente em função da diferença de potencial aplicada para uma célula solar  $n^+pn^+$  com o processo de texturação por radiação laser TL2. .... 91
- Figura 4.30. Superfície com texturação padrão do NT-Solar, obtida em microscópio óptico (1000x), mantendo a amostra submersa na solução por (a) 45 minutos e (b) 60 minutos. .... 92
- Figura 4.31. Densidade de corrente em função da diferença de potencial aplicada para as células solares  $n^+pn^+$  com texturação padrão do NT-Solar para lâminas de Si-Cz. .... 92
- Figura 4.32. Superfície com texturação em solução de  $HF:HNO_3:H_2O + KOH:IPA$  pelo tempo de (a) 10 segundos, (b) 30 segundos e (c) 60 segundos, obtidas em microscópio óptico (1000x) .... 93
- Figura 4.33. Densidade de corrente em função da diferença de potencial aplicada para as células solares  $n^+pn^+$  com texturação em  $HF:HNO_3:H_2O + KOH:IPA$ . .... 93

- Figura 4.34. Superfície com texturação em solução contendo HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O + KOH pelo tempo de (a) 5 segundos e (b) 10 segundos, obtidas em microscópio óptico (1000x) .....94
- Figura 4.35. Densidade de corrente em função da diferença de potencial aplicada para as células n<sup>+</sup>pn<sup>+</sup> com texturação em HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O + KOH. ....94
- Figura 4.36. Concentração de fósforo em função da profundidade.....96
- Figura 4.37. Densidade de corrente em função da diferença de potencial aplicada para as células solares com maior eficiência, com e sem texturação em solução ácida. ....98
- Figura 4.38. Mapeamento do comprimento de difusão para as células solares com maior eficiência (a) sem texturação e (b) com texturação em solução ácida.....98
- Figura 4.39. Etapas de um processo típico de fabricação de células solares com BSF de alumínio..... 100
- Figura 4.40. Etapas do processo de fabricação de células solares com estrutura n<sup>+</sup>pp<sup>+</sup>. .... 100
- Figura 4.41. Característica da densidade de corrente em função da diferença de potencial aplicada, sob condições padrão de medição, para a célula solar com BSF de Al de maior eficiência..... 109
- Figura 4.42. (a) Mapeamento do comprimento de difusão e (b) histograma dos valores de comprimento de difusão dos portadores minoritários para a célula solar n<sup>+</sup>pp<sup>+</sup> com maior eficiência..... 110
- Figura 4.43. Mapeamento de uma célula solar (a) do processo PT3 e (b) do PT10 pela técnica de termografia..... 111
- Figura 4.44. Mapeamento de uma célula solar (a) do processo PT3 e (b) do PT10 pela técnica de fotoluminescência. .... 111
- Figura 4.45. Característica da densidade de corrente em função da diferença de potencial aplicada para uma célula solar fabricada com o processo PT3 e com o processo PT10. .... 112
- Figura 4.46. Densidade de corrente em função da diferença de potencial aplicada, sob condições padrão de medição, para as melhores células solares, sem BSF (NT16) e com BSF de Al (PT3). .... 115
- Figura 4.47. Mapeamento do comprimento de difusão dos portadores minoritários para as células solares (a) n<sup>+</sup>pn<sup>+</sup> e (b) n<sup>+</sup>pp<sup>+</sup> com maior eficiência..... 116

- Figura 4.48. Mapeamento da eficiência quântica externa de células solares  $n^+pp^+$ , do processo (a) PT3 e (b) PT10, e  $n^+pn^+$  do processo (c) NT21. .... 117
- Figura 4.49. Densidade de corrente em função da diferença de potencial aplicada de células solares  $n^+pp^+$ , do processo PT03 e PT10, e  $n^+pn^+$  do processo NT21. .... 118
- Figura 4.50. Refletância medida em lâmina de Si-Cz texturada com micropirâmides formadas randomicamente e em uma lâmina de Si-mc texturada com solução ácida, ambas revestidas com filme AR de  $TiO_2$ ..... 121

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 3.1. Parâmetros elétricos obtidos de células solares com diferentes substratos tipo n [45].  | 56 |
| Tabela 3.2. Parâmetros obtidos por Saynova et al. [49] para células solares tipo n e tipo p.  | 57 |
| Tabela 4.1. Parâmetros elétricos de células solares após o <i>co-gettering</i> de P/Al e após a difusão consecutiva de P e Al [72].   | 67 |
| Tabela 4.2. Densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{SC}$ ), tensão de circuito aberto ( $V_{OC}$ ), fator de forma (FF) e eficiência ( $\eta$ ) de células solares $n^+pn^+$ sem texturação em função do tempo de difusão ( $t_p$ ) de fósforo para diferentes temperaturas de queima das pastas ( $T_Q$ ). | 76 |
| Tabela 4.3. Parâmetros elétricos de células solares $n^+pn^+$ sem texturação para diferentes velocidades de esteira ( $V_E$ ) e tempo de difusão de fósforo de 60 min.  | 77 |
| Tabela 4.4. Parâmetros elétricos de células solares $n^+pn^+$ sem texturação para diferentes temperaturas de queima ( $T_Q$ ) e tempo de difusão de fósforo de 60 min.  | 78 |
| Tabela 4.5. Parâmetros elétricos de células solares $n^+pn^+$ sem texturação para diferentes temperaturas de queima ( $T_Q$ ) e tempo de difusão de fósforo de 70 min.  | 78 |
| Tabela 4.6. Parâmetros elétricos de células solares com estrutura $n^+pn^+$ produzidas com lâminas sem texturação.  | 87 |
| Tabela 4.7. Parâmetros elétricos de células solares $n^+pn^+$ produzidas com lâminas texturadas com o processo TSA4.  | 87 |
| Tabela 4.8. Parâmetros elétricos de células solares $n^+pn^+$ produzidas com lâminas texturadas com diferentes processos de texturação em função do tempo de imersão.   | 88 |
| Tabela 4.9. Parâmetros elétricos de células solares $n^+pn^+$ em função da temperatura de queima das pastas de metalização para células com texturação.   | 95 |
| Tabela 4.10. Parâmetros elétricos de células $n^+pn^+$ com difusão a 875 °C durante 70 minutos e $T_Q = 870$ °C.  | 96 |

|   |     |
|---|-----|
| Tabela 4.11. Resistência de folha (R ) parâmetros elétricos das células solares em função da concentração de $\text{POCl}_3$ .....  | 101 |
| Tabela 4.12. Parâmetros elétricos das células solares em função da temperatura de difusão de fósforo ( $T_P$ ). .....   | 102 |
| Tabela 4.13. Parâmetros elétricos das células solares em função do tempo de difusão de fósforo ( $t_P$ ) e da concentração de $\text{POCl}_3$ ( $C_{\text{POCl}_3}$ ) para a temperatura de 875 °C.....                               | 103 |
| Tabela 4.14. Parâmetros elétricos das células solares em função da alteração da vazão dos gases ( $V_{\text{GAS}}$ ) e da concentração de $\text{POCl}_3$ ( $C_{\text{POCl}_3}$ ). .....  | 104 |
| Tabela 4.15. Parâmetros elétricos das células solares em função da alteração da vazão dos gases ( $V_{\text{GAS}}$ ) e da concentração de $\text{POCl}_3$ ( $C_{\text{POCl}_3}$ ). .....  | 104 |
| Tabela 4.16. Parâmetros elétricos das células solares em função do tempo de difusão de alumínio ( $t_{\text{Al}}$ ) e concentração de $\text{POCl}_3$ ( $C_{\text{POCl}_3}$ ) para a difusão de fósforo na temperatura de 875 °C..... | 105 |
| Tabela 4.17. Parâmetros elétricos das células solares em função da temperatura de queima das pastas de metalização ( $T_Q$ ).....   | 105 |
| Tabela 4.18. Parâmetros elétricos das células solares em função do tempo de difusão de Al ( $t_{\text{Al}}$ ) e da concentração de $\text{POCl}_3$ ( $C_{\text{POCl}_3}$ ).....   | 106 |
| Tabela 4.19. Parâmetros elétricos das células solares em função da temperatura de difusão de Al ( $T_{\text{Al}}$ ) para o tempo de difusão de fósforo de 30 minutos e $C_{\text{POCl}_3} = 0,15\%$ . .....                           | 107 |
| Tabela 4.20. Parâmetros elétricos das células solares em função da temperatura de difusão de Al ( $T_{\text{Al}}$ ) e do tempo de difusão de fósforo ( $t_P$ ) e $C_{\text{POCl}_3} = 0,17\%$ . .....                                 | 107 |
| Tabela 4.21. Parâmetros elétricos das células solares em função do forno de difusão para diferentes espessuras de filme de Al ( $\delta_{\text{Al}}$ ).....   | 108 |
| Tabela 4.22. Parâmetros utilizados para a simulação das células solares $n^+pp^+$ e $n^+pn^+$ . .....   | 113 |
| Tabela 4.23. Parâmetros elétricos de células solares simuladas em função da espessura para dispositivos com e sem BSF. ....   | 113 |
| Tabela 4.24. Parâmetros elétricos de células solares obtidas por Koval et al. [56] com e sem BSF em função da espessura da lâmina.....  | 114 |

|   |     |
|---|-----|
| Tabela 4.25. Parâmetros elétricos obtidos das melhores células solares desenvolvidas e publicadas, com e sem região de BSF.....                           | 119 |
| Tabela 4.26. Parâmetros elétricos de células de 240 $\mu\text{m}$ de espessura, simuladas em função da resistividade do substrato e da região de BSF..... | 120 |
| Tabela 4.27. Parâmetros elétricos de células solares obtidas por simulação e experimentalmente, com e sem região de BSF. ....                             | 121 |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|               |  |
|---------------|--|
| $\tau$        | tempo de vida dos portadores minoritários          |
| $L_D$         | comprimento de difusão dos portadores minoritários |
| $D$           | coeficiente de difusão                             |
| $I_{SC}$      | corrente de curto-circuito                         |
| $V_{OC}$      | tensão de circuito aberto                          |
| $EQ(\lambda)$ | eficiência quântica                                |
| $RE(\lambda)$ | resposta espectral                                 |
| $q$           | carga do elétron                                   |
| $\lambda$     | comprimento de onda                                |
| $h$           | constante de Planck                                |
| $c$           | velocidade da luz no vácuo                         |
| $I$           | corrente elétrica                                  |
| $I_L$         | corrente elétrica fotogerada                       |
| $I_0$         | corrente elétrica de saturação no escuro           |
| $V$           | tensão   |
| $n$           | fator de idealidade                                |
| $T$           | temperatura  |
| $k$           | constante de Boltzmann                             |
| $FF$          | fator de forma                                     |
| $\eta$        | eficiência   |
| $J_{SC}$      | densidade de corrente de curto-circuito            |
| $V_{mp}$      | tensão no ponto de máxima potência                 |
| $I_{mp}$      | corrente no ponto de máxima potência               |
| $R_S$         | resistência série                                  |
| $R_P$         | resistência paralelo                               |
| $A$           | área   |
| $G$           | irradiância solar                                  |
| $R_{\square}$ | resistência de folha                               |
| $\Phi_{Bn}$   | barreira de potencial no semiconductor tipo n      |
| $\Phi_{Bp}$   | barreira de potencial no semiconductor tipo p      |
| $S_{eff}$     | velocidade de recombinação posterior efetiva       |

|                   |  |
|-------------------|--|
| $N$               | concentração de dopagem na base p                                  |
| $N^+$             | concentração de dopagem da região $p^+$                            |
| $D^+$             | coeficiente de difusão da região $p^+$                             |
| $L^+$             | comprimento de difusão dos portadores minoritários da região $p^+$ |
| $S_b$             | velocidade de recombinação superficial posterior                   |
| $W_{BSF}$         | espessura da região de BSF   |
| $C_S$             | concentração do dopante em superfície                              |
| $\rho$            | refletância  |
| $P_{m\acute{a}x}$ | potência máxima  |
| $t_P$             | tempo de difusão de fósforo  |
| $T_Q$             | temperatura de queima  |
| $V_E$             | velocidade da esteira  |
| $F$               | freqüência do equipamento laser                                    |
| $I_{TL}$          | corrente elétrica do equipamento laser                             |
| $V_{TL}$          | velocidade de corte do equipamento laser                           |
| $V_{GAS}$         | vazão dos gases  |
| $t_{Al}$          | tempo de difusão de alumínio                                       |
| $C_{POCl_3}$      | concentração de $POCl_3$   |
| $T_{Al}$          | temperatura de difusão de alumínio                                 |
| $\delta_{Al}$     | espessura do filme de alumínio                                     |

## RESUMO

WEHR, Gabriela. **Desenvolvimento e Comparação de Células Solares  $n^+pn^+$  e  $n^+pp^+$  em Silício Multicristalino**. Porto Alegre. 2011. Tese. 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 industriais para a fabricação de células solares em silício multicristalino tipo p com estruturas  $n^+pn^+$  e  $n^+pp^+$ . Para a obtenção da segunda estrutura, além da região  $n^+$ , foi necessário otimizar experimentalmente a região  $p^+$  com difusão de alumínio. A inovação deste trabalho consiste no desenvolvimento de células solares  $n^+pp^+$  em silício multicristalino e com metalização por serigrafia, utilizando apenas um único passo térmico para a difusão dos dopantes fósforo e alumínio, e na comparação das células desenvolvidas  $n^+pn^+$  e  $n^+pp^+$ . Neste trabalho, foi otimizado o processo de texturação isotrópico utilizando solução ácida. Um processo de texturação por radiação laser foi implementado e os resultados foram comparados com a refletância resultante da texturação em solução ácida. Obteve-se refletância média de 23 %, para o processo com solução ácida, e de 19,6 % para o processo com radiação laser. O tempo de processamento da texturação com radiação laser é elevado, encarecendo o processo. Portanto, optou-se pelo processo com ataque químico ácido. Constatou-se que a eficiência média de células solares  $n^+pn^+$  sem texturação foi de 11,3 %, aumentando em 2 % (absoluto), quando foi implementada a texturação em solução ácida. Para o processo desenvolvido para fabricação de células sem campo retrodifusor, a maior eficiência alcançada foi de 13,8 %, com  $J_{SC} = 29,3 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{OC} = 595 \text{ mV}$  e  $FF = 0,79$ . A eficiência máxima encontrada para células  $n^+pp^+$  foi de 14,1 % e os valores dos parâmetros elétricos foram:  $J_{SC} = 30,2 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{OC} = 592 \text{ mV}$  e  $FF = 0,78$ . Concluiu-se que a região de BSF não provoca melhora significativa na eficiência dos dispositivos, e que a pequena diferença entre as eficiências obtidas com as melhores células  $n^+pn^+$  e  $n^+pp^+$  deve-se a maior densidade de corrente de curto-circuito apresentada pelo dispositivo com BSF de Al.

Palavras-Chaves: células solares, silício multicristalino, processos de fabricação.

## ABSTRACT

WEHR, Gabriela. **Development and Comparison of  $n^+pn^+$  and  $n^+pp^+$  Solar Cells in Multicrystalline Silicon**. Porto Alegre. 2011. Doctor Dissertation. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The goal of this work is to develop and optimize industrial processes for manufacturing  $n^+pn^+$  and  $n^+pp^+$  silicon solar cells by using p-type multicrystalline Si wafers. Besides the optimization of  $n^+$  region, the  $p^+$  region was experimentally optimized with aluminum for obtaining the second structure. The innovation of this work consists in the development of  $n^+pp^+$  solar cells in multicrystalline silicon with screen-printing metallization, by using only one thermal step for phosphorus and aluminum diffusion and in the comparison of cells  $n^+pn^+$  and  $n^+pp^+$ . In this work, the isotropic texturing using acid solution was optimized. A texturing process using laser radiation was implemented in order to compare the results with the reflectance obtained by texturing in acid solution. We obtained the average reflectance of 23 % for the texturing with acid solution and 19.6 % for the process with laser radiation. The time of texturing process with laser radiation is high, increasing the process cost. Therefore the process with acid solution was chosen. The average efficiency of the  $n^+pn^+$  solar cells without texturing was 11.3 %. The efficiency increased 2 % (absolute) when the texturing process by acidic solution was implemented. For the developed process of cells without back surface field, the highest efficiency achieved was 13.8 %, with  $J_{SC} = 29.3 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{OC} = 595 \text{ mV}$  and  $FF = 0.79$ . The highest efficiency found for  $n^+pp^+$  cells was 14.1 % and the electric parameters value were:  $J_{SC} = 30.2 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{OC} = 592 \text{ mV}$  e  $FF = 0.78$ . It was concluded that the BSF region does not cause significant improvement in the efficiency of the devices and the small difference between the efficiency obtained with the best  $n^+pn^+$  and  $n^+pp^+$  cells is due to the highest short-circuit current density provided by Al BSF in  $n^+pp^+$  solar cells.

Key-words: solar cells, multicrystalline silicon, fabrication processes.

# 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

## 1.1. Justificativas

A conversão fotovoltaica é um método limpo que utiliza a energia solar para produzir energia elétrica. Os dispositivos que realizam a conversão são as células solares que, durante a conversão, não emitem nenhum gás e não produzem ruídos. Esta tecnologia não necessita a disponibilidade de novas áreas, já que pode ser integrada às edificações. É considerada nova quando comparada a outras tecnologias para produção de energia elétrica, pois os primeiros dispositivos fotovoltaicos com eficiência de 4 % foram demonstrados, na prática, nos anos 50.

O desenvolvimento da tecnologia fotovoltaica recebeu seu primeiro e grande impulso a partir da corrida espacial nos anos 60, devido à necessidade de uma fonte de energia elétrica para aplicações em satélite. O primeiro satélite equipado com células solares foi lançado em 1958: o Vanguard I. Tinha um painel com cerca de 100 cm<sup>2</sup> e produzia quase 0,1 W para alimentar um pequeno transmissor de 5 mW. O Vanguard I esteve operacional durante 8 anos. Também, o programa espacial soviético encontrou nas células solares a solução para uma fonte de energia inesgotável para os seus satélites. Dois meses depois do lançamento do Vanguard I, foi a vez do Sputnik-3. E muitos outros foram lançados nas décadas seguintes. Ainda hoje, todos os veículos espaciais são equipados com células solares, desde a International Space Station ao Mars Rover, que percorre o solo marciano [1]. A Figura 1.1 ilustra satélites equipados com painéis fotovoltaicos.

Enquanto que nas primeiras células solares norte-americanas o substrato utilizado foi silício tipo n, os pesquisadores do programa espacial soviético optaram por substratos tipo p. Mais tarde, foi verificado que o silício tipo p é mais resistente à radiação típica encontrada no espaço [2].



Figura 1.1. Satélites equipados com painéis fotovoltaicos [3].

A crise do petróleo, nos anos 70, concentrou a atenção mundial para a necessidade de fontes renováveis e alternativas de energia para uso terrestre, o que, por sua vez, promoveu a pesquisa em energia solar fotovoltaica, como meio para produção terrestre de energia elétrica. A eficiência das células solares em silício cristalino atingiu o valor de 17 %. Algumas das tecnologias financiadas por programas governamentais revolucionaram o processamento das células solares. É o caso da utilização de novos materiais, em particular, o silício multicristalino (Si-mc) ou métodos de produção de silício diretamente em fita (eliminando o processo de corte dos lingotes de silício e todos os custos associados). Outra inovação particularmente importante, sob o ponto de vista de redução de custo, foi a deposição da malha metálica por serigrafia em vez da técnica tradicional: a fotolitografia seguida da deposição por evaporação de metais em vácuo. O resultado de todos estes avanços foi a redução do custo da energia elétrica produzida pela energia solar. Apesar da crise do petróleo ter durado pouco, e do incentivo financeiro para desenvolver células solares ter diminuído, as células solares entraram em cena como tecnologia para produção de energia elétrica. Sua vantagem de fornecer energia elétrica a áreas isoladas da rede elétrica foi

rapidamente reconhecida, despertando o desenvolvimento da indústria de dispositivos fotovoltaicos para uso terrestre [1].

Nos anos 80, pesquisas com células solares de silício fizeram com que a eficiência começasse a aumentar, atingindo 20 % em 1985. No decorrer da década seguinte, a indústria teve taxas de crescimento entre 15 % e 20 %. No ano de 1997, a taxa de crescimento foi de 38 %, e hoje as células solares são reconhecidas não apenas como um meio de prover energia e aumentar a qualidade de vida daqueles que não tem acesso à rede elétrica, mas também como um importante meio de diminuir os danos ambientais causados pela geração convencional de energia, principalmente em países avançados industrialmente [1].

O Brasil é um país com altos índices de energia solar em todo o seu território e com uma pequena parte da população sem acesso à energia elétrica, essa geralmente localizada em locais afastados. A dimensão continental e os baixos valores de demanda energética em locais isolados tornam o uso de sistemas fotovoltaicos, em residências ou em forma de minirredes, atrativo tanto do ponto de vista econômico quanto tecnológico [4].

Outro aspecto importante é a diversificação da matriz energética brasileira associada ao aumento da demanda de energia elétrica. Considerando que a matriz de energia elétrica é dominada por centrais hidrelétricas, a produção de energia por meio de sistemas fotovoltaicos é naturalmente complementar. Neste contexto, o uso de módulos fotovoltaicos é bastante atrativo, porém sua disseminação está limitada por problemas de custo e de ausência de uma produção nacional competitiva internacionalmente.

As principais aplicações da tecnologia fotovoltaica no Brasil são relativas às telecomunicações, à eletrificação rural e ao bombeamento de água. As telecomunicações, em particular as estações repetidoras de micro-ondas, constituem a aplicação mais antiga da tecnologia fotovoltaica no país. Na sua imensa maioria, as instalações têm estado a cargo de organismos públicos (Telebrás). Diferentemente do que ocorre com a tecnologia solar térmica, os

equipamentos fotovoltaicos, módulos e componentes eletro-eletrônicos são, na sua grande maioria, importados [5].

A estrutura energética do Brasil é privilegiada se comparada a de outros países. O seu potencial hidroelétrico e as possibilidades para os usos de biomassa, energia eólica e energia solar é bastante grande. No entanto, pouco tem sido feito para incentivar ou para promover o desenvolvimento, de forma contínua e eficaz, das mesmas. Hoje, principalmente, a hidroeletricidade está contribuindo de forma significativa para o suprimento energético do país. O alto custo inicial, quando comparado com a geração convencional, principalmente dos sistemas fotovoltaicos, aliado ao desconhecimento das suas vantagens e seus potenciais, são fatores que reduzem a exploração destas fontes renováveis de energia num país tropical e com altos valores de radiação solar. Com base neste contexto, torna-se fundamental a adequação da legislação existente e, principalmente, o desenvolvimento de um mecanismo de incentivo eficaz que contemple, não apenas a tecnologia fotovoltaica, mas todas as outras fontes renováveis de energia no Brasil [6].

Em nível mundial, esta tecnologia de conversão de energia está avançada e em pleno crescimento, principalmente nos países desenvolvidos. Em 2008, a produção mundial foi de 7910 MW em módulos fotovoltaicos, com um crescimento de 85 % em relação a 2007. Este valor é superior à metade da potência da central hidrelétrica de Itaipu. A grande maioria destes módulos foi instalada em sistemas fotovoltaicos conectados à rede elétrica em residências, condomínios, edifícios públicos e estabelecimentos comerciais. Outra aplicação dos módulos fotovoltaicos ocorre em grandes centrais de produção de energia elétrica.

O mercado é dominado por módulos com células solares fabricadas em lâminas de silício cristalino. Aproximadamente 90 % dos módulos fotovoltaicos comercializados no mundo são fabricados com este tipo de célula solar. Em 2009, foi produzido, industrialmente 12,3 GW de células solares cristalinas e módulos de filmes finos, o que representa um crescimento de 56 % sobre a produção de 2008 [7]. Em 2010, a fabricação de células solares apresentou o maior aumento de produção anual da história, com um crescimento de 118 % com relação ao ano de 2009, e produção equivalente a 27,2 GW, como mostra a Figura 1.2.

Atualmente, a procura pelo Si-mc no mercado de células solares aumentou devido ao processo de cristalização de menor custo e ao crescimento contínuo da eficiência das células produzidas com este substrato. Este aumento é consequência de uma progressiva melhora na qualidade do material, mediante o emprego de técnicas de formação do lingote e evolução dos processos de fabricação. O método para crescer este material é mais simples que aqueles utilizados para produzir o lingote de silício monocristalino crescido pela técnica da fusão zonal flutuante (Si-FZ) e Czochralski (Si-Cz). No processo para a obtenção do bloco de silício multicristalino, não ocorre a segregação de impurezas, e a interação com o cadinho é inevitável. Conseqüentemente, o nível de pureza do material resultante é inferior quando comparado aos substratos de Si-FZ e Si-Cz, porém o custo para produzi-lo é menor. Hoje, a maior eficiência para células de Si-mc de 217,7 cm<sup>2</sup> de área é de 19,3 %, alcançada pela Mitsubishi, e de 20,4 % para uma célula de 1 cm<sup>2</sup>, desenvolvida pelo Instituto Fraunhofer de Sistemas de Energia Solar ISE. Para o substrato de Si-Cz, a eficiência máxima alcançada é de 24,2 % para células com área de 155,1 cm<sup>2</sup> produzidas pela Sunpower em substratos tipo n [8].

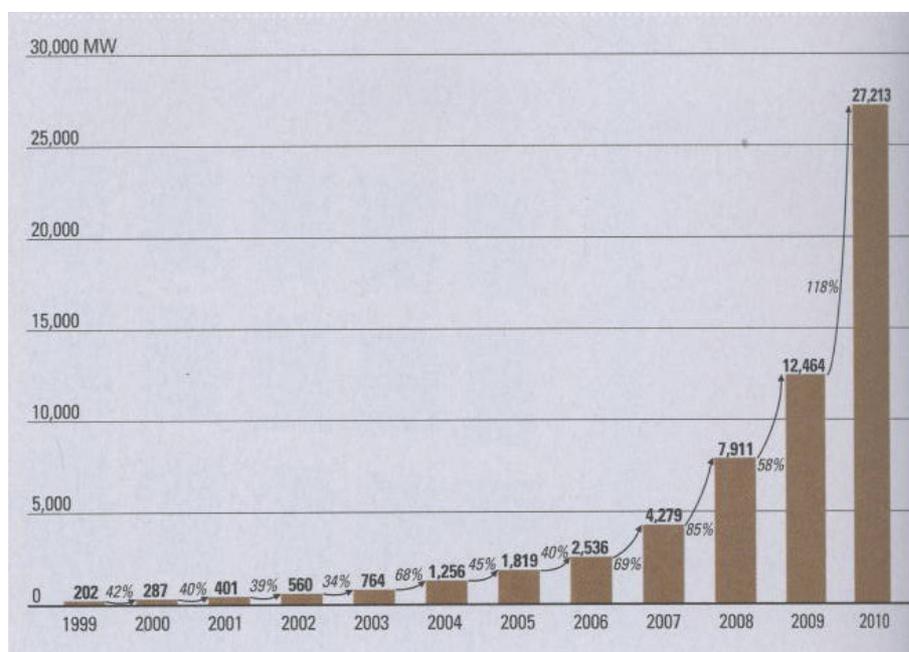


Figura 1.2. Evolução do mercado fotovoltaico nos últimos onze anos [9].

A eficiência das células solares industriais em Si-mc está entre 14,5 % e 16,5 %, mas é possível elevar esta eficiência, melhorando a qualidade do substrato

e implementando processos de alta eficiência. Estas eficiências são similares às obtidas para células solares produzidas em Si-Cz. Tal eficiência, combinada com produção de baixo custo, está alcançando larga escala de competitividade [10].

Conforme artigo publicado da Photon International [9], a produção de células em Si multicristalino chegou a quase 53 % da produção mundial de células solares, superando a marca dos 50 %, pela primeira vez, desde 2005, conforme mostra a Figura 1.3. A tecnologia de Si-mc teve um crescimento de 167 %, passando de 5,4 GW, em 2009, para 14,4 GW, em 2010. A produção de células solares em Si monocristalino foi de 33 %, em 2010, mas tem diminuído nos últimos anos frente ao aumento do material multicristalino.

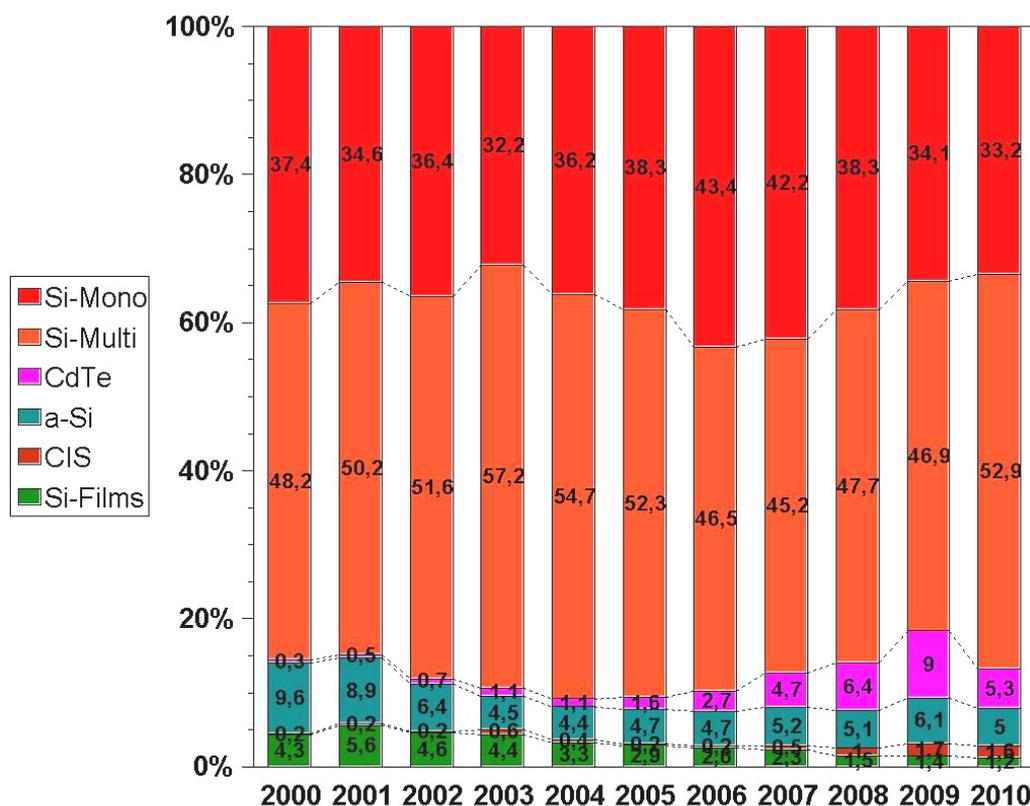


Figura 1.3. Distribuição por tecnologia da produção de células solares nos últimos onze anos [9].

Portanto, células solares fabricadas em lâminas de Si-mc estão dominando o mercado devido ao menor custo do substrato e a evolução tecnológica nos processos de produção. Neste sentido, uma das linhas de P&D é o desenvolvimento

de processos de fabricação de menor custo, e/ou que produzam células solares de maior eficiência.

## 1.2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo desenvolver e otimizar processos industriais para a fabricação de células solares em silício multicristalino tipo p com estruturas  $n^+pn^+$  e  $n^+pp^+$ . Para a obtenção da segunda estrutura, além da região  $n^+$ , foi necessário otimizar, experimentalmente, a região  $p^+$  utilizando um único passo térmico para a difusão de fósforo e alumínio. A área das células é de  $36 \text{ cm}^2$  e a metalização foi implementada por serigrafia.

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- otimizar um processo de texturação da superfície de lâminas de Si multicristalino em solução química ácida para obter a menor refletância e comparar os resultados com outros métodos;
- otimizar experimentalmente células solares com estrutura  $n^+pn^+$ , com base nos resultados obtidos em trabalho anterior [11], para dispositivos submetidos ao processo de texturação\*;
- desenvolver e otimizar experimentalmente um processo de difusão de fósforo com  $\text{POCl}_3$  e alumínio, depositado por evaporação, em um único passo térmico para formar células solares  $n^+pp^+$ ;
- comparar células solares fabricadas em lâminas de Si-mc com estrutura  $n^+pn^+$  e  $n^+pp^+$ .

A inovação deste trabalho consiste no desenvolvimento de células solares  $n^+pp^+$  em silício multicristalino com metalização por serigrafia, e apenas um único passo térmico para a difusão dos dopantes de fósforo e alumínio, e na comparação das células  $n^+pn^+$  e  $n^+pp^+$  fabricadas. Até o momento, não foram desenvolvidas

\* Texturação: significa fazer com que o próprio objeto passe a ter uma textura, ele próprio, como que de dentro para fora, intrinsecamente (Dicionário Porto Editora).  
Texturização: significa aplicar uma textura a um objeto; a textura não é propriedade em si do objeto ou da superfície em causa, é algo posterior a sua criação (Dicionário Michaelis).

células solares  $n^+pp^+$  industriais em Si-mc no Brasil e, portanto, estes são os primeiros dispositivos.

No Capítulo 2 estão descritos os parâmetros elétricos de caracterização de células solares utilizados neste trabalho, os principais mecanismos de perda de eficiência, bem como a influência da metalização por serigrafia na resistência elétrica, já que esta é a técnica de metalização utilizada nesta tese.

Uma breve revisão bibliográfica sobre células solares com diferentes bases e estruturas, especialmente em substrato de silício multicristalino, bem como as características deste substrato, são apresentadas no Capítulo 3.

Além do desenvolvimento das etapas do processo de fabricação das células solares, no Capítulo 4 mostra-se e discute-se os resultados da otimização dos processos por meio da avaliação dos parâmetros de difusão, dos parâmetros de queima das pastas metálicas e de um método eficaz para a texturação das lâminas de Si-mc, para ambas as estruturas estudadas:  $n^+pn^+$  e  $n^+pp^+$ . Este capítulo descreve também a análise e comparação das células solares fabricadas com e sem campo retrodifusor.

Para finalizar, o Capítulo 5 resume as principais conclusões deste trabalho e as sugestões de continuidade.

## **2. PRINCIPAIS PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES**

Neste capítulo, apresenta-se um breve resumo sobre o princípio de funcionamento de células solares e os principais parâmetros de caracterização, tais como: comprimento de difusão, eficiência quântica e característica da corrente elétrica em função da tensão aplicada. Também são apresentados mecanismos de perda de eficiência e as resistências série e paralelo, e são abordados alguns aspectos sobre a metalização por serigrafia e sua influência nos parâmetros elétricos das células solares.

### **2.1. Princípio de Funcionamento de uma Célula Solar**

A conversão da energia solar em energia elétrica é um fenômeno físico conhecido como efeito fotovoltaico. Quando a radiação solar incide sobre certos materiais semicondutores, os fótons que a constituem são capazes de transmitir sua energia aos elétrons de valência do semicondutor para que rompam a ligação que os mantém unidos aos respectivos átomos. Cada ligação rompida fornece um elétron livre para circular 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 circular em um circuito externo. Para separar os elétrons das lacunas, é formado um campo elétrico interno no semicondutor que faz com que ambos circulem em direções opostas, produzindo diferença de potencial e corrente elétrica [12].

Nas células solares convencionais, este campo elétrico é formado na junção pn. Sendo o silício o material semiconductor, a região tipo n é dopada com fósforo, que tem 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 diferença de concentração de elétrons e lacunas entre ambas as regiões cria 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 incide radiação solar na célula fotovoltaica [12].

## 2.2. Tempo de Vida dos Portadores Minoritários e Comprimento de Difusão

Quando um semiconductor é retirado do estado de equilíbrio térmico, por meio de uma excitação externa, a concentração de elétrons e lacunas tende a retornar aos seus valores de equilíbrio pelo processo de recombinação. Existem três mecanismos de recombinação importantes para a operação da célula solar [13], ilustrados na Figura 2.1, os quais são:

- A recombinação SRH (*Shockley-Read-Hall*), que ocorre via níveis de defeitos ou impurezas;
- A recombinação radioativa que ocorre quando os elétrons saltam da banda de condução (BC) para a banda de valência (BV);
- A recombinação Auger que 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.

O tempo de vida dos portadores minoritários ( $\tau$ ) no material é o tempo médio que os portadores podem levar para se recombinarem após o processo de geração do par elétron-lacuna. O comprimento de difusão dos portadores minoritários ( $L_D$ ),

parâmetro relacionado ao  $\tau$ , é a distância média que um portador pode se mover no material semiconductor desde sua geração até sua recombinação.

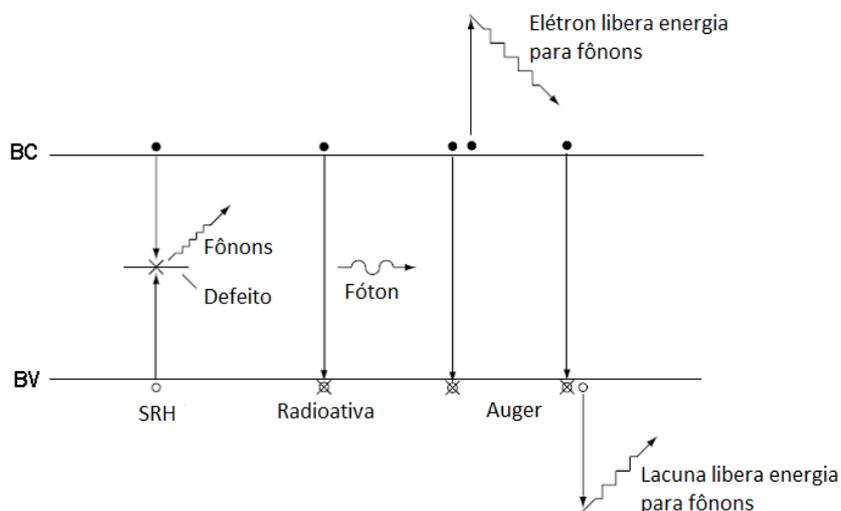


Figura 2.1. Esquema dos processos de recombinação nos semicondutores [14].

O comprimento de difusão está relacionado ao tempo de vida dos portadores minoritários pelo coeficiente de difusão ( $D$ ), também denominado de difusividade, de acordo com a seguinte equação [15]:

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

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 minoritários, ou do comprimento de difusão no material, conduz a perdas na  $V_{OC}$ .

### 2.3. Eficiência Quântica e Resposta Espectral

A eficiência quântica externa,  $EQE(\lambda)$ , representa o número de elétrons que são extraídos da célula para cada fóton incidente. A eficiência quântica pode ser dada tanto em função do comprimento de onda, como mostra a Figura 2.2, como em função da energia dos fótons incidentes.

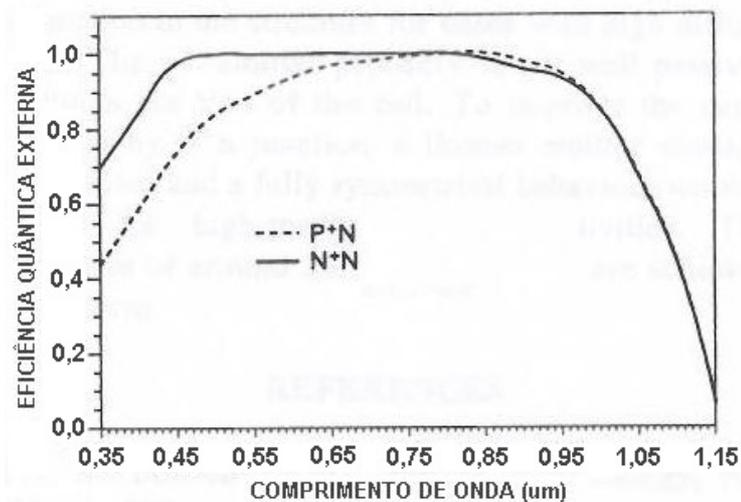


Figura 2.2. Eficiência quântica externa para uma célula solar  $p^+n^+$  bifacial com iluminação frontal ( $p^+n$ ) e posterior ( $n^+n$ ) [16].

Enquanto que o gráfico da eficiência quântica ideal apresenta forma retangular, para a maioria das células solares este parâmetro é reduzido devido aos efeitos de recombinação. Os mesmos mecanismos que afetam a probabilidade de coleta dos portadores minoritários também afetam a eficiência quântica [12].

A eficiência quântica externa de uma célula solar inclui as perdas ópticas por reflexão. A eficiência quântica interna refere-se unicamente aos fótons que não são refletidos na superfície, mas que são transmitidos para o interior da célula [12]. Se todos os fótons de um determinado comprimento de onda são absorvidos e os portadores minoritários resultantes são coletados, então a eficiência quântica interna é igual a unidade [1].

A resposta espectral,  $RE(\lambda)$ , está diretamente relacionada com a eficiência quântica. Enquanto que a eficiência quântica fornece o número de pares elétron-lacuna gerados pela célula comparado ao número de fótons incidentes no dispositivo, a resposta espectral é a razão entre a corrente elétrica gerada pela célula e a irradiância solar espectral incidente [1]. A Figura 2.3, ilustra o gráfico da resposta espectral em função do comprimento de onda.

Como o número de fótons e a radiação solar incidente são relacionados, a resposta espectral pode ser escrita em termos de eficiência quântica, como [15]:

$$RE(\lambda) = \frac{q\lambda}{hc} EQ(\lambda) \quad (2.2)$$

Onde  $q$  é a carga do elétron,  $\lambda$  é comprimento de onda,  $h$  é a constante de Planck e  $c$  é a velocidade da luz.

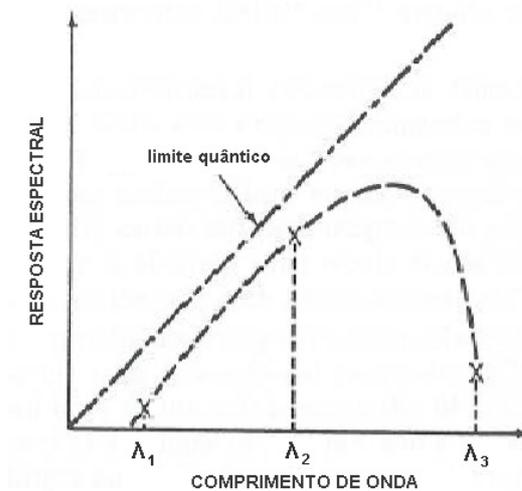


Figura 2.3. Resposta espectral em função do comprimento de onda [17].

O comprimento de difusão dos portadores minoritários na base e a recombinação superficial efetiva posterior são responsáveis por alterações observadas na resposta espectral na região de longos comprimentos de onda. A resposta espectral na região de curtos comprimentos de onda permite avaliar a recombinação superficial e no emissor [13].

## 2.4. Caracterização Elétrica

A curva da corrente elétrica em função da tensão aplicada ( $I$ - $V$ ) de uma célula solar é a superposição da curva  $I$ - $V$  do diodo no escuro com a corrente fotogerada, e pode ser expressa como [12]:

$$I = I_L - I_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (2.3)$$

Onde  $I_L$  é a corrente fotogerada,  $I_0$  a corrente de saturação no escuro,  $n$  é o fator de idealidade,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta.

A radiação solar incidente desloca a curva I-V do primeiro para o quarto quadrante. Uma vez que a célula está produzindo energia elétrica, por convenção inverte-se o eixo das ordenadas.

A curva I-V é medida sob condições padrão: irradiância de  $1000 \text{ W/m}^2$ , espectro solar AM1,5G e temperatura da célula solar de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Utiliza-se um simulador solar para realizar a medição da curva I-V [18]. 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 ( $\eta$ ). Também se pode representar a densidade de corrente em função da tensão aplicada (J-V), conforme mostra a Figura 2.4. A densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{SC}$ ) é a razão entre a  $I_{SC}$  e a área do dispositivo.

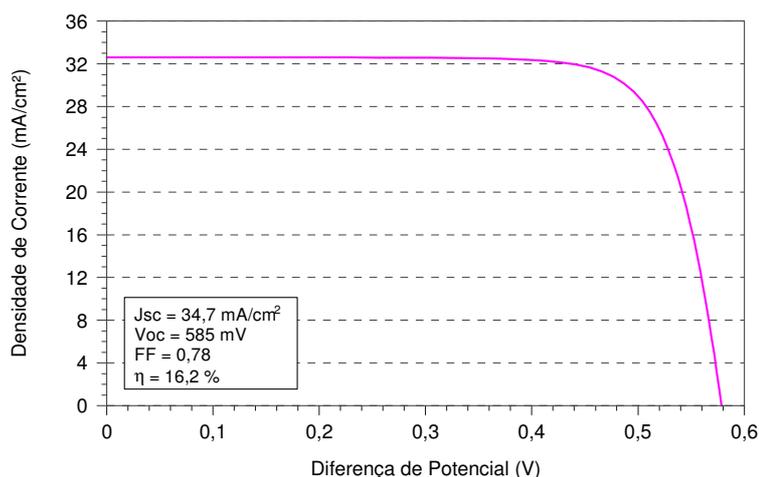


Figura 2.4. Densidade de corrente elétrica em função da diferença de potencial aplicada a uma célula solar, sob condições padrão de medição, com eficiência de 16,2 %.

A corrente elétrica de curto-circuito existe devido à geração e coleta de portadores de carga. Para uma célula solar ideal, a  $I_{SC}$  é igual a corrente fotogerada [17]. Ela constitui a máxima corrente que se pode obter e é medida na célula quando a tensão em seus terminais é igual a zero [19].

A  $I_{SC}$  depende de vários fatores [1]:

- da área da célula solar, por isso é mais comum utilizar a densidade de corrente de curto-circuito, eliminando a dependência com a área;

- do número de fótons incidentes, ou seja, da radiação solar incidente;
- do espectro da radiação solar incidente e para a medição da eficiência utiliza-se o espectro padrão AM1,5G;
- das propriedades ópticas da célula solar, tais como absorção e reflexão e
- da probabilidade de coleta dos portadores de carga minoritários que depende da passivação da superfície e do tempo de vida dos portadores minoritários da base.

Para se obter a máxima eficiência de uma célula, deve-se maximizar a corrente elétrica de curto-circuito. Os principais mecanismos de redução da  $I_{SC}$  são [19]:

- os fótons com energia menor que a do *gap* do semicondutor, pois não são absorvidos no volume da célula, provocando perdas por transmissão;
- os fótons, que apesar de possuírem energia maior que a do *gap*, não são absorvidos no volume da célula e também provocam perdas por transmissão;
- os fótons que refletem na superfície da célula e
- a recombinação dos portadores de carga minoritários.

A tensão de circuito aberto é dada por:

$$V_{OC} = \frac{nkT}{q} \ln \left( \frac{I_L}{I_0} + 1 \right) \quad (2.4)$$

Portanto, a  $V_{OC}$  depende da corrente de saturação no escuro e da corrente fotogerada. A  $V_{OC}$  também é influenciada pela temperatura da célula solar. 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 [1], [19].

O terceiro parâmetro é o fator de forma, definido como a razão da máxima potência elétrica produzida pela célula solar pelo produto da  $I_{SC}$  pela  $V_{OC}$  [17]:

$$FF = \frac{V_{mp} I_{mp}}{V_{OC} I_{SC}} \quad (2.5)$$

Onde  $V_{mp}$  é a tensão no ponto de máxima potência e  $I_{mp}$  é a corrente elétrica no ponto de máxima potência. O fator de forma é o parâmetro que, em conjunto com a  $I_{SC}$  e a  $V_{OC}$ , determina a máxima potência da célula solar. A resistência série ( $R_S$ ) e a resistência paralelo ( $R_P$ ) são dois parâmetros que afetam o fator de forma e, por meio dele, a eficiência [17].

A eficiência é o parâmetro que define quão efetivo é o processo de conversão de energia. Representa a relação entre a potência elétrica produzida pela célula solar e a potência da radiação solar que incide sobre ela, como segue:

$$\eta = \frac{I_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF}{A \cdot G} \cdot 100\% \quad (2.6)$$

Onde  $A$  é a área da célula e  $G$  é a irradiância solar incidente [19].

Quando a energia solar incide em uma célula solar, ela se aquece. A elevação da temperatura resulta em leve aumento da corrente de curto-circuito, e redução na tensão de circuito aberto e na potência de saída. O FF também diminui com o aumento da temperatura. O aumento de  $I_{SC}$  deve-se ao fato de que quando a temperatura do silício aumenta, ocorre o estreitamento da banda de *gap*, tornando mais fácil a geração de pares elétron-lacuna por fótons. Como consequência da diminuição da  $V_{OC}$  e do FF e do ligeiro aumento da  $I_{SC}$ , a eficiência da célula solar decresce com a temperatura [12], como pode ser visto na Figura 2.5.

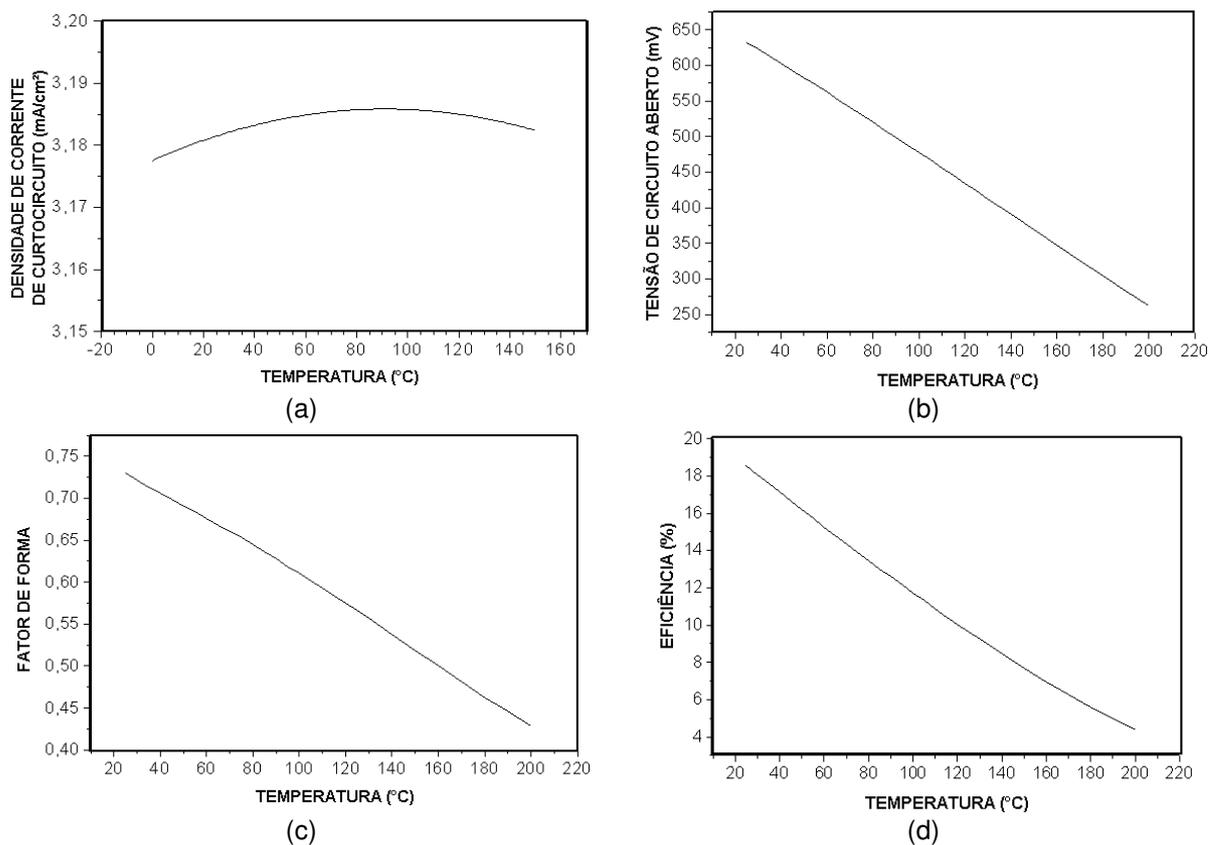


Figura 2.5. Variação (a) da densidade de corrente de curto-circuito, (b) da tensão de circuito aberto, (c) do fator de forma e (d) da eficiência em função da temperatura, para uma célula de silício monocristalino [18].

## 2.5. Resistências Série e em Paralelo

Em uma célula solar existem características físicas que afetam o comportamento da mesma. Dentre essas, pode-se citar: a resistência série e a resistência em paralelo.

A origem da resistência em paralelo deve-se à fuga de corrente pela superfície da célula, a difusões ao longo de discordâncias ou contornos de grãos, a pequenos curtos-circuitos metálicos, etc. [12]. Baixa resistência em paralelo provoca perda de potência nas células fotovoltaicas, pois fornece um caminho alternativo para a corrente elétrica fotogerada. Tais desvios reduzem, principalmente, a tensão de circuito aberto da célula solar [20].

O mesmo não ocorre com a resistência série, que deve sua origem: 1) à circulação da corrente através do emissor e da base da célula, 2) à resistência de

contato entre o metal e o silício e 3) à resistência dos contatos frontal e posterior. Quando o fator de sombra de uma célula tende a zero (a malha de metalização deixa passar mais radiação solar), a resistência série tende ao infinito. O principal impacto da resistência série é reduzir o fator de forma, entretanto, valores altos reduzem também a corrente de curto-circuito [12].

A Figura 2.6 ilustra os efeitos da  $R_S$  e da  $R_P$  no comportamento da célula solar. Pode-se dizer que a resistência em paralelo, quando suficientemente pequena, reduz a  $V_{OC}$  e o FF. Por outro lado, uma alta resistência série, reduz o FF e  $I_{SC}$ .

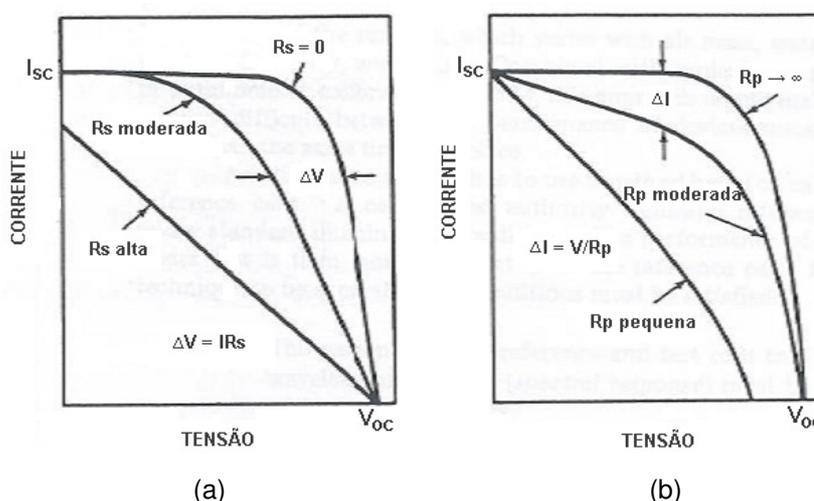


Figura 2.6. Influência das resistências (a) série e (b) paralelo sobre a característica I-V de células solares [17].

## 2.6. Influência da Metalização por Serigrafia na Resistência Elétrica

A metalização é uma etapa importante no processo de fabricação de células solares, determinando, em grande parte, a resistência série e o fator de recobrimento da célula solar com a malha metálica. Em geral, a resistência série depende dos seguintes fatores [20]:

- da distribuição não uniformidade da corrente elétrica;
- das características da estrutura prévia à metalização, influenciando na resistência do emissor;

- da resistividade de base;
- do desenho da malha metálica, onde a largura das trilhas metálicas vai depender da tecnologia empregada;
- das propriedades da malha metálica, em termos de tipo de material, resistividade do material e resistividade de contato. São fatores que, novamente, dependerão da tecnologia de metalização e da qualidade da execução do processo de metalização.

Estes fatores que afetam a resistência série implicam na necessidade de associar, uma vez definida a estrutura, os três fatores principais: a escolha da tecnologia de metalização, a definição das variáveis do processo de metalização e o desenho da malha metálica.

A metalização é um dos principais fatores que limitam a eficiência e o custo de processamento das células solares. A malha metálica implementada por fotolitografia seguida de evaporação é normalmente utilizada em células solares de laboratório para atingir alta eficiência. Porém, esta técnica é muito cara para ser aplicada em produção industrial. Por questões econômicas, a técnica de metalização mais utilizada na fabricação de células solares é a serigrafia [21].

A serigrafia tem sido executada pela indústria de células solares fotovoltaicas desde suas origens. Também é aplicada na metalização de células com estruturas  $n^+pn^+$  que, além de contatar o emissor frontal, perfura a região dopada posterior. Devido a sua rapidez e simplicidade, a metalização por serigrafia é ideal para as estruturas simples, fazendo com que seja considerada uma técnica industrial. Suas principais vantagens são [20]:

- ampla utilização na indústria de dispositivos fotovoltaicos;
- rapidez no processamento das lâminas e fácil adaptação para produção em série;

- baixo custo dos equipamentos e custo moderado das pastas metálicas;
- possibilidade de depositar a malha metálica e durante a queima realizar a difusão de Al simultaneamente.

E seus principais inconvenientes são [21]:

- a largura das trilhas é da ordem de 100  $\mu\text{m}$ , que origina perdas por sombreamento;
- o fator de forma das células metalizadas por serigrafia pode ser baixo ( $\sim 0,75$ ) devido a alta resistência de contato e baixa condutividade do metal;
- a dificuldade de obter uma passivação efetiva da superfície devido a alta concentração em superfície necessária para obter uma resistividade de contato razoável ( $\leq 3 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ). A alta concentração em superfície também resulta em baixa resposta em comprimentos de onda curtos e aumento da recombinação Auger nas regiões altamente dopadas.

Em todo o processo de serigrafia existem dois aspectos básicos a serem considerados: a composição da pasta metálica e as condições de queima. A composição da pasta é fundamental porque determina a viscosidade, a resistividade do composto metálico final e, junto a outros fatores, a resistividade de contato [20].

A resistência de contato é variável em função da pasta e do processo de queima. Isso se deve a como se realiza o processo de contato durante a queima. Durante o processo de queima a altas temperaturas, o material presente na pasta, em fase líquida, contata a superfície da lâmina. O óxido, o filme antirreflexo (AR) e outros filmes presentes na superfície dissolvem-se em um dos materiais que compõem a pasta [22], permitindo o contato através dos mesmos. A pasta metálica pode originar correntes de fuga se a queima não for controlada, embora, em certas ocasiões, o objetivo é a perfuração do emissor [23].

Outro ponto relevante na composição da pasta é a possível presença de substâncias dopantes. Estas se difundem durante o processo de queima. Este tipo de pasta pode facilitar a criação de emissores seletivos e, na região metalizada mais dopada, favorecer o contato [24].

Para serem obtidas malhas com baixa resistência série pela técnica de serigrafia, é necessária a formação de emissores com baixa resistência de folha ( $R_{\square}$ ). No entanto, foi mostrado que pastas de metalização disponíveis no mercado são capazes de contatar emissores pouco dopados com eficácia. Entretanto, quando se mantém o desenho da malha metálica frontal utilizada para emissores muito dopados, a resistência de folha do emissor faz com que a resistência série total da célula solar aumente, causando a redução do fator de forma. Este efeito pode ser compensado por meio da redução da distância entre as trilhas, o que resulta no aumento da fração de área sombreada na face frontal da célula [25].

Uma das tarefas mais difíceis e desafiadoras para alcançar alta eficiência em células solares, utilizando a metalização por serigrafia, é formar contatos de alta qualidade em emissores com elevada resistência de folha. A profundidade da junção de um emissor com alta resistência de folha é normalmente rasa, menor que  $0,3 \mu\text{m}$ . Assim, a pasta de prata na face frontal após a queima não pode atacar mais que  $0,1 \mu\text{m}$  da superfície do silício, a fim de não perfurar a junção [26].

A pasta de prata, a resistência de folha do emissor e o processo de queima afetam a resistência de contato. O processo de queima depende da quantidade, da natureza e da temperatura de transição do *glass frit*, do tamanho e do tipo das partículas de prata, e dos modificadores. É importante selecionar uma pasta de prata e um processo de queima que produzam baixa resistência de contato e alta resistência paralelo para resultar em um alto fator de forma. De qualquer forma, hoje, a maioria das pastas de prata não realiza contato ôhmico em emissores com alta resistência de folha ( $> 65 \Omega/\square$ ) [26].

### 3. CÉLULAS SOLARES EM SUBSTRATO DE SILÍCIO MULTICRISTALINO

O processo industrial padrão para fabricar células solares em lâminas de Si tipo p inclui uma região altamente dopada posterior  $p^+$ , denominada de campo retrodifusor ou BSF (*back surface field*) de alumínio, formado com pasta depositada por serigrafia, alcançando a eficiência média de 15 % em produção industrial. Porém, alumínio na face posterior de lâminas finas pode causar abaulamento durante o processo de difusão ou queima da pasta metálica, conduzindo à quebra das lâminas [27].

O método mais fácil para evitar o abaulamento quando se utilizam lâminas finas, é substituir a metalização completa da face posterior por trilhas metálicas. Porém, neste caso, o benefício do BSF de alumínio será reduzido, diminuindo a eficiência da célula. Por esta razão, a substituição do BSF de alumínio pelo BSF de boro pode reduzir o abaulamento. Comparado ao BSF com alumínio, no BSF com boro, o dopante difunde na lâmina e não causa abaulamento. O abaulamento ocorre devido aos diferentes coeficientes de expansão térmica do Al e do Si [28]. Como a solubilidade limite do boro no silício é maior que a do alumínio, podem ser alcançadas maiores concentrações em superfície com o boro [27].

A difusão do boro é considerada a principal dificuldade no processamento de células solares multicristalinas. Esta é mais lenta que a difusão do fósforo, logo, deve ser processada em altas temperaturas ou em tempo de processamento longo. A difusão de boro a partir de  $BBr_3$  pode ser realizada antes da difusão de fósforo em uma das faces da lâmina [27]. A difusão de boro, para a formação da região de BSF, é utilizada 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*) [29].

Um dos maiores obstáculos durante a difusão de boro é a degradação do tempo de vida dos portadores minoritários, devido à introdução de discordâncias quando a concentração do boro atinge altos valores. Outra desvantagem é a segregação do boro durante a oxidação térmica, resultando em uma camada de depleção na superfície do silício. Como consequência, há um aumento da resistência de contato metal-semicondutor [29]. Devido a estes fatos, as células solares em Si-mc, geralmente são fabricadas com BSF formado por alumínio, depositado por evaporação ou serigrafia. Apesar dos problemas de abaulamento, o atual desenvolvimento de pastas de Al para deposição por serigrafia impulsiona a fabricação células solares tipo p com esta tecnologia.

### **3.1. Características do Substrato e *Gettering***

A técnica para formação do bloco de silício multicristalino é, em geral, menos crítica que aquelas utilizadas para produzir silício monocristalino, pois envolve um processo de menor custo, exigindo menos tempo e energia. A pureza da matéria-prima deve ser similar àquela utilizada para produzir o material monocristalino para obter células solares com eficiência aceitável [17]. A maior desvantagem do material multicristalino são as regiões de baixo tempo de vida dos portadores minoritários. Devido ao fato de todas as regiões da célula solar estarem conectadas eletricamente, o baixo desempenho de certas regiões limitam a performance do dispositivo.

Acredita-se que defeitos estruturais, tais como contornos de grãos e discordâncias, sejam as principais causas das regiões de baixo desempenho no Si-mc, pois afetam uma grande fração da área da lâmina. Estes defeitos são gerados pelas tensões termomecânicas durante a solidificação e resfriamento do bloco de silício [30]. As discordâncias intergranulares contribuem significativamente para a recombinação, especialmente em combinação com impurezas metálicas contaminantes. Em células solares de Si-mc, regiões com densidade de discordâncias maior que  $10^4 \text{ cm}^{-2}$  têm apresentado alta recombinação dos

portadores minoritários. Esta densidade pode variar de  $10^4 \text{ cm}^{-2}$  a  $10^6 \text{ cm}^{-2}$ . Tais regiões, com alta densidade de discordâncias, podem reduzir drasticamente a eficiência da célula, pois atuam como “sumidouros” que dissipam a energia elétrica produzida nas regiões com bom desempenho [10].

A presença de cargas elétricas nos contornos de grão conduzem o encurvamento das bandas próximo a interface entre os grãos, como pode ser visto na Figura 3.1. O encurvamento ocorre devido à presença de uma região de carga espacial positiva em silício tipo n ou de uma região de carga espacial negativa em silício tipo p [30], produzindo uma barreira de potencial,  $\Phi_{Bn}$  para o material tipo n e  $\Phi_{Bp}$  para o material tipo p, que prejudica o movimento dos portadores de um grão para o outro [31].

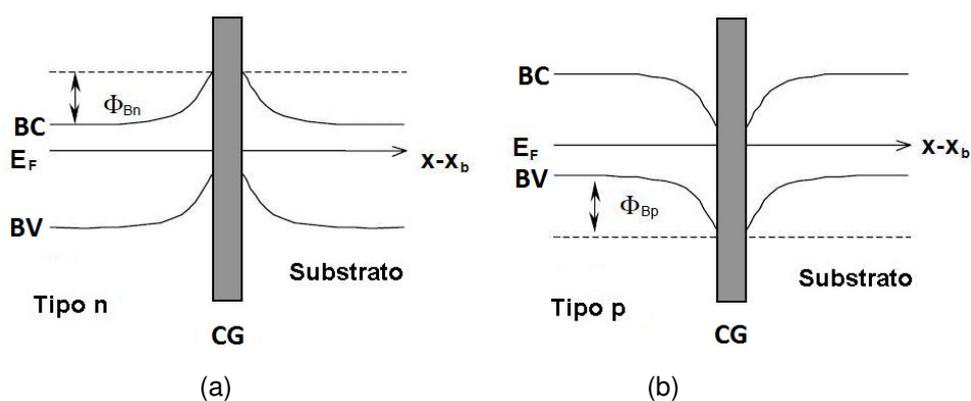


Figura 3.1. Esquema do diagrama de bandas de energia para contornos de grão (CG) em Si-mc (a) tipo n e (b) tipo p, onde  $\Phi_{Bn}$  e  $\Phi_{Bp}$  são as barreiras de potencial no caso do semiconductor tipo n e tipo p, respectivamente e  $E_F$  é a energia de Fermi [30].

A Figura 3.2 ilustra uma lâmina de Si-mc. O tamanho dos grãos e sua distribuição variam ao longo da lâmina e também entre as lâminas ao longo do comprimento do bloco de silício. Cada grão possui uma orientação cristalográfica, densidade de defeitos, impurezas, etc. [32].

A Figura 3.3 ilustra a secção transversal de uma célula solar de silício multicristalino tipo p, em que o emissor é formado por fósforo, a região de BSF por alumínio e a superfície é passivada por óxido de silício. Os contornos de grão estão verticalmente orientados até a superfície da lâmina. Está claro que estes prejudicam

a formação de uma boa junção pn podendo provocar fuga de corrente, alta corrente de saturação, etc. Alguns processos, tais como: passivação da superfície, *gettering* por fósforo e *gettering* por alumínio, podem reduzir a recombinação em volume e em superfície e, conseqüentemente, minimizar a redução da eficiência, causada pelos defeitos e fronteiras de grão [13].



Figura 3.2. Lâmina de Si-mc mostrando a complexidade e não-homogeneidade do material [32].

Com a passivação da superfície das lâminas, as ligações rompidas são saturadas por compostos de silício-hidrogênio (SiH, SiOH), aumentando, assim, a fotocorrente [13]. Outra forma de passivar, é formar uma camada de óxido de silício.

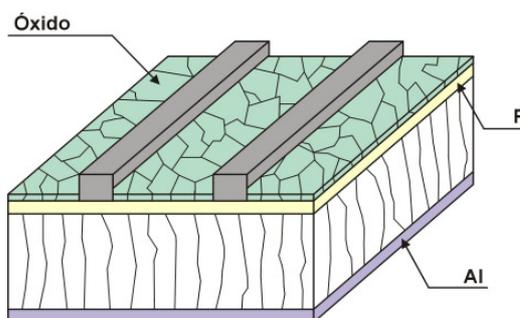


Figura 3.3. Secção transversal de uma célula solar de silício multicristalino.

No *gettering* das impurezas indesejadas provocado por fósforo, 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 [13]. A eficácia do *gettering* por fósforo é de fundamental importância no processamento de células solares multicristalinas, pois reduz a

contaminação por metais e a quantidade de defeitos que prejudicam o desempenho da célula solar [32]. Em silício multicristalino, dificilmente o tempo de vida dos portadores minoritários excede 150  $\mu\text{s}$ . Uma das razões para esta limitação são as discordâncias geradas durante o processo de cristalização [33].

Bentzen et al. [32] provaram que após a difusão de fósforo, as regiões que já demonstravam maiores valores de tempo de vida dos portadores minoritários apresentaram crescimento deste parâmetro, e as regiões com baixo tempo de vida apresentaram pouco aumento ou, então, nem responderam ao *gettering* por fósforo. A resposta não-homogênea ao *gettering* está relacionada à densidade de discordâncias nas diferentes regiões do material. Áreas com baixa densidade de discordâncias exibem grande aumento no tempo de vida após a difusão de fósforo, enquanto que áreas onde a densidade de discordâncias é grande apresentam pouca ou nenhuma melhora no tempo de vida. Regiões com alta densidade de discordâncias possuem maior concentração de impurezas metálicas. Estas tendem a segregarem-se e aglomerarem-se nas discordâncias e contornos de grão, gerando uma alta concentração destas impurezas em regiões com defeitos estruturais.

A melhora das áreas pobres cristalograficamente é de extrema importância para aumentar o tempo de vida dos portadores minoritários nas lâminas de Si-mc. O processo térmico para implementar a difusão de fósforo faz com que as impurezas sejam transportadas em direção à superfície da lâmina (região de segregação). Portanto, a temperatura e o tempo de difusão são parâmetros importantes para obtenção de *gettering*. Processamentos a altas temperaturas causam a degradação do Si-mc devido à dissolução das impurezas precipitadas ou à formação de defeitos cristalográficos. Bentzen et al. [32] afirmaram que difusões para formação do emissor a baixas temperaturas (menor que 875 °C) e longa duração podem aumentar o tempo de vida e reduzir a concentração de Fe dissolvido no material. Isso é atribuído ao transporte de maior quantidade de Fe dissolvido devido ao longo tempo de processamento, bem como ao aumento da segregação em direção ao emissor altamente dopado devido à baixa temperatura. Porém, o aumento da temperatura de difusão para formação do emissor também aumenta a taxa de dissolução das impurezas precipitadas e o aumento da solubilidade das impurezas

pode reduzir a segregação em direção ao emissor. A redução no tempo pode limitar o transporte das impurezas em direção à superfície.

Em resumo, processamentos a altas temperaturas afetam negativamente o desempenho das lâminas multicristalinas, pois reduzem o tempo de vida dos portadores minoritários. Foi provado por Schwaderer et al. [34] que altas temperaturas permitem que precipitados de impurezas metálicas se difundam na lâmina de silício.

Para produzir *gettering* por alumínio, deposita-se uma camada do mesmo sobre o substrato de silício e eleva-se a temperatura, criando uma liga Al-Si. Se a temperatura do processo ultrapassa 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. 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 das impurezas para esta camada [35].

Em lâminas de Si-mc, dois efeitos são responsáveis pelo *gettering* provocado por alumínio. Primeiro, a saturação das ligações incompletas nas fronteiras de grão, e segundo, a estrutura  $pp^+$  de campo retrodifusor pode se formar no contorno de grão, pois a taxa de difusão do alumínio ao longo dos contornos é maior que no material cristalino. Alguns autores demonstraram que o *gettering* simultâneo por fósforo e alumínio atinge melhores resultados [13].

Para melhorar o desempenho das células de Si-mc, Hartman et al. [10] desenvolveram um método diferente para mitigar o impacto das discordâncias. Eles propuseram a remoção das mesmas no bloco ou até mesmo no estágio de lâmina por meio de *annealing* a altas temperaturas. A temperaturas intermediárias, acima da temperatura de transição de frágil para dúctil (530 °C – 660 °C para o Si, dependendo da concentração de dopante e da taxa de deformação), as discordâncias podem mover-se dentro dos planos cristalográficos. Uma vez móveis, elas podem ser removidas do material por diversos mecanismos, como, por exemplo, a difusão em direção à superfície.

### 3.2. Estrutura $n^+pn^+$

Para fabricar células solares com estrutura  $n^+pn^+$ , com somente um processo de difusão, é importante otimizar a região altamente dopada. Além disso, este processo de fabricação produz uma estrutura simples na qual a região posterior  $n^+$  é perfurada pela malha metálica depositada por serigrafia, composta de alumínio e prata. Deste modo, a região  $n^+$  posterior é curtocircuitada e a malha metálica contata a base p. Essa estrutura pode ser vista na Figura 3.4. É utilizada na indústria de células solares por sua simplicidade e baixo custo [11].

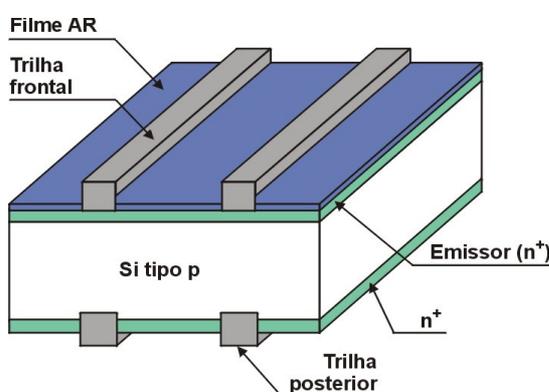


Figura 3.4. Estrutura  $n^+pn^+$  utilizada na indústria de células solares.

Upadhyaya et al. [36] mostraram que é possível alcançar a eficiência de 16,8 % para células solares em Si-mc de  $4 \text{ cm}^2$  com resistividade de base do substrato de  $1 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$  a  $2 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ , espessura da lâmina de aproximadamente  $280 \text{ } \mu\text{m}$ , emissor  $n^+$  e região altamente dopada posterior formados por difusão de fósforo, resultando em uma resistência de folha de  $45 \text{ } \Omega/\square$ . A face iluminada foi revestida com filme antirreflexo para aumentar a porcentagem de energia absorvida e a malha metálica foi depositada por serigrafia, com pasta de Ag e Ag/Al nas faces frontal e posterior, respectivamente.

Janssens et al. [37] otimizaram o emissor para células solares de alta eficiência com dimensões de  $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ , utilizando baixa concentração do dopante em superfície. Foi aplicado em lâminas de silício tipo p, crescidas pela técnica FZ: emissor formado por difusão de fósforo, passivação frontal e filme AR de  $\text{SiN}_x$ , texturação convencional com pirâmides randômicas, malha metálica frontal formada por fotolitografia mais deposição de Ti/Pd/Ag e passivação e malha posterior das

células PERC (*passivated emitter and rear contacts*), isto é, células com emissores passivados e contatos posteriores. Com este processo, foi atingida a eficiência de 18,7 %,  $J_{SC}$  de 37,6 mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{OC}$  de 645 mV e FF de 0,77.

### 3.3. Estrutura $n^+pp^+$

Para fabricar células solares com estrutura  $n^+pp^+$ , além da otimização do emissor, é necessário otimizar a região altamente dopada posterior. Para estas células, a malha metálica posterior contata a região posterior  $p^+$ , possibilitando maior tensão de circuito aberto e densidade de corrente de curto-circuito [11]. Esta estrutura assemelha-se com a anterior, porém a diferença está na região de BSF que é formada por boro ou alumínio, como pode ser visto na Figura 3.5. As fontes de dopante de boro disponíveis industrialmente, e as tecnologias para sua pré-deposição e posterior difusão, são muito parecidas com as do fósforo. O Al é mais empregado na fabricação de células com campo retrodifusor posterior  $pp^+$ . Ainda, o Al realiza *gettering*, quando se difunde no interior da lâmina, melhorando o tempo de vida dos portadores minoritários. Na fabricação de células convencionais, o Al é depositado por serigrafia e em processos de alta eficiência, geralmente, é evaporado em alto vácuo [38].

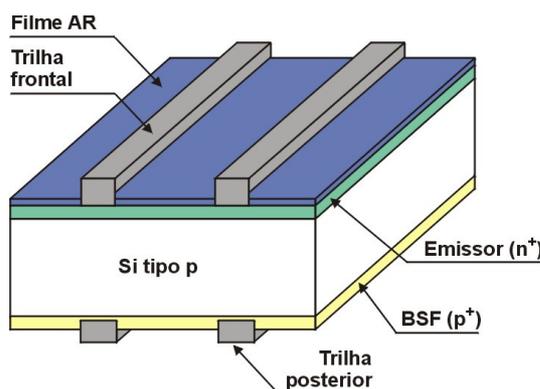


Figura 3.5. Estrutura  $n^+pp^+$  de célula solar.

A região de BSF faz com que apareça um deslocamento nas bandas de energia, dando lugar a formação de um campo elétrico dirigido da região p para a região  $p^+$ , como mostra a Figura 3.6. Desta forma, os portadores de carga minoritários da base se encontram com o campo elétrico que os repele, diminuindo sua concentração na superfície. 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 [35].

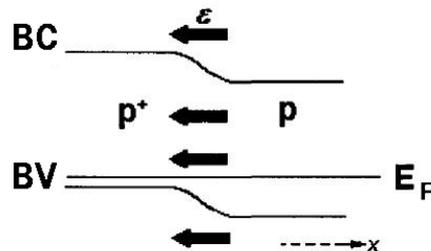


Figura 3.6. Representação unidimensional das bandas de energia para a região de BSF pp<sup>+</sup> [35].

É possível referir-se à recombinação posterior como recombinação superficial efetiva ( $S_{eff}$ ), considerando a recombinação na região desde a interface entre a base e a região de BSF até a superfície, por analogia com a recombinação superficial frontal. Pode-se fazer uma aproximação analítica para o caso de região de BSF com dopagem uniforme por meio da expressão [39]:

$$S_{eff} = \frac{N}{N^+} \frac{D^+}{L_D^+} \frac{\frac{S_b L_D^+}{D^+} + \tanh\left(\frac{W_{BSF}}{L_D^+}\right)}{1 + \frac{S_b L_D^+}{D^+} \cdot \tanh\left(\frac{W_{BSF}}{L_D^+}\right)} \quad (2.4)$$

Onde  $N$  é a concentração de dopagem 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<sup>+</sup> apresenta um comprimento de difusão de portadores minoritários  $L_D^+$ , um coeficiente de difusão  $D^+$  e tem uma concentração de dopagem  $N^+$ . Da expressão, é possível deduzir que  $S_{eff}$  é proporcional à concentração de dopagem da base  $N$ . Assim, a efetividade da região de BSF diminui à medida que se utilizam substratos mais dopados. Também se observa que a espessura da região de BSF demonstra forte influência [39].

Jiménez et al. [35] mostraram, por meio de resultados obtidos por simulações com o programa computacional PC1D, a evolução da eficiência de uma célula em

função da velocidade de recombinação efetiva posterior para diferentes tempos de vida dos portadores minoritários na base. Para isso, foram fixados parâmetros típicos de células com emissor profundo, exceto aqueles relativos à camada de alumínio. Foram consideradas células solares em Si com 280  $\mu\text{m}$  de espessura, resistividade de 1,2  $\Omega\cdot\text{cm}$  e metalização por evaporação de metais. Como pode ser observado na Figura 3.7, a redução da velocidade de recombinação efetiva posterior provoca aumentos consideráveis de eficiência, sobretudo quando o tempo de vida no volume é alto.

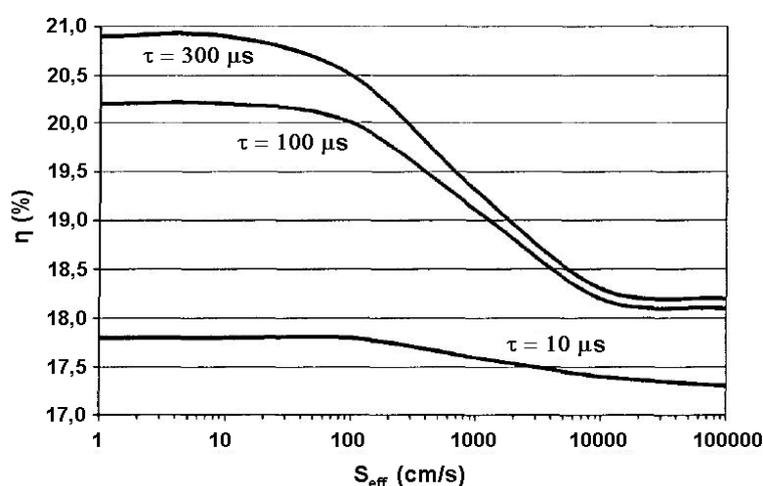


Figura 3.7. Influência da variação da velocidade de recombinação posterior na eficiência das células de P/Al em função do tempo de vida dos portadores minoritários [35].

Uma análise da profundidade da região de BSF formada por Al, foi realizada por Wehr [11], por meio de simulações com o programa PC1D. Foram consideradas células solares com estrutura  $n^+pp^+$  de P/Al, 36  $\text{cm}^2$  de área,  $\tau = 100 \mu\text{s}$  e metalização por serigrafia. Foi verificado que a profundidade da região de BSF é um fator determinante da eficiência das células solares, como mostra a Figura 3.8. Observa-se que quanto maior é a profundidade da região de BSF, maior é a eficiência dos dispositivos para diferentes valores de concentração em superfície.

Além da região de BSF manter a tensão de circuito aberto alta, a dopagem embaixo da malha metálica deve ser alta o suficiente para obter alta qualidade dos contatos, isto é, baixa resistência de contato.

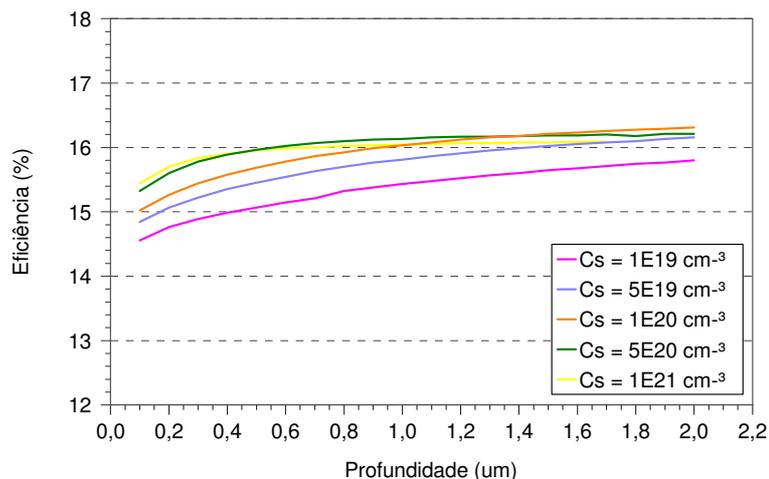


Figura 3.8. Eficiência de células solares em função da profundidade da região de BSF de Al e da concentração em superfície ( $C_s$ ) [11].

Com a redução da espessura da célula solar, a região de BSF torna-se ainda mais importante para a diminuição da velocidade de recombinação em superfície, e, conseqüentemente, para o aumento da eficiência de coleta dos portadores de carga [40]. Além disso, para se obter células eficientes é necessária uma passivação de qualidade.

Moussaoui et al. [40] desenvolveram um processo simples para alcançar alta eficiência em células multicristalinas, baseado no *pre-gettering* de fósforo e difusão simultânea de fósforo e alumínio. O passo de *pre-gettering* é necessário para obter alto tempo de vida dos portadores minoritários no volume da lâmina. Com este processo, foi atingido 16,1 % de eficiência para células de 4 cm<sup>2</sup> de área e malha metálica depositada por evaporação de metais.

De acordo com Kränzli et al. [27], é possível fabricar células solares em Si-mc com 15,6 % de eficiência utilizando BSF de boro. Neste processo, foram desenvolvidas células de 100 x 100 mm<sup>2</sup>, com difusão em forno convencional, sendo que o emissor foi formado por fósforo e a malha metálica depositada por serigrafia.

Amostras de células solares monocristalinas de 125 mm x 125 mm e 210 μm de espessura com estrutura n<sup>+</sup>pp<sup>+</sup> foram fabricadas por Meyer et al. [41]. As lâminas passaram por uma etapa de texturação, difusão do emissor com POCl<sub>3</sub> obtendo

resistência de folha da região  $n^+$  de  $55 \Omega/\square$ , deposição de  $\text{SiN}_x$ , isolamento das bordas por laser e metalização por serigrafia. A melhor célula atingiu 17,6 % de eficiência, com fator de forma de 77 %.

Um processo industrial de fabricação de células solares em Si-Cz tipo p foi otimizado por Jaehyeong et al. [42]. A máxima eficiência de 17,1 % foi alcançada com células de  $243,4 \text{ cm}^2$  de área. O processo consistiu das seguintes etapas: limpeza, texturação, difusão de fósforo com  $\text{POCl}_3$  para formação do emissor (resistência de folha de  $62 \Omega/\square$ ), deposição de dupla camada AR de  $\text{MgF}_2/\text{SiN}_x$ , recozimento, isolamento das bordas, BSF de Al depositado por serigrafia e malha metálica frontal e posterior também por serigrafia.

### 3.4. Estruturas $n^+np^+$ e $p^+nn^+$

As primeiras células solares fabricadas foram utilizadas em aplicações espaciais e eram produzidas em substrato dopado com boro, tipo p, por serem mais resistentes à radiação espacial. Entretanto, para aplicações terrestres, não há outra explicação para o uso de lâminas tipo p, exceto pelo rápido desenvolvimento desta tecnologia [43], por sua sequência de processamento, em particular a difusão de fósforo para formação do emissor, bem estabelecida há vários anos na produção industrial de células solares e pela formação do campo retrodifusor com pasta de Al. Contudo, o silício tipo n tem demonstrado ser um material estável e de maior tempo de vida dos portadores minoritários quando comparado ao silício tipo p. Devido ao grande potencial deste material para aplicação em células solares de alta eficiência, duas companhias, SunPower e Sanyo, utilizam lâminas de Si tipo n em suas linhas de produção [44].

Os dispositivos de baixo custo em Si-mc base n podem ter uma estrutura similar a das células convencionais de base p, ou seja, um emissor homogêneo na face frontal com resistência de folha de  $50 \Omega/\square - 80 \Omega/\square$  e profundidade de  $0,2 \mu\text{m} - 0,5 \mu\text{m}$ . Somente o boro pode satisfazer essas condições como dopante para o emissor  $p^+$ , devido a sua alta solubilidade no silício e transparência à radiação solar

[43]. O boro, ao contrário do Al depositado por evaporação ou por serigrafia, não modifica fortemente as características ópticas da superfície de lâminas de silício.

Komatsu et al. [43] alcançaram 16,4 % de eficiência em células solares multicristalinas de base n com 156,25 cm<sup>2</sup> de área. O emissor frontal foi formado pela difusão de boro e a região de BSF por fósforo. O filme AR de SiN<sub>x</sub> foi depositado em ambas as faces, que serviu também para passivar a superfície, e a malha metálica foi depositada por serigrafia, conforme ilustra a Figura 3.9.

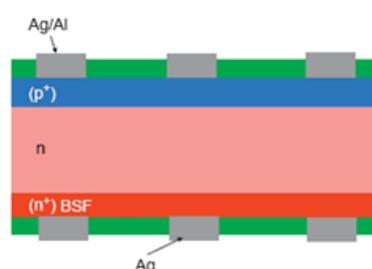


Figura 3.9. Esquema da seção transversal de uma célula solar de Si-mc tipo n [43].

Células solares com diferentes substratos, Si-Cz, Si-FZ e Si-mc, todos tipo n e área de 144 cm<sup>2</sup>, foram fabricadas com o mesmo processo. O emissor frontal foi formado por boro com resistência de folha de 60 Ω/□, o BSF de fósforo com resistência de folha de 45 Ω/□ e a malha metálica foi depositada por serigrafia. A Figura 3.10 ilustra a seção transversal de uma célula solar desenvolvida com este processo, e a Tabela 3.1 mostra os resultados alcançados por Buck et al. [45]. Nota-se que a principal diferença da célula em Si-mc é a menor densidade de corrente de curto-circuito. A tensão de circuito aberto é similar à obtida com o substrato de Si-FZ.

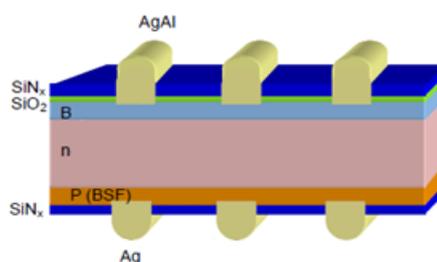


Figura 3.10. Seção transversal da célula solar tipo n com emissor dopado com boro [45].

Para a fabricação de células solares comerciais, normalmente utiliza-se a difusão de fósforo para a formação do emissor em lâminas tipo p. Este processo já

está bem estabelecido para a produção de células solares de alta eficiência. Para a formação da junção pn na face frontal em material tipo n, é necessária uma difusão de boro à alta temperatura. Esta é uma das razões porque o silício tipo p é utilizado como material base para a produção de células solares. Entretanto, o material de base n está em pesquisa e um dos dispositivos estudados é a célula com junção pn posterior dopada com Al [46].

Tabela 3.1. Parâmetros elétricos obtidos de células solares com diferentes substratos tipo n [45].

| <b>Material</b> | <b>V<sub>oc</sub> (mV)</b> | <b>J<sub>sc</sub> (mA/cm<sup>2</sup>)</b> | <b>FF (%)</b> | <b>η (%)</b> |
|-----------------|----------------------------|---|---------------|--------------|
| Si-Cz           | 620                        | 36,3                                      | 76,0          | 17,1         |
| Si-FZ           | 605                        | 36,1                                      | 72,7          | 15,9         |
| Si-mc           | 602                        | 32,8                                      | 74,0          | 14,7         |

Cuevas et al. [47] fabricaram células solares de Si-mc tipo n de 4 cm<sup>2</sup> com a junção na face posterior. A difusão de fósforo, a partir de POCl<sub>3</sub>, foi realizada na face frontal. A superfície foi passivada e coberta por um filme de SiN<sub>x</sub> para reduzir a refletância (ρ). Para formar o emissor p<sup>+</sup>, foi evaporado e difundido alumínio na face posterior. A malha metálica foi depositada por meio de um passo de fotolitografia seguido de evaporação. Este processo permitiu a fabricação de dispositivos de 15 % de eficiência.

Um processo padrão para lâminas de Si tipo p foi utilizado por Halm et al. [48] em lâminas tipo n. A região posterior p<sup>+</sup> foi formada por Al depositado por serigrafia. Para a metalização da malha posterior, parte da pasta de Al, após a difusão, foi removida para a deposição da malha de Ag/Al. A face frontal também foi metalizada por serigrafia. Com este processo foram produzidas células de 17 % de eficiência em substrato de Si-Cz com dimensões de 154 mm x 154 mm.

As diferenças ao utilizar substratos tipo p e tipo n também foram comparadas por Saynova et al. [49]. No processo foi realizada co-difusão, onde o FSF (*front surface field*) das lâminas tipo n ou o emissor frontal das lâminas tipo p foi formado por difusão de fósforo em forno de esteira, depositado por *spin-on*. O recorde de eficiência de 17,4 % foi alcançado com células solares FZ tipo n de 140 cm<sup>2</sup> de

área. Observa-se, pela Tabela 3.2, que os resultados para os dois tipos de lâminas FZ não diferem muito. Está claro que, para lâminas em Si-mc tipo n, foi mais difícil de obter uma boa eficiência, devido, principalmente, a redução da  $J_{sc}$ .

Tabela 3.2. Parâmetros obtidos por Saynova et al. [49] para células solares tipo n e tipo p.

| Si        | $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | $V_{oc}$ (mV) | FF (%) | $\eta$ (%) |
|-----------|--------------------------------|---------------|--------|------------|
| mc tipo n | 31,4                           | 582           | 74,5   | 13,6       |
| mc tipo p | 33,5                           | 603           | 76,6   | 15,5       |
| FZ tipo n | 35,5                           | 632           | 77,4   | 17,4       |
| FZ tipo p | 35,5                           | 626           | 79,0   | 17,6       |

### 3.5. Influência da Espessura das Lâminas no Processo de Fabricação

A tendência da indústria de dispositivos fotovoltaicos é reduzir custos, limitando a quantidade de silício utilizado por meio da redução da espessura das lâminas. Conforme Dross et al. [50], há estudos com lâminas de espessura menor que 150  $\mu\text{m}$ . Porém, a redução da espessura traz alguns desafios para certas estruturas de células solares.

A produção de lâminas finas ( $\leq 200 \mu\text{m}$ ) leva a um maior rendimento de material. A espessura mínima das lâminas de área grande é limitada, principalmente, pelo corte e manuseio durante a produção das lâminas [51].

A redução do custo das lâminas por meio da diminuição da espessura apresenta dois impactos negativos no processamento das células solares: o abaulamento e a limitação na eficiência. A eficiência das células solares sem BSF diminui quando sua espessura é reduzida. O abaulamento da célula está associado ao processo de queima para formar a região de BSF de alumínio, conforme ilustra a Figura 3.11. Ocorrerão problemas durante a produção de módulos no que diz respeito ao manuseio e soldagem das células, se o abaulamento exceder o valor de 1,4 mm [52], [53], [54], [55], [56].



Figura 3.11. Célula de 135  $\mu\text{m}$  fabricada com pasta *low bow* (célula da direita) ao lado de uma célula com as mesmas dimensões e espessura fabricada por processo padrão de Al-BSF [52].

Segundo Schneider et al. [54], células de Si-mc de alta qualidade ( $n^+pp^+$ ) têm a eficiência diminuída quando sua espessura é reduzida. A Figura 3.12 mostra que a eficiência tende a baixar com a redução da espessura da célula. Todas as células solares, com 154  $\text{cm}^2$  de área, foram fabricadas com o mesmo processo: difusão com  $\text{POCl}_3$ , alcançando resistência de folha de 35  $\Omega/\square$ , deposição de SiN e metalização por serigrafia.

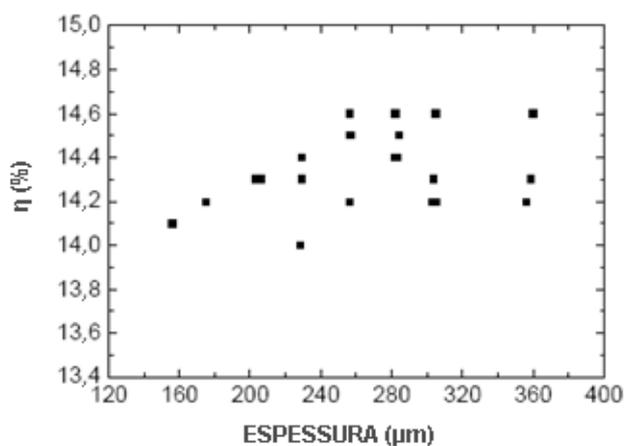


Figura 3.12. Eficiência em função da espessura da célula solar  $n^+pp^+$  em Si-mc [54].

A quantidade de Al depositado nas células também influencia na eficiência. A espessura do Al depositado por serigrafia pode ser ajustada alterando parâmetros na *screen-printer* ou alterando a composição da pasta metálica [54].

Existem também estruturas de células capazes de reduzir o abaulamento de forma que não afete na produção de módulos. Uma maneira de fazê-lo é depositar alumínio localmente na face posterior [54].

## **4. DESENVOLVIMENTO DOS PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES EM SILÍCIO MULTICRISTALINO**

O objetivo deste trabalho é desenvolver e otimizar dois processos para a fabricação de células solares de 36 cm<sup>2</sup> em silício multicristalino, com estruturas n<sup>+</sup>pn<sup>+</sup> e n<sup>+</sup>pp<sup>+</sup> e metalização por serigrafia. Para isso, foram utilizadas amostras de 60 mm x 60 mm e 240 µm de espessura, obtidas a partir de lâminas de silício multicristalino de 125 mm x 125 mm. Foi utilizado substrato tipo p dopado com boro e resistividade de 0,5 Ω.cm a 2 Ω.cm.

### **4.1. Etapas dos Processos de Fabricação**

Foram otimizados dois processos completos para a fabricação de células solares, que consistiram basicamente em texturar a superfície das lâminas, realizar as limpezas químicas, formar as regiões dopadas frontal e posterior em forno convencional, depositar o filme AR e implementar a malha metálica por serigrafia.

#### **4.1.1. Texturação**

Um fator importante na obtenção de células solares de alta eficiência é o controle da refletância, pois sabe-se que uma lâmina de silício polido reflete em média 33 % da radiação solar incidente. Para evitar a alta refletância, a lâmina de silício é texturada, mas também deve ser revestida com filmes finos antirreflexo. A texturação da superfície do silício tem sido utilizada para diminuir a refletância da célula solar de 33 % para 11 % em Si monocristalino [17].

As células solares monocristalinas são geralmente texturadas com micropirâmides randômicas produzidas por um ataque em solução alcalina de KOH

ou NaOH. Isso se torna possível pela natureza anisotrópica do ataque, em conjunto com a escolha apropriada da orientação cristalográfica da superfície da lâmina de Si. A natureza randômica da orientação cristalina das lâminas de Si-mc torna essa técnica menos efetiva, porque somente uma parte dos grãos está apropriadamente orientada. Além do mais, soluções alcalinas podem causar fissuras entre os grãos [57], [58], [59].

Diversas técnicas de texturação estão sendo pesquisadas para a produção em massa de células solares com malha metálica produzida por serigrafia, técnica muito difundida na indústria de células solares fotovoltaicas. O RIE (*reactive ion etching*) e o ataque isotrópico por solução ácida são as duas principais técnicas pesquisadas para texturar a superfície das lâminas de Si-mc para a fabricação de células solares. O processo RIE é mais complicado e requer um sistema caro quando comparado ao processo isotrópico de texturação [60].

O ataque químico ácido é um método padrão da indústria fotovoltaica e é muito utilizado na produção em massa de células solares de Si-mc. Este ataque remove os danos provocados pelo corte da lâmina de silício, acompanhado por algum grau de polimento e texturação da superfície [61].

O ataque isotrópico, realizado com solução ácida de  $\text{HF}+\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}$ , é um processo confiável. Esse ataque inclui a formação de meso e macroporos no Si-mc que ajudam a minimizar o delineamento dos contornos de grão e, também, diminuem a refletância da superfície atacada [57], [62], [63].

A Figura 4.1 apresenta as superfícies de três lâminas multicristalinas caracterizadas com o microscópio eletrônico de varredura (MEV). A Figura 4.1 (a) mostra a superfície de uma lâmina *as-cut*. Nesta, fica evidente a superfície altamente danificada, assim como as fissuras, resultando em uma superfície com alta recombinação. Na Figura 4.1 (b) pode-se observar a superfície de uma lâmina com ataque alcalino padrão de NaOH. A texturação é rasa e depende da orientação dos grãos. Por último, a Figura 4.1 (c) ilustra uma lâmina texturada com solução ácida. Nesta, aproximadamente 5  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$  do silício é atacado, removendo,

assim, a superfície danificada. Como resultado, tem-se uma superfície com cavidades arredondadas [57].

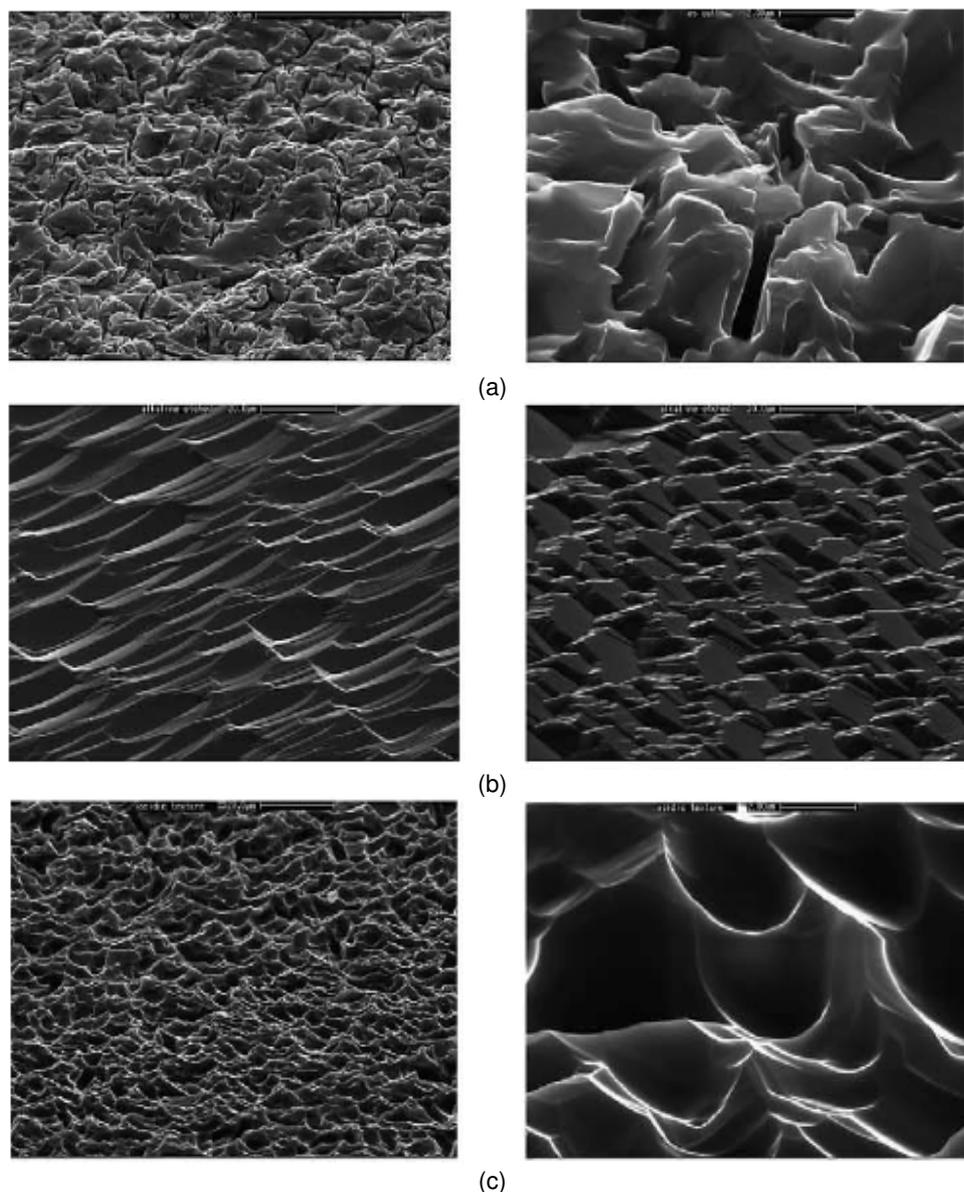


Figura 4.1. Superfície de lâminas de Si-mc: (a) lâmina *as-cut* (esquerda 1000x, direita 5000x), (b) lâmina texturada com ataque alcalino (ambas 500x, diferentes grãos) e (c) lâmina texturada com solução ácida (esquerda 500x, direita 5000x) [57].

Einhaus et al. [64] mostraram que a refletância de uma lâmina de Si multicristalino com texturação em solução ácida atinge o valor de 18,04 % e é menor quando comparada com a refletância de uma lâmina, do mesmo lingote, com texturação em solução alcalina de NaOH ( $\rho = 28\%$ ).

A refletância de lâminas multicristalinas com texturação química ácida e alcalina, também foi comparada por Geipel et al. [65]. Foi concluído que o ataque alcalino resulta em uma superfície opticamente lisa e altamente refletiva, devido à natureza anisotrópica do ataque que não é efetivo para criar uma texturação uniforme sobre grãos diferentemente orientados. A Figura 4.2 mostra as células solares produzidas com as duas técnicas de texturação.

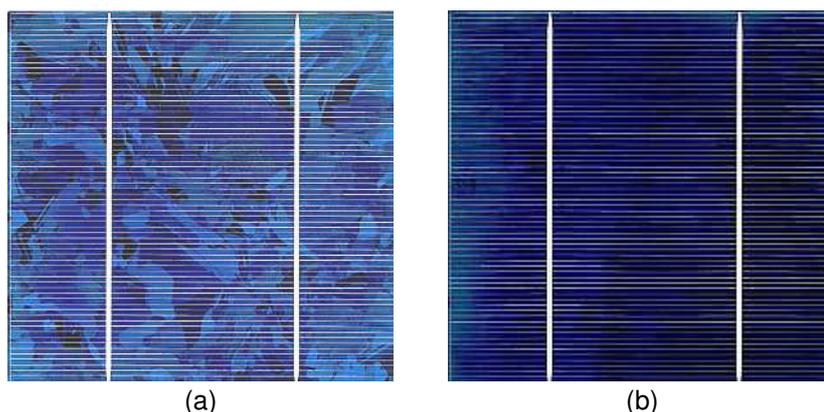


Figura 4.2. Células produzidas (a) com o ataque alcalino e (b) com o ataque químico ácido [65].

A texturação por radiação laser representa uma alternativa aos métodos comuns de texturação por ataque químico. Especialmente para o silício multicristalino, a redução da refletância da superfície texturada por laser é superior ao resultado obtido com o ataque isotrópico por solução química. O processamento a laser independe da estrutura inicial da superfície, permitindo uma texturação efetiva mesmo em superfícies lisas ou polidas [66].

No entanto, a estrutura formada com radiação laser fica coberta por resíduos, ou melhor, por silício refundido. A Figura 4.3 ilustra a superfície de uma lâmina texturada antes e após a retirada dos resíduos. Sendo assim, este material precisa ser removido a fim de melhorar a qualidade da superfície texturada. A remoção pode ser feita por ataque químico utilizando HF seguido de KOH [66].

Porém, Rentsch et al. [66] provaram que a texturação de lâminas multicristalinas por laser provoca uma redução significativa no tempo de vida dos portadores minoritários quando comparada à texturação por ataque químico. O autor desenvolveu um processo com células texturadas por laser e outro com células

texturadas com ataque planar. Com isto, demonstrou que a  $I_{SC}$  aumenta, enquanto que a  $V_{OC}$  e o FF diminuem para o primeiro caso. A eficiência média alcançada para células solares multicristalinas de  $21 \text{ cm}^2$  de área, com texturação por radiação laser, foi de  $(14,2 \pm 0,1) \%$ .

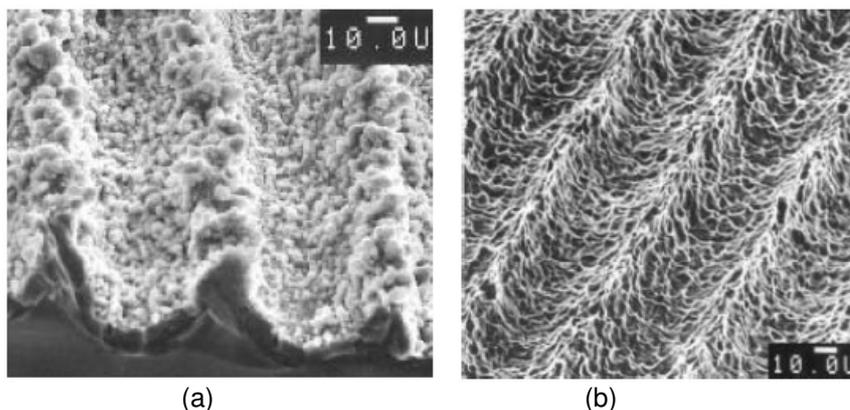


Figura 4.3. Superfície de uma lâmina texturada por laser (a) antes e (b) após a remoção do silício refundido [66].

Neste trabalho, foram implementados diferentes processos de texturação de lâminas de Si-mc, utilizando radiação laser e ataque alcalino, a fim de comparar os valores de refletância resultantes com a refletância obtida com a texturação por solução ácida. Também foram processadas células solares com diferentes processos de texturação, com o objetivo de verificar a influência desta etapa na eficiência.

#### 4.1.2. Limpezas Químicas

O objetivo da limpeza química é remover impurezas orgânicas e metálicas procedentes 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 o HCl,  $\text{HNO}_3$  ou combinações do tipo HCl +  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{NH}_4\text{OH}$  +  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A água utilizada entre cada banho da limpeza é deionizada ( $\text{H}_2\text{O-DI}$ ) com resistividade superior a  $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ .

Posteriormente ao ataque químico para texturação, as lâminas foram lavadas com  $\text{H}_2\text{O-DI}$  e, em seguida, imersas na solução RCA-2 para a limpeza pré-difusão.

A limpeza RCA-2 é voltada apenas para a remoção de metais, como: Al, Fe, Mg, Au, Cu, Na e K. Esta etapa consistiu em submergir as amostras na solução de  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O-DI}$  (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 a difusão [67].

#### 4.1.3. Difusão de Fósforo com $\text{POCl}_3$

A difusão de fósforo com  $\text{POCl}_3$  tem o objetivo de difundir esta impureza tipo n em quantidade controlada e formar a junção pn em lâminas de Si tipo p, modificando, desta forma, as propriedades elétricas do material semiconductor.

Nas duas estruturas de células solares desenvolvidas, a região  $n^+$  foi implementada por meio da difusão de fósforo com  $\text{POCl}_3$  e fluxo de gases de  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$  no forno convencional, ilustrado na Figura 4.4. Em células solares com estrutura  $n^+pn^+$ , a difusão de fósforo ocorre em ambas as faces. Na estrutura  $n^+pp^+$ , o fósforo forma o emissor e o Al a região de BSF.



Figura 4.4. Forno convencional com tubo de quartzo utilizado para a difusão dos dopantes.

Na difusão em forno convencional, o dopante em estado líquido fica contido em um recipiente em que se borbulha nitrogênio que, ao passar pelo líquido, arrasta vapores que levam o dopante para o interior do tubo de quartzo, onde estão as lâminas de Si. O dopante está contido em um recipiente de quartzo isolado de qualquer contaminação. Este é um dos processos de difusão mais econômicos [38].

No forno convencional, o aquecimento do tubo de quartzo é realizado por resistores elétricos.

#### 4.1.4. Evaporação de Alumínio

O objetivo desta etapa é depositar Al por evaporação para formar a região  $p^+$  da estrutura  $n^+pp^+$  e formar o campo retrodifusor da célula solar de Si tipo p.

Para depositar alumínio sobre as lâminas de silício, uma das técnicas usadas é a deposição física de vapor (PVD - *physical vapour deposition*). A técnica PVD é muito usada no processo de fabricação de células solares de alta eficiência porque gera um filme de alumínio com maior adesão e de alta qualidade [68]. Especificamente, o Al que está no cadinho é aquecido por feixe de elétrons.

Este processo é realizado em uma câmara de alto vácuo onde o aquecimento do material fonte, contido em um cadinho, forma um vapor deste material que é transportado e depositado no substrato [68]. O equipamento utilizado para este processo está ilustrado na Figura 4.5.



Figura 4.5. Evaporadora utilizada para a deposição de Al e filme AR.

#### 4.1.5. Difusão de P e Al em Único Passo Térmico

Em processos para células solares com estrutura  $n^+pp^+$ , ou seja, que envolvam difusões de fósforo e de alumínio, é comum realizar processos de difusão

independentes. No Núcleo de Tecnologia em Energia Solar da PUCRS, por exemplo, o processo para fabricação de células solares em escala piloto inicia com um passo térmico de oxidação. Após o ataque do óxido frontal, realiza-se a difusão de fósforo com  $\text{POCl}_3$  nesta face e o óxido protege a outra face para que não ocorra a difusão de fósforo [69], [70].

Devido à alta concentração de defeitos e impurezas, as lâminas de Si-mc são mais sensíveis a processamentos térmicos. Então, para melhorar a eficiência destas células, opta-se pela redução de passos térmicos e pela implementação de passos de *gettering*, que podem ser realizados por meio da difusão de fósforo e alumínio em um único passo térmico [58].

Podem-se citar três observações em relação a esse tipo de processo. Primeiro, é necessário apenas um passo térmico para produzir a difusão de P e Al. Segundo, é realizado um *co-gettering* devido à difusão simultânea de P e Al. E por último, a carga térmica é reduzida em comparação a outros processos [58].

Neste trabalho, foi desenvolvida a difusão de P e Al em único passo térmico, visando reduzir os passos térmicos e o custo do processo. A metalização foi implementada por serigrafia. A região de BSF foi implementada através da evaporação de alumínio na face posterior das lâminas e, a seguir, a difusão de P e Al foi realizada simultaneamente em forno convencional, para formar as regiões  $n^+$  e  $p^+$ . Estudos demonstram que esse procedimento pode resultar em células solares eficientes quando a metalização é realizada por evaporação de metais [71], [72]. Porém, não foram encontrados estudos publicados com metalização por serigrafia.

Um processo para células solares multicristalinas de  $4 \text{ cm}^2$  com difusão simultânea de P e Al, resultando em dispositivos de 16,1 % de eficiência,  $J_{SC}$  de  $32,2 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{OC}$  de 624 mV e FF de 0,802, foi desenvolvido por Moussaoui et al. [71]. Neste processo,  $1 \mu\text{m}$  de Al foi evaporado na face posterior e a malha metálica também foi depositada por evaporação. Os autores concluíram que a eficiência das células decai com o aumento da temperatura de difusão e que baixas temperaturas de processamento fazem com que sejam necessários longos tempos.

A comparação dos parâmetros elétricos obtidos com células de Si-FZ e Si-mc, após o *co-gettering* e após a difusão consecutiva de P e Al, foi realizada por Périchaud et al. [72]. Da Tabela 4.1 não se observa diferença para o Si-FZ, porém uma melhora é observada para o material multicristalino. O autor concluiu que o *co-gettering* de P/Al é superior a qualquer combinação sucessiva de passos de *gettering*.

Tabela 4.1. Parâmetros elétricos de células solares após o *co-gettering* de P/Al e após a difusão consecutiva de P e Al [72].

| Si | Parâmetros elétricos           | <i>Co-gettering</i> P/Al | Difusão consecutiva de P e Al |
|----|--------------------------------|--------------------------|-------------------------------|
| FZ | $V_{OC}$ (mV)                  | 608                      | 606                           |
|    | $J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | 24,3                     | 24,2                          |
|    | FF                             | 0,76                     | 0,76                          |
|    | $\eta$ (%)                     | 11,3                     | 11,2                          |
| Mc | $V_{OC}$ (mV)                  | 583                      | 570                           |
|    | $J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | 22,6                     | 21,2                          |
|    | FF                             | 0,77                     | 0,76                          |
|    | $\eta$ (%)                     | 10,2                     | 9,5                           |

#### 4.1.6. Deposição de Filme Antirreflexo

Para diminuir a refletância das lâminas, além da texturação, elas devem ser revestidas com filmes antirreflexo. Após a deposição do filme AR, a refletância da célula pode diminuir de 11 % para 2 % em lâminas de silício monocristalino [17].

Realizada a difusão, as lâminas passaram novamente pela limpeza química antes da deposição do filme AR. Para atacar o óxido formado durante a difusão, utilizou-se uma solução de HF, mais lavagem em H<sub>2</sub>O-DI. Em seguida, somente as lâminas sem alumínio foram novamente imersas em RCA-2. Então, as amostras foram revestidas com filme AR de TiO<sub>2</sub> na face frontal.

O filme antirreflexo, composto de  $\text{TiO}_2$ , também foi depositado na evaporadora instalada no NT-Solar, que utiliza a técnica de feixe de elétrons. Este equipamento está ilustrado na Figura 4.5.

#### 4.1.7. Metalização por Serigrafia e Isolamento das Bordas

Neste trabalho de tese, para o desenvolvimento das duas estruturas de células solares, as lâminas foram metalizadas pela técnica de serigrafia. Para isso, foi utilizado o equipamento denominado *screen-printer*, ilustrado na Figura 4.6, para depositar as pastas sobre o substrato. Nas pastas estão presentes diferentes materiais que desenvolveram diferentes funções ao longo do processo. Estes são: solventes, que proporcionam viscosidade à pasta; resinas, que facilitam a aderência; o material denominado *glass frit*, que promove a cristalização do metal; e o material metálico, normalmente prata ou prata e alumínio, que constitui a fase funcional [20].



Figura 4.6. *Screen-printer*, equipamento utilizado para deposição da malha metálica por serigrafia.

Após a deposição da pasta de Ag, a lâmina foi secada em ambiente controlado no forno de esteira. Para isso, a lâmina foi submetida à temperatura de  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , quando os solventes presentes na pasta metálica evaporam por completo. Depois da deposição e secagem da pasta de Ag, o processo é repetido para a pasta de Ag/Al. Foram utilizadas as pastas de prata PV156 e de alumínio PV202, ambas produzidas pela DuPont.

A máscara utilizada na face frontal para células  $n^+pn^+$ , mostrada na Figura 4.7, possui 24 trilhas de 100  $\mu\text{m}$  de largura que, juntamente com as duas barras coletoras de 1,38 mm de largura cada, produzem um fator de sombra de 8,4 %. A máscara utilizada na face frontal para células  $n^+pp^+$  possui 29 trilhas de 100  $\mu\text{m}$ , totalizando 9,2 % de área metalizada [11].

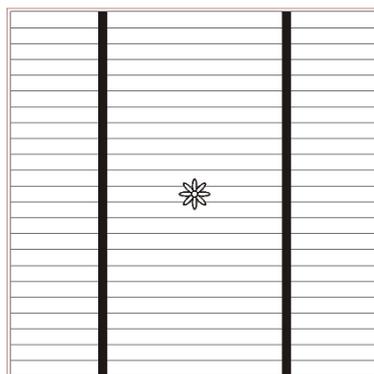


Figura 4.7. Máscara frontal  $n^+pn^+$ , com dimensões de 60 mm x 60 mm, utilizada na metalização por serigrafia.

O forno utilizado, da marca RTC, para secagem e queima das pastas é do tipo esteira, e o mesmo está ilustrado na Figura 4.8. A queima das pastas é realizada a temperaturas mais altas, maior que 800  $^{\circ}\text{C}$ , quando o *glass frit* dissolve os óxidos presentes na superfície da lâmina e permite o transporte do metal até o silício. O resfriamento promove a aderência, uma vez que ocorre a cristalização do metal [20].



Figura 4.8. Forno de esteira, da marca RTC, utilizado para secagem e queima da pasta metálica.

O isolamento das bordas foi a última etapa do processo de fabricação de células solares. Utilizou-se o sistema laser para executar o corte das lâminas nas dimensões desejadas, bem como o isolamento das regiões altamente dopadas, por meio de uma marcação profunda nas bordas das células solares. O sistema laser utilizado neste trabalho é um Nd:YAG, operando na harmônica fundamental ( $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$ ). Este equipamento opera em modo gaussiano, também denominado de  $\text{TEM}_{00}$  (*transverse electromagnetic mode*), com potência média máxima de 17 W.

#### 4.1.8. Técnicas de Caracterização das Lâminas de Silício e Células Solares

Para caracterizar as lâminas após as etapas do processamento e as células solares, foram medidos os seguintes parâmetros: resistência de folha, perfil de dopagem de fósforo, distribuição bidimensional do comprimento de difusão dos portadores minoritários e da eficiência quântica, refletância e parâmetros elétricos (obtidos da curva I-V). Também foi realizada a avaliação das células solares pelas técnicas de termografia e fotoluminescência.

Após cada processo de difusão, foi retirada uma amostra para medição da resistência de folha com o equipamento denominado "4 pontas", ilustrado na Figura 4.9. Também foi retirada uma lâmina para medição do perfil de dopagem com o equipamento Wafer Profiler CVP21, que fornece a concentração do dopante em função da profundidade. Estas medidas serviram para caracterizar alguns processos de difusão.



Figura 4.9. Equipamento "4 pontas", utilizado para medição da resistência de folha.

O equipamento Wafer Profiler CVP21, ilustrado na Figura 4.10, é uma ferramenta útil para medir 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 ataque é fixa, definida pela geometria do anel de vedação (*sealing ring*) do equipamento. O processo completo de medição é controlado por um *software* e um computador e, assim, o perfil de dopagem de fósforo foi medido de forma totalmente automatizada [73].



Figura 4.10. Wafer Profiler CVP21, equipamento utilizado para medição dos perfis de dopagem do fósforo.

A fim de verificar a qualidade e a uniformidade da texturação da superfície e do filme AR, foi medida a refletância de algumas amostras com o espectrofotômetro Lambda 950, ilustrado na Figura 4.11, e com o WT-2000PV, ilustrado na Figura 4.12.



Figura 4.11. Espectrofotômetro Lambda 950, utilizado para medidas de refletância.

O espectrofotômetro Lambda 950 é um equipamento que permite medir a refletância nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo, para comprimentos de onda que variam de 190 nm a 3000 nm. É constituído de fontes de radiação bastante estáveis. Esta radiação, após atravessar um compartimento contendo a amostra, atinge o detector. O espectrofotômetro está conectado a um microcomputador para automatizar a medição e armazenar os dados dos espectros transmitidos ou refletidos [74].



Figura 4.12. Equipamento WT-2000PV, utilizado para a obtenção da distribuição bidimensional do comprimento de difusão dos portadores minoritários, da eficiência quântica e da refletância.

O sistema WT-2000PV é uma plataforma equipada com opções para medidas que permitem a caracterização das lâminas de silício de diversas formas. A técnica LBIC (*light beam induced current*) é uma opção do equipamento WT-2000PV que foi desenvolvida especialmente para aplicações fotovoltaicas. O equipamento possui quatro fontes de luz, uma para cada comprimento de onda (648 nm, 845 nm, 953 nm e 973 nm). Com essa técnica, além de se obter a distribuição bidimensional do comprimento de difusão e da eficiência quântica, também é possível obter o mapa da refletância da célula [75].

Após a implementação do processo de fabricação, foi realizada a caracterização das células solares por meio da medição da curva J-V, isto é, aplicou-se uma diferença de potencial e mediu-se a corrente elétrica gerada, com o auxílio de um sistema automatizado para medição, também denominado de simulador solar, ilustrado na Figura 4.13. Este tem por finalidade caracterizar células solares sob condições padrão de medição: irradiância de  $1000 \text{ W/m}^2$ , espectro solar AM1,5G e temperatura da célula solar mantida em  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . 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 ( $P_{\text{máx}}$ ), fator de forma e eficiência.

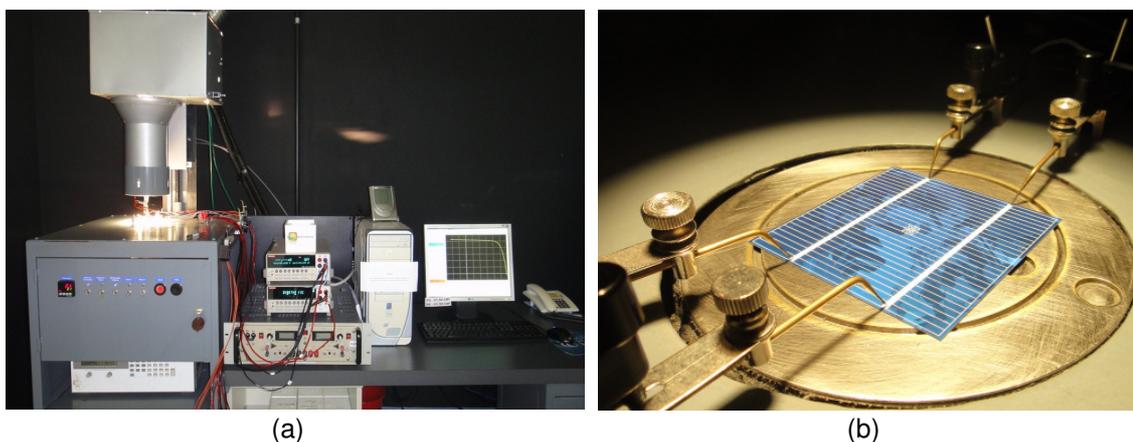


Figura 4.13. (a) Simulador solar utilizado para caracterização das células solares e (b) detalhe de uma célula solar multicristalina sobre a plataforma de medição do equipamento.

Algumas amostras também foram caracterizadas pelas técnicas de termografia com sistema *lock-in* (*lock-in thermography*) e de fotoluminescência (*photoluminescence*). A termografia de radiação infravermelha foi criada para ser uma ferramenta confiável para localização de *shunts* em todos os tipos de células solares. Esta técnica baseia-se na medição da modulação da temperatura na superfície, por uma câmera sensível à radiação infravermelha quando se aplica uma tensão periodicamente pulsada na célula no escuro [76]. Esta técnica requer tempo de aquisição de dados entre minutos e horas para mapear uma célula solar.

O mapeamento por fotoluminescência é uma ferramenta rápida de caracterização de lâminas e células solares de silício, com tempo de aquisição de dados de alguns segundos ou menos por amostra. As imagens são obtidas utilizando um laser de 815 nm e 25 W, que é expandido para iluminar toda a área da célula de forma homogênea com uma irradiância equivalente de até 0,67 sóis (um sol corresponde a  $1000 \text{ W/m}^2$ ). Uma câmera com CCD (*charge-coupled device*) é utilizada para obter as imagens de luminescência. Para as imagens de fotoluminescência com extração simultânea de corrente elétrica, são utilizadas ponteiras para contatar homoganeamente as barras coletoras da célula [77].

## 4.2. Otimização do Processo para Células Solares $n^+pn^+$

Em trabalho anterior [11], otimizaram-se e desenvolveram-se etapas de um processo de fabricação de células solares em substrato de Si-mc de  $36 \text{ cm}^2$  de área. Foi realizada a otimização por simulação das regiões altamente dopadas e da malha metálica para células com estrutura  $n^+pp^+$ . De acordo com os resultados obtidos nas simulações para a metalização por serigrafia com malha metálica com trilhas de  $100 \text{ }\mu\text{m}$  de largura, foi possível obter células solares com BSF com 15,8 % de eficiência para o intervalo de resistência de folha para o emissor de  $53 \text{ }\Omega/\square$  a  $107 \text{ }\Omega/\square$ , com concentração em superfície de  $5 \times 10^{19}$  átomos/ $\text{cm}^3$  e tempo de vida dos portadores minoritários de  $50 \text{ }\mu\text{s}$ . Os resultados da simulação [11] foram utilizados como base para a formação do emissor  $n^+$  em células solares  $n^+pn^+$ , pois o emissor frontal é similar para as estruturas  $n^+pn^+$  e  $n^+pp^+$ .

No processo para a otimização experimental das regiões dopadas, a temperatura e o tempo com os quais foi obtida a resistência de folha de  $50 \text{ }\Omega/\square$ , selecionada para a fabricação de células solares com metalização por serigrafia, foi de  $820 \text{ }^\circ\text{C}$  por 30 minutos [11]. A resistência de folha média resultante foi de aproximadamente  $48 \text{ }\Omega/\square$  e o tempo de vida dos portadores minoritários de  $64 \text{ }\mu\text{s}$ . Também se verificou que o tempo de vida dos minoritários aumenta levemente com a difusão de fósforo, produzindo um *gettering* pouco eficaz.

Após a otimização das regiões dopadas, foram desenvolvidas células solares  $n^+pn^+$ , sem texturação da superfície. Além da otimização da região do emissor por meio do tempo e da temperatura de difusão de fósforo com  $\text{POCl}_3$  [11], também foi otimizada a espessura do filme AR e o processo de metalização por meio da temperatura de queima das pastas metálicas e da velocidade da esteira do forno. A eficiência máxima atingida foi de 11,5 %, com fator de forma de 0,74, para a temperatura de queima de pasta de  $860 \text{ }^\circ\text{C}$ , velocidade da esteira de  $190 \text{ cm/min}$  e camada antirreflexo de  $\text{TiO}_2$  de  $70 \text{ nm}$ .

Um dos objetivos desta tese foi dar continuidade a esse trabalho, com a avaliação de um processo repetitivo para a fabricação de células solares em silício

multicristalino com estrutura  $n^+pn^+$  para, posteriormente, desenvolver um processo de texturação próprio para esse substrato.

Para fabricar células solares em silício multicristalino com estrutura  $n^+pn^+$ , o processo foi implementado por meio das seguintes etapas: limpeza química, difusão de fósforo em forno convencional, deposição do filme AR, metalização por serigrafia e isolamento das bordas por radiação laser. Em trabalho anterior, o processo de difusão foi otimizado no tubo 2 do forno Bruce, e neste trabalho, a difusão foi re-otimizada no tubo 4 do mesmo forno. Nos processos completos, foi incluída a texturação da superfície. Estas etapas estão ilustradas na Figura 4.14.

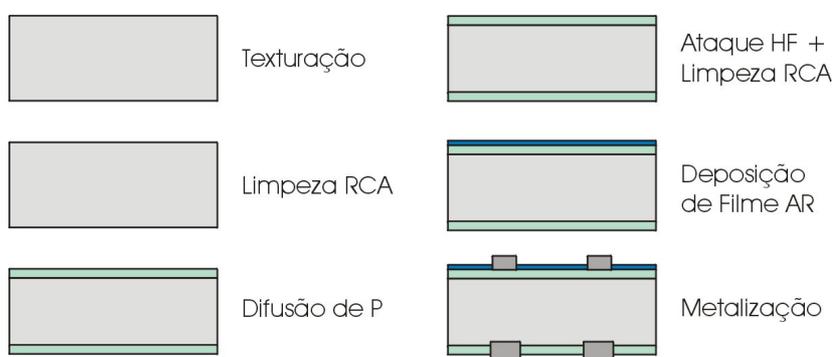


Figura 4.14. Etapas do processo de fabricação de células solares com estrutura  $n^+pn^+$ .

Portanto, neste processo, foi otimizada a texturação, re-otimizada a difusão de fósforo e a metalização por serigrafia. As lâminas foram caracterizadas durante a fabricação e todas as células solares foram caracterizadas após a fabricação.

#### 4.2.1. Otimização do Tempo de Difusão de Fósforo para Células sem Texturação

Mantendo a temperatura de difusão de fósforo a 875 °C [11], as lâminas de Si-mc foram processadas em forno convencional com tubo de quartzo, variando o tempo de difusão ( $t_p$ ). O filme AR foi formado pela deposição de 68 nm de  $TiO_2$  e as lâminas não foram texturadas. No processo NT1, NT2, NT3 e NT4 o tempo de difusão foi de 30 min, 45 min, 60 min e 70 min, e a resistência de folha média foi de  $(65 \pm 16) \Omega/\square$ ,  $(42 \pm 10) \Omega/\square$ ,  $(32 \pm 12) \Omega/\square$  e  $(26 \pm 10) \Omega/\square$ , respectivamente. Nestes processos, a temperatura de queima das pastas de metalização ( $T_Q$ ) foi variada de

840 °C a 880 °C (valores próximos aos recomendados pelo fabricante das pastas). As características elétricas médias de cada processo, em função da temperatura de queima, são apresentadas na Tabela 4.2. Verificou-se que a eficiência das células solares é baixa para o tempo de difusão menor, ou igual a 45 minutos, limitada, principalmente, pelo fator de forma. A melhor média, de 11,7 %, ocorreu para  $t_p = 60$  minutos e  $T_Q = 860$  °C. Para o tempo de difusão de 70 minutos, a eficiência média de 11,4 % também ocorreu para a  $T_Q = 860$  °C. Em ambos os processos, a temperatura de queima de 860 °C resultou no maior fator de forma, indicando que esta pode ser a melhor temperatura.

Tabela 4.2. Densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ), tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), fator de forma (FF) e eficiência ( $\eta$ ) de células solares  $n^+pn^+$  sem texturação em função do tempo de difusão ( $t_p$ ) de fósforo para diferentes temperaturas de queima das pastas ( $T_Q$ ).

| Processo | $t_p$ (min) | $T_Q$ (°C) | N° de células | $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | $V_{oc}$ (mV) | FF              | $\eta$ (%)     |
|----------|-------------|------------|---------------|--------------------------------|---------------|-----------------|----------------|
| NT1      | 30          | 840        | 3             | $19 \pm 4$                     | $571 \pm 6$   | $0,34 \pm 0,03$ | $3,6 \pm 0,5$  |
|          |             | 860        | 3             | $17 \pm 4$                     | $565 \pm 6$   | $0,31 \pm 0,02$ | $2,9 \pm 0,7$  |
|          |             | 880        | 4             | $21,1 \pm 2,9$                 | $550 \pm 11$  | $0,35 \pm 0,01$ | $4,1 \pm 0,6$  |
| NT2      | 45          | 840        | 3             | $27,7 \pm 0,7$                 | $578 \pm 4$   | $0,46 \pm 0,03$ | $7,4 \pm 0,6$  |
|          |             | 860        | 3             | $26,3 \pm 2,6$                 | $553 \pm 40$  | $0,48 \pm 0,07$ | $7,0 \pm 1,8$  |
|          |             | 880        | 3             | $28,5 \pm 0,4$                 | $575 \pm 4$   | $0,51 \pm 0,03$ | $8,3 \pm 0,7$  |
| NT3      | 60          | 840        | 4             | $28,7 \pm 0,6$                 | $576 \pm 8$   | $0,65 \pm 0,05$ | $10,8 \pm 0,9$ |
|          |             | 860        | 4             | $28,7 \pm 0,7$                 | $571 \pm 3$   | $0,71 \pm 0,03$ | $11,7 \pm 0,5$ |
|          |             | 880        | 3             | $28,8 \pm 0,1$                 | $575 \pm 2$   | $0,68 \pm 0,06$ | $11,3 \pm 1,0$ |
| NT4      | 70          | 850        | 3             | $29,2 \pm 0,1$                 | $580 \pm 4$   | $0,62 \pm 0,08$ | $10,4 \pm 1,3$ |
|          |             | 860        | 4             | $28,5 \pm 0,4$                 | $575 \pm 1$   | $0,69 \pm 0,03$ | $11,4 \pm 0,5$ |
|          |             | 870        | 4             | $28,7 \pm 0,3$                 | $574 \pm 4$   | $0,68 \pm 0,03$ | $11,3 \pm 0,5$ |

#### 4.2.2. Influência dos Parâmetros de Queima das Pastas Metálicas para Células sem Texturação

Com a finalidade de verificar a repetibilidade do processo, células solares foram processadas com a temperatura de difusão de fósforo de 875 °C e tempo de

60 e 70 minutos. Variou-se a velocidade da esteira ( $V_E$ ) e a temperatura de queima das pastas. Os processos foram repetidos para analisar o comportamento dos parâmetros elétricos das células solares. Primeiramente, variou-se a  $V_E$  para os valores de  $T_Q = 860$  °C. Nos processos NT6 e NT8, as médias de resistências de folha foram  $(43 \pm 6) \Omega/\square$  e  $(43 \pm 8) \Omega/\square$ , respectivamente. Este resultado demonstrou que a difusão de fósforo se repete com resistência de folha similar para ambos os processos. Da Tabela 4.3, pode-se observar que os resultados das células solares foram similares para os dois processos para diferentes valores de  $V_E$ . Verificou-se que a velocidade da esteira praticamente não afetou a eficiência da célula solar.

Tabela 4.3. Parâmetros elétricos de células solares  $n^+pn^+$  sem texturação para diferentes velocidades de esteira ( $V_E$ ) e tempo de difusão de fósforo de 60 min.

| Processo | $V_E$ (cm/min) | N° de células | $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | $V_{oc}$ (mV) | FF              | $\eta$ (%)     |
|----------|----------------|---------------|--------------------------------|---------------|-----------------|----------------|
| NT6      | 170            | 3             | $28,9 \pm 0,4$                 | $574 \pm 5$   | $0,63 \pm 0,03$ | $10,4 \pm 0,3$ |
|          | 180            | 3             | $29,2 \pm 0,1$                 | $580 \pm 4$   | $0,60 \pm 0,04$ | $10,1 \pm 0,6$ |
|          | 190            | 3             | $29,0 \pm 0,4$                 | $577 \pm 4$   | $0,65 \pm 0,01$ | $10,8 \pm 0,2$ |
| NT8      | 160            | 2             | 29,7                           | 580           | 0,60            | 10,3           |
|          | 170            | 3             | $29,6 \pm 0,1$                 | $578 \pm 1$   | $0,60 \pm 0,05$ | $10,3 \pm 0,8$ |
|          | 180            | 3             | $29,5 \pm 0,4$                 | $578 \pm 3$   | $0,62 \pm 0,03$ | $10,5 \pm 0,5$ |
|          | 190            | 2             | 30,0                           | 578           | 0,60            | 10,3           |

Na Tabela 4.4, comparam-se os parâmetros elétricos das células solares para diferentes temperaturas de queima das pastas metálicas e velocidade da esteira de 190 cm/min. Observou-se que a eficiência média, em geral superior a 11 %, foi similar nos dois processos. Porém, o fator de forma limitou a eficiência das células solares.

Para confirmar os resultados, foram implementados dois processos com tempo de difusão de fósforo igual a 70 minutos e  $V_E = 190$  cm/min, variando a temperatura de queima das pastas de metalização. Os resultados são apresentados na Tabela 4.5. Novamente, verificou-se que, para a temperatura de queima maior ou igual a 860 °C, o processo é repetitivo, com eficiência média maior que 11,3 %.

Tabela 4.4. Parâmetros elétricos de células solares  $n^+pn^+$  sem texturação para diferentes temperaturas de queima ( $T_Q$ ) e tempo de difusão de fósforo de 60 min.

| Processo | $T_Q$ (°C) | N° de células | $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | $V_{oc}$ (mV) | FF          | $\eta$ (%) |
|----------|------------|---------------|--------------------------------|---------------|-------------|------------|
| NT3      | 840        | 4             | 28,7 ± 0,6                     | 576 ± 8       | 0,65 ± 0,05 | 10,8 ± 0,9 |
|          | 860        | 4             | 28,7 ± 0,7                     | 571 ± 3       | 0,71 ± 0,03 | 11,7 ± 0,5 |
|          | 880        | 3             | 28,8 ± 0,1                     | 575 ± 2       | 0,68 ± 0,06 | 11,3 ± 1,0 |
| NT9      | 860        | 3             | 28,9 ± 0,3                     | 577 ± 3       | 0,66 ± 0,05 | 10,9 ± 0,9 |
|          | 870        | 3             | 28,7 ± 0,2                     | 576 ± 2       | 0,70 ± 0,02 | 11,6 ± 0,3 |
|          | 880        | 3             | 28,7 ± 0,5                     | 579 ± 4       | 0,72 ± 0,01 | 11,9 ± 0,3 |

Tabela 4.5. Parâmetros elétricos de células solares  $n^+pn^+$  sem texturação para diferentes temperaturas de queima ( $T_Q$ ) e tempo de difusão de fósforo de 70 min.

| Processo | $T_Q$ (°C) | N° de células | $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | $V_{oc}$ (mV) | FF          | $\eta$ (%) |
|----------|------------|---------------|--------------------------------|---------------|-------------|------------|
| NT4      | 850        | 3             | 29,2 ± 0,1                     | 580 ± 4       | 0,62 ± 0,08 | 10,4 ± 1,3 |
|          | 860        | 4             | 28,5 ± 0,4                     | 575 ± 1       | 0,70 ± 0,03 | 11,4 ± 0,5 |
|          | 870        | 4             | 28,7 ± 0,3                     | 574 ± 4       | 0,68 ± 0,03 | 11,3 ± 0,5 |
| NT5      | 850        | 3             | 28,5 ± 0,8                     | 583 ± 4       | 0,57 ± 0,09 | 9,5 ± 1,8  |
|          | 860        | 4             | 28,7 ± 0,2                     | 577 ± 2       | 0,69 ± 0,01 | 11,4 ± 0,1 |
|          | 870        | 4             | 28,6 ± 0,2                     | 578 ± 2       | 0,70 ± 0,02 | 11,6 ± 0,4 |

#### 4.2.3. Influência da Texturação na Eficiência das Células Solares

A texturação é uma etapa que influencia de forma efetiva na eficiência da célula solar. Em produção industrial, as melhores células solares são fabricadas com processos de texturação de altíssima qualidade. Portanto, para otimizar células solares, é importante otimizar também o processo de texturação.

A vantagem da superfície texturada não está somente na redução da refletância, mas também em facilitar o contato da malha metálica [78] [60] na metalização por serigrafia.

#### 4.2.3.1. Otimização do Processo de Texturação

Neste trabalho, foi otimizado o processo de texturação isotrópico, utilizando solução ácida seguida de um tratamento químico para tornar a superfície mais uniforme, no que diz respeito à rugosidade. Durante o ataque, formam-se poros na superfície, na forma de pequenas cavidades, que reduzem consideravelmente a refletância da superfície do silício. Este processo consiste em submergir a lâmina em uma solução contendo HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O (14:1:5), para a formação de mesoporos (2 nm – 50 nm). Esta solução produz, simultaneamente, uma camada de material dielétrico, que pode ser óxido ou nitreto, que é desfavorável para a fabricação das células (alta resistência, alta absorção e desuniformidade da difusão do dopante) e deve ser removida. Por isso, a lâmina é submersa em uma segunda solução contendo HNO<sub>3</sub>:HF (98:2) que, além de formar os macroporos (> 50 nm), serve para remover esta camada [62], [79].

No processo de texturação TSA1, a amostra foi submersa em uma solução contendo HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O, pelo tempo de 2 minutos. A Figura 4.15 mostra a superfície da amostra obtida com o auxílio do microscópio óptico e do microscópio eletrônico de varredura. Neste processo, pôde-se observar a formação de cavidades na lâmina e de óxido ou nitreto, principalmente na imagem obtida com o microscópio óptico. As diferentes cores indicam diferentes espessuras do filme de óxido ou nitreto. Este é um inconveniente, pois é necessário que a superfície esteja livre de óxidos e impurezas, para a difusão de fósforo e o processamento da célula solar.

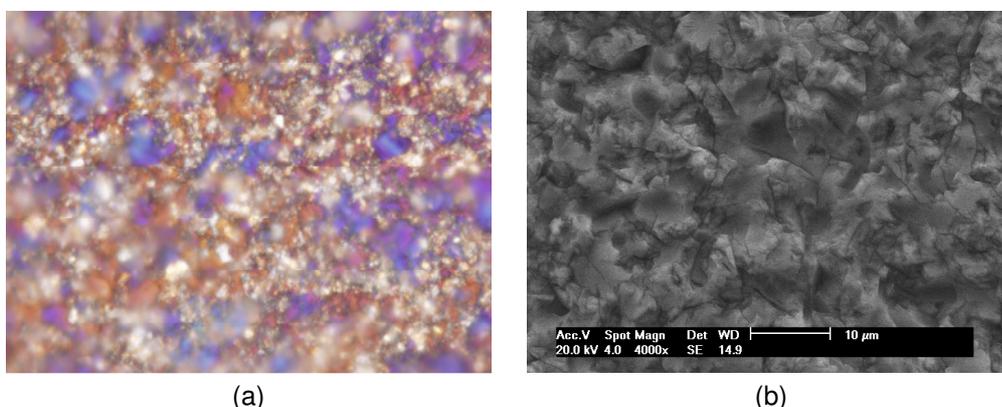


Figura 4.15. Superfície do Si-mc com texturação em solução ácida, utilizando o processo TSA1 obtida (a) no microscópio óptico (1000x) e (b) no MEV (4000x).

No segundo processo, denominado de TSA2, a amostra foi submersa duas vezes na solução contendo HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O: por 2 minutos + 2 minutos. A Figura 4.16 mostra a estrutura resultante. Observou-se que o tempo de imersão por mais 2 minutos praticamente não alterou a superfície. Neste processo, também ocorreu a formação de uma camada de material dielétrico, alterando a cor da amostra. A refletância média, no intervalo de comprimento de onda de 400 nm a 1050 nm, obtida em amostras submetidas ao processo TSA1 e TSA2, é de 9 % e de 8 %, respectivamente, devido à camada de óxido ou nitreto formada.

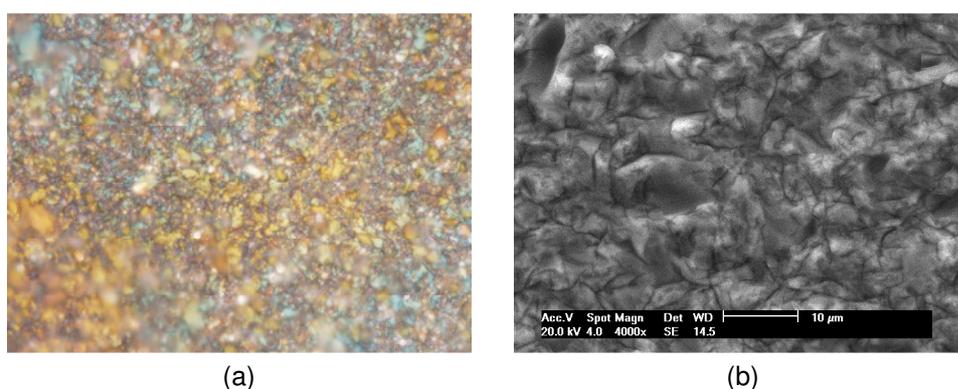


Figura 4.16. Superfície do Si-mc com texturação em solução ácida, utilizando o processo TSA2 obtida (a) no microscópio óptico (1000x) e (b) no MEV (4000x).

Uma amostra foi submersa em uma solução contendo HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O por 2 minutos e, em seguida, em uma solução contendo HNO<sub>3</sub>:HF, por 2 minutos, no processo TSA3. Como se pode ver na Figura 4.17, houve a formação de mesoporos e macroporos. Neste processo, a camada de material dielétrico foi quase toda removida.

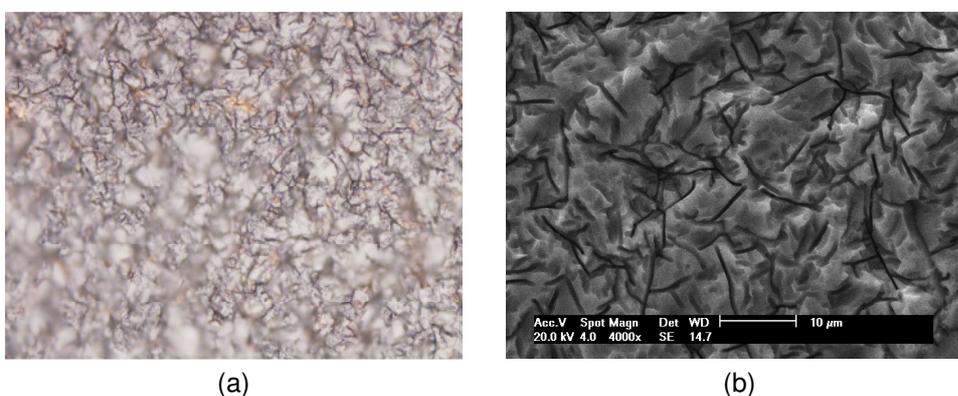


Figura 4.17. Superfície do Si-mc com texturação em solução ácida, utilizando o processo TSA3 obtida (a) no microscópio óptico (1000x) e (b) no MEV (4000x).

No processo TSA4, a amostra foi submersa em uma solução contendo HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O, por 2 minutos, e, em seguida, em uma solução contendo HNO<sub>3</sub>:HF, por 5 minutos. A Figura 4.18 mostra a superfície resultante, similar ao resultado obtido com o processo TSA3, porém com poucas e pequenas áreas com óxido ou nitreto.

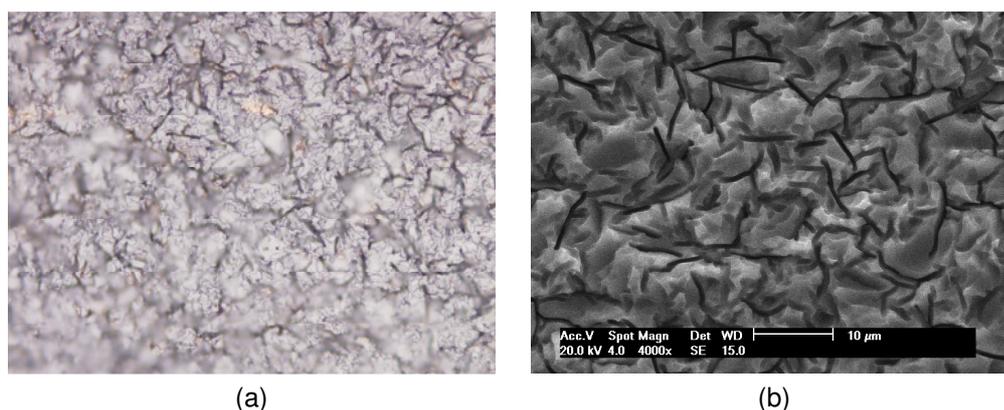


Figura 4.18. Superfície do Si-mc com texturação em solução ácida, utilizando o processo TSA4 obtida (a) no microscópio óptico (1000x) e (b) no MEV (4000x).

A refletância é o melhor parâmetro de comparação para analisar a texturação da superfície de lâminas de silício. Na Figura 4.19, compara-se a refletância resultante dos processos de texturação TSA3 e TSA4, em solução ácida, com a refletância de uma lâmina de Si-mc sem texturação. A refletância média aritmética, no intervalo de 400 nm a 1050 nm, medida em uma lâmina multicristalina atacada com CP4 por 10 segundos é de 35 %; com os processos TSA3 e TSA4 é de 23 %. Foi utilizada a média aritmética para comparação, pois o intervalo de comprimento de onda em que ocorre a mínima refletância praticamente não se altera para diferentes processos de texturação. O intervalo de 400 nm a 1050 nm é a região em que a célula solar de silício apresenta sensibilidade relevante. A refletância de 23 %, obtida do ataque em solução ácida em lâminas de Si-mc, é alta, quando comparada com a refletância de 11 % [17], obtida em lâminas de Si-Cz com o ataque anisotrópico em solução de KOH. Como os valores de refletância apresentados pelos processos TSA3 e TSA4 são muito próximos, optou-se por utilizar o processo TSA4 já que este, aparentemente, apresentou menor quantidade de material dielétrico.

Realizaram-se também medidas de refletância no equipamento WT-2000PV, por meio da técnica LBIC, em toda a superfície da lâmina para avaliar a uniformidade. As medidas foram feitas para o comprimento de onda de 973 nm. Os resultados para os processos TSA2 e TSA4 são apresentados na Figura 4.20. A distribuição da refletância pode estar associada aos grãos do Si-mc. Observa-se que os limites do intervalo de refletância da amostra TSA2 são menores devido à formação do óxido.

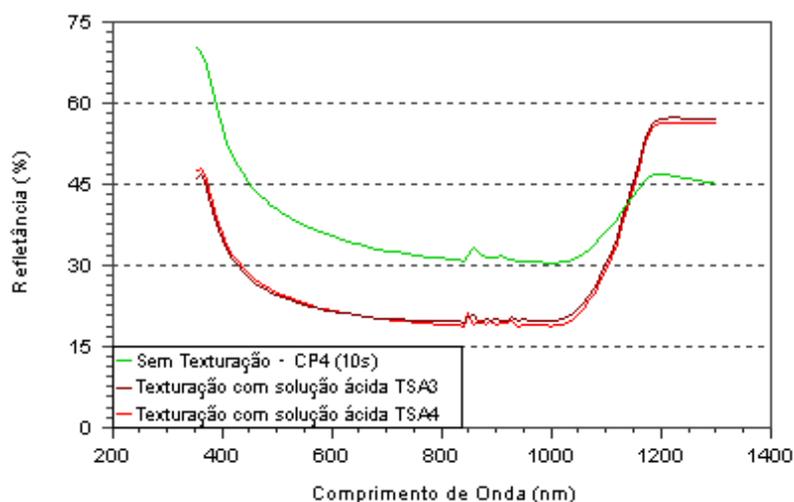


Figura 4.19. Refletância medida em amostras de Si-mc com ataque em CP4 e com texturação em solução ácida com os processos TSA3 e TSA4.

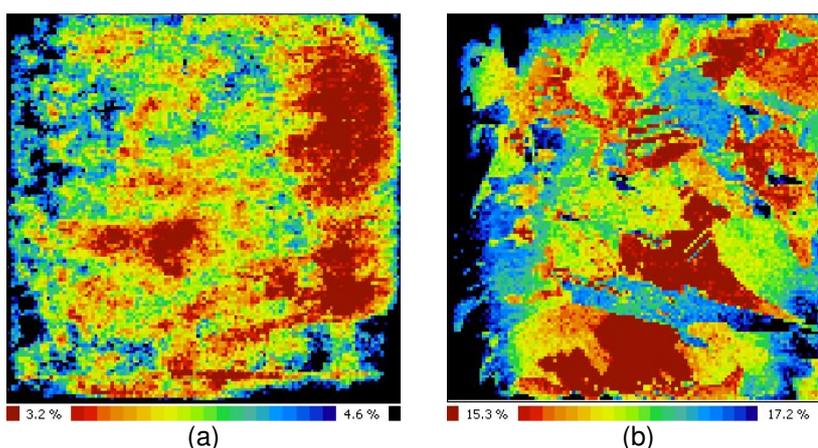


Figura 4.20. Distribuição bidimensional da refletância de uma lâmina de Si-mc submetida ao processo de texturação (a) TSA2 e (b) TSA4.

Com o objetivo de comparar a refletância resultante da texturação por ataque químico em solução ácida, implementou-se um processo de texturação por radiação laser.

No desenvolvimento desse processo, foram testados os seguintes parâmetros do equipamento laser: a potência laser, que depende da frequência ( $F$ ) e da corrente elétrica ( $I_{TL}$ ), e a velocidade de movimentação da amostra ( $V_{TL}$ ). A profundidade do buraco é diretamente proporcional à potência laser incidente, e inversamente proporcional à velocidade de corte. Se a velocidade de corte for muito alta, ao invés de produzir um corte contínuo, será produzida uma série de buracos [80]. Os valores utilizados foram:  $I_{TL} = 24$  A,  $F = 500$  Hz, que resultam na potência de  $0,8$  W e irradiância de  $325,9$  J/cm<sup>2</sup> para e  $V_{TL} = 20$  mm/s. Esse processo de texturação foi denominado de TL1, e a Figura 4.21 (a) mostra a imagem da superfície texturada do Si-mc obtida com o microscópio óptico.

No entanto, a estrutura formada por radiação laser fica recoberta por resíduos de silício fundido. Este material precisa ser removido a fim de melhorar a qualidade da superfície texturada. A remoção pode ser feita por ataque químico utilizando HF ou CP4. A efetividade do ataque químico depende da constituição do resíduo, que pode ser silício ou óxido de silício. Para analisar a efetividade do ataque químico, as amostras foram imersas em solução de HF e água deionizada por 5 minutos e 10 minutos. Conforme mostram as Figuras 4.21 (b) e Figura 4.21 (c), este ataque não foi efetivo, pois os resíduos não eram formados por óxido de silício. O ataque em CP4 durante 10 segundos melhorou a superfície, como mostra a Figura 4.21 (d). Submetendo a amostra no mesmo ataque por mais 10 s, observou-se que os resíduos da superfície foram praticamente eliminados. Este resultado é mostrado na Figura 4.21 (e). Também se observou que o diâmetro dos poros praticamente não aumentou com o aumento do tempo de ataque. Portanto, constatou-se que a imersão da amostra em CP4 durante 20 s foi suficiente para obter uma texturação por radiação laser de qualidade, como ilustra a Figura 4.21 (f). O diâmetro dos poros é da ordem de  $128$   $\mu$ m.

No processo de texturação por radiação laser denominado TL2, foi aumentada a frequência e a velocidade do laser com relação ao processo TL1. Foram utilizados os seguintes parâmetros:  $I_{TL} = 24$  A,  $F = 1000$  Hz, que resultam na potência de  $1,4$  W e irradiância de  $285,1$  J/cm<sup>2</sup> para e  $V_{TL} = 50$  mm/s. Na Figura 4.22 (a), mostra-se a superfície do Si-mc após o tratamento com radiação laser. As

amostras foram submetidas ao ataque químico CP4 durante 20 s, para eliminar os resíduos de silício. A superfície resultante é mostrada na Figura 4.22 (b).

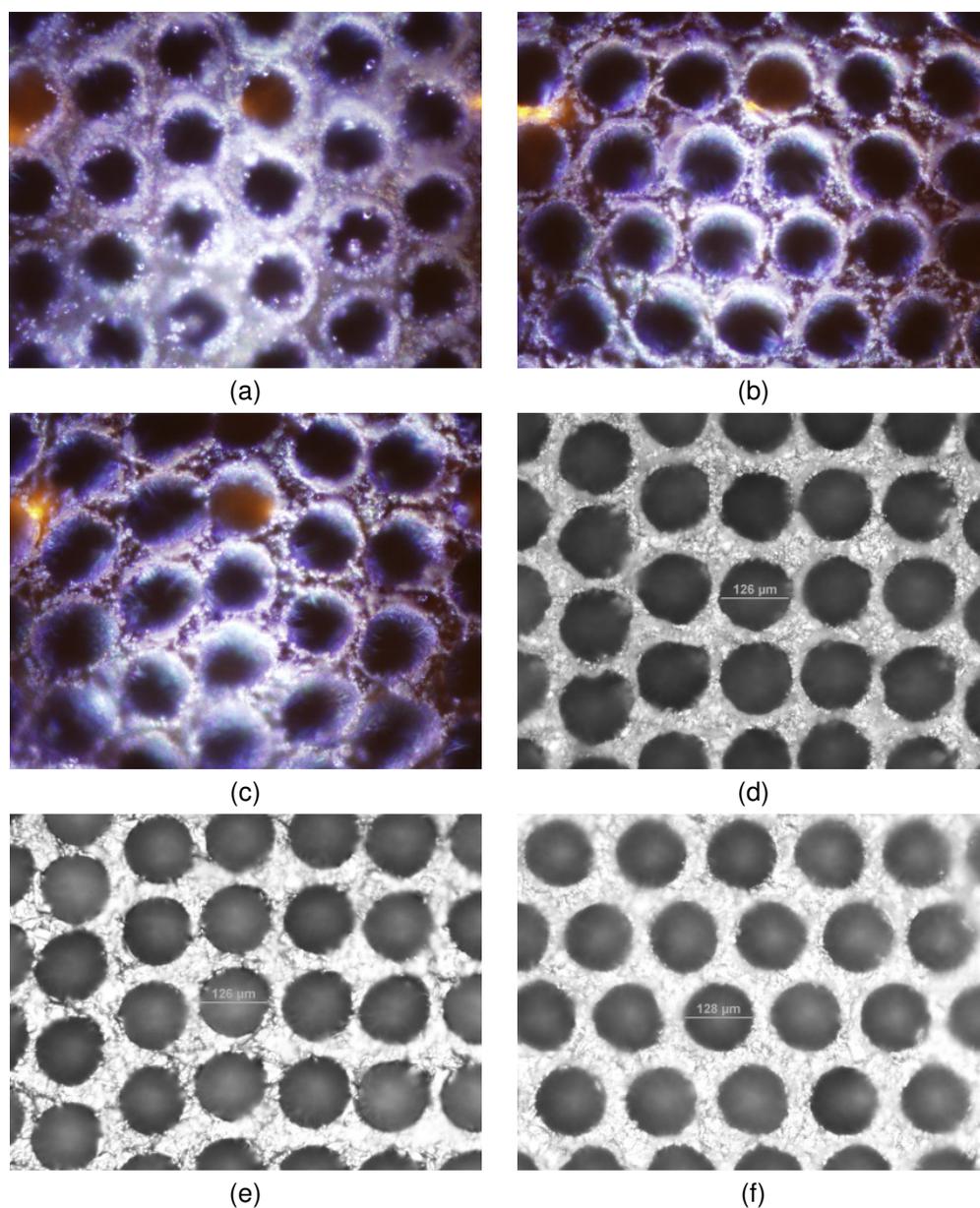


Figura 4.21. Superfície do Si-mc com texturação por radiação laser obtida em microscópio óptico (1000x), utilizando o processo TL1 (a) sem ataque químico, (b) após ataque em solução com HF por 5 min, (c) após ataque em solução com HF por 10 min, (d) após ataque com CP4 por 10 s, (e) após ataque com CP4 durante 10 s + 10 s e (f) após ataque com CP4 por 20 s.

Na Figura 4.23, compara-se a refletância de uma lâmina multicristalina sem texturação e sem filme AR, apenas com ataque em CP4 por 10 segundos, com a refletância de lâminas com texturação laser TL1 e TL2. Nota-se que ocorre uma redução significativa da refletância em praticamente todos os comprimentos de onda

para as amostras com texturação a laser. A refletância média encontrada para a amostra sem texturação foi de 35 %. Com o processo de texturação a laser TL1, a refletância média diminuiu para 19,6 %, e com o processo TL2 a refletância média foi de 23 %.

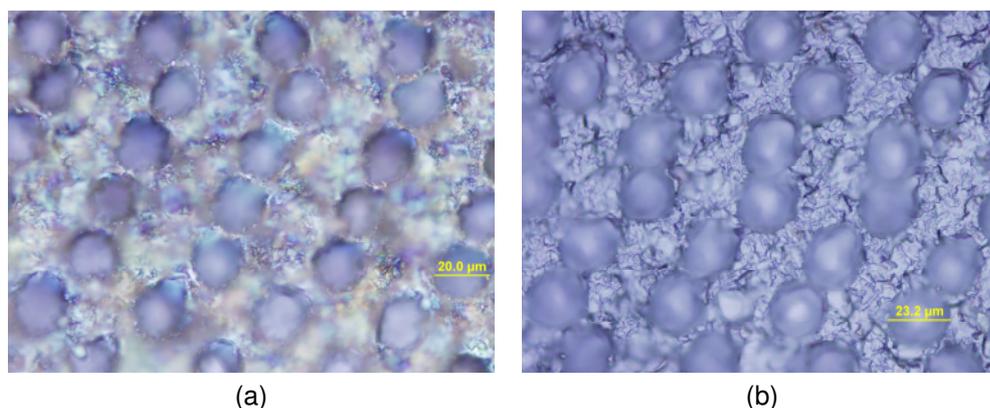


Figura 4.22. Superfície do Si-mc texturada com radiação laser, obtida em microscópio óptico (1000x), utilizando o processo TL2 (a) sem ataque químico e (b) após ataque em CP4 durante 20 segundos.

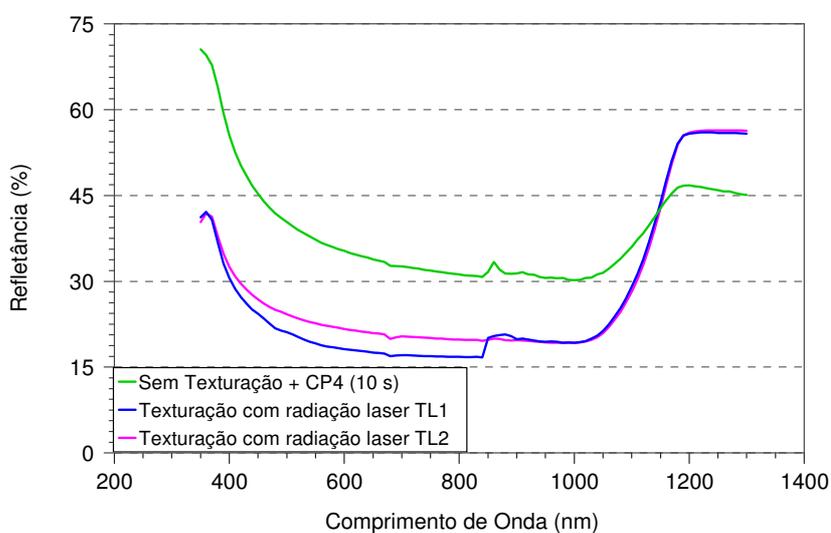


Figura 4.23. Refletância de amostras de Si-mc sem texturação e com texturação por radiação laser com os processos TL1 e TL2.

Na Figura 4.24, compara-se a refletância resultante do processo de texturação em solução ácida TSA4 com a refletância de uma lâmina com o processo de texturação por radiação laser TL1. Conforme apresentado anteriormente, a refletância média medida em uma lâmina com o processo TSA4 foi de 23 %, e com o processo TL1, de 19,6 %. Embora o valor obtido com o processo com solução

ácida seja ligeiramente maior que a refletância média obtida com o processo por radiação laser, o tempo para a texturação por radiação laser é elevado, encarecendo o processo. O tempo de processamento com o ataque ácido é de 7 minutos e podem ser processadas várias lâminas ao mesmo tempo. Já a texturação com laser, demora da ordem de 1,5 horas para cada lâmina. Portanto, para a fabricação de células solares optou-se pelo processo com ataque químico ácido.

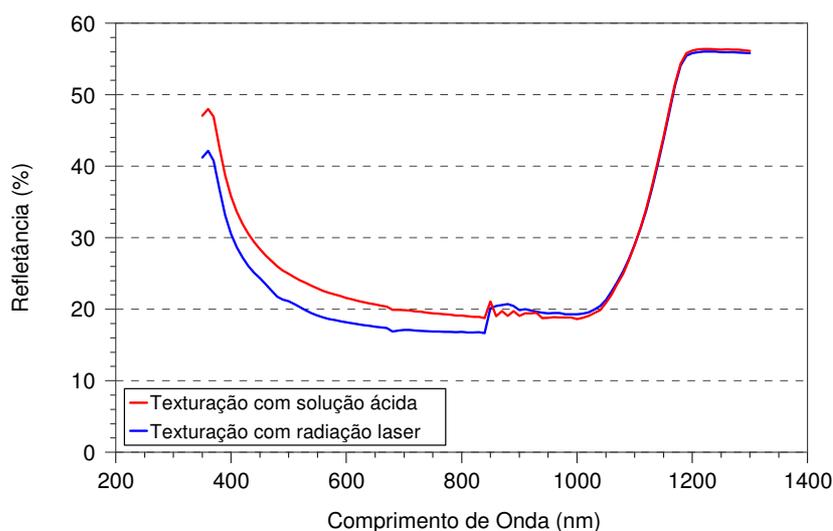


Figura 4.24. Refletância medida em amostras de Si-mc, com texturação em solução ácida, com o processo TSA4 e com o processo por radiação laser TL1.

#### 4.2.3.2. Comparação de Células Solares Com e Sem Texturação

A fim de analisar a influência da texturação nos parâmetros elétricos, foram fabricadas células solares sem texturação, apenas com ataque químico superficial em CP4 e com o processo de texturação TSA4. O tempo e a temperatura da difusão de fósforo das células fabricadas foi de 70 minutos e 875 °C. A temperatura de queima das pastas metálicas foi de 870 °C e  $V_E = 190$  cm/min. Estes resultados são mostrados na Tabela 4.6 e Tabela 4.7.

A eficiência média de 11,3 % para células solares sem texturação aumentou para 13,2 % quando foi implementada a texturação em solução ácida. O acréscimo na eficiência foi de aproximadamente 2 % (absoluto). A  $J_{SC}$  e o FF foram os parâmetros elétricos que melhoraram com a texturação. A  $J_{SC}$  aumentou devido à

diminuição da refletância, e o FF, por causa da melhora do contato metal-semicondutor.

Tabela 4.6. Parâmetros elétricos de células solares com estrutura  $n^+pn^+$  produzidas com lâminas sem texturação.

| Célula | $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | $V_{oc}$ (mV) | FF          | $\eta$ (%) |
|--------|--------------------------------|---------------|-------------|------------|
| 1      | 29,2                           | 579           | 0,71        | 11,9       |
| 2      | 28,5                           | 575           | 0,68        | 11,0       |
| 3      | 28,7                           | 573           | 0,65        | 10,7       |
| 4      | 28,5                           | 569           | 0,70        | 11,4       |
| Média  | 28,7 ± 0,3                     | 574 ± 4       | 0,68 ± 0,03 | 11,3 ± 0,5 |

Tabela 4.7. Parâmetros elétricos de células solares  $n^+pn^+$  produzidas com lâminas texturadas com o processo TSA4.

| Célula | $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | $V_{oc}$ (mV) | FF          | $\eta$ (%) |
|--------|--------------------------------|---------------|-------------|------------|
| 1      | 29,5                           | 573           | 0,76        | 12,8       |
| 2      | 29,6                           | 568           | 0,76        | 12,7       |
| 3      | 30,5                           | 582           | 0,76        | 13,5       |
| 4      | 30,3                           | 579           | 0,77        | 13,5       |
| 5      | 30,0                           | 577           | 0,76        | 13,2       |
| Média  | 30,1 ± 0,4                     | 577 ± 6       | 0,76 ± 0,01 | 13,2 ± 0,4 |

### 3.2.3.3 Comparação de Células Solares com Diferentes Processos de Texturação

Com o objetivo de comparar diferentes processos de texturação e verificar qual deles resulta na célula solar mais eficiente, foram processadas 13 células solares, com difusão de fósforo a 875 °C e 70 minutos. As lâminas foram texturadas com 6 processos diferentes: isotrópico com solução ácida, com radiação laser TL1 e TL2, padrão do NT-Solar, com solução ácida mais ataque químico em solução com KOH e álcool isopropílico (IPA) e com solução ácida mais ataque em KOH. Na

Tabela 4.8, apresentam-se os diferentes processos de texturação e comparam-se as características elétricas resultantes das células solares produzidas.

Tabela 4.8. Parâmetros elétricos de células solares  $n^+pn^+$  produzidas com lâminas texturadas com diferentes processos de texturação em função do tempo de imersão.

| Processo   | Célula | Tempo         | $J_{sc}$<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | $V_{oc}$ (mV) | FF   | $\eta$ (%) |
|--|--------|---------------|-----------------------------------|---------------|------|------------|
| isotrópico<br>com solução<br>ácida                 | 1      | 2 min + 2 min | 27,7                              | 581           | 0,76 | 12,2       |
|  | 2      | 2 min + 5 min | 29,9                              | 594           | 0,76 | 13,6       |
|  | 3      | 2 min + 7 min | 28,9                              | 584           | 0,75 | 12,7       |
| radiação laser<br>TL1                              | 1      | 3 min         | 27,3                              | 341           | 0,26 | 2,4        |
|  | 2      | 5 min         | 27,8                              | 331           | 0,25 | 2,3        |
| radiação laser<br>TL2                              | 1      | 20 s          | 29,7                              | 482           | 0,69 | 9,9        |
| padrão do<br>NT-Solar                              | 1      | 45 min        | 28,1                              | 575           | 0,69 | 11,1       |
|  | 2      | 60 min        | 28,0                              | 577           | 0,71 | 11,5       |
| HF:HNO <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O<br>+ KOH:IPA | 1      | 10 s          | 23,9                              | 523           | 0,69 | 8,7        |
|  | 2      | 30 s          | 26,1                              | 506           | 0,71 | 9,4        |
|  | 3      | 60 s          | 29,2                              | 571           | 0,75 | 12,6       |
| HF:HNO <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O<br>+ KOH     | 1      | 5 s           | 27,8                              | 564           | 0,71 | 11,1       |
|  | 2      | 10 s          | 29,5                              | 572           | 0,74 | 12,5       |

No processo de texturação com solução ácida, as amostras foram submersas nas soluções contendo HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O e HNO<sub>3</sub>:HF, variando o tempo de permanência na segunda solução. As amostras permaneceram 2 minutos na primeira solução e 2 minutos, 5 minutos e 7 minutos na segunda solução para as amostras 1, 2 e 3, respectivamente. A superfície resultante de cada ataque pode ser vista na Figura 4.25. Observa-se que para a amostra com ataque por 2 minutos, restaram algumas pequenas regiões com resíduos de óxido ou nitreto, que reduz ligeiramente a refletância. Os valores de refletância média para as amostras 1, 2 e 3 foram: 20 %, 22 % e 24 %, respectivamente. Dos resultados apresentados na Tabela 4.8 e na Figura 4.26, verifica-se que a célula mais eficiente, de 13,6 %, foi obtida com a segunda amostra, imersa por 2 minutos na primeira solução e

5 minutos na segunda. A melhora na eficiência deve-se principalmente ao aumento da  $J_{SC}$  e da  $V_{OC}$ .

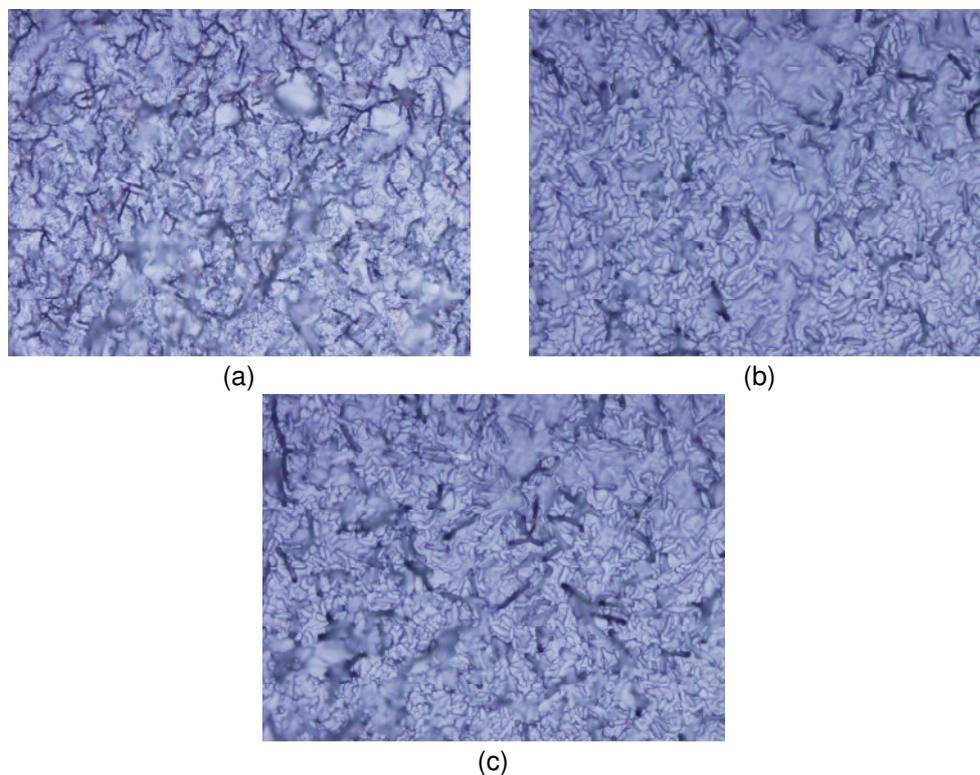


Figura 4.25. Superfície com texturação em solução ácida, obtida em microscópio óptico (1000x), mantendo as amostras (a) 2 minutos, (b) 5 minutos e (c) 7 minutos na segunda solução.

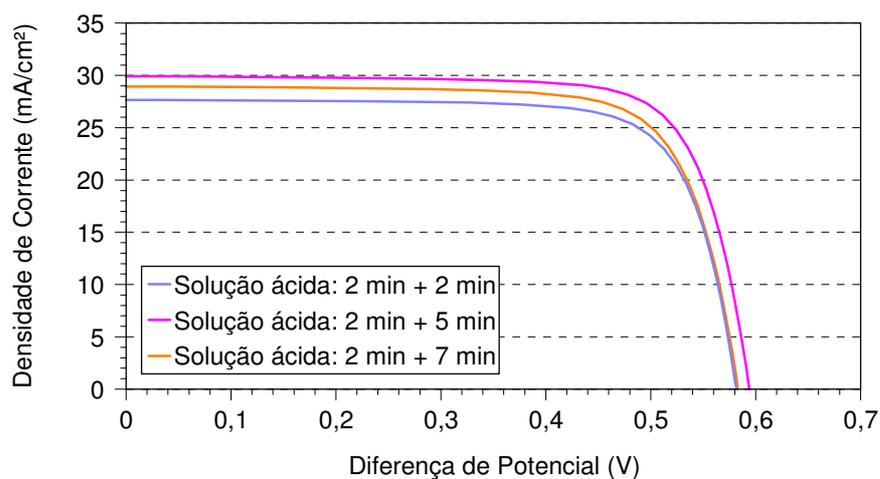


Figura 4.26. Densidade de corrente em função da diferença de potencial aplicada para as células solares  $n^+pn^+$  com texturação em solução ácida.

Para o processo com texturação a laser, duas lâminas foram texturadas com o processo TL1 e, em seguida, submersas em uma solução contendo  $HNO_3:HF$ . A

primeira lâmina foi mantida na solução pelo tempo de 3 minutos e a segunda, 5 minutos. A Figura 4.27 ilustra o resultado. O valor médio de refletância medido para ambas as amostras foi de 19 %. Da Tabela 4.8, nota-se que a  $V_{OC}$  e o FF foram os principais parâmetros que afetaram a eficiência das células. A curva J-V desses dispositivos, apresentada na Figura 4.28, demonstrou que ocorreu curto-circuito, provavelmente devido à elevada profundidade dos buracos. Comparando com os resultados obtidos com o processo de texturação com solução ácida, observa-se que o FF e a  $V_{OC}$  diminuem de 0,76 e 580 mV para 0,25 e 330 mV, respectivamente.

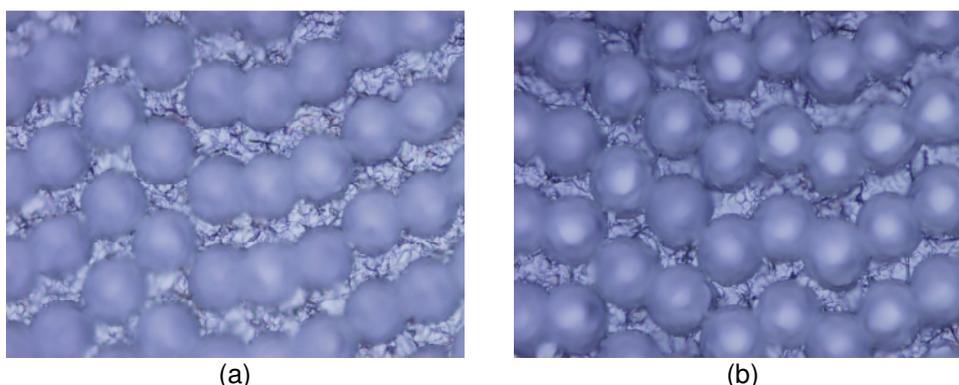


Figura 4.27. Superfície com texturação por radiação laser TL1, obtida em microscópio óptico (1000x), submergindo a amostra em  $\text{HNO}_3:\text{HF}$  (a) pelo tempo de 3 minutos e (b) 5 minutos.

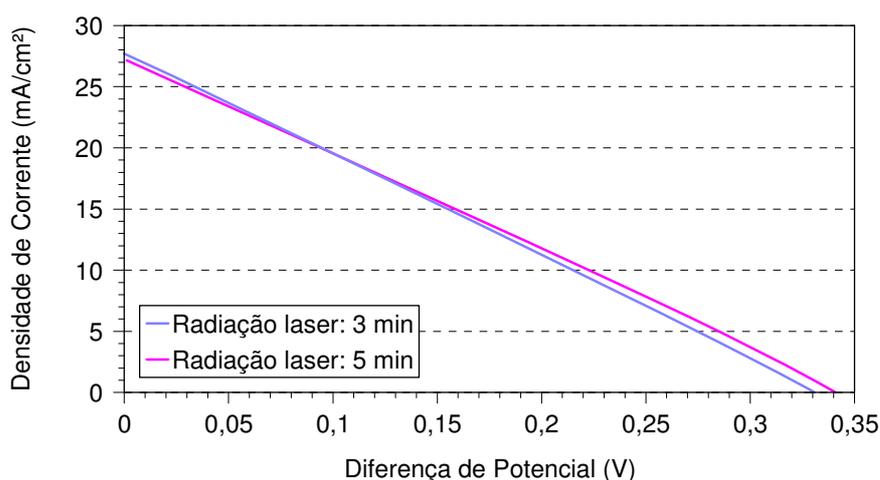


Figura 4.28. Densidade de corrente em função da diferença de potencial aplicada para as células solares  $n^+pn^+$  com o processo de texturação por radiação laser TL1.

Novamente, para o processo com texturação a laser, uma lâmina foi texturada com o processo TL2 e, em seguida, submersa em CP4 por 20 segundos.

O resultado na superfície foi mostrado na Figura 4.22 (b). O valor médio da refletância para esta amostra foi de 23 %. A curva J-V da Figura 4.29 demonstrou que não houve curto-circuito como ocorreu na célula solar submetida ao processo TL1. Observa-se a existência de resistência série, afetando o FF. Pela Tabela 4.8, verifica-se um baixo valor de  $V_{OC}$  e FF, quando comparados com os resultados para a texturação em solução ácida, porém o valor da  $J_{SC}$  é similar. A  $V_{OC}$  e o FF estão limitados pela resistência série. Os parâmetros elétricos das células solares com a texturação TL2 são maiores que os medidos nos dispositivos processados com a texturação TL1. Este resultado deve-se ao fato que, devido à diminuição da potência da radiação laser, os buracos ficaram menos profundos no processo TL2.

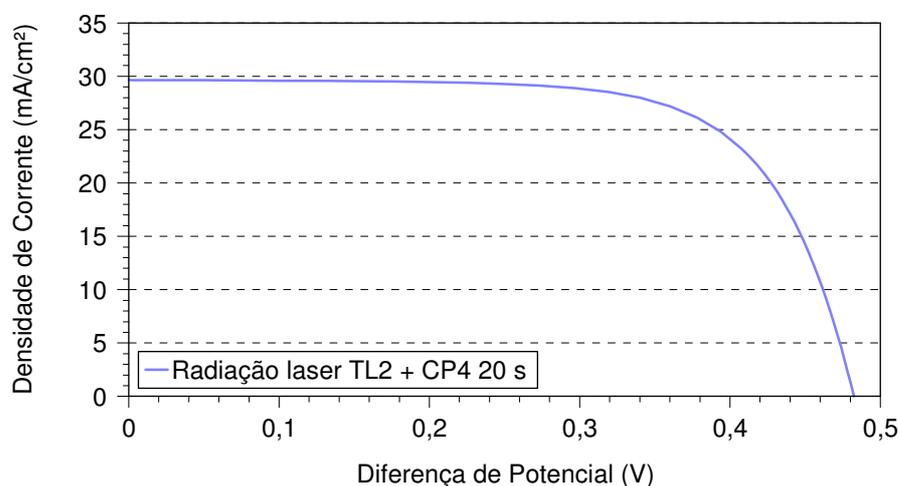


Figura 4.29. Densidade de corrente em função da diferença de potencial aplicada para uma célula solar  $n^+pn^+$  com o processo de texturação por radiação laser TL2.

O processo de texturação padrão do NT-Solar para lâminas de Si-Cz, com orientação dos planos cristalinos (1 0 0), foi aplicado em duas lâminas de Si-mc. A solução é constituída de água deionizada, KOH e álcool isopropílico. A primeira lâmina foi mantida 45 minutos no banho, e a segunda, 60 minutos. O resultado na superfície está ilustrado na Figura 4.30. A refletância média correspondente à primeira amostra, foi de 30 %, e a segunda, de 26 %. Os parâmetros elétricos das células solares podem ser comparados na Tabela 4.8, e as curvas J-V de cada célula são mostradas na Figura 4.31. O maior tempo de imersão no banho resultou, ligeiramente, em maior eficiência, principalmente devido ao aumento do FF, embora ainda baixo devido à resistência série observada. A eficiência das células solares foi

similar aos resultados obtidos com as células sem texturação. Portanto, pode-se concluir que este processo não é eficaz para lâminas de Si-mc.

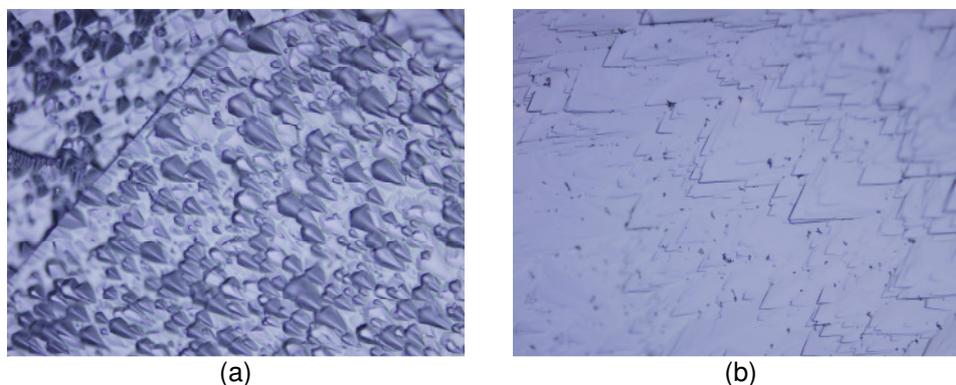


Figura 4.30. Superfície com texturação padrão do NT-Solar, obtida em microscópio óptico (1000x), mantendo a amostra submersa na solução por (a) 45 minutos e (b) 60 minutos.

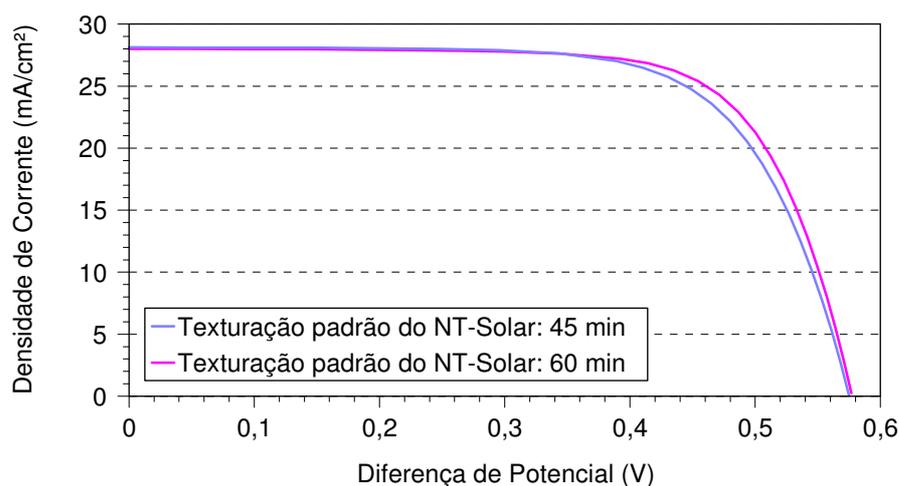


Figura 4.31. Densidade de corrente em função da diferença de potencial aplicada para as células solares  $n^+pn^+$  com texturação padrão do NT-Solar para lâminas de Si-Cz.

No quinto processo de texturação, três amostras foram submersas em uma solução contendo  $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$  pelo tempo de 2 minutos e, em seguida, em um banho de  $\text{KOH}$  e álcool isopropílico. Utilizou-se  $\text{KOH}$  para eliminar os resíduos de óxido ou nitreto que se formam na texturação ácida e que afetam negativamente o FF e a  $\eta$ . Nesse processo, também se variou o tempo de imersão: 10 segundos, 30 segundos e 60 segundos, e a refletância média foi de 21 %, 24 % e 22 %, respectivamente. As superfícies obtidas podem ser comparadas na Figura 4.32. Observa-se a redução dos resíduos de óxido ou nitreto com o tempo de imersão na solução alcalina. Da Tabela 4.8 e da Figura 4.33, pôde-se constatar que quanto

maior o tempo de imersão, melhor a eficiência, devido à menor quantidade de óxidos ou nitretos. As células 1 e 2 apresentaram maior resistência série.

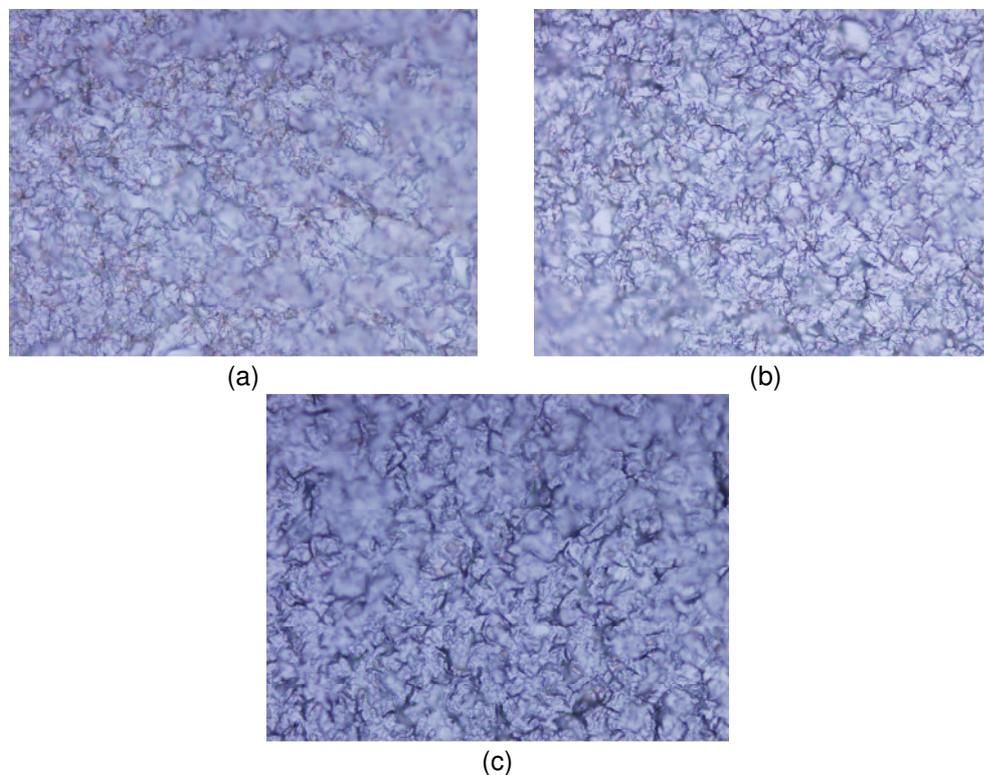


Figura 4.32. Superfície com texturação em solução de  $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{KOH}:\text{IPA}$  pelo tempo de (a) 10 segundos, (b) 30 segundos e (c) 60 segundos, obtidas em microscópio óptico (1000x)

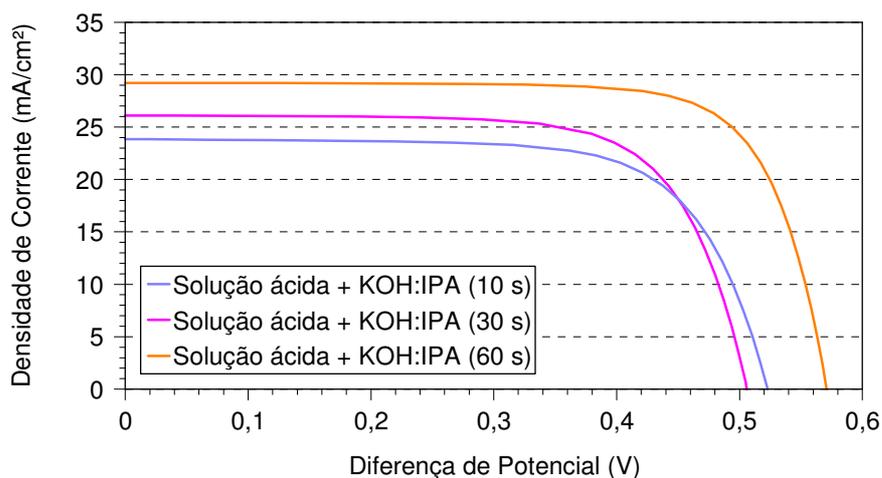


Figura 4.33. Densidade de corrente em função da diferença de potencial aplicada para as células solares  $n^+pn^+$  com texturação em  $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{KOH}:\text{IPA}$ .

No último processo de texturação, duas amostras foram submersas em uma solução contendo  $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$  durante 2 minutos e em um banho contendo

somente KOH, variando o tempo de imersão do segundo banho: 5 segundos e 10 segundos. Na Figura 4.34, mostram-se as superfícies das lâminas. Os valores de refletância média foram de 22 % e 25 %, respectivamente. Comparando os resultados apresentados na Tabela 4.8, nota-se que as características elétricas das células solares para o tempo de imersão de 10 segundos foram similares aos resultados para o tempo de imersão em KOH:IPA de 60 segundos. Provavelmente, o tempo de imersão de 5 segundos não foi suficiente para extrair os resíduos de óxido ou nitreto e atingir bons valores de  $J_{SC}$ ,  $V_{OC}$  e FF, conforme mostra a Figura 4.35. A célula com tempo de imersão de 5 segundos apresentou maior resistência série, provocando menor FF, quando comparada com a célula que permaneceu 10 segundos no banho. Portanto, pode-se concluir que a texturação da superfície afeta o FF e a  $V_{OC}$ , além da  $J_{SC}$ , quando a metalização é por serigrafia.

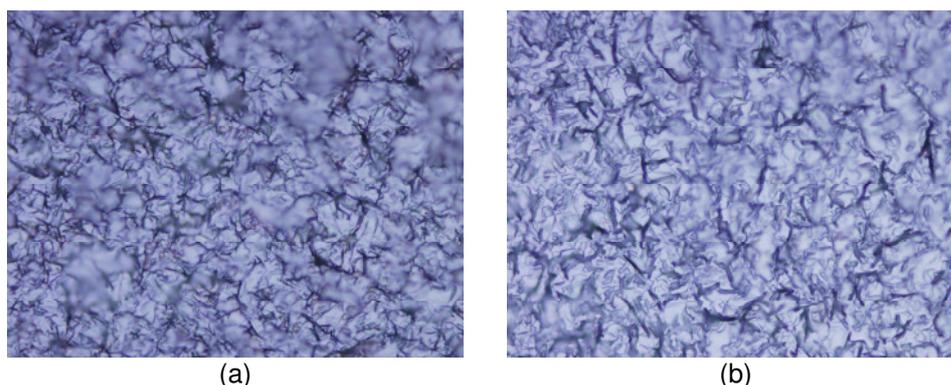


Figura 4.34. Superfície com texturação em solução contendo HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O + KOH pelo tempo de (a) 5 segundos e (b) 10 segundos, obtidas em microscópio óptico (1000x)

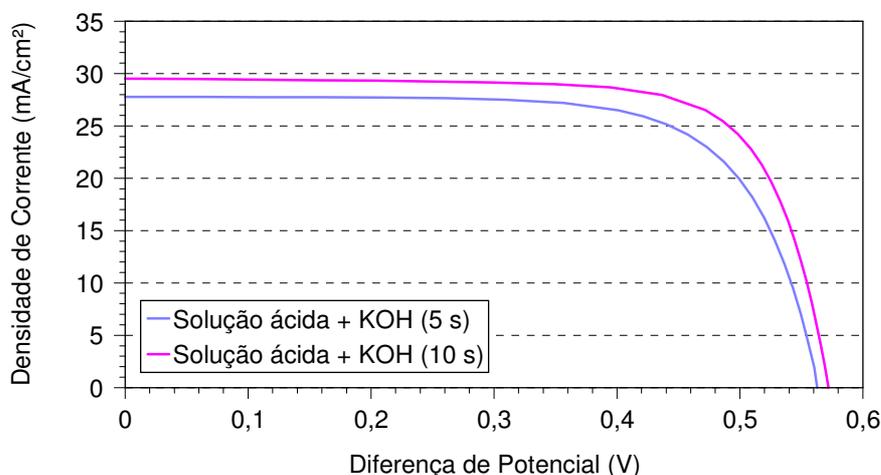


Figura 4.35. Densidade de corrente em função da diferença de potencial aplicada para as células solares n<sup>+</sup>pn<sup>+</sup> com texturação em HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O + KOH.

Portanto, após essa análise experimental, comprovou-se que o processo de texturação em solução ácida, submergindo a lâmina por 2 minutos na solução contendo HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O, e 5 minutos na solução com HNO<sub>3</sub>:HF, resultou na célula solar mais eficiente, devido, principalmente, ao maior valor da V<sub>OC</sub> e FF além da J<sub>SC</sub>, conforme pode-se observar na Tabela 4.8.

#### 4.2.4. Influência da Temperatura de Queima das Pastas Metálicas para Células Solares com Texturação

A fim de avaliar a influência da temperatura de queima das pastas de metalização em células solares n<sup>+</sup>pn<sup>+</sup> com texturação, foram processadas células com temperatura de difusão de fósforo de 875 °C durante 70 minutos. Os valores médios dos parâmetros elétricos são apresentados na Tabela 4.9. Constatou-se que o aumento da T<sub>Q</sub> não melhora a eficiência dos dispositivos.

Tabela 4.9. Parâmetros elétricos de células solares n<sup>+</sup>pn<sup>+</sup> em função da temperatura de queima das pastas de metalização (T<sub>Q</sub>) para células com texturação.

| Processo | T <sub>Q</sub> (°C) | N° de células | J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> ) | V <sub>oc</sub> (mV) | FF          | η (%)      |
|----------|---------------------|---------------|---------------------------------------|----------------------|-------------|------------|
| NT12     | 870                 | 5             | 30,1 ± 0,4                            | 577 ± 6              | 0,76 ± 0,01 | 13,2 ± 0,4 |
|          | 880                 | 4             | 30,2 ± 0,5                            | 577 ± 4              | 0,75 ± 0,02 | 13,1 ± 0,4 |
|          | 890                 | 4             | 29,9 ± 0,3                            | 578 ± 3              | 0,76 ± 0,01 | 13,1 ± 0,3 |

Foi selecionada a T<sub>Q</sub> de 870 °C, pois resultou na maior eficiência e, para analisar a repetibilidade do processo, foram fabricados mais sete lotes de células solares com temperatura de difusão de fósforo de 875 °C durante 70 minutos. A Figura 4.36 apresenta o perfil de dopagem medido com o Wafer Profiler CVP21, pela técnica ECV, para esta difusão. A concentração em superfície é maior que 1x10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>, a profundidade da junção é de aproximadamente 0,45 μm e a resistência de folha média correspondente é de (41 ± 7) Ω/□. Os valores médios dos quatro parâmetros elétricos são apresentados na Tabela 4.10.

Somente para os processos NT16 e NT23 os resultados foram similares àqueles obtidos com o processo NT12, com eficiência média de 13,4 % e 13,2 %, respectivamente.

respectivamente. Nos dois primeiros processos, a eficiência foi da ordem de 11,3 %, menor que a esperada. No processo NT14, a  $J_{SC}$  foi baixa, e nos processos NT14, NT15, NT17 e NT24, a  $V_{OC}$  reduziu-se. A redução dos parâmetros elétricos pode ser atribuída ao processo de texturação, que não foi repetitivo. Também se constatou que a solução de texturação não pode ser utilizada mais que uma vez, como foi o caso do processo NT17, que teve seus parâmetros elétricos diminuídos quando comparado ao processo NT16. Outro fator que influenciou na repetibilidade foi o próprio substrato, devido à presença dos contornos de grãos e defeitos estruturais que podem variar de lâmina para lâmina.

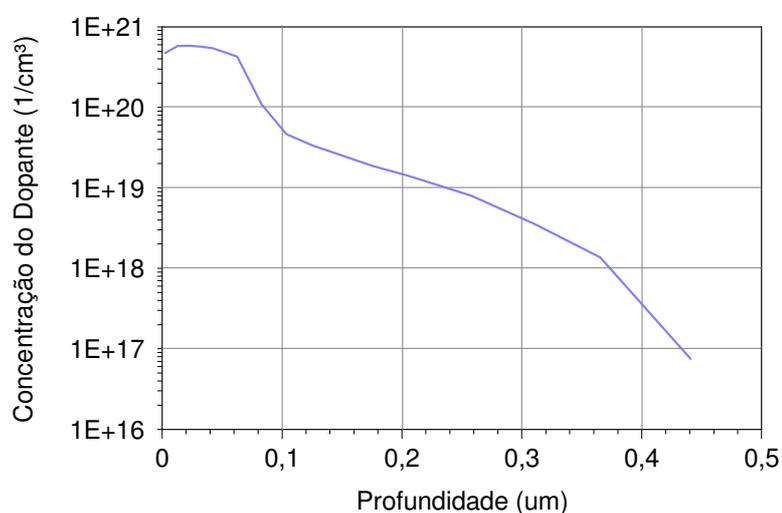


Figura 4.36. Concentração de fósforo em função da profundidade.

Tabela 4.10. Parâmetros elétricos de células  $n^+pn^+$  com difusão a 875 °C durante 70 minutos e  $T_Q = 870$  °C.

| Processo | N° de células | $J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | $V_{OC}$ (mV) | FF          | $\eta$ (%) |
|----------|---------------|--------------------------------|---------------|-------------|------------|
| NT14     | 7             | 25,8 ± 0,6                     | 573 ± 7       | 0,76 ± 0,02 | 11,3 ± 0,6 |
| NT15     | 9             | 28,7 ± 0,4                     | 544 ± 10      | 0,73 ± 0,01 | 11,4 ± 0,4 |
| NT16     | 9             | 28,8 ± 0,2                     | 592 ± 2       | 0,79 ± 0,01 | 13,4 ± 0,2 |
| NT17     | 10            | 28,1 ± 0,6                     | 567 ± 22      | 0,75 ± 0,05 | 12,0 ± 1,1 |
| NT21     | 5             | 28,1 ± 0,5                     | 586 ± 6       | 0,76 ± 0,02 | 12,6 ± 0,7 |
| NT23     | 5             | 29,0 ± 0,5                     | 583 ± 6       | 0,78 ± 0,01 | 13,2 ± 0,4 |
| NT24     | 5             | 28,8 ± 0,4                     | 574 ± 4       | 0,75 ± 0,01 | 12,5 ± 0,3 |

#### 4.2.5. Melhores Resultados com Células Solares $n^+pn^+$

Com o processo desenvolvido para fabricação de células sem BSF e sem texturação, a maior eficiência alcançada foi de 12,3 %, com  $J_{SC} = 29 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{OC} = 572 \text{ mV}$  e  $FF = 0,74$ . Este resultado foi alcançado com o processo NT3, com a temperatura de difusão de fósforo a  $875 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 60 minutos. Nestas condições, a resistência de folha foi de  $(32 \pm 12) \Omega/\square$  e  $(28 \pm 9) \Omega/\square$  na face frontal e posterior, respectivamente. A temperatura de queima das pastas de metalização foi de  $860 \text{ }^\circ\text{C}$ .

A eficiência obtida com células solares  $n^+pn^+$  e sem texturação, pode ser comparada com o resultado apresentado em trabalho anterior [11], que foi de 11,5 %, com  $J_{SC} = 26,9 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{OC} = 577 \text{ mV}$  e  $FF = 0,74$ . Observa-se que a  $J_{SC}$  é o parâmetro elétrico que aumentou, provocando um aumento na eficiência de 0,8 % (absoluto). O aumento na  $J_{SC}$  pode ter ocorrido pela alteração do filme AR.

Na Figura 4.37, compararam-se as curvas da densidade de corrente em função da diferença de potencial aplicada das células solares com maior eficiência, sem campo retrodifusor, sem e com texturação da superfície. Observou-se que, com o processo de texturação, a máxima eficiência foi de 13,8 %, 1,5 % (absoluto) maior que a eficiência da célula solar sem texturação. Os parâmetros elétricos da célula com texturação foram:  $J_{SC} = 29,3 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{OC} = 595 \text{ mV}$  e  $FF = 0,79$ . Estes resultados foram alcançados com o processo NT16 com resistência de folha de  $(36 \pm 8) \Omega/\square$  e  $(34 \pm 9) \Omega/\square$  na face frontal e posterior, respectivamente. Observou-se que o  $FF$  e a  $V_{OC}$  foram os parâmetros que aumentaram com a texturação, provavelmente devido à melhora no contato metal-semicondutor. Neste processo, a difusão de fósforo também foi realizada a  $875 \text{ }^\circ\text{C}$ , porém durante 70 minutos. A temperatura de queima das pastas de metalização foi de  $870 \text{ }^\circ\text{C}$ . O valor da  $J_{SC}$  praticamente não aumentou com a texturação e, de qualquer forma, foi baixo. Este resultado contradiz o resultado com os valores médios. Da comparação da Tabela 4.6 com a Tabela 4.7, observou-se que a  $J_{SC}$  aumentou de  $28,7 \text{ mA/cm}^2$  para  $30,1 \text{ mA/cm}^2$  quando a texturação foi implementada. Einhaus et al. [64] obtiveram valores de  $32,1 \text{ mA/cm}^2$  em células com área de  $100 \text{ cm}^2$ .

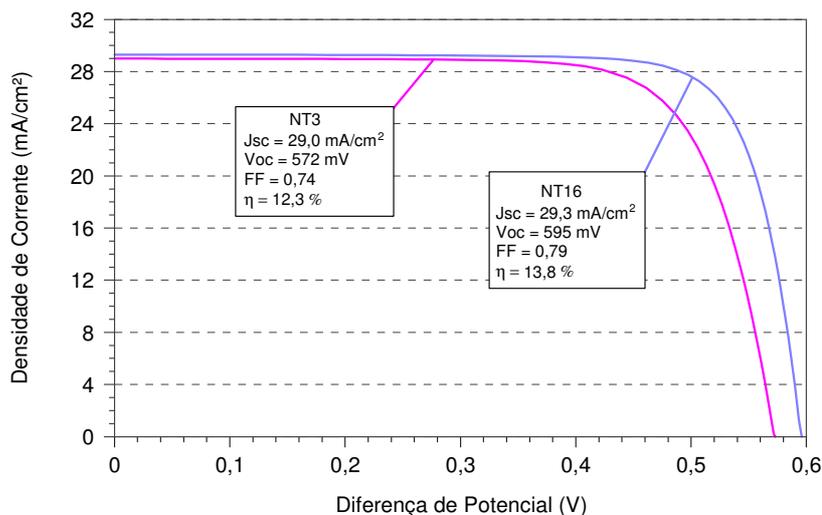


Figura 4.37. Densidade de corrente em função da diferença de potencial aplicada para as células solares com maior eficiência, com e sem texturação em solução ácida.

Realizaram-se também medidas com o equipamento WT-2000PV, por meio da técnica LBIC, para obter o comprimento de difusão dos portadores minoritários nas células solares com maior eficiência. Na Figura 4.38, compara-se a distribuição bidimensional deste parâmetro em células sem e com texturação.

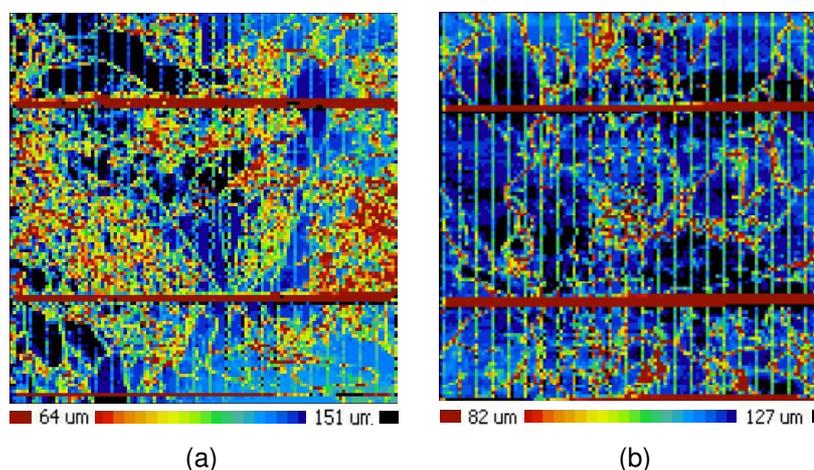


Figura 4.38. Mapeamento do comprimento de difusão para as células solares com maior eficiência (a) sem texturação e (b) com texturação em solução ácida.

Para a célula solar sem texturação, o comprimento de difusão médio dos portadores minoritários foi de 116 μm, e para a célula com texturação ácida, foi de 112 μm. Este resultado demonstrou que a texturação não aumenta a recombinação em superfície. Apesar dos valores médios muito próximos, a célula com texturação apresentou desvio padrão menor (22 %) comparado ao valor apresentado pela

célula sem texturação (37 %), indicando maior uniformidade do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários.

### 4.3. Otimização do Processo para Células Solares $n^+pp^+$

O processo que foi utilizado para fabricar células solares em silício multicristalino com estrutura  $n^+pp^+$ , assemelha-se ao processo  $n^+pn^+$  descrito anteriormente, porém, com um passo adicional: a evaporação de alumínio. Foi desenvolvido um processo com difusão de fósforo e de alumínio em um único passo térmico em forno convencional, após a etapa de evaporação de Al para lâminas de Si-mc, com base em resultados obtidos com lâminas de Si-Cz [81]. Este passo é de difícil implementação para células solares com metalização por serigrafia, porém a redução de custo pode ser efetiva.

Para formar a região de BSF em um processo típico de fabricação de células solares com difusão de alumínio, depositado por evaporação, é necessária uma oxidação inicial, seguida da deposição de resina em uma face, ataque do óxido de silício na outra face, para realizar a difusão de fósforo somente na face frontal. Após as limpezas químicas, evapora-se o Al na face posterior para a difusão deste dopante, a fim de formar a região de BSF [69], [70]. Esta sequência está ilustrada na Figura 4.39.

Um dos objetivos desta tese foi desenvolver um processo de fabricação de células solares  $n^+pp^+$  em Si-mc com um único passo térmico para a difusão dos dopantes. Desta forma, a deposição de resina fotossensível foi evitada, pois é um passo que aumenta a quebra de lâminas e o custo do processo. O processo desenvolvido, ilustrado na Figura 4.40, resume-se nas seguintes etapas: texturação da superfície em solução ácida, limpeza química RCA, evaporação de Al, difusão de Al e de fósforo em único passo térmico, ataque do óxido, deposição de filme AR de  $TiO_2$  e metalização por serigrafia.

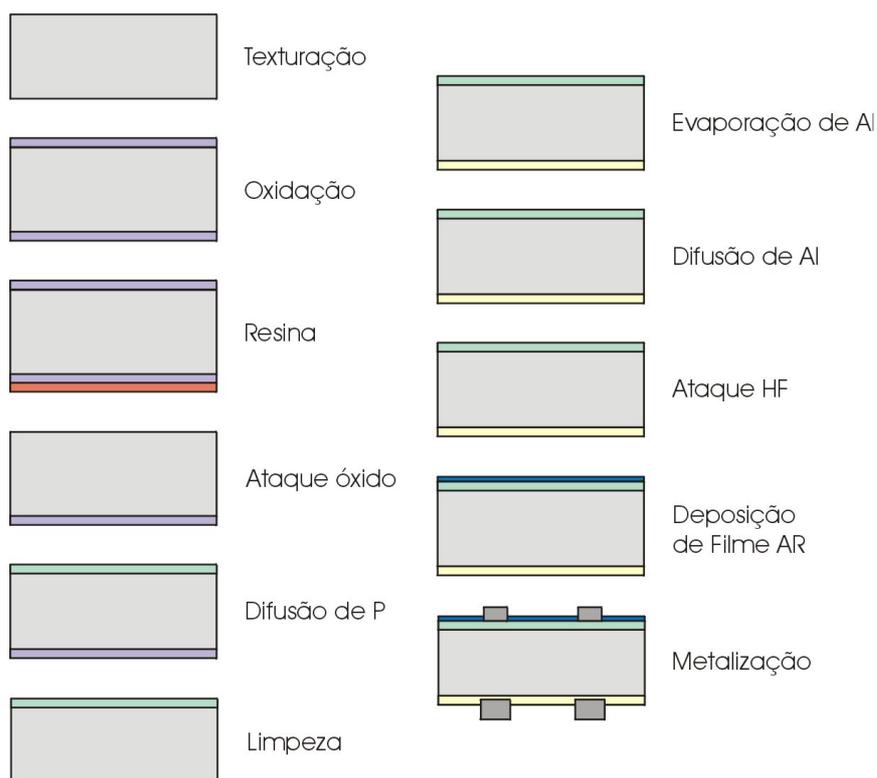


Figura 4.39. Etapas de um processo típico de fabricação de células solares com BSF de alumínio.

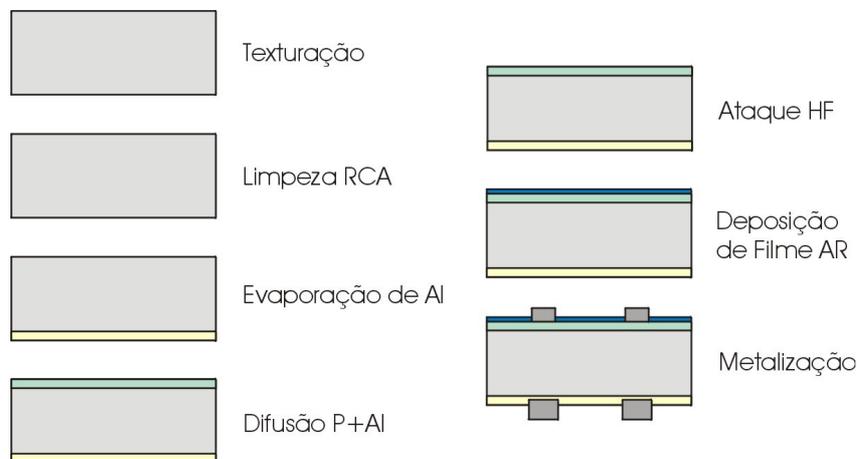


Figura 4.40. Etapas do processo de fabricação de células solares com estrutura  $n^+pp^+$ .

A espessura do Al evaporado no processo para células com BSF foi de  $2 \mu\text{m}$ , a espessura do filme AR de  $\text{TiO}_2$  foi de  $68 \text{ nm}$  e o processo de metalização por serigrafia foi implementado, inicialmente, com os seguintes parâmetros:  $T_Q = 870 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $V_E = 190 \text{ cm/min}$ .

Para otimizar experimentalmente o processo de difusão em forno convencional, analisou-se a influência de vários parâmetros do processo, tais como:

tempo e temperatura de difusão de fósforo, tempo e temperatura da difusão de Al, concentração de  $\text{POCl}_3$  no tubo de quartzo durante a difusão, fluxo de gases durante as difusões, temperatura de queima das pastas de metalização e espessura da camada de Al.

### 4.3.1. Influência dos Parâmetros de Difusão de Fósforo

#### 4.3.1.1. Concentração de $\text{POCl}_3$

Para iniciar o desenvolvimento do processo, estabeleceu-se a temperatura de difusão de Al igual à temperatura de difusão de fósforo, de 875 °C durante 90 minutos [58], e a difusão de fósforo durante 30 minutos, pois o resultado de simulações [11] indicou que, para células com BSF, a resistência de folha do emissor  $n^+$  pode variar de 53  $\Omega/\square$  a 107  $\Omega/\square$ . Variou-se a concentração de  $\text{POCl}_3$  no ambiente e fabricaram-se lotes de células solares, cujos resultados são apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11. Resistência de folha (R) parâmetros elétricos das células solares em função da concentração de  $\text{POCl}_3$ .

| Processo | R ( $\Omega/\square$ ) | C <sub>POCl3</sub> (%) | N° de células | J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> ) | V <sub>oc</sub> (mV) | FF          | η (%)       |
|----------|------------------------|------------------------|---------------|---------------------------------------|----------------------|-------------|-------------|
| PT8      | 145 ± 50               | 0,12                   | 7             | 28,7 ± 1,8                            | 560 ± 8              | 0,47 ± 0,07 | 7,6 ± 1,5   |
| PT3      | 64 ± 10                | 0,15                   | 6             | 30,1 ± 0,2                            | 588 ± 5              | 0,78 ± 0,01 | 13,7 ± 0,3  |
| PT6      | 66 ± 6                 |                        | 8             | 29,4 ± 0,4                            | 522 ± 10             | 0,64 ± 0,03 | 9,8 ± 0,5   |
| PT7      | 81 ± 15                |                        | 7             | 30,5 ± 0,4                            | 573 ± 3              | 0,65 ± 0,02 | 11,4 ± 0,4  |
| PT13     | 65 ± 7                 |                        | 6             | 29,0 ± 0,6                            | 572 ± 3              | 0,63 ± 0,09 | 10,4 ± 1,6  |
| PT14     | 63 ± 3                 |                        | 6             | 29,1 ± 0,3                            | 572 ± 3              | 0,63 ± 0,07 | 10,5 ± 1,2  |
| PT16     | 74 ± 15                |                        | 6             | 30,7 ± 0,5                            | 565 ± 5              | 0,56 ± 0,04 | 9,7 ± 0,7   |
| PT38     | 52 ± 2                 |                        | 3             | 28,8 ± 0,1                            | 570 ± 6              | 0,67 ± 0,03 | 11,0 ± 0,6  |
| PT9      | 59 ± 5                 |                        | 0,17          | 6                                     | 28,7 ± 0,4           | 577 ± 2     | 0,71 ± 0,03 |
| PT11     | 59 ± 1                 | 0,20                   | 6             | 28,6 ± 0,7                            | 532 ± 14             | 0,65 ± 0,03 | 10,0 ± 0,8  |
| PT12     | 57 ± 1                 | 0,22                   | 6             | 28,4 ± 0,5                            | 525 ± 8              | 0,63 ± 0,05 | 9,5 ± 0,9   |

Notou-se que, com a concentração do dopante de 0,15 %, o processo não é repetitivo. Em todos os processos, o FF foi baixo, com exceção do processo PT3. Os melhores resultados foram encontrados para  $C_{\text{POCl}_3}$  de 0,15 % e 0,17 %, e para a maior e menor concentração analisada, obtiveram-se os piores resultados. Observou-se que a resistência de folha da região  $n^+$  variou para a  $C_{\text{POCl}_3}$  de 0,15 %. Também se verificou que o desvio padrão diminuiu com o aumento da concentração de  $\text{POCl}_3$ , indicando que a uniformidade do emissor aumentou.

#### 4.3.1.2. Temperatura de Difusão de Fósforo

Para avaliar o efeito da temperatura durante a difusão de fósforo nas células solares, foram mantidos os demais parâmetros da difusão de Al e fósforo e alterou-se somente a temperatura de difusão de fósforo para  $C_{\text{POCl}_3}$  de 0,15 %. Da Tabela 4.12, verifica-se que, quando esta temperatura foi reduzida de 875 °C para 850 °C, a resistência de folha média de  $(64 \pm 10) \Omega/\square$  aumentou para  $(168 \pm 24) \Omega/\square$  e todos os parâmetros elétricos diminuíram. Neste caso, a concentração em superfície do dopante foi baixa, aumentando a resistência série para a menor temperatura de difusão. Portanto, nos demais processos, a  $T_p$  foi mantida em 875 °C.

Tabela 4.12. Parâmetros elétricos das células solares em função da temperatura de difusão de fósforo ( $T_p$ ).

| Processo | $T_p$ (°C) | N° de células | $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | $V_{oc}$ (mV) | FF              | $\eta$ (%)     |
|----------|------------|---------------|--------------------------------|---------------|-----------------|----------------|
| PT3      | 875        | 6             | $30,1 \pm 0,2$                 | $588 \pm 5$   | $0,77 \pm 0,01$ | $13,5 \pm 0,8$ |
| PT4      | 850        | 10            | $22,6 \pm 4,9$                 | $465 \pm 15$  | $0,34 \pm 0,07$ | $3,7 \pm 1,7$  |

#### 4.3.1.3. Tempo de Difusão de Fósforo

Outro parâmetro que afetou o desempenho das células solares foi o tempo de difusão de fósforo. Variou-se este parâmetro para os melhores valores de concentração de  $\text{POCl}_3$  no ambiente. Comparando os resultados apresentados na Tabela 4.13, notou-se que, com o aumento do tempo de difusão de fósforo de 30 minutos para 35 minutos, a eficiência das células diminuiu devido, principalmente, à redução do FF. Neste caso, ao contrário do esperado, a resistência de folha média

aumentou de  $(59 \pm 5) \Omega/\square$  para  $(63 \pm 6) \Omega/\square$ . Observou-se uma melhora da  $V_{OC}$  e do FF quando o  $t_p$  foi aumentado para 70 minutos, o que resultou em uma resistência de folha igual a  $(42 \pm 3) \Omega/\square$ .

Tabela 4.13. Parâmetros elétricos das células solares em função do tempo de difusão de fósforo ( $t_p$ ) e da concentração de  $POCl_3$  ( $C_{POCl_3}$ ) para a temperatura de 875 °C.

| Processo | $t_p$ (min) | $C_{POCl_3}$ (%) | N° de células | $J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | $V_{OC}$ (mV) | FF              | $\eta$ (%)     |
|----------|-------------|------------------|---------------|--------------------------------|---------------|-----------------|----------------|
| PT9      | 30          | 0,17             | 6             | $28,7 \pm 0,4$                 | $577 \pm 2$   | $0,71 \pm 0,03$ | $11,7 \pm 0,4$ |
| PT10     | 35          |                  | 6             | $28,5 \pm 0,5$                 | $573 \pm 3$   | $0,63 \pm 0,05$ | $10,4 \pm 0,9$ |
| PT7      | 30          | 0,15             | 7             | $30,5 \pm 0,4$                 | $573 \pm 3$   | $0,65 \pm 0,02$ | $11,4 \pm 0,4$ |
| PT15     | 70          |                  | 4             | $29,5 \pm 0,3$                 | $580 \pm 4$   | $0,71 \pm 0,03$ | $12,2 \pm 0,6$ |

#### 4.3.1.4. Vazão dos Gases

A vazão de nitrogênio e oxigênio durante a entrada das lâminas no forno para iniciar a difusão de Al, pode afetar a eficiência das células solares. Manteve-se o tempo de difusão de fósforo de 70 minutos no processo PT22, e aumentou-se a vazão de  $O_2$  em 50 %. No processo PT23, reduziu-se em 43 % a vazão de  $N_2$  durante a rampa de subida da temperatura e difusão de Al; no processo PT39 reduziu-se a vazão de  $O_2$  em 30 % durante a rampa de subida da temperatura; e no processo PT40 reduziu-se em 65 % a vazão de  $O_2$  durante a rampa de subida e em 34 % a vazão de  $N_2$  durante a difusão de Al. Comparando os resultados mostrados na Tabela 4.14 com aqueles obtidos com o processo PT15, apresentados na Tabela 4.13, verifica-se que para os quatro processos, todos os parâmetros elétricos se reduzem. A redução de  $N_2$  durante a difusão de Al ou o aumento de  $O_2$  durante a rampa de temperatura diminuiu significativamente a eficiência das células solares para a concentração de  $POCl_3$  de 0,15 %.

Para avaliar a influência da alteração da vazão dos gases durante as difusões, nos processos PT3 e PT6 foram mantidas as vazões dos gases e demais parâmetros do processo. Para comparação, no processo PT17 a vazão de  $O_2$  foi aumentada em 25 % e a rampa de subida da temperatura foi implementada somente com esta vazão de  $O_2$ . Nesse processo, a vazão de  $N_2$  durante a difusão

de Al foi diminuída em 15 %. A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.15, pôde-se verificar que a eficiência média alcançada com o processo PT3 não se repetiu no processo PT6. Comparando estes dois processos com o processo PT17, constatou-se que o aumento da vazão de oxigênio praticamente não alterou os parâmetros elétricos das células, pois foram similares para o processo PT6 e PT17.

Tabela 4.14. Parâmetros elétricos das células solares em função da alteração da vazão dos gases ( $V_{GAS}$ ) e da concentração de  $POCl_3$  ( $C_{POCl_3}$ ).

| Processo | $V_{GAS}$ (%)                | $C_{POCl_3}$ (%) | N° de células | $J_{sc}$ ( $mA/cm^2$ ) | $V_{oc}$ (mV) | FF              | $\eta$ (%)     |
|----------|------------------------------|------------------|---------------|------------------------|---------------|-----------------|----------------|
| PT22     | 50 % $O_2$<br>0 % $N_2$      | 0,15             | 5             | $27,4 \pm 0,5$         | $570 \pm 8$   | $0,68 \pm 0,04$ | $10,7 \pm 0,8$ |
| PT23     | 0 % $O_2$<br>- 43 % $N_2$    |                  | 5             | $27,5 \pm 0,9$         | $468 \pm 150$ | $0,60 \pm 0,20$ | $8,3 \pm 4,0$  |
| PT40     | - 65 % $O_2$<br>- 34 % $N_2$ | 0,17             | 6             | $28,2 \pm 0,4$         | $577 \pm 6$   | $0,70 \pm 0,05$ | $11,4 \pm 1,0$ |
| PT39     | - 30 % $O_2$<br>0 % $N_2$    | 0,20             | 4             | $27,7 \pm 1,0$         | $571 \pm 6$   | $0,70 \pm 0,03$ | $11,1 \pm 0,9$ |

Tabela 4.15. Parâmetros elétricos das células solares em função da alteração da vazão dos gases ( $V_{GAS}$ ) e da concentração de  $POCl_3$  ( $C_{POCl_3}$ ).

| Processo | $V_{GAS}$ (%)            | $C_{POCl_3}$ (%) | N° de células | $J_{sc}$ ( $mA/cm^2$ ) | $V_{oc}$ (mV) | FF (%)          | $\eta$ (%)     |
|----------|--------------------------|------------------|---------------|------------------------|---------------|-----------------|----------------|
| PT3      | 0 % $O_2$<br>0 % $N_2$   | 0,15             | 6             | $30,1 \pm 0,2$         | $588 \pm 5$   | $0,78 \pm 0,01$ | $13,7 \pm 0,3$ |
| PT6      | 0 % $O_2$<br>0 % $N_2$   |                  | 8             | $29,4 \pm 0,4$         | $522 \pm 10$  | $0,64 \pm 0,03$ | $9,8 \pm 0,5$  |
| PT17     | 25% $O_2$<br>- 15% $N_2$ |                  | 6             | $30,8 \pm 0,4$         | $576 \pm 4$   | $0,60 \pm 0,05$ | $10,7 \pm 0,8$ |
| PT18     | 25% $O_2$<br>- 15% $N_2$ | 0,17             | 4             | $30,2 \pm 0,6$         | $580 \pm 3$   | $0,68 \pm 0,02$ | $11,9 \pm 0,5$ |

Para verificar se o aumento da concentração de  $POCl_3$  no ambiente melhora a eficiência dos dispositivos, no processo PT18 foram mantidas as vazões dos gases do processo PT17, e aumentada a  $C_{POCl_3}$  para 0,17 %. Observou-se um pequeno aumento da  $V_{oc}$  e do FF em relação aos resultados do processo PT17, provavelmente devido ao aumento da concentração de fósforo em superfície.

#### 4.3.1.5. Formação de Junção pn Profunda

Todos os processos de difusão anteriores iniciaram com a difusão de Al e, em seguida, a difusão de fósforo. Para analisar a influência do emissor mais

profundo, em três processos, implementou-se, primeiramente, a difusão de fósforo e, em seguida, a difusão de Al no mesmo passo térmico. Variou-se o tempo de difusão de Al ( $t_{Al}$ ) e a concentração de  $POCl_3$  no tubo de quartzo. Da Tabela 4.16, comparando o processo PT19 com o processo PT21, verificou-se que a redução de  $t_{Al}$  diminuiu a eficiência da célula solar. No entanto, o melhor resultado foi obtido com o menor valor de  $t_{Al}$  e concentração de  $POCl_3$  de 0,17 %. Entretanto, a eficiência média de 12,7 % foi inferior àquela encontrada com o processo PT3, de 13,7 %.

Tabela 4.16. Parâmetros elétricos das células solares em função do tempo de difusão de alumínio ( $t_{Al}$ ) e concentração de  $POCl_3$  ( $C_{POCl_3}$ ) para a difusão de fósforo na temperatura de 875 °C.

| Processo | $t_{Al}$ (min) | $C_{POCl_3}$ (%) | N° de células | $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | $V_{oc}$ (mV) | FF          | $\eta$ (%)  |
|----------|----------------|------------------|---------------|--------------------------------|---------------|-------------|-------------|
| PT19     | 90             | 0,15             | 4             | 29,1 ± 0,8                     | 591 ± 3       | 0,71 ± 0,06 | 12,2 ± 1,2  |
| PT21     | 60             |                  | 5             | 26,2 ± 2,5                     | 573 ± 9       | 0,62 ± 0,08 | 9,3 ± 1,8   |
| PT20     |                |                  | 0,17          | 3                              | 28,4 ± 0,8    | 591 ± 1     | 0,76 ± 0,01 |

#### 4.3.2. Otimização da Temperatura de Queima das Pastas Metálicas

Na Tabela 4.17, apresentam-se os parâmetros elétricos de células solares submetidas a diferentes temperaturas de queima durante o processo de metalização. A concentração de  $POCl_3$ , à temperatura e o tempo de difusão de fósforo foram de 0,17 %, 875 °C e 70 minutos, respectivamente, e a difusão de Al foi implementada também na temperatura de 875 °C por 90 minutos. Nota-se que os resultados são similares para  $T_Q$  de 870 °C e 860 °C. Portanto, nos próximos processos foi mantida a temperatura de 870 °C.

Tabela 4.17. Parâmetros elétricos das células solares em função da temperatura de queima das pastas de metalização ( $T_Q$ ).

| Processo | $T_Q$ (°C) | N° de células | $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | $V_{oc}$ (mV) | FF (%) | $\eta$ (%) |
|----------|------------|---------------|--------------------------------|---------------|--------|------------|
| PT31     | 860        | 2             | 26,92                          | 521           | 0,68   | 9,6        |
|          | 870        | 2             | 27,2                           | 539           | 0,65   | 9,5        |
|          | 880        | 2             | 26,9                           | 518           | 0,63   | 8,8        |

### 4.3.3. Influência dos Parâmetros de Difusão de Alumínio

#### 4.3.3.1. Tempo de Difusão de Al

Mantendo a temperatura de difusão de fósforo e de alumínio em 875 °C e o tempo de difusão de fósforo em 70 minutos, variou-se o tempo de difusão de Al. Os resultados são apresentados na Tabela 4.18. No processo PT23, a vazão de N<sub>2</sub> durante a rampa de subida de temperatura e difusão de Al foi reduzida em 43 %. Comparando este processo com o processo PT15, mostrado na Tabela 4.13, observou-se que a redução do fluxo de N<sub>2</sub> durante a difusão de Al reduziu todos os parâmetros elétricos das células solares. Comparando os processos PT24 e PT25, pôde-se concluir que t<sub>Al</sub> igual a 90 minutos produz aumento na J<sub>SC</sub> e V<sub>OC</sub>, resultado típico de células solares com melhor campo retrodifusor.

Tabela 4.18. Parâmetros elétricos das células solares em função do tempo de difusão de Al (t<sub>Al</sub>) e da concentração de POCl<sub>3</sub> (C<sub>POCl3</sub>).

| Processo | t <sub>Al</sub> (min) | C <sub>POCl3</sub> (%) | N° de células | J <sub>SC</sub> (mA/cm <sup>2</sup> ) | V <sub>OC</sub> (mV) | FF          | η (%)      |
|----------|-----------------------|------------------------|---------------|---------------------------------------|----------------------|-------------|------------|
| PT23     | 90                    | 0,15                   | 5             | 27,5 ± 0,9                            | 468 ± 150            | 0,60 ± 0,20 | 8,3 ± 4,0  |
| PT24     | 60                    | 0,15                   | 5             | 26,2 ± 0,6                            | 541 ± 23             | 0,72 ± 0,02 | 10,2 ± 0,9 |
| PT25     | 90                    | 0,17                   | 5             | 27,1 ± 0,8                            | 557 ± 40             | 0,73 ± 0,04 | 11,1 ± 1,5 |

#### 4.3.3.2. Temperatura de Difusão de Al

Fabricaram-se células solares com temperatura de difusão de Al (T<sub>Al</sub>) de 875 °C e 900 °C, mantendo o tempo de 90 minutos. A temperatura de difusão de fósforo foi de 875 °C e o tempo de 30 minutos. Constatou-se que para T<sub>Al</sub> = 900 °C a eficiência dos dispositivos foi menor, apesar do baixo FF do processo PT7, que acabou reduzindo consideravelmente a eficiência, conforme mostra a Tabela 4.19.

A análise foi repetida para diferentes valores de t<sub>p</sub>, mantendo o mesmo fluxo de gases. Os parâmetros elétricos dos dispositivos são apresentados na Tabela 4.20. Comparando o processo PT26 com o processo PT25, verificou-se que a temperatura de 875 °C para a difusão de Al resultou em células solares com maior

eficiência. Foram implementados três processos com  $T_{Al}$  de 900 °C, e novamente observou-se que a maior eficiência foi atingida com a temperatura de 875 °C.

Tabela 4.19. Parâmetros elétricos das células solares em função da temperatura de difusão de Al ( $T_{Al}$ ) para o tempo de difusão de fósforo de 30 minutos e  $C_{POCl_3} = 0,15\%$ .

| Processo | $T_{Al}$ (°C) | N° de células | $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | $V_{oc}$ (mV) | FF          | $\eta$ (%) |
|----------|---------------|---------------|--------------------------------|---------------|-------------|------------|
| PT2      | 900           | 8             | 29,7 ± 0,4                     | 545 ± 10      | 0,72 ± 0,02 | 11,7 ± 0,5 |
| PT3      | 875           | 6             | 30,1 ± 0,2                     | 588 ± 5       | 0,78 ± 0,01 | 13,7 ± 0,3 |
| PT7      |               | 7             | 30,5 ± 0,4                     | 573 ± 3       | 0,65 ± 0,02 | 11,4 ± 0,4 |

Tabela 4.20. Parâmetros elétricos das células solares em função da temperatura de difusão de Al ( $T_{Al}$ ) e do tempo de difusão de fósforo ( $t_p$ ) e  $C_{POCl_3} = 0,17\%$ .

| Processo | $T_{Al}$ (°C) | $t_p$ (min) | N° de células | $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | $V_{oc}$ (mV) | FF          | $\eta$ (%) |
|----------|---------------|-------------|---------------|--------------------------------|---------------|-------------|------------|
| PT26     | 800           | 70          | 5             | 26,0 ± 0,3                     | 545 ± 20      | 0,61 ± 0,04 | 8,7 ± 0,9  |
| PT25     | 875           |             | 5             | 27,1 ± 0,8                     | 557 ± 40      | 0,73 ± 0,04 | 11,1 ± 1,5 |
| PT29     | 900           | 60          | 2             | 27,1                           | 566           | 0,64        | 9,8        |
| PT30     |               |             | 3             | 28,1 ± 0,8                     | 538 ± 13      | 0,70 ± 0,01 | 10,5 ± 0,8 |
| PT27     |               | 65          | 3             | 27,6 ± 0,6                     | 566 ± 1       | 0,69 ± 0,01 | 10,7 ± 0,2 |

#### 4.3.3.3. Espessura do Filme de Al

Com os parâmetros do processo de difusão otimizados: temperatura de difusão de fósforo e Al de 875 °C,  $t_p = 70$  minutos e  $t_{Al} = 90$  minutos, variou-se a espessura do filme de alumínio ( $\delta_{Al}$ ). Nos processos anteriores, a espessura do Al foi de 2  $\mu\text{m}$ . Primeiramente, os processos foram realizados no tubo 4 e depois foram repetidos no tubo 2. Dos resultados apresentados na Tabela 4.21 para o tubo 4, nota-se que aumentando o valor de  $\delta_{Al}$  de 1  $\mu\text{m}$  para 4  $\mu\text{m}$ , a eficiência das células solares diminui de 11,2 % para 9,9 %, no processo PT32. No processo PT34, a espessura do filme de Al foi reduzida de 2  $\mu\text{m}$  até 0,5  $\mu\text{m}$ . O melhor resultado foi obtido para  $\delta_{Al} = 1 \mu\text{m}$ . Esta análise foi repetida processando células solares no tubo 2, variando a espessura do Al de 2  $\mu\text{m}$  até 0,2  $\mu\text{m}$ . Neste caso, observou-se um

aumento da eficiência com a redução da espessura, principalmente devido ao aumento do FF. Para os processos PT34, PT35 e PT36 a resistência de folha da região  $n^+$  foi baixa, da ordem de  $25 \Omega/\square$ , reduzindo o valor da  $J_{sc}$ . É provável que o fator de forma foi limitado pela região de BSF.

Tabela 4.21. Parâmetros elétricos das células solares em função do forno de difusão para diferentes espessuras de filme de Al ( $\delta_{Al}$ ).

| Processo | Forno | $\delta_{Al}$ ( $\mu m$ ) | N° de células  | $J_{sc}$ ( $mA/cm^2$ ) | $V_{oc}$ (mV)   | FF              | $\eta$ (%)     |
|----------|-------|---------------------------|----------------|------------------------|-----------------|-----------------|----------------|
| PT32     | 4     | 1                         | 4              | $29,4 \pm 0,4$         | $550 \pm 13$    | $0,69 \pm 0,03$ | $11,2 \pm 0,7$ |
|          |       | 4                         | 5              | $28,2 \pm 0,5$         | $536 \pm 6$     | $0,65 \pm 0,05$ | $9,9 \pm 0,7$  |
| PT34     |       | 0,5                       | 2              | 24,0                   | 525             | 0,72            | 9,0            |
|          |       | 1                         | 2              | 23,2                   | 565             | 0,74            | 9,8            |
|          |       | 2                         | 2              | 22,1                   | 544             | 0,70            | 8,4            |
| PT35     |       | 2                         | 0,5            | 2                      | 25,9            | 569             | 0,72           |
|          | 1     |                           | 1              | 24,9                   | 566             | 0,61            | 8,6            |
|          | 2     |                           | 2              | 24,2                   | 583             | 0,58            | 8,2            |
| PT36     | 0,2   |                           | 3              | $26,6 \pm 0,8$         | $548 \pm 15$    | $0,75 \pm 0,01$ | $10,9 \pm 0,7$ |
|          | 0,5   |                           | 3              | $27,1 \pm 0,4$         | $552 \pm 11$    | $0,71 \pm 0,02$ | $10,6 \pm 0,6$ |
|          | 1     |                           | 3              | $27,0 \pm 0,3$         | $543 \pm 4$     | $0,68 \pm 0,02$ | $10,0 \pm 0,4$ |
|          | 2     | 3                         | $26,8 \pm 1,4$ | $536 \pm 16$           | $0,68 \pm 0,03$ | $9,7 \pm 1,0$   |                |

#### 4.3.3.4. Melhor Resultado com Células Solares $n^+pp^+$

Após a otimização experimental do processo para fabricação de células solares com BSF, constatou-se que os melhores resultados são obtidos com a temperatura de difusão de fósforo e de Al de  $875 \text{ }^\circ\text{C}$ , e tempo de 90 minutos e 70 minutos para o Al e para o fósforo, respectivamente, e  $C_{POCl_3} = 0,15 \%$ . Também se verificou que a espessura do filme de Al pode ser menor ou igual a  $1 \mu m$ .

A eficiência máxima encontrada para célula  $n^+pp^+$  foi de  $14,1 \%$ , obtida com o processo PT3. Neste processo, a resistência de folha na face com fósforo foi de  $(64 \pm 10) \Omega/\square$ . Na Figura 4.41, apresenta-se a característica da densidade de

corrente em função da diferença de potencial aplicada, obtida em condições padrão de medição.

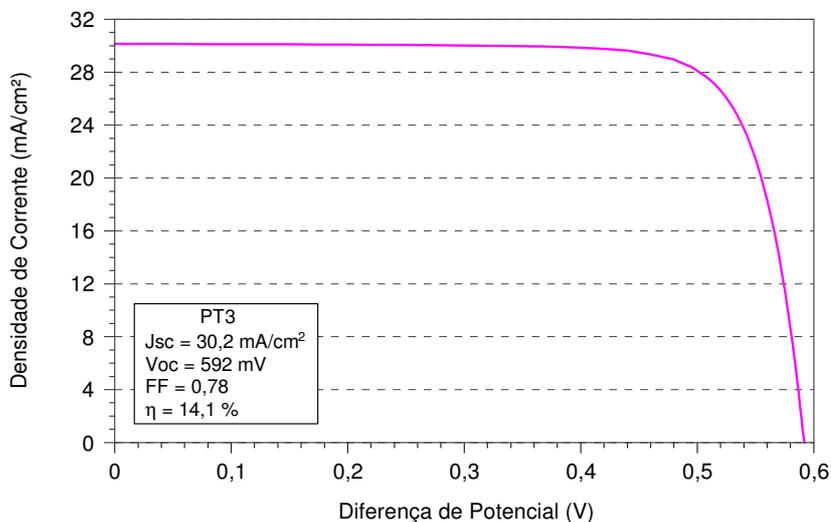


Figura 4.41. Característica da densidade de corrente em função da diferença de potencial aplicada, sob condições padrão de medição, para a célula solar com BSF de Al de maior eficiência.

Os valores dos parâmetros elétricos foram:  $J_{SC} = 30,2 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{OC} = 592 \text{ mV}$  e  $FF = 0,78$ . Considerando que o tempo de vida dos minoritários é da ordem de  $60 \mu\text{s}$ , podem-se comparar os melhores resultados experimentais com os valores otimizados por simulação em trabalho anterior [11]. Para  $\tau = 50 \mu\text{s}$  e largura das trilhas igual a  $100 \mu\text{m}$ , a eficiência máxima obtida por simulação foi de  $15,8 \%$ , com  $J_{SC} = 31,5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{OC} = 636 \text{ mV}$  e  $FF = 0,79$ . A maior diferença entre os resultados experimentais e simulados é na tensão de circuito aberto. Provavelmente, este fato ocorra devido a uma região de BSF pouco efetiva, a recombinação em superfície maior que o valor considerado na simulação e a qualidade estrutural do material multicristalino, com elevado número de defeitos.

Realizou-se também a medição da distribuição do comprimento de difusão dos portadores minoritários na célula solar  $n^+pp^+$  com maior eficiência. A Figura 4.42 (a) apresenta a distribuição bidimensional desta medida. O valor médio do comprimento de difusão dos minoritários foi de  $132 \mu\text{m}$  e o desvio padrão foi de  $23,9 \%$ . Observa-se que os menores valores de  $L_D$  ocorrem nas regiões dos contornos de grãos e sob a malha metálica. Pelo histograma mostrado na Figura 4.42 (b) é possível observar que há um maior percentual de área com  $L_D$ , de

aproximadamente 144  $\mu\text{m}$ , ou seja, o comprimento de difusão dos portadores minoritários não atinge a espessura da célula, que é da ordem de 240  $\mu\text{m}$ .

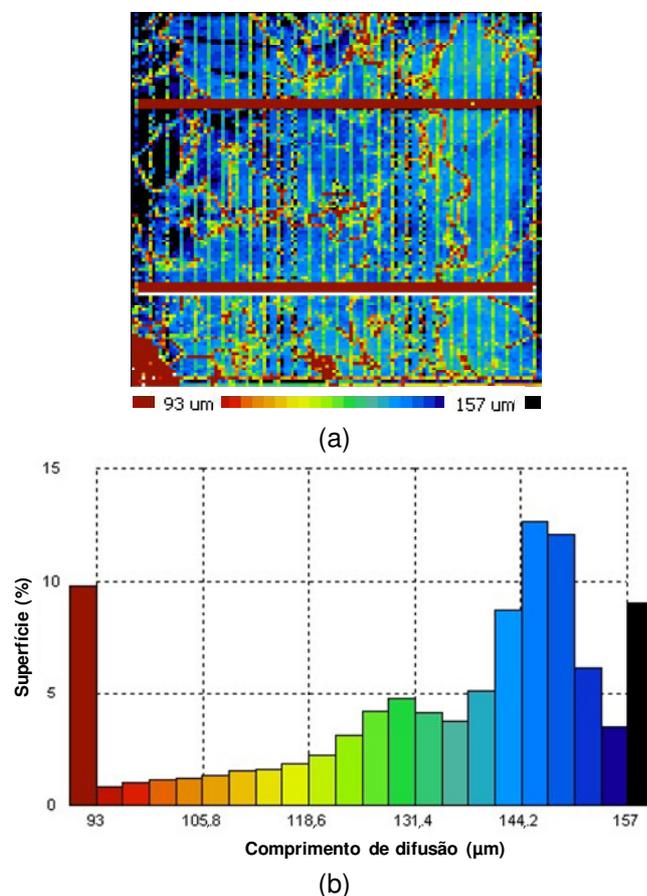


Figura 4.42. (a) Mapeamento do comprimento de difusão e (b) histograma dos valores de comprimento de difusão dos portadores minoritários para a célula solar  $n^+pp^+$  com maior eficiência.

Foi realizada a medida de termografia e de fotoluminescência em uma célula do processo PT3 e em uma do processo PT10, no Laboratório para Pesquisas em Fotovoltaica (*Laboratory for Photovoltaics Research*) do MIT (*Massachusetts Institute of Technology*). No processo PT3, a difusão de fósforo foi realizada a 875  $^{\circ}\text{C}$  por 30 minutos com  $C_{\text{POCl}_3}$  de 0,15 %, e no processo PT10, a difusão de fósforo foi implementada com a mesma temperatura por 35 minutos e  $C_{\text{POCl}_3}$  de 0,17 %. A difusão de Al foi realizada a 875  $^{\circ}\text{C}$  por 90 minutos em ambos os processos. A eficiência da célula do processo PT3 foi de 13,9 %, com  $J_{\text{SC}} = 30,3 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{\text{OC}} = 588 \text{ mV}$  e  $\text{FF} = 0,78$ , enquanto que a eficiência da célula do processo PT10 foi de 10,7 %, com  $J_{\text{SC}} = 28,0 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{\text{OC}} = 569 \text{ mV}$  e  $\text{FF} = 0,67$ . A Figura 4.43 mostra os mapas obtidos pela técnica de termografia. A célula do

processo PT3 apresentou maior número de pontos de *shunts*. Regiões com baixo tempo de vida dos minoritários podem provocar fugas de corrente. A célula do processo PT10 apresentou concentração dos pontos de *shunts* nas bordas. Portanto, a eficiência do processo PT10 não está limitada por pontos de *shunts*.

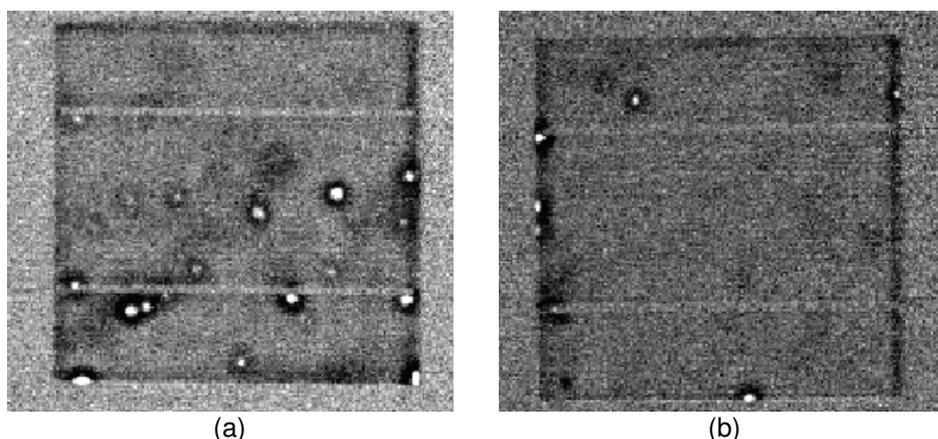


Figura 4.43. Mapeamento de uma célula solar (a) do processo PT3 e (b) do PT10 pela técnica de termografia.

Na Figura 4.44 estão os mapas obtidos com a técnica de fotoluminescência. Na Figura 4.44 (a) observam-se grandes regiões com baixo tempo de vida dos minoritários, provavelmente devido à presença de discordâncias. Na Figura 4.44 (b) há maior homogeneidade do  $\tau$ . Portanto, a eficiência do processo PT10 não foi limitada pela ocorrência de pontos de *shunt* ou pela não-homogeneidade do  $\tau$  na base da célula. Da Figura 4.45, observa-se que a  $R_S$  foi o fator que limitou a eficiência da célula solar, afetando diretamente o FF.

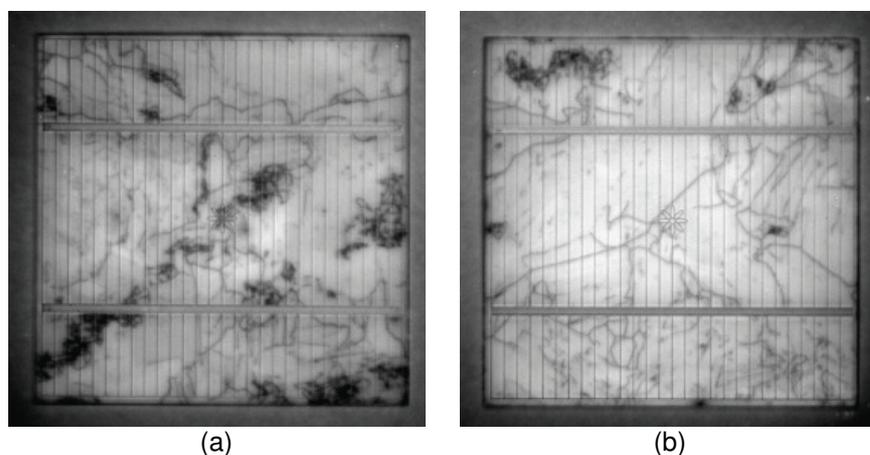


Figura 4.44. Mapeamento de uma célula solar (a) do processo PT3 e (b) do PT10 pela técnica de fotoluminescência.

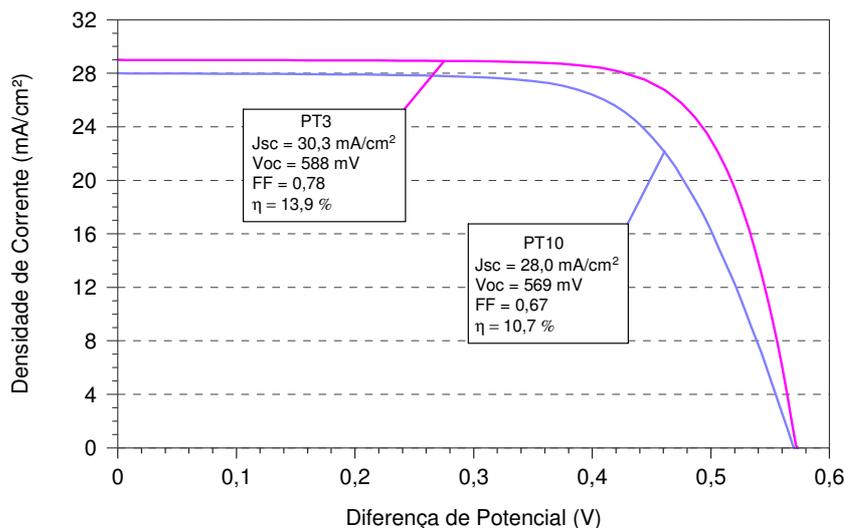


Figura 4.45. Característica da densidade de corrente em função da diferença de potencial aplicada para uma célula solar fabricada com o processo PT3 e com o processo PT10.

#### 4.4. Comparação de Células Solares $n^+pn^+$ e $n^+pp^+$

A partir da caracterização das células solares, por meio do comprimento de difusão dos portadores minoritários, eficiência quântica e dos parâmetros elétricos obtidos com a medição da curva J-V, foi realizada a análise e comparação das células solares  $n^+pn^+$  e  $n^+pp^+$  desenvolvidas.

Dos resultados obtidos experimentalmente, verificou-se que a região de BSF não provoca uma melhora significativa na eficiência dos dispositivos. Para comprovar esta conclusão, foram simuladas células solares utilizando o *software* PC1D com as características das células solares apresentadas na Tabela 4.22. Variou-se a espessura das lâminas para verificar o efeito do BSF em células solares com e sem BSF. Considerou-se a refletância de uma lâmina com superfície texturada com o processo TSA4 e com filme AR de  $TiO_2$ . Os resultados são apresentados na Tabela 4.23.

Para as células solares com BSF, a eficiência praticamente não melhora com o aumento da espessura, devido à diminuição da  $V_{oc}$ . Também se observa que a  $J_{sc}$  e o FF praticamente não variam. No entanto, para dispositivos sem BSF, a espessura da lâmina influencia mais significativamente na eficiência, devido ao

aumento da  $J_{sc}$  e  $V_{oc}$ , embora as eficiências sejam inferiores às obtidas em dispositivos com BSF.

Tabela 4.22. Parâmetros utilizados para a simulação das células solares  $n^+pp^+$  e  $n^+pn^+$ .

| Parâmetros                                | Valor                                 |
|---|---------------------------------------|
| Área                                      | 36 cm <sup>2</sup>                    |
| Resistividade de base                     | 1 Ωcm                                 |
| Tempo de vida dos portadores minoritários | 60 μs                                 |
| Refletância média                         | 6,4 %                                 |
| Concentração em superfície frontal        | 1 x 10 <sup>20</sup> cm <sup>-3</sup> |
| Profundidade da junção                    | 0,5 μm                                |
| Concentração em superfície posterior      | 1 x 10 <sup>20</sup> cm <sup>-3</sup> |
| Profundidade da região de BSF             | 3 μm                                  |
| Velocidade de recombinação frontal        | 1 x 10 <sup>4</sup> cm/s              |
| Velocidade de recombinação posterior      | 1 x 10 <sup>7</sup> cm/s              |

Tabela 4.23. Parâmetros elétricos de células solares simuladas em função da espessura para dispositivos com e sem BSF.

|                          | Espessura (μm) | $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | $V_{oc}$ (mV) | FF   | η (%) |
|--------------------------|----------------|--------------------------------|---------------|------|-------|
| Sem BSF<br>( $n^+pn^+$ ) | 100            | 26,4                           | 597,6         | 0,79 | 12,5  |
|                          | 200            | 27,9                           | 614,1         | 0,79 | 13,6  |
|                          | 240            | 28,3                           | 617,8         | 0,79 | 13,9  |
|                          | 400            | 29,0                           | 626,1         | 0,79 | 14,4  |
| Com BSF<br>( $n^+pp^+$ ) | 100            | 29,5                           | 644,0         | 0,80 | 15,1  |
|                          | 200            | 30,0                           | 640,1         | 0,80 | 15,3  |
|                          | 240            | 30,0                           | 638,9         | 0,80 | 15,3  |
|                          | 400            | 30,0                           | 635,7         | 0,79 | 15,2  |

Para a espessura da lâmina de Si-mc de 240 μm, similar à espessura das células desenvolvidas, a eficiência de células com região de BSF aumentou 1,4 %

(absoluto), aumento esse, maior que o de 0,3 % (absoluto) obtido com as melhores células solares fabricadas com e sem BSF.

É possível fazer uma comparação dos resultados simulados com os resultados experimentais apresentados por Koval et al. [56], mostrados na Tabela 4.24. Para células solares multicristalinas de 100 mm x 100 mm, com resistividade de base de 1  $\Omega$ cm e malha metálica depositada por serigrafia, o autor também verificou que os parâmetros elétricos das células solares sem BSF diminuem com a redução da espessura. Por outro lado, as células com BSF são ligeiramente mais eficientes quanto mais finas, principalmente devido ao aumento da  $I_{SC}$  e do FF. A diferença na eficiência para células solares com e sem BSF foi de 0,8 % (absoluto) para a espessura de 250  $\mu$ m, um pouco maior que a diferença encontrada para as células solares desenvolvidas.

Tabela 4.24. Parâmetros elétricos de células solares obtidas por Koval et al. [56] com e sem BSF em função da espessura da lâmina.

|         | Espessura ( $\mu$ m) | $I_{SC}$ (A) | $V_{OC}$ (mV) | FF   | $\eta$ (%) |
|---------|----------------------|--------------|---------------|------|------------|
| Sem BSF | 220                  | 3,684        | 579,8         | 73,6 | 12,1       |
|         | 250                  | 3,704        | 582,6         | 74,2 | 12,3       |
|         | 300                  | 3,724        | 585,5         | 74,7 | 12,5       |
| Com BSF | 220                  | 3,933        | 589,3         | 74,4 | 13,2       |
|         | 250                  | 3,918        | 589,5         | 73,8 | 13,1       |
|         | 300                  | 3,903        | 589,6         | 73,2 | 12,9       |

Os resultados experimentais apresentados por Koval et al. [56] diferem dos resultados simulados apresentados na Tabela 4.23 para células com BSF. A  $J_{SC}$  praticamente não se altera com o aumento da espessura para os dispositivos simulados, enquanto que, experimentalmente, a  $I_{SC}$  decresce. A  $V_{OC}$  diminui com o aumento da espessura para os dispositivos simulados, mas os resultados experimentais praticamente não se alteram. O FF tende a diminuir para células mais espessas e com BSF, tanto para os dispositivos simulados quanto para os dispositivos desenvolvidos pelo autor. Para células solares sem BSF, os resultados

simulados e experimentais concordam, ou seja, a  $V_{OC}$  e a  $J_{SC}$  aumentam com a espessura.

Comparando os melhores resultados obtidos da fabricação de células solares com estruturas  $n^+pn^+$  e  $n^+pp^+$ , por meio da curva J-V ilustrada na Figura 4.46, verificou-se que a pequena diferença entre as eficiências é atribuída à maior densidade de corrente de curto-circuito apresentada pelo dispositivo com BSF de Al. A tensão de circuito aberto é aproximadamente a mesma. Portanto, pode-se verificar que a efetividade da região de BSF foi baixa ou a pasta de Al/Ag está produzindo BSF nos dispositivos  $n^+pn^+$ . Nota-se que o FF é similar para ambos os tipos de células solares e praticamente igual aos dos resultados simulados e apresentados na Tabela 4.23.

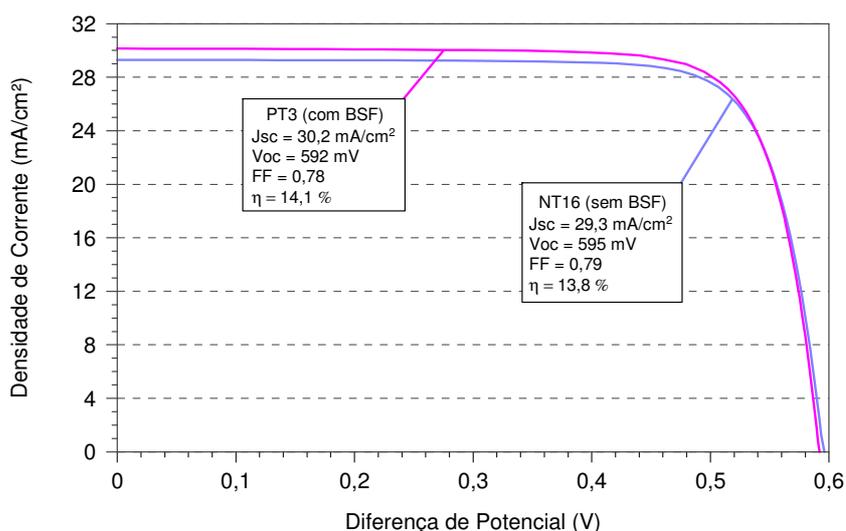


Figura 4.46. Densidade de corrente em função da diferença de potencial aplicada, sob condições padrão de medição, para as melhores células solares, sem BSF (NT16) e com BSF de Al (PT3).

Sabe-se que a taxa de difusão do alumínio é maior ao longo das fronteiras de grão do que no material cristalino, e que a dopagem nos contornos de grão conduz, muitas vezes, a maior atividade elétrica [13], [30]. Tal fato pode explicar a baixa efetividade da região de BSF nas células solares fabricadas em Si-mc. Devido a esse fato, compararam-se as células solares  $n^+pn^+$  e  $n^+pp^+$  com maior eficiência, fabricadas por meio da medida do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários. A distribuição bidimensional dessas medidas estão ilustradas na Figura 4.47. Sabe-se que quando o  $L_D$  é muito menor que a espessura da célula, o BSF

praticamente não afeta a corrente de saturação no escuro. Por outro lado, quando o tempo de vida é alto, ou seja, quando o comprimento de difusão dos minoritários é maior que a espessura da célula, os portadores minoritários facilmente alcançam a região do BSF, e a corrente de saturação no escuro é função da velocidade de recombinação na região posterior [14]. O valor do comprimento de difusão médio de  $132\ \mu\text{m}$ , para a célula com BSF, é 20 % maior que o valor de  $112\ \mu\text{m}$  obtido para células sem BSF, porém este valor de  $L_D$  ainda é inferior à espessura de  $240\ \mu\text{m}$  da célula solar. Portanto, dispositivos com baixo comprimento de difusão dos portadores minoritários apresentam pouco aumento da eficiência ou não melhoram com a difusão de Al para formação da região de BSF.

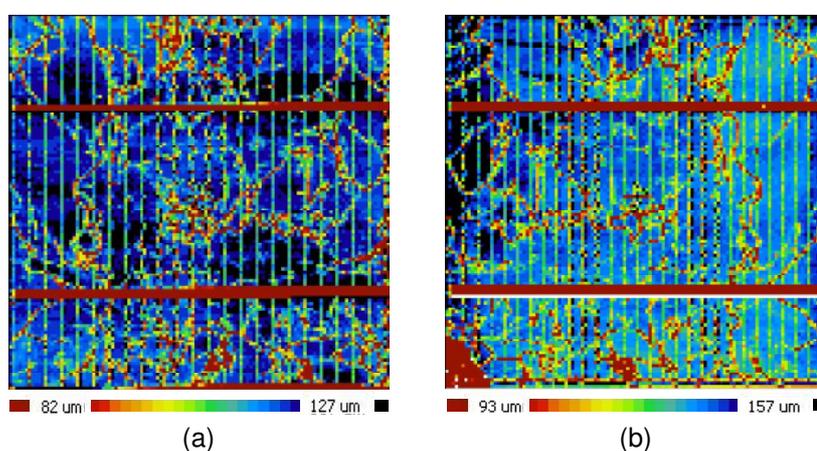
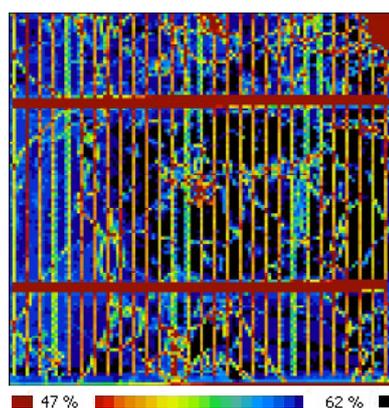


Figura 4.47. Mapeamento do comprimento de difusão dos portadores minoritários para as células solares (a)  $n^+pn^+$  e (b)  $n^+pp^+$  com maior eficiência.

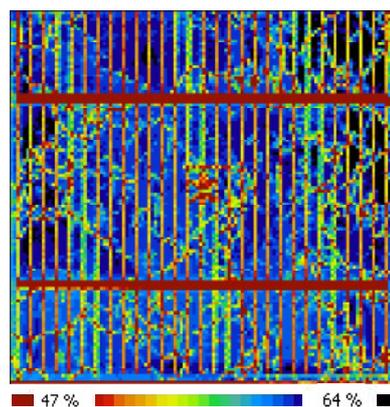
Mediu-se também a eficiência quântica externa (EQE) de três células solares fabricadas: do processo PT3 com  $\eta = 14,0\%$  e do processo PT10 com  $\eta = 9,2\%$ , ambas com região de BSF, e do processo NT21 com  $\eta = 12,9\%$ , sem região de BSF. A distribuição bidimensional da EQE de células solares para o comprimento de onda igual a  $973\ \text{nm}$  são comparados na Figura 4.48.

A EQE média foi de  $54,4\%$ ,  $55,8\%$  e  $51,5\%$  para as células solares fabricadas no processo PT3, PT10 e NT21, respectivamente. Pode-se verificar que a região de BSF de Al afetou positivamente a EQE das células, pois as células dos processos PT3 e PT10 apresentaram valores ligeiramente mais altos de EQE, comparados ao resultado apresentado pela célula do processo NT21, sem BSF de Al. Entretanto, da análise da curva J-V, apresentada na Figura 4.49, observou-se

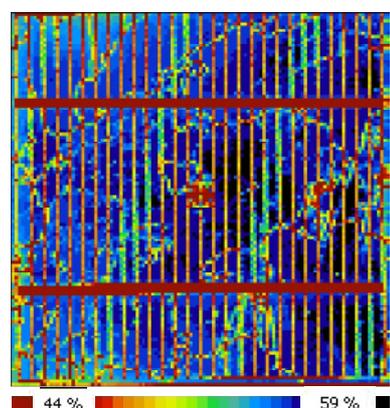
que a célula do processo PT10 apresentou maior resistência série, afetando negativamente o FF e, conseqüentemente, limitando a  $V_{OC}$ . Portanto, a eficiência de algumas células solares com região de BSF foi limitada pela resistência série. Esse inconveniente pode ser atribuído a formação de óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ), prejudicando a formação do contato metal-semicondutor na face posterior.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.48. Mapeamento da eficiência quântica externa de células solares  $n^+pp^+$ , do processo (a) PT3 e (b) PT10, e  $n^+pn^+$  do processo (c) NT21.

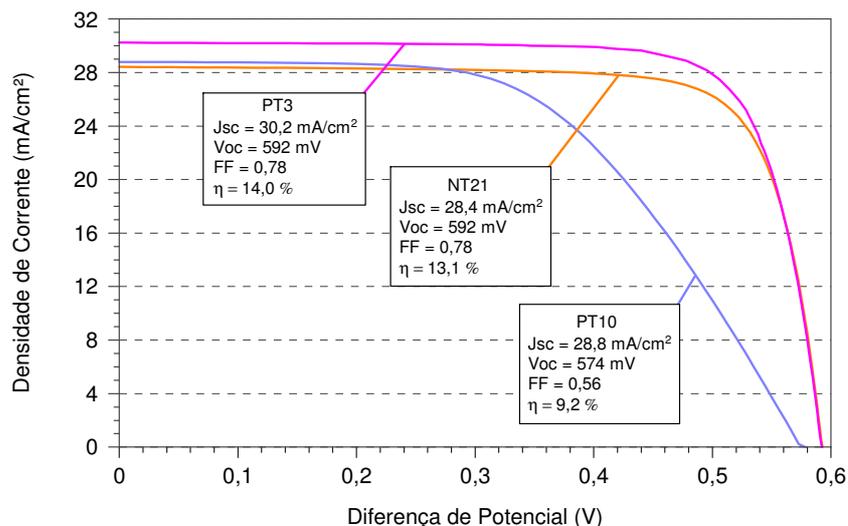


Figura 4.49. Densidade de corrente em função da diferença de potencial aplicada de células solares  $n^+pp^+$ , do processo PT03 e PT10, e  $n^+pn^+$  do processo NT21.

Comparando os resultados encontrados na literatura, de células solares fabricadas em lâminas de Si multicristalino com área igual a  $4 \text{ cm}^2$ , apresentados na Tabela 4.25, verificou-se que a eficiência de 16,8 % [36] para a célula solar com estrutura  $n^+pn^+$  e metalização por serigrafia é ligeiramente superior ao valor da eficiência de 16,1 % [40] para a célula com estrutura  $n^+pp^+$  e malha metálica depositada por evaporação de metais. Isso significa que a eficiência apresentada pela célula solar com BSF poderia ser menor, caso a malha metálica fosse depositada por serigrafia.

Os melhores resultados obtidos neste trabalho são comparados com os resultados encontrados na literatura, como mostra a Tabela 4.25. Pode-se dizer que as sequências de processamento utilizadas para a obtenção das células  $n^+pn^+$  para ambos os casos são similares. As diferenças estão no tamanho das células solares, na espessura, no processo de texturação da superfície e no tipo de filme AR depositado.

Estas variações no processo podem explicar as eficiências obtidas para células em Si-mc sem BSF, de 13,8 % e 16,8 %, deste trabalho e da publicação, respectivamente. Observa-se que a diferença está associada aos maiores valores de  $J_{sc}$  e  $V_{oc}$ . Este resultado pode estar também relacionado com a qualidade do

substrato. Sabe-se que, entre outros fatores, o tempo de vida dos portadores minoritários afeta esses parâmetros.

A eficiência da célula solar  $n^+pp^+$ , obtida neste trabalho, de 14,1 %, também pode ser comparada com o valor encontrado na literatura de 16,1 % para células em Si-mc. Nesta célula, também foi realizada a difusão de P e Al em único passo térmico. O maior valor de eficiência pode ser explicado por ter sido utilizada a evaporação para a deposição da malha metálica, pela menor área do dispositivo, pela melhor qualidade do substrato e pelo maior tempo de vida dos portadores minoritários.

Tabela 4.25. Parâmetros elétricos obtidos das melhores células solares desenvolvidas e publicadas, com e sem região de BSF.

|         | <b>Parâmetros</b>                     | <b>Deste trabalho</b> | <b>Da literatura [36], [40]</b> |
|---------|---------------------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| Sem BSF | Área (cm <sup>2</sup> )               | 36                    | 4                               |
|         | Filme AR                              | TiO <sub>2</sub>      | SiN <sub>x</sub>                |
|         | Espessura (μm)                        | 240                   | 280                             |
|         | J <sub>SC</sub> (mA/cm <sup>2</sup> ) | 29,3                  | 34,7                            |
|         | V <sub>OC</sub> (mV)                  | 595                   | 627                             |
|         | FF                                    | 0,79                  | 0,77                            |
|         | η (%)                                 | 13,8                  | 16,8                            |
| Com BSF | Área (cm <sup>2</sup> )               | 36                    | 4                               |
|         | Espessura (μm)                        | 240                   | 320                             |
|         | J <sub>SC</sub> (mA/cm <sup>2</sup> ) | 30,2                  | 32,2                            |
|         | V <sub>OC</sub> (mV)                  | 592                   | 624                             |
|         | FF                                    | 0,78                  | 0,80                            |
|         | η (%)                                 | 14,1                  | 16,1                            |

A resistividade de base é um parâmetro que influencia de forma diferente na eficiência de células solares com e sem BSF. O substrato utilizado neste trabalho tem resistividade entre 0,5 Ω.cm a 2,0 Ω.cm. Em materiais de baixa resistividade (< 1 Ω.cm), o efeito do BSF não é tão benéfico. A região de BSF é recomendável no

caso de substratos de maior resistividade ou quando a espessura é comparável ao comprimento de difusão dos minoritários [38].

A relação da resistividade de base com a presença ou não da região de BSF de Al foi verificada por meio de simulações. Os parâmetros utilizados são os mesmos apresentados na Tabela 4.22, para células com espessura de 240  $\mu\text{m}$ . De acordo com a Tabela 4.26, a célula solar simulada com o menor valor de resistividade de base teve um aumento de apenas 0,9 % (absoluto) na eficiência com a região BSF. No entanto, a célula solar com maior valor de resistividade de base apresentou um aumento de 2 % (absoluto), quando a região de BSF foi considerada. Nas células fabricadas neste trabalho com baixa resistividade, a melhora na eficiência com a formação da região de BSF foi de apenas 0,3 %. A  $J_{\text{sc}}$  tende a crescer com o aumento da resistividade de base para as células sem e com BSF. A  $V_{\text{oc}}$  e o FF decrescem com o aumento da resistividade de base para ambos os tipos de células, porém a  $V_{\text{oc}}$ , de forma mais intensa, para as células sem BSF.

Tabela 4.26. Parâmetros elétricos de células solares de 240  $\mu\text{m}$  de espessura, simuladas em função da resistividade do substrato e da região de BSF.

|         | Resistividade ( $\Omega\cdot\text{cm}$ ) | $J_{\text{sc}}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) | $V_{\text{oc}}$ (mV) | FF   | $\eta$ (%) |
|---------|--|---|----------------------|------|------------|
| Sem BSF | 0,5                                      | 28,2  | 636,8                | 0,80 | 14,4       |
|         | 1  | 28,3  | 617,8                | 0,79 | 13,9       |
|         | 2  | 28,3  | 597,9                | 0,79 | 13,3       |
|         | 10                                       | 28,5  | 551,7                | 0,77 | 12,1       |
| Com BSF | 0,5                                      | 29,6  | 648,8                | 0,80 | 15,3       |
|         | 1  | 30,0  | 638,9                | 0,80 | 15,3       |
|         | 2  | 30,3  | 627,8                | 0,79 | 15,0       |
|         | 10                                       | 30,5  | 604,1                | 0,76 | 14,1       |

A Tabela 4.27 resume os principais resultados obtidos neste trabalho, por simulação e experimentalmente. Por simulação, considerou-se a refletância de uma lâmina monocristalina texturada com micropirâmides randômicas ( $\rho_{\text{média}} = 2,1\%$ ) e a refletância de uma lâmina multicristalina texturada com o processo TSA4 ( $\rho_{\text{média}} = 6,4\%$ ), ambas revestidas com um filme AR de  $\text{TiO}_2$ . A refletância das lâminas de

silício utilizadas na simulação com o programa computacional PC-1D são mostradas na Figura 4.50.

Tabela 4.27. Parâmetros elétricos de células solares obtidas por simulação e experimentalmente, com e sem região de BSF.

|         | Parâmetros                            | Simulação<br>( $\rho_{\text{média}} = 2,1 \%$ ) | Simulação<br>( $\rho_{\text{média}} = 6,4 \%$ ) | Experimental |
|---------|---------------------------------------|---|---|--------------|
| Sem BSF | $J_{\text{SC}}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | 33,0  | 28,3  | 29,3         |
|         | $V_{\text{OC}}$ (mV)                  | 622   | 618   | 595          |
|         | FF                                    | 0,79  | 0,79  | 0,79         |
|         | $\eta$ (%)                            | 16,2  | 13,9  | 13,8         |
| Com BSF | $J_{\text{SC}}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | 35,0  | 30,0  | 30,2         |
|         | $V_{\text{OC}}$ (mV)                  | 643   | 639   | 592          |
|         | FF                                    | 0,79  | 0,80  | 0,78         |
|         | $\eta$ (%)                            | 17,8  | 15,3  | 14,1         |

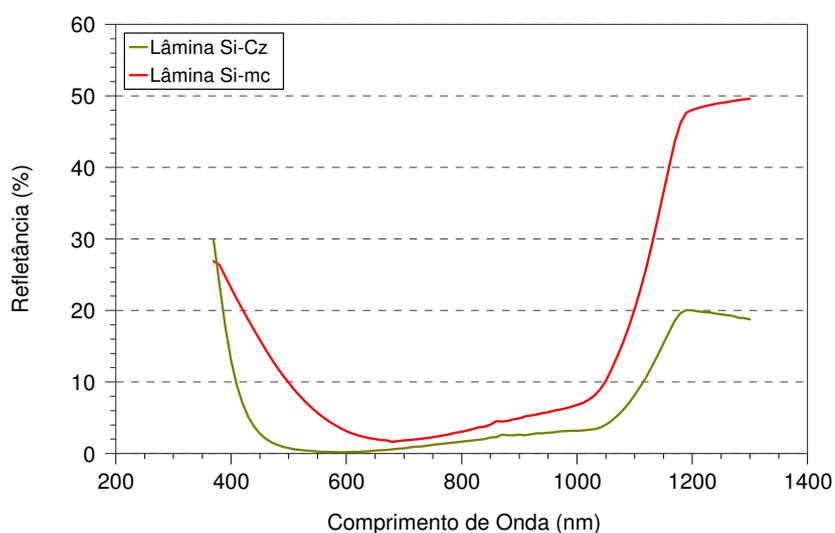


Figura 4.50. Refletância medida em uma lâmina de Si-Cz texturada com micropirâmides formadas aleatoriamente e em uma lâmina de Si-mc texturada com solução ácida, ambas revestidas com filme AR de TiO<sub>2</sub>.

Ao comparar os resultados das melhores células fabricadas sem e com BSF com os valores obtidos por simulação com  $\rho_{\text{média}} = 6,4 \%$ , observa-se que o FF é similar, indicando que a malha de metalização foi bem dimensionada e o processo de queima das pastas metálicas foi otimizado. No entanto, nota-se que a  $J_{\text{SC}}$  é maior

para as células fabricadas para ambas as estruturas,  $n^+pn^+$  e  $n^+pp^+$ . Este resultado pode estar associado à melhor texturação das lâminas processadas. Para comprovar, foram simuladas células solares com refletância similar às lâminas de Si-Cz com formação de micropirâmides. Observa-se que a refletância influencia de forma importante na  $J_{SC}$  e, inclusive, na  $V_{OC}$ . Portanto, uma das linhas de continuidade desta tese deveria ser focada no desenvolvimento de um processo de texturação mais eficaz. Os valores experimentais da  $V_{OC}$  são inferiores aos valores simulados, principalmente para as células com BSF. Este resultado pode estar associado à passivação das superfícies pouco efetiva e a qualidade inferior do substrato. A  $V_{OC}$  é o parâmetro que explica a menor eficiência atingida pelas células solares fabricadas.

Comparando os valores experimentais com os valores simulados, considerando  $\rho_{m\u00e9dia} = 2,1 \%$ , conclui-se que a  $J_{SC}$  e a  $V_{OC}$  podem ser melhoradas por meio da aplicação de novos processos de texturação, melhorando assim, a eficiência das células solares.

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE

Nesta tese, desenvolveram-se, otimizaram-se e compararam-se processos industriais para a fabricação de células solares em silício multicristalino tipo p com estruturas  $n^+pn^+$  e  $n^+pp^+$  e metalização por serigrafia. Primeiro, foi realizada a otimização de um processo de texturação da superfície em solução química ácida para, então, otimizar experimentalmente as etapas do processo de fabricação de células solares  $n^+pn^+$  com uma única difusão de fósforo, e dispositivos  $n^+pp^+$  com difusão de fósforo e alumínio no mesmo passo térmico.

Da análise das células solares  $n^+pn^+$  fabricadas sem texturação, mantendo a temperatura de difusão a 875 °C, constatou-se que a melhor média de eficiência ocorreu para o tempo de difusão de fósforo entre 60 e 70 minutos e temperatura de queima das pastas metálicas de 860 °C. Verificou-se também que a velocidade da esteira durante o processo de queima das pastas metálicas praticamente não afeta a eficiência das células solares. A máxima eficiência obtida em dispositivos sem texturação foi de 12,3 %, com  $J_{SC} = 29 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{OC} = 572 \text{ mV}$  e  $FF = 0,74$ .

Com a otimização experimental da texturação da superfície, obteve-se refletância média de 23 % para o processo com solução ácida e 19,6 % para o processo com radiação laser. Embora a texturação a laser resulte em menor valor de refletância, seu tempo de processamento é elevado, encarecendo o processo. Portanto, para a fabricação de células solares optou-se pelo processo com ataque químico ácido. A eficiência média de 11,3 % para células solares sem texturação aumentou para 13,2 %, quando implementada a texturação em solução ácida. O acréscimo na eficiência é de aproximadamente 2 % (absoluto). O  $FF$  e a  $J_{SC}$  são os parâmetros elétricos que melhoraram com a texturação.

Analisando a repetibilidade dos processos por meio de células solares com texturação, constatou-se que o aumento da temperatura de queima das pastas metálicas, acima de 870 °C, não melhora a eficiência dos dispositivos. Fatores que influenciam na repetibilidade são a texturação e o próprio substrato, devido à presença dos contornos de grãos e defeitos estruturais que podem variar de lâmina para lâmina.

A maior eficiência alcançada pela célula solar  $n^+pn^+$  com texturação foi de 13,8 %, 1,5 % (absoluto) maior que a eficiência da melhor célula solar sem texturação, com  $J_{SC} = 29,3 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{OC} = 595 \text{ mV}$  e  $FF = 0,79$ . Neste processo, a difusão de fósforo foi realizada a 875 °C durante 70 minutos, a temperatura de queima das pastas foi de 870 °C e a velocidade da esteira de 190 cm/min.

Com o desenvolvimento e otimização do processo de difusão de fósforo e alumínio em um único passo térmico para formar células  $n^+pp^+$ , constatou-se que, para a temperatura de difusão de Al a 875 °C durante 90 minutos, os melhores resultados foram encontrados para as concentrações de  $POCl_3$  de 0,15 % e 0,17 %, e difusão de fósforo na temperatura de 875 °C por 70 minutos. Verificou-se também que a redução de  $N_2$  durante a difusão de Al diminui significativamente a eficiência e que o aumento da vazão de  $O_2$  na rampa de subida de temperatura praticamente não altera os parâmetros elétricos das células solares. A melhor temperatura de queima das pastas de metalização também foi de 870 °C.

Considerando os parâmetros da difusão de Al, verificou-se que a temperatura de 875 °C e o tempo de 90 minutos resultam em células solares com maior eficiência. Nestas condições de difusão também se verificou que a espessura do filme de Al deve ser menor ou igual a 1  $\mu\text{m}$ .

A eficiência máxima encontrada para células com estrutura  $n^+pp^+$  foi de 14,1 %,  $J_{SC} = 30,2 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{OC} = 592 \text{ mV}$  e  $FF = 0,78$ . Considerando que o tempo de vida dos minoritários é da ordem de 60  $\mu\text{s}$ , compararam-se os melhores resultados experimentais com os valores otimizados por simulação em trabalho anterior [11]. Para o tempo de vida dos minoritários de 50  $\mu\text{s}$  e largura das trilhas de 100  $\mu\text{m}$ , a eficiência máxima obtida por simulação foi de 15,8 %, com  $J_{SC} =$

31,5 mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{OC} = 636$  mV e  $FF = 0,79$ . A maior diferença entre o resultado experimental e o simulado está na tensão de circuito aberto. Provavelmente, esse fato ocorra devido a uma região de BSF pouco efetiva, a recombinação em superfície maior que o valor considerado na simulação e a qualidade estrutural do material multicristalino, com elevado número de defeitos.

Por meio da comparação e análise dos resultados obtidos experimentalmente, verificou-se que a região de BSF não provoca melhora significativa na eficiência dos dispositivos. A pequena diferença entre as eficiências obtidas com as melhores células  $n^+pn^+$  e  $n^+pp^+$  deve-se à maior densidade de corrente de curto-circuito apresentada pelo dispositivo com BSF de Al. A tensão de circuito aberto é aproximadamente a mesma. A pequena diferença na eficiência pode ser atribuída à baixa resistividade de base da célula. Portanto, pode-se verificar que a efetividade da região de BSF foi baixa, pois o comprimento de difusão dos portadores minoritários apresentou pouco aumento, ou a pasta de Al/Ag produziu BSF nos dispositivos  $n^+pn^+$ .

Pela distribuição bidimensional da EQE verificou-se que as células com BSF tiveram maior EQE que a célula sem BSF, porém a eficiência de algumas células solares com região de BSF foi limitada pela resistência série, provavelmente devido à formação de óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ), prejudicando a formação do contato metal-semicondutor na face posterior.

Para continuidade deste trabalho, sugere-se desenvolver um processo de fabricação de células solares  $n^+pn^+$  em silício multicristalino, com pasta de Ag e fósforo para metalização da região  $n^+$  e formação do emissor seletivo, simultaneamente. Também se sugere formar a região de BSF com pasta de Al, depositada por serigrafia e difusão em forno de esteira. Novos processos de texturação poderão ser implementados para diminuir a refletância e, conseqüentemente, aumentar a eficiência, bem como técnicas de passivação para reduzir a velocidade de recombinação em superfície.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HONSBURG, C.; BOWDEN, S. Photovoltaics CDROM. Disponível em: <<http://www.udel.edu/igert/pvcdrom>>. Acesso em: 21 agosto 2008.
- [2] KOLTUN, M. M. History of solar cell development in the Soviet space program and the terrestrial potential for this technology. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 44, n. 4, p. 293 – 317, 1996.
- [3] Blog. Curiosidades, coletores solares no espaço. Disponível em: <[http://aquecimentoglobalevolutecanoticias.blogspot.com/2009\\_01\\_01\\_archive.html](http://aquecimentoglobalevolutecanoticias.blogspot.com/2009_01_01_archive.html)>. Acesso em: 12 maio 2010.
- [4] DE GOVELLO, C.; MAIGNE, Y. **Eletrificação rural descentralizada. Uma oportunidade para a humanidade**, Técnicas para o Planeta – CRESES-CEPEL, 2003, Rio de Janeiro. 453p.
- [5] FRAIDENRAICH, N. Tecnologia solar no Brasil: Os próximos 20 anos. Disponível em: < <http://libdigi.unicamp.br/document/?view=13>>. Acesso em: 26 maio 2010.
- [6] SALAMONI, I. T.; MONTENEGRO, A. A.; RÜTHER, R. A paridade tarifária da energia solar fotovoltaica para a próxima década no Brasil e a importância de um mecanismo de incentivo. In: **II Congresso Brasileiro de Energia Solar e III Conferência Regional Latino-Americana da ISES: 2008**, Florianópolis. Proceedings... 2008.

- [7] HIRSHMAN, W. P. Surprise, surprise: solar cell production for 2009 hits 12 GW, an incredible 56-percent increase over 2008. **Photon International**, p. 176 – 199, março 2010.
- [8] GREEN, M. A.; EMERY, K.; KING, D. L.; HISIKAWA, Y.; WARTA, W. Solar cell efficiency tables (Version 37). **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 19, p. 84 – 92, 2011.
- [9] HERING, G. Year of the tiger: PV cell output roared in 2010 to over 27 GW – beating 2006 through 2009 combined – but can the year of the rabbit bring more multiples? **Photon International**, p. 186 – 214, março 2011.
- [10] HARTMAN, K.; BERTONI, M.; SERDY, J.; BUONASSISI, T. Dislocation density reduction in multicrystalline silicon solar cell material by high temperature annealing. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 12, p. 122108 – 122108-3, setembro 2008.
- [11] WEHR, G. **Otimização e desenvolvimento de células solares industriais em substratos de silício multicristalino**. Porto Alegre. 2008. 103 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais), PGETEMA, PUCRS, Brasil.
- [12] LORENZO, E. **Electricidad solar: ingeniería de los sistemas fotovoltaicos**. Progensa, Espanha. 1994. 337 p.
- [13] GOETZBERGER, A.; KNOBLOCH, J. **Crystalline silicon solar cells**. John Wiley & Sons, New York. 1998. 238 p.
- [14] LUQUE, A.; HEGEDUS, S. **Handbook of photovoltaic science and engineering**. John Wiley & Sons, England. 2003. 1115 p.
- [15] MARKVART, T.; CASTAÑER, L. **Solar cells: materials, manufacture and operation**. Oxford: Elsevier, 2004. 556 p.

- [16] MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I.; LUQUE, A. Practical high efficiency bifacial solar cells. In: **1<sup>st</sup> WCPEC**, 1994, Hawaii. Proceedings... 1994, 1663 – 1666.
- [17] GREEN, M. A. **Solar cells: operating principles, technology e system applications**. Sydney: UNSW Photovoltaics, 1992. 274 p.
- [18] EBERHARDT, D. **Desenvolvimento de um sistema completo para caracterização de células solares**. Porto Alegre. 2005. 104 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais), PGETEMA, PUCRS, Brasil.
- [19] MARTÍ, A. Fundamentos de la conversión fotovoltaica: la célula solar. In: **Fundamentos, dimensionado y aplicaciones de la energia solar fotovoltaica**. Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas. Madrid, 1995, p. 1.3 – 1.27.
- [20] BARANÑO, F. R. **Evaluación de la serigrafía como técnica de metalización para células solares eficientes**. Bilbao. 2001. 237 p. Tese de Doutorado, Escuela Superior de Ingenieros de Bilbao, Universidad Del País Vasco, Espanha.
- [21] HILALI, M. M. **Understanding and development of manufacturable screenprinted contacts on high sheet-resistance emitters for low-cost silicon solar cells**. Atlanta. 2005. 286 p. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica e Computacional), Georgia Institute of Techonology, EUA.
- [22] ROSS, B. The use of eutetic alloys in screened contacts. In: **14<sup>th</sup> IEEE, Photovoltaic Specialists Conference**., 1980, San Diego. Proceedings... 1980, 1406 – 1407.
- [23] GUTIÉRREZ, R.; JIMENO, J. C.; HERNANDO, F.; RECAR, F.; BUENO, G. Evaluation of standard screen printed solar cells. In: **13<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference**, 1995, Nice. Proceedings... 1995, 1508 – 1511.

[24] PERUZZI, R. Realization of a wholly screen printed silicon solar cell production line. In: **12<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference**, 1994, Amsterdam. Proceedings... 1994, 1022 – 1024.

[25] ERATH, D.; FILIPOVIC, A.; RETZLAFF, M.; GOETZ, A. K.; CLEMENT, F.; BIRO, D.; PREU, R. Advanced screen printing technique for high definition front side metallization of crystalline silicon solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 94, n. 1, p. 57 – 61, janeiro 2010.

[26] EBONG, A.; ROHATGI, A.; ZHANG, W.; NEIDERT, M. Understanding the role of glass frit in the front Ag paste for high sheet resistance emitters. In: **22<sup>nd</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition**, 2007, Milan. Proceedings... 2007, 1734 – 1737.

[27] KRÄNZL, A.; KOPECEK, R.; PETER, K.; SCHNEIDER, A.; FATH, P. Industrial  $\eta=15.5\%$  mc-Si solar cells with boron BSF and open rear contact. In: **20<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition**: 2005, Barcelona. Proceedings... 2005, 781 – 784.

[28] JANSSEN, L.; RINIO, M.; BORCHERT, D.; WINDGASSEN, H.; BÄTZNER, D. L.; KURZ, H. Passivating thin bifacial silicon solar cells for industrial production. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 15, p. 469 – 475, 2007.

[29] MEYER, R.; ENGELHART, P.; TERHEIDEN, B.; BRENDDEL, R. A Process sequence for silicon solar cells with local boron diffused back surface field. In: **21<sup>st</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition**: 2006, Dresden. Proceedings... 2006, 713 – 716.

[30] DÍAZ, M. B.; KOCH, W.; HÄSSLER, C.; BRÄUTIGAM, H. G. Resistivity topography: a grain boundary characterisation method. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 72, p. 473 – 486, 2002.

- [31] REZENDE, S. M. **A física de materiais e dispositivos eletrônicos**. Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 1996. 546 p.
- [32] BENTZEN, A.; HOLT, A. Overview of phosphorus diffusion and gettering in multicrystalline silicon. **Materials Science and Engineering B**, v. 159 – 160, p. 228 – 234, março 2009.
- [33] SCHULTZ, O.; GLUNZ, S. W.; RIEPE, S.; WILLEKE, G. P. Gettering of multicrystalline silicon for high-efficiency solar cells. In: **21<sup>st</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition**, 2006, Dresden. Proceedings... 2006, 788 – 791.
- [34] SCHWADERER, D.; RIEPE, S.; HABENICHT, H.; SCHULTZ, O.; WARTA, W. Investigation on gettering of impurities during phosphorous diffusion in multicrystalline silicon. In: **22<sup>nd</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition**, 2007, Milan. Proceedings... 2007, 1617 – 1621.
- [35] JIMÉNEZ, L. J. C. **Caracterización, procesos y estructuras para la mejora de células solares de silício**. Madri. 2005. 182 p. Tese (Doutorado em Ingeniería e Telecomunicación), Instituto de Energia Solar, Universidade Politécnica de Madri, Espanha.
- [36] UPADHYAYA, A.; SHEORAN, M.; RISTOW, A.; ROHATGI, A.; NARAYANAN, S.; RONCIN, S. Greater than 16 % efficient screen printed solar cells on 115-170  $\mu\text{m}$  thick cast multicrystalline silicon. Disponível em: <[http://www.ece.gatech.edu/research/UCEP/papers/4world/Upadhyaya\\_4th\\_WCPE\\_C.pdf](http://www.ece.gatech.edu/research/UCEP/papers/4world/Upadhyaya_4th_WCPE_C.pdf)>. Acesso em: 25 janeiro 2008.
- [37] JANSSENS, T.; POSTHUMA, N. E.; VAN KERSCHAUER, E.; BAERT, K.; CHOUKLAT, P.; EVERAERT, J. L.; GOOSENS, J.; VANDERVORST, W.; POORTMANS, J. Advanced phosphorous emitters for high efficiency Si solar cells. In: **24<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2009, Hamburgo. Proceedings... 2009, p. 1843 – 1846.

- [38] GÓMEZ, M. A. B. Fabricación de células y módulos de silicio monocristalino e multicristalino. In: **Fundamentos, dimensionado y aplicaciones de la energía solar fotovoltaica**. Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas. Madrid, 1995, p. 3.3 – 3.21.
- [39] GODLEWSKI, M. P.; BARAONA, C. R.; BRANDHORST, H. W. Low-high Junction Theory Applied to Solar Cells. In: **10<sup>th</sup> IEEE, Photovoltaic Specialists Conference**: 1973, Palo Alto. Proceedings... 1973, 40 – 49.
- [40] MOUSSAOUI, A.; MOEHLECKE, A.; CAÑIZO, C.; LUQUE, A. High efficiency in mc-Si by using a simple process. In: **14<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition**: 1997, Barcelona. Proceedings... 1997, p. 747 – 749.
- [41] MEYER, E. M.; NEJATI, M. R.; MOREL, S.; ROBERT, G.; BITNAR, B.; FLEISCHER, P. V. High definition screen-printing on crystalline solar cells. In: **24<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2009, Hamburgo. Proceedings... 2009, p. 1459 – 1461.
- [42] JAEHYEONG, L.; LAKSHMINARAYAN, N.; DHUNGEL, S. K.; KIM, K.; YI, J. Optimization of fabrication process of high-efficiency and low-cost crystalline silicon solar cell for industrial applications. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 93, n. 2, p. 256 – 261, fevereiro 2009.
- [43] KOMATSU, Y.; MIHAILETCHI, V. D.; GEERLIGS, L. J.; DIJK, B.; REM, J. B.; HARRIS, M. Homogeneous p<sup>+</sup> emitter diffused using boron tribromide for record 16,4 % screen-printed large area n-type mc-Si solar cell. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 93, n. 6 – 7, p. 750 – 752, junho 2009.
- [44] SCHMIGA, C.; HÖRTEIS, M.; RAUER, M.; MEYER, K.; LOSSEN, J. Large-area n-type silicon solar cells with printed contacts and aluminium-alloyed rear emitter. In: **24<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2009, Hamburgo. Proceedings... 2009, p. 1167 – 1170.

[45] BUCK, T.; KOPECEK, R.; LIBAL, J.; HERGUTH, A.; PETER, K.; RÖVER, I.; WAMBACH, K.; GEERLIGS, B. Industrial screen printed n-type silicon solar cells with front boron emitter and efficiencies exceeding 17 %. In: **21<sup>st</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2006, Dresden. Proceedings... 2006, p. 1264 – 1267.

[46] GAZUZ, V.; MÜHLBAUER, M.; AUER, R. Novel n-type silicon solar cell device by aluminium bonding to a glass substrate. In: **24<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2009, Hamburgo. Proceedings... 2009, p. 2206 – 2208.

[47] CUEVAS, A.; SAMUNDSETT, C.; KERR, M. J.; MACDONALD, D. H.; MÄKEL, H.; ALTERMATT, P. P. Back junction solar cells on n-type multicrystalline and Cz silicon wafers. In: **3<sup>rd</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**: 2003, Osaka. Proceedings... 2003, p. 964 – 966.

[48] HALM, A.; POPESCU, L. M.; THEOBALD, J.; PETER, K.; KOPECEK, R. Low temperature pads on Al-emitter or Al-BSF. In: **24<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2009, Hamburgo. Proceedings... 2009, p. 1462 – 1464.

[49] SAYNOVA, D. S.; MIHAILETCHI, V. D.; GEERLIGS, L. J.; WEEBER, A. W. Comparison of high efficiency solar cells on large area n-type and p-type silicon wafers with screen-printed aluminium-alloyed rear junction. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?arnumber=04922760>>. Acesso em: 12 maio 2010.

[50] DROSS, F.; FRANKEN, R. H.; SINGH, S.; KERSCHAUER, E.; BEAUCARNE, G.; MERTENS, R. 15 % Multicrystalline n-type silicon screen-printed solar cells with Al-alloy emitter. In: **Conference Record of the 33<sup>rd</sup> IEEE, Photovoltaic Specialists Conference**: 2008, San Diego. Proceedings... 2008, p. 1 – 3.

[51] HERZOG, B.; PETER, K. Ultra-large 20 x 20 cm<sup>2</sup> mc-Si solar cells: improved cell process resulting in efficiencies exceeding 15 %. In: **21<sup>st</sup> European Photovoltaic**

**Solar Energy Conference and Exhibition**, 2006, Dresden. Proceedings... 2006, 1293 – 1296.

[52] QUANG, N.; PIHAN, E.; NICHIPORUK, O.; COUSTIER, F.; GAUTHIER, M.; MERMET, S.; CHAVRIER, D.; MADON, F.; GOAER, G. Large size 450 kg ingots and very thin wafer cutting-one industrial approach to reduce mc-Si wafer cost. In: **22<sup>nd</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition**, 2007, Milan. Proceedings... 2007, 943 – 947.

[53] SHEORAN, M.; UPADHYAYA, V.; UPADHYAYA, A.; ROHATGI, A. High-efficiency screen-printed thin silicon solar cells. In: **22<sup>nd</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition**, 2007, Milan. Proceedings... 2007, 1738 – 1741.

[54] SCHNEIDER, A.; GERHARDS, C.; HUSTER, F.; NEU, W.; SPIEGEL, M.; FATH, P.; BUCHER, E.; YOUNG, R. J. S.; PRINCE, A. G.; RABY, J. A.; CARROLL, A. F. Al BSF for thin screenprinted multicrystalline Si solar cells. In: **17<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition**, 2001, Munich. Proceedings... 2001, 1768 – 1771.

[55] SCHNEIDER, A.; GERHARDS, C.; FATH, P.; BUCHER, E. Bow reducing factors for thin screenprinted mc-Si solar cells with Al BSF. In: **Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE, Photovoltaic Specialists Conference**: 2002, New Orleans. Proceedings... 2002, p. 19 – 24.

[56] KOVAL, T.; WOHLGEMUTH, J.; KINSEY, B. Dependence of cell performance on wafer thickness for BSF and non-BSF cells. In: **25<sup>th</sup> PVSC**, 1996, Washington. Proceedings... 1996, 505 – 507.

[57] MACDONALD, D. H.; CUEVAS, A.; KERR, M. J.; SAMUNDSETT, C.; RUBY, D.; WINDERBAUM, S.; LEO, A. Texturing industrial multicrystalline silicon solar cells. **Solar Energy**, v. 76, n. 1 – 3, p. 277 – 283, março 2004.

- [58] PONCE-ALCÁNTARA, S.; CAÑIZO, C.; LUQUE, A. Adaptation of monocrystalline solar cell process to multicrystalline materials. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 87, n. 1 – 4, p. 411 – 421, maio 2005.
- [59] JU, M.; GUNASEKARAN, M.; KIM, K.; HAN, K.; MOON, I.; LEE, K.; HAN, S.; KWON, T.; KYUNG, D.; YI, J. A new vapor texturing method for multicrystalline silicon solar cell applications. **Materials Science and Engineering B**, v. 153, n. 1 – 3, p. 66 – 69, setembro 2008.
- [60] BASU, P. K.; DHASMANA, H.; UDAYAKUMAR, N.; THAKUR, D. K. A new efficient, environment friendly and high productive texturization process of industrial multicrystalline silicon solar cells. **Renewable Energy**, v. 34, n. 12, p. 2571 – 2576, dezembro 2009.
- [61] BÄTZNER, D. L.; WINDGASSEN, H.; SAUER, A.; HADAM, B.; JANSSEM, L.; PLETZER, T. Acidic wet chemical texturization of mc-Si solar cells. In: **22<sup>nd</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition**, 2007, Milan. Proceedings... 2007, p. 1715 – 1718.
- [62] GANGOPADHYAY, U.; DHUNGEL, S. K.; BASU, P. K.; DUTTA, S. K.; SAHA, H.; YI, J. Comparative study of different approaches of multicrystalline silicon texturing for solar cell fabrication. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 4, p. 285 – 289, fevereiro 2007.
- [63] NARAYANAN, S. Large area multicrystalline silicon solar cells in high volume production environment – history, status, new processes, technology transfer issues. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 74, n. 1 – 4, p.107 – 115, outubro 2002.
- [64] EINHAUS, R.; VAZSONYI, E.; DUERINCKX, F.; HORZEL, J.; VAN KERSCHAUER, E.; SZLUFCHIK, J.; NIJS, J.; MERTENS, R. Recent Progress With Acidic Texturing solutions on different multicrystalline silicon materials including ribbons. In: **2<sup>nd</sup> World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion**, 1998, Vienna. Proceedings... 1998, 1630 – 1633.

[65] GEIPEL, T.; PINGEL, S.; DITTRICH, J.; ZEMEN, Y.; KROPKE, G.; WITTNER, M.; BERGHOLD, J. Comparison of acidic and alkaline textured multicrystalline solar cells in a solar panel production. In: **24<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2009, Hamburgo. Proceedings... 2009, p. 3248 – 3252.

[66] RENTSCH, J.; BAMBERG, F.; SCHNEIDERLÖCHNER, E.; PREU, R. Texturing of multicrystalline silicon by laser ablation. In: **20<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition**, 2005, Barcelona. Proceedings... 2005, 1321 – 1324.

[67] KERN, W. **Handbook of semiconductor wafer cleaning technology: science, technology and applications**. New York: Noyes Publications, 1993. 623 p.

[68] WOLF, S., TAUBER, R. N. **Silicon processing for the VLSI ERA v1 process technology**. Sunset Beach, California, 1986, 960 p.

[69] MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I. Pilot Production of  $n^+pn^+$  and  $n^+pp^+$  silicon solar cells: efficiency x yield. In: **25<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition and 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**, 2010, Valencia. Proceedings... 2010, p. 2497 – 2500.

[70] MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I. Pilot plant to develop cost effective photovoltaic modules. In: **22<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition**, 2007, Milão. Proceedings... 2010, p. 1772 – 1775.

[71] MOUSSAOUI, A.; CAÑIZO, C.; MOEHLECKE, A.; LUQUE, A. Influence of temperature in a simple Si solar cell fabrication process. In: **14<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition**, 1997, Barcelona. Proceedings... 1997, 65 – 68.

[72] PÉRICHAUD, I.; Gettering of impurities in solar silicon. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 72, n. 1 – 4, p. 315 – 326, abril 2002.

- [73] CVP21, **Manual of Wafer Profiler CVP21**, electrochemical capacitance voltage profiling. 236 p.
- [74] PERKIN - ELMER, **Manual of spectrometer Lambda 950**, uv/vis, 175 nm - 3300 nm. 156 p.
- [75] WT-2000PV User Manual: Measurement tool for solar cell manufacturing. Disponível em: <<http://www.semilab.com>>. Acesso em: 2 março 2010.
- [76] BREITENSTEIN, O.; RAKOTONIAINA, J. P.; RIFAI, M. H. Quantitative evaluation of shunts in solar cells by lock-in thermography. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 11, p. 515 – 526, 2003.
- [77] TRUPKE, T.; PINK, E.; BARDOS, R. A.; ABBOTT, M. D. Spatially resolved series resistance of silicon solar cells obtained from luminescence imaging. **Applied Physics Letters**, v. 90, p. 093506-1 – 093506-3, 2007.
- [78] BENICK, J.; HOEX, B.; DINGEMANS, G.; KESSELS, W. M. M.; RICHTER, A.; HERMLE, M.; GLUNZ, S. W. High-efficiency n-type silicon solar cells with front side boron emitter. In: **24<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference: 2009**, Hamburgo. Proceedings... 2009, p. 863 – 870.
- [79] PANEK, P.; LIPINSKI, M.; DUTKIEWICZ, J. Texturization of multicrystalline silicon by wet chemical etching for silicon solar cells. **Journal of Materials Science**, v. 40, p. 1459 – 1463, 2005.
- [80] SHIU, P. P. **Controlled-depth laser cutting of aluminum sheet for laminated object manufacturing**. Ontário. 85p. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Queen's University, Canadá.
- [81] ZANESCO, I.; MOEHLECKE, A. Implementação de duas unidades geradoras de energia elétrica com módulos fotovoltaicos eficientes. Porto Alegre, 2010. 387 p. (Relatório técnico, MME 008/2005)