



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**DESENVOLVIMENTO E COMPARAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES
FINAS COM ESTRUTURAS P^+NN^+ E N^+NP^+**

RODRIGO CARVALHO DE CAMPOS

LICENCIADO EM FÍSICA

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

Porto Alegre

Agosto, 2014



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO E COMPARAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES FINAS COM ESTRUTURAS P⁺NN⁺ E N⁺NP⁺

RODRIGO CARVALHO DE CAMPOS

LICENCIADO EM FÍSICA

ORIENTADOR: Prof. Dr. Adriano Moehlecke

CO-ORIENTADOR: Profa. Dra. Izete Zanesco

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

Trabalho vinculado ao projeto "Células Solares Bifaciais em Substratos Finos e com Região p⁺ Localizada", subvencionado pela Companhia Estadual de Distribuição de Energia Elétrica – CEEE-D, contrato CEEE/9942397.

**Porto Alegre
Agosto, 2014**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO E COMPARAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES FINAS COM ESTRUTURAS P+NN+ E N+NP+

CANDIDATO: RODRIGO CARVALHO DE CAMPOS

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

Adriano Moehlecke

DR. ADRIANO MOEHLECKE - ORIENTADOR

Izete Zanescow

DRA. IZETE ZANESCO - CO-ORIENTADORA

BANCA EXAMINADORA

João Bernardes da Rocha Filho

DR. JOÃO BERNARDES DA ROCHA FILHO - DA FACULDADE DE FÍSICA - PUCRS

Eleani Maria da Costa

DRA. ELEANI MARIA DA COSTA - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

PUCRS

Campus Central

Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900

Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625

E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br

www.pucrs.br/feng

AGRADECIMENTOS

Agradeço a PUCRS e ao PGETEMA pela bolsa concedida que me possibilitou ser a primeira pessoa da minha família a participar de um curso de mestrado. À CEEE, pelo auxílio financeiro para execução desta dissertação. À minha amada família que me deu suporte em todos os momentos. Aos meus queridos orientadores que estiveram sempre dispostos a me auxiliar na realização deste trabalho. E finalmente à Inteligência sistêmica que a tudo permeia. Que é início e fim de tudo. Que eu possa sempre servir de ferramenta à Sua vontade e que esse título possa me qualificar na concretização dos mais nobres ideais que meu coração possa conceber.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	4
SUMÁRIO.....	5
LISTA DE FIGURAS.....	6
LISTA DE TABELAS	6
LISTA DE SÍMBOLOS.....	9
RESUMO	11
ABSTRACT	12
1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVOS	16
2.1. Objetivos Específicos	16
3. A CÉLULA SOLAR DE SILÍCIO	17
3.1. Breve histórico	17
3.2. Estrutura básica da célula industrial de silício.....	17
3.3. Características elétricas das células solares	19
3.3.1. Curva J-V e parâmetros elétricos	19
3.3.2. Resposta espectral e eficiência quântica	20
3.4. Células solares em substrato n	22
3.5. Células solares em substratos finos	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1. Processo de fabricação	32
4.1. Técnicas de caracterização	38
5. RESULTADOS E ANÁLISE	41
5.1. Implementação do processo de afinamento e de texturação.....	41
5.2. Comparação de pastas de Al, Ag e Al/Ag para formação da malha metálica na face dopada com boro	45
5.3. Otimização do processo de queima das pastas de serigrafia.....	48
5.4. Características elétricas das células solares mais eficientes.....	52
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE	56
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Processo básico industrial para fabricação de células solares n^+pp^+ . Adaptado de [22].	18
Figura 3.2. Curva característica J-V e curva de P-V de uma célula solar de silício com área de $61,58 \text{ cm}^2$ [23].	19
Figura 3.3. Resposta espectral de uma célula solar em função do comprimento de onda [24].	21
Figura 3.4. Eficiência quântica interna de uma célula solar de silício com diferentes características de recombinação: a) variação da recombinação em volume da lâmina, caracterizada por uma variação de τ ; b) variação da recombinação na superfície frontal, caracterizada por S_f [23].	23
Figura 3.5. Temperatura de queima da pasta metálica para lâminas com espessuras diferentes [46].	29
Figura 3.6. Eficiência da célula solar em função da espessura com otimização e sem otimização dos perfis de temperatura de queima da pasta metálica [46].	29
Figura 3.7. Eficiência de células solares de 4 cm^2 em função da espessura de lâminas de silício Cz e FZ, com e sem filme passivador de SiNx na face posterior [47].	30
Figura 4.1. Sequência do processo de fabricação de células solares finas com estrutura p^+nn^+ e n^+np^+ .	33
Figura 4.2. Espessura das lâminas versus tempo de imersão em solução com KOH [49].	33
Figura 4.3. Superfície texturada de uma lâmina de silício. Imagem obtida por MEV [50].	34
Figura 4.4. Esquema do processo de serigrafia usado para depositar malhas metálicas nas células solares [59], [60].	37
Figura 4.5. Células solares pseudo-quadradas de $80 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$ [61].	38
Figura 5.1. Pontos de medição da refletância espectral das lâminas texturadas.	42
Figura 5.2. Refletância de lâminas finas texturadas, com diferentes tempos de processo de ataque anisotrópico.	43

Figura 5.3. Refletância de lâminas finas texturadas, com diferentes tempos de processo de ataque anisotrópico [64].....	44
Figura 5.4. V_{OC} , J_{SC} , FF e η médios de células solares n^+np^+ e correspondentes à célula solar mais eficiente em função da temperatura de queima das pastas de metalização.....	50
Figura 5.5. V_{OC} , J_{SC} , FF e η médios de células solares p^+nn^+ e correspondentes à célula solar mais eficiente em função da temperatura de queima das pastas de metalização.....	51
Figura 5.6. Curvas características J-V de células solares n^+np^+ e p^+nn^+ que atingiram as maiores eficiências. Medidas realizadas sob irradiância de 100 mW/cm^2 , espectro AM1,5G e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$	53
Figura 5.7. Resposta espectral das células solares processadas.....	53
Figura 5.8. (a) Refletância e (b) eficiência quântica interna das células solares processadas. O valor de λ_{min} corresponde ao valor do comprimento de onda onde ocorre o mínimo da refletância.....	54

LISTA DE TABELAS

- Tabela 3.1. Parâmetros elétricos médios de células solares n^+pp^+ fabricadas em lâminas de silício FZ de diferentes espessuras [46].....28
- Tabela 5.1. Valor da refletância média ponderada em cada ponto e valor médio deste parâmetro para cada processo de texturação de lâminas Amex tipo n, afinadas quimicamente com solução de KOH.43
- Tabela 5.2. Valor da refletância média ponderada em cada ponto e valor médio deste parâmetro para cada tempo de texturação de lâminas Meyer-Burger, fornecidas na espessura de 135 μm [64].....44
- Tabela 5.3. Características elétricas médias de células solares n^+np^+ e p^+nn^+ com pasta PV381 e PV202 para metalizar a face p^+ . Não foi depositado filme AR na face p^+ . A queima das pastas foi realizada a 840 °C.....45
- Tabela 5.4. Características elétricas das células solares n^+np^+ e p^+nn^+ mais eficientes com pasta PV381 e PV202. Não foi depositado filme AR na face p^+ . A queima das pastas foi realizada a 840 °C.....45
- Tabela 5.5. Características elétricas médias das células solares n^+np^+ e p^+nn^+ com pasta PV381 e PV17A na face p^+ , com diferentes ordens de deposição: antes ou depois do filme de TiO_2 . A queima das pastas foi realizada a 900 °C. Medidas elétricas realizadas sob condições padrão: 100 mW/cm^2 , espectro AM1,5G e 25 °C.47
- Tabela 5.6. Características das células solares n^+np^+ e p^+nn^+ mais eficientes com pasta PV381 e PV17A na face p^+ , com diferentes ordens de deposição: antes ou depois do filme de TiO_2 . A queima das pastas foi realizada a 900 °C.47
- Tabela 5.7. Características das células solares fabricadas com pasta PV381 (face p^+) e PV17A (face n^+), com diferentes temperaturas de queima (T_{Queima}). O filme de TiO_2 foi depositado na face p^+ depois da metalização e queima das pastas metálicas.49
- Tabela 5.8. Parâmetros elétricos das células solares de maior eficiência com pasta PV381 (face p^+) e PV17A (face n^+), com diferentes temperaturas de queima (T_{Queima}). O filme de TiO_2 foi depositado na face p^+ depois da metalização e queima das pastas metálicas.49

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área da célula	cm ²
ALD	<i>Atomic layer deposition</i>	-
AR	Antirreflexo	-
BSF	<i>Back surface field</i> – campo retrodifusor	-
C(x)	Concentração de impurezas	cm ⁻³
Cz	Czochralski	-
EQE	Eficiência quântica externa	%
EQI	Eficiência quântica interna	%
FF	Fator de forma	-
FSF	<i>Front surface field</i> – campo retrodifusor frontal	-
FZ	Float zone – Fusão zonal flutuante	-
G	Irradiância solar incidente	mW/cm ²
h	Constante de Planck	m ² kg/s
H ₂ O _{DI}	Água deionizada	-
HIT	<i>Heterojunction with intrinsic thin layer</i>	-
I	Corrente elétrica	mA
I _{MP}	Corrente no ponto de máxima potência	mA
I _{SC}	Corrente de curto-circuito	mA
IBC	<i>Interdigitated back contact</i>	-
I-V	Corrente elétrica em função da diferença de potencial aplicada	
J	Densidade de corrente elétrica	mA/cm ²
J-V	Densidade de corrente em função da diferença de potencial aplicada	
J _{MP}	Densidade de corrente no ponto de máxima potência	mA/cm ²
J _{SC}	Densidade de corrente de curto-circuito	mA/cm ²
J _L	Densidade de corrente fotogerada	mA/cm ²
MEV	Microscopia eletrônica de varredura	-
P	Potência	-
PECVD	<i>Plasma enhanced chemical vapor deposition</i>	-
PERT	<i>Passivated emitter rear totally diffused</i>	-
P _{MP}	Potência no ponto de máxima potência	W
PV-FZ	<i>Photovoltaic – float zone</i>	-

q	Carga do elétron	C
R_{\square}	Resistência de folha	Ω/\square
RCA	<i>Radio Corporation of America</i>	-
$RE(\lambda)$	Resposta espectral	A/W
S_f	Velocidade de recombinação em superfície frontal	cm/s
T_{Queima}	Temperatura de queima das pastas metálicas	$^{\circ}\text{C}$
V	Tensão elétrica	V
V_{OC}	Tensão de circuito aberto	V
V_{MP}	Tensão no ponto de máxima potência	V
x_j	Profundidade da junção pn	μm
η	Eficiência	%
λ	Comprimento de onda	nm
λ_{min}	Comprimento de onda equivalente à mínima refletância	nm
μ	Mobilidade dos portadores de carga	$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$
ρ	Refletância	%
ρ_w	Refletância média ponderada	%
$\rho(\lambda)$	Refletância espectral	%
τ	Tempo de vida dos portadores de carga minoritários	μs

RESUMO

CAMPOS, Rodrigo Carvalho de. **Desenvolvimento e Comparação de Células Solares Finas com Estruturas p^+nn^+ e n^+np^+** . Porto Alegre. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O principal objetivo da indústria de células solares é reduzir os custos de produção a fim de que a energia solar fotovoltaica possa ser competitiva com outras formas de produção de energia elétrica. Atualmente, a maioria das células solares industriais de silício utilizam lâminas tipo p e estas possuem espessura da ordem 200 μ m. A combinação do uso de silício tipo n para a obtenção de dispositivos de maior eficiência e lâminas finas podem ser alternativas para a redução dos custos. Este trabalho teve por objetivo desenvolver e avaliar células solares fabricadas sobre lâminas finas de silício monocristalino Czochralski, grau solar, tipo n, especificamente no desenvolvimento do processo para fabricação de células p^+nn^+ e n^+np^+ . Adaptou-se experimentalmente um ataque químico baseado em 100 g de KOH diluídos em 1600 mL de H₂O para afinamento de lâminas de 200 μ m, sendo necessários 7 min de imersão com a solução a 85 °C para obtenção de lâminas de 135 μ m – 140 μ m. A texturação padrão do NT-Solar foi usada, sendo que o tempo de processo que produziu a menor refletância foi de 40 min. Ao comparar pastas de Ag, Ag/Al e Al, constatou-se que a última permitiu a fabricação das células solares mais eficientes, com ambas as estruturas. Observou-se que esta pasta não consegue perfurar o filme de TiO₂ e a mesma deve ser depositada sobre a face p^+ antes da deposição deste filme. A queima de pastas metálicas de Ag e Al foi otimizada considerando a temperatura do processo térmico e concluiu-se que esta deve estar no intervalo de 870 °C a 890 °C, onde se observou a eficiência média mais alta. As células solares mais eficientes fabricadas com as estruturas n^+np^+ e p^+nn^+ atingiram a eficiência de 13,8 % e 13,2 %, respectivamente. A eficiência quântica interna mostrou que as células solares têm alta recombinação nas superfícies. Comparando ambas as estruturas obtidas por processos similares, conclui-se que a estrutura n^+np^+ é a mais adequada para produção de células solares finas em base n.

Palavras-Chaves: células solares, silício tipo n, lâminas finas.

ABSTRACT

CAMPOS, Rodrigo Carvalho de. **Development and Comparison of Thin Silicon Solar Cells with p^+nn^+ and n^+np^+ Structures**. Porto Alegre. 2014. Master Thesis. Pos-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The main goal of the solar cell industry is to reduce the production costs so that the photovoltaic solar energy can be competitive with other kinds of electricity generation. Currently, many industrial silicon solar cells use p-type wafers and have a thickness of approximately 200 μm . The combination of the use of n-type silicon to obtain higher efficiency devices and thinner wafers can be an alternative for reducing costs. The aim of this work was to develop and evaluate silicon solar cells fabricated in thin wafers of n-type Czochralski-growth monocrystalline solar grade silicon, specifically in the development of the manufacturing process of p^+nn^+ and n^+np^+ solar cells. An etching based on 100 g of KOH and 1600 mL of H_2O kept at 85 $^\circ\text{C}$ was experimentally suited for thinning 200 μm wafers. Seven minutes in the etching were needed for obtaining 135 μm – 140 μm thick wafers. The time of the standard texture etch used in the NT-Solar was optimized and the time that produced the lower reflectance was 40 min. By comparing metal pastes of Ag, Ag/Al and Al, we concluded that the latter enabled the manufacture of the more efficient solar cells, with both structures and aluminum metal paste cannot etch-through the TiO_2 thin film. This way, the Al paste has to be deposited on the p^+ face before the deposition of this film. The firing of the Ag and Al metal pastes were optimized taking into account the firing temperature. The higher average efficiencies were observed when the firing temperature remained in the range of 870 $^\circ\text{C}$ a 890 $^\circ\text{C}$. More efficient solar cells fabricated with n^+np^+ and p^+nn^+ structures achieved the efficiency of 13.8 % and 13.2 %, respectively. The internal quantum efficiency showed the solar cells presented high surface recombination. By comparing both structures obtained with similar processes, we can conclude that n^+np^+ is the most suitable to the production of n-type silicon solar cells.

Keywords: solar cells, n-type silicon, thin wafers.

1. INTRODUÇÃO

Nós humanos, habitantes do planeta Terra, espécie dominante em nosso ambiente, seres altamente adaptáveis com grande poder para modificar a paisagem e o clima, ao longo das eras desenvolvemos ferramentas, métodos e técnicas que nos possibilitaram viver uma vida segura e confortável. Atualmente, baseamos nosso modo de vida em uma sociedade de consumo desenvolvimentista que tem como um de seus principais pilares um crescimento econômico estritamente dependente do consumo cada vez maior de energia [1], [2]. No entanto, a produção desta energia gera impactos danosos ao meio ambiente, principalmente quando se leva em consideração que aproximadamente 86% da matriz energética mundial é baseada em fontes não renováveis [3] e que mesmo as fontes de energia renovável podem ser impactantes em nível socioambiental, como por exemplo as hidrelétricas construídas no Brasil [2],[3].

Dentro deste contexto, soluções viáveis vêm sendo pesquisadas. Uma das mais promissoras é a energia solar, que apesar de em primeira análise não ser economicamente a alternativa mais barata, apresenta muitos aspectos positivos [3]. No decorrer do século XX, avanços físicos e de engenharia possibilitaram o desenvolvimento de células solares com eficiências maiores. Em menos de cinquenta anos, as células solares se tornaram vinte vezes mais eficientes em converter energia solar em energia elétrica [4]. Ainda hoje, uma gama enorme de pesquisas é dedicada ao desenvolvimento das células fotovoltaicas.

Para que uma fonte de energia seja considerada viável dentro de nosso modo de vida atual, é imprescindível que ela seja o mais barata possível, que de preferência seja limpa, estável e aplicável de forma industrial. Sem dúvida a energia solar fotovoltaica é uma das formas de obtenção de energia mais limpas desenvolvidas pelo homem até o presente momento.

No custo de produção de módulos fotovoltaicos, a lâmina de silício representa da ordem de 50 % do valor final [5]. Para reduzir os custos da produção de células solares baseadas em silício vem sendo proposto e estudado o uso de silício de menor qualidade e a redução das espessuras atuais de 200 μm para 120 μm [5], [6], [7], [8], [9]. No entanto, para que ambos os métodos sejam realmente efetivos na redução de custos, os processos de fabricação deverão resultar em células de eficiência similar as atuais. Além disto, outro aspecto importante a ser considerado é a eficiência de produção, que deve ficar acima de 90 % para ser compatível com a produção atual [10].

Para a redução de espessura, a Agenda de Pesquisa Estratégica da Comunidade Europeia coloca que deverá ser melhorada a relação massa da lâmina por potência produzida pela célula solar dos atuais 10 g / W para 3 g / W em 2020 [11]. No entanto, novas tecnologias deverão ser implementadas a fim de permitirem a obtenção de altas eficiências ou manutenção dos valores atuais em 15-16 %.

Em 2011, 84 % da produção mundial de células solares utilizou lâminas de silício cristalino tipo p dopadas com boro e em somente 3,9 % foram usadas lâminas tipo n dopadas com fósforo [12]. A dopagem com boro foi estabelecida como padrão nos anos 60, como resultado do uso inicial das células solares para aplicações espaciais, quando à resistência ao impacto de partículas ionizantes era o aspecto decisivo. As lâminas tipo p apresentam vantagens no processamento das células solares porque se usa a difusão de fósforo para produzir a junção np, necessitando processos de menor temperatura para obtenção de alta concentração do dopante em superfície, quando comparado com a difusão de boro em lâminas tipo n (para formar a junção pn). Ao mesmo tempo, a difusão de fósforo produz mecanismos de extração e captura de impurezas (*gettering*) muito eficazes. Além disso, nas lâminas tipo p, os portadores de carga minoritários são os elétrons, que têm uma mobilidade da ordem de três vezes maior que a de lacunas, o que implica em um maior comprimento de difusão em comparação com lâminas n, se o tempo de vida dos portadores minoritários for igual.

No entanto, nos últimos anos vários trabalhos foram apresentados demonstrando que a dopagem com boro em todo o substrato pode produzir problemas de degradação das características elétricas das células solares de uso

terrestre, principalmente para lâminas normalmente usadas na indústria, que possuem resistividade da ordem de $1 \Omega \cdot \text{cm}$ [13], [14], [15]. Esta degradação é devida à interação entre os átomos de oxigênio presentes nas lâminas de silício cristalino Cz (Czochralski) ou multicristalino com os átomos de boro, sendo que a radiação solar transforma os defeitos boro-oxigênio em centros de recombinação efetivos.

Porém, a utilização de lâminas de silício tipo n requer adaptações no processo de fabricação básico de células solares e também necessita de maiores pesquisas envolvendo a otimização dessa estrutura a fim de obter maior eficiência.

Produzir células fotovoltaicas com lâminas finas reduz o consumo de silício de alta qualidade, e em consequência diminui significativamente o custo da célula fotovoltaica produzida [16]. Utilizar células com substrato de tipo n implica em uma célula mais estável [17] e com uma eficiência potencialmente maior do que as de base p [18]. Sendo assim, células finas de tipo n podem vir a ser uma alternativa interessante para as células solares produzidas atualmente pela indústria.

Este trabalho se focará no estudo de células de silício monocristalino finas de tipo n, especificamente no desenvolvimento de processos para fabricação de células p^+nn^+ e n^+np^+ e comparação de suas características elétricas.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivo o desenvolvimento e comparação de células solares finas, de estruturas p^+nn^+ e n^+np^+ , fabricadas em silício monocristalino Czochralski, grau solar, tipo n.

2.1. Objetivos Específicos

- Ajustar o processo de afinamento de lâminas de silício tipo n;
- Otimizar experimentalmente o processo de texturação de lâminas finas tipo n;
- Analisar a influência na eficiência das células solares das pastas de Al, Ag/Al e Ag para metalizar a face p^+ ;
- Verificar o efeito de depositar o filme antirreflexo na face p^+ antes e depois do processo de queima das pastas de metalização;
- Comparar diferentes temperaturas para queima das pastas de metalização;
- Comparar e analisar as curvas de corrente-tensão elétrica, resposta espectral e eficiência quântica interna das células solares p^+nn^+ e n^+np^+ .

3. A CÉLULA SOLAR DE SILÍCIO

3.1. Breve histórico

É de 1839 o primeiro relato da descoberta do efeito fotovoltaico. Nesta ocasião, Edmund Becquerel observou que ao iluminar eletrodos imersos em uma solução ácida se criava uma diferença de potencial. Em 1876 os pesquisadores W. G. Adams e R. E. Day constataram este efeito em um dispositivo fabricado em selênio. Ainda em 1883, os primeiros dispositivos que transformavam a radiação solar em energia elétrica foram desenvolvidos por C.E. Frits e estes dispositivos tinham uma eficiência inferior a 1% [19]. O conhecimento científico acerca da física dos materiais semicondutores avançou significativamente até a década de 1950, quando os Laboratórios Bell produziram as primeiras células solares de silício cristalino com eficiência da ordem de 4,5%. Neste momento histórico, as células fotovoltaicas eram basicamente utilizadas como fonte de geração de energia para satélites [4], [6], [19], [20]. Até que na década de 1970, com a primeira crise do petróleo, iniciou-se a busca por fontes de energia alternativas ao petróleo. Desde então, muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas a fim de reduzir custos de produção, descobrir materiais alternativos e melhorar a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos. Atualmente, as células solares chegam a eficiências da ordem de 25% para células de silício e 38,8% para células com múltiplas junções [21].

3.2. Estrutura básica da célula industrial de silício

As células fotovoltaicas podem ser compostas de diversos materiais. No entanto, há no mercado um domínio da utilização de células de silício. A estrutura padrão atual das células solares industriais de silício é a n^+pp^+ , com a região n^+ dopada com fósforo e p^+ com alumínio. A Figura 3.1 apresenta um esquema do processo de fabricação destas células solares.

As lâminas são fornecidas com a superfície denominada de *as cut*, isto é, como se apresentam após o corte do lingote de silício, com espessura da ordem de 180 μm a 200 μm . Realiza-se um ataque anisotrópico das superfícies em um banho de NaOH (ou KOH), isopropanol e água deionizada para formar micropirâmides na superfície da lâmina. O fósforo é difundido em toda a superfície da lâmina e mediante radiação laser, cria-se um sulco na borda da lâmina para isolar a face frontal da posterior, etapa denominada de isolamento de bordas.

O nitreto de silício depositado por PECVD (*plasma enhanced chemical vapor deposition*) é usado como filme antirreflexo (AR) e para passivar as superfícies n^+ . O nitreto de silício é depositado em alto vácuo e baixa temperatura (400 $^{\circ}\text{C}$ a 500 $^{\circ}\text{C}$) e é obtido da reação de SiH_4 e NH_3 . Embora a densidade de estados de superfície (relativa a defeitos em superfície) seja da ordem de 10 vezes maior que a presente em filmes de SiO_2 crescidos termicamente a alta temperatura (da ordem de 1000 $^{\circ}\text{C}$), os filmes de SiN_x apresentam ótima passivação de superfície n^+ porque há um efeito de campo elétrico proporcionado pela existência de cargas elétricas positivas no dielétrico.

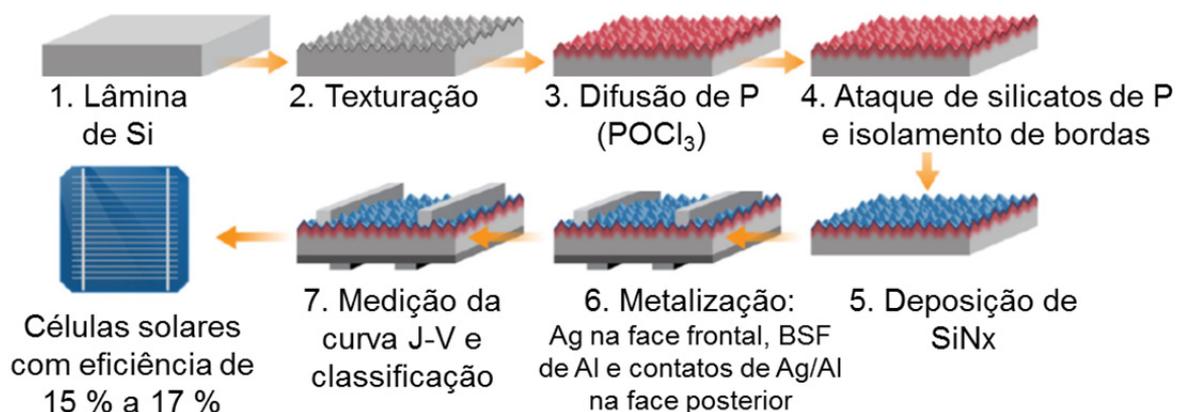


Figura 3.1. Processo básico industrial para fabricação de células solares n^+pp^+ . Adaptado de [22].

O alumínio, depositado por serigrafia sobre a face posterior, é difundido em forno de esteira. Esta camada de Al compensa a dopagem tipo n, formando uma região p^+ que reflete os portadores de carga minoritários. Esta região na face posterior é denominada de região de campo retrodifusor ou de BSF (*back surface field*). Além da camada de alumínio, depositam-se por serigrafia, duas tiras de Ag/Al

na face posterior para permitir a soldagem das células solares e uma malha metálica de Ag na face frontal. Os metais são processados termicamente em forno de esteira, quando o alumínio é difundido na lâmina de silício e as pastas de Ag e Ag/Al são queimadas para estabelecer o contato metal-semicondutor. As células solares são caracterizadas mediante a medida da curva de densidade de corrente elétrica – tensão elétrica (J-V) e atingem eficiências de 15% a 17% usando silício monocristalino [22].

3.3. Características elétricas das células solares

3.3.1. Curva J-V e parâmetros elétricos

A caracterização de uma célula solar se dá pela quantificação da capacidade que ela tem em transformar energia solar em energia elétrica. A porcentagem de energia solar transformada em energia elétrica é denominada de eficiência da célula solar (η).

Para obter a eficiência de uma célula solar, determina-se a curva de corrente elétrica (I) ou densidade de corrente elétrica (J) em função da tensão elétrica (V), denominada de curva I-V ou J-V. Para cada par de corrente e tensão elétrica há uma potência correspondente. A Figura 3.2 apresenta a curva J-V de uma célula solar e a curva de potência (P) em função da tensão elétrica.

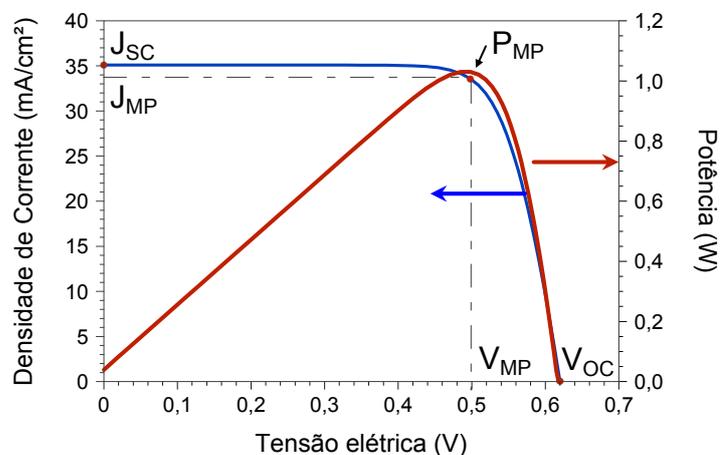


Figura 3.2. Curva característica J-V e curva de P-V de uma célula solar de silício com área de $61,58 \text{ cm}^2$ [23].

A partir da medida da curva I-V, podem ser determinados os seguintes parâmetros:

- corrente de curto-circuito (I_{SC}): corrente elétrica da célula solar quando a tensão é nula. A densidade de corrente de curto-circuito (J_{SC}) é calculada dividindo-se a I_{SC} pela área do dispositivo.
- tensão de circuito aberto (V_{OC}): tensão entre os terminais de uma célula solar quando não há corrente elétrica circulando.
- fator de forma (FF), definido pela equação:

$$FF = \frac{V_{MP}J_{MP}}{V_{OC}J_{SC}} \quad (3.1)$$

onde V_{MP} é a tensão no ponto de máxima potência e J_{MP} é a densidade de corrente elétrica no ponto de máxima potência.

- eficiência (η): representa a relação entre a potência elétrica produzida pela célula solar e a potência da radiação solar que incide sobre ela, como segue:

$$\eta = \frac{P_{MP}}{A.G} \cdot 100\% \quad (3.2)$$

onde A é a área da célula, G é a irradiância solar incidente e P_{MP} é a potência no ponto de máxima potência.

3.3.2. Resposta espectral e eficiência quântica

Além da medida da curva J-V e determinação dos parâmetros elétricos característicos, para auxiliar na caracterização de uma célula solar pode ser determinada sua resposta espectral. Define-se a resposta espectral monocromática $RE(\lambda)$ como o quociente entre a densidade da corrente elétrica fotogerada J_L (que pode ser aproximada como sendo a J_{SC}) e a irradiância G incidente na mesma, isto é:

$$RE(\lambda) = \frac{J_L(\lambda)}{G(\lambda)} \quad (3.3)$$

A resposta espectral é dada em A/W.

A Figura 3.3 apresenta uma curva típica de resposta espectral, observando-se um intervalo de comprimentos de onda (λ) em que a célula solar absorve a radiação para produzir portadores de carga (elétrons-lacunas) e a junção pn coleta estes portadores. O limite quântico indica a situação em que para cada fóton seria gerado um par elétron-lacuna e estes portadores seriam coletados pela junção.

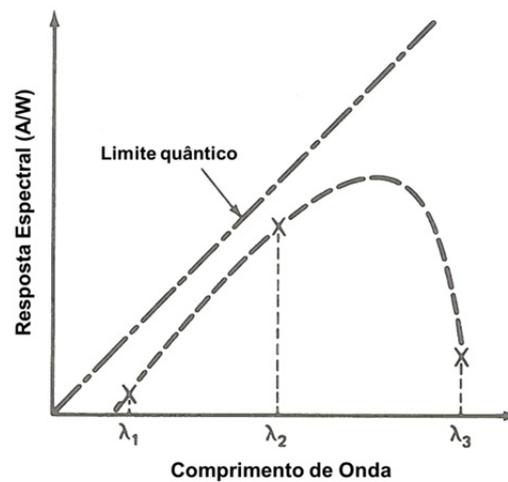


Figura 3.3. Resposta espectral de uma célula solar em função do comprimento de onda [24].

A partir da resposta espectral pode-se calcular a eficiência quântica externa (EQE), definida como o quociente entre o número de pares elétron-lacuna coletados pela junção pn e o número de fótons incidentes:

$$EQE(\lambda) = \frac{hc}{\lambda q} RE(\lambda) = 1,24 \frac{RE(\lambda)}{\lambda(\mu\text{m})} \quad (3.4)$$

onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, λ é o comprimento de onda da radiação incidente e q é a carga do elétron. A EQE pode ser apresentada em valores de 0 a 1 ou em percentual, se multiplicado por 100.

Conhecendo-se a refletância da superfície da célula solar, pode-se calcular a eficiência quântica interna EQI do dispositivo, isto é:

$$EQI(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{1 - \rho(\lambda)} \quad (3.5)$$

onde $\rho(\lambda)$ é a refletância espectral da superfície pela qual a célula solar é iluminada. 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 à unidade. A EQI pode ser apresentada em valores de 0 a 1 ou de 0 % a 100 %.

A partir da curva de (EQI) pode-se analisar a passivação de superfícies, a efetividade da junção pn em coletar portadores, a recombinação no volume do substrato, o aprisionamento da radiação solar, etc. Por exemplo, uma elevada recombinação na superfície frontal produzirá uma reduzida EQI para radiação de comprimentos de onda curtos, pois estes são absorvidos próximos da superfície frontal e não terão tempo de vida para serem coletados pela junção pn. Por outro lado, uma alta recombinação no volume ou na face posterior degradará a EQI para fótons de maiores comprimentos de onda, fótons que produzem pares elétrons-lacunas no interior do material. A Figura 3.4 mostra a EQI para duas situações de recombinação de portadores de carga minoritários: a) variação na recombinação no volume da lâmina de silício, caracterizada pela mudança no tempo de vida dos portadores de carga minoritários (τ) e b) variação na recombinação na superfície frontal da célula solar, caracterizada pela mudança na velocidade de recombinação em superfície frontal (S_f) [23]. Pode-se observar que ao diminuir o τ , a eficiência quântica reduz-se para radiação na faixa do infravermelho. No caso de uma maior recombinação na superfície frontal, caracterizada por uma maior S_f , a eficiência quântica é reduzida no intervalo de menores comprimentos de onda.

3.4. Células solares em substrato n

Como foi comentado anteriormente, no princípio do desenvolvimento das células solares, sua principal aplicação era na produção de energia elétrica para os satélites. Naquele momento, meados da década de 1960, as células com base p, dopadas com boro, eram usadas porque possuíam uma maior tolerância ao impacto de partículas existentes no espaço do que as estruturas com base n [4], [20], [24]. Nos anos de 1970, após a crise do petróleo, as células solares começaram a ser usadas em aplicações terrestres e o silício tipo p continuou a ser o padrão utilizado

pela indústria. Nas últimas duas décadas, quando a indústria de células solares experimentou elevadas taxas de crescimento [25], o silício tipo p continuou a ser dominante. Basicamente este domínio é explicado pelas seguintes razões [26]: 1) a junção pn é obtida pela difusão de fósforo a temperaturas menores que as necessárias para difusão de boro; 2) conforme o processo apresentado na Figura 3.1, não se necessita evitar a difusão de fósforo em uma das faces, pois o alumínio depositado por serigrafia e difundido em alta temperatura compensa a região n⁺, transformando-a em p⁺; 3) tanto o fósforo como o alumínio usado em células n⁺pp⁺ produzem mecanismos de *gettering*, retirando da região ativa possíveis contaminantes da lâmina.

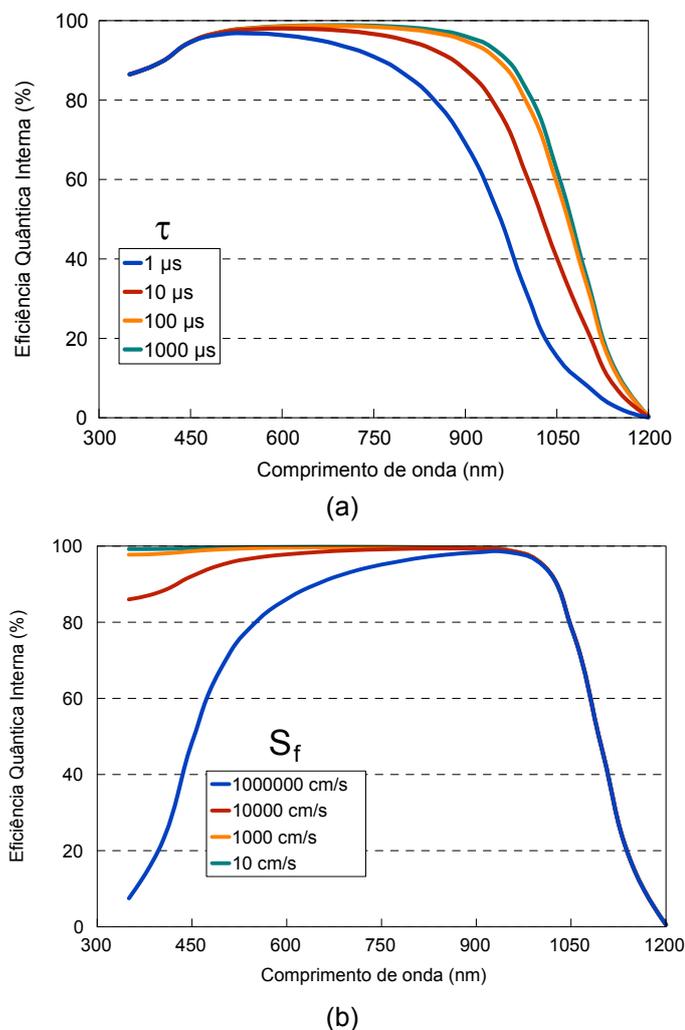


Figura 3.4. Eficiência quântica interna de uma célula solar de silício com diferentes características de recombinação: a) variação da recombinação em volume da lâmina, caracterizada por uma variação de τ ; b) variação da recombinação na superfície frontal, caracterizada por S_f [23].

A edição de 2014 do *International Technology Road Map for Photovoltaics* (ITRPV) apontou para uma mudança neste cenário [27]. O estudo prevê que, em 2024, o silício monocristalino tipo n ocupará aproximadamente 40 % do mercado de células solares de silício monocristalino e o tipo p ficará com 10 %. O silício multicristalino tipo p corresponderá a aproximadamente 50 % do mercado, sendo que no que se refere a este tipo de silício não se prevê uma mudança no tipo de dopagem, tendo em vista os problemas tecnológicos relativos à segregação dos dopantes tipo n, que produzem uma significativa diferença na resistividade elétrica entre o topo e a base dos blocos de silício multicristalino. Este efeito, embora também ocorra em silício monocristalino, é reduzido pelo constante fornecimento de dopantes no processo de obtenção do lingote [27].

Esta possível inversão na tendência de uso de tipo de silício é atribuída às vantagens do material tipo n em relação ao tipo p. A mais importante delas é a ausência de centros de recombinação causados pela interação da radiação solar com os pares boro-oxigênio presentes nos substratos dopados com boro, o que diminui a eficiência da célula solar [28]. Outra vantagem importante é que as células fotovoltaicas em substratos n são menos prejudicadas por contaminantes metálicos comuns na produção de células solares de silício [29], [30]. Contaminantes como Fe intersticial capturam de forma eficaz os elétrons e, como no caso de lâminas de tipo n os portadores minoritários são as lacunas, estes contaminantes são menos eficientes no processo de recombinação [29]. Deste modo, para a mesma concentração de impurezas, o silício tipo n apresenta um maior comprimento de difusão de portadores de carga minoritários quando comparado com silício tipo p. Além disso, a utilização de fósforo para formar a região de BSF na face posterior da célula solar propicia um maior comprimento de difusão de portadores de carga minoritários e uma maior refletância interna [30].

Destacadamente, três indústrias produzem atualmente células solares com silício tipo n: SunPower [31], Sanyo (adquirida pela Panasonic) [32] e Yingli [33].

A SunPower produz células solares com contatos interdigitados na face posterior, denominadas de IBC (*interdigitated back contact*), atingindo a eficiência de 24,2 % [34], [35]. É usado o silício tipo n crescido pela técnica de fusão zonal

flutuante (FZ, *float zone*) especialmente desenvolvido para a indústria de células solares, sendo denominado de PV-FZ (*Photovoltaic – float zone*) [36]. Estas células foram inicialmente desenvolvidas na Universidade de Stanford, nos Estados Unidos e a tecnologia foi transferida para a SunPower.

Em substratos de Si-Cz tipo n, a máxima eficiência de 23,7 % foi obtida pela Sanyo com dispositivos HIT (*heterojunction with intrinsic thin layer*) [34]. Estas células solares possuem uma heteroestrutura formada por silício amorfo hidrogenado e silício monocristalino.

Também foram desenvolvidas, pela empresa Yingli, células solares industriais em lâminas de Si-Cz tipo n com estrutura p^+nn^+ , com região p^+ dopada com boro e n^+ dopada com fósforo e que atingiram eficiência média de 19% em linha de produção [37].

A estrutura padrão atual nas indústrias de células solares é a n^+pp^+ , com difusão de fósforo e alumínio, e metalização em ambas as faces usando a serigrafia. Para implementar uma estrutura similar em substrato tipo n, há duas possibilidades:

- 1) a estrutura p^+nn^+ , com emissor frontal dopado com boro e região de BSF dopada com fósforo;
- 2) a estrutura n^+np^+ , com uma região de campo retrodifusor na face frontal, denominada de FSF (*front surface field*) e o emissor p^+ na face posterior, que pode ser dopado com boro ou alumínio.

A primeira tem a vantagem de ter a junção pn próxima da face frontal e depender relativamente menos da recombinação na base, podendo-se usar lâminas de baixa resistividade [38]. Por outro lado, a região p^+ é difícil de passivar com SiO_2 ou $SiNx$ e deste modo, há alta recombinação em superfície. Na segunda estrutura, a superfície frontal é dopada com fósforo, sendo possível a obtenção de passivação de superfície mais eficiente, mas o substrato n deverá ter um elevado tempo de vida dos portadores de carga minoritários para permitir que os portadores gerados alcancem a junção pn na face posterior [30].

As células solares n^+np^+ podem ser produzidas usando a mesma tecnologia apresentada na seção 3.2, isto é, com difusão de fósforo e alumínio, mas trocando-se somente o tipo de substrato. Neste caso, a difusão de fósforo forma a região de FSF e a difusão de alumínio forma a região p^+ , necessitando-se um substrato de alta qualidade (com elevado tempo de vida dos portadores de carga minoritários) e elevada passivação de superfícies. Schmiga e colaboradores [39], no Instituto Fraunhofer para Sistemas Solares, Fraunhofer-ISE, Alemanha, produziram células solares de 19,8 % de eficiência em escala industrial com esta estrutura.

Na estrutura p^+nn^+ , na região p^+ frontal não se pode usar o alumínio depositado por serigrafia porque este torna a superfície opaca à radiação solar. O boro é o dopante mais utilizado sendo que o processo de difusão a partir de fonte líquida (BBr_3 , BCl_3 ou dopantes diluídos em etanol) é o mais usado. A região n^+ normalmente é produzida pela difusão de fósforo. Células solares com eficiência acima de 20 % já foram produzidas em laboratório com esta estrutura [30]. Pode-se citar a célula solar PERT (*passivated emitter rear totally diffused*), desenvolvida pela Universidade de New South Wales, Austrália, que atingiu a eficiência de 21,9 % e 21,1 % com lâminas de silício n, FZ e Cz, respectivamente.

Um grande problema no desenvolvimento de células solares p^+nn^+ é a recombinação na superfície frontal dopada com boro, pois os filmes de SiN_x e SiO_2 , que passivam de forma eficiente as superfícies dopadas com fósforo, não têm a mesma eficácia em passivar superfícies de tipo p.

Na tecnologia atual de fabricação de células solares n^+pp^+ , o nitreto de silício depositado por PECVD (*plasma enhanced chemical vapor deposition*) tornou-se um padrão porque atua como filme antirreflexo (AR) e passiva as superfícies n^+ . O nitreto de silício é depositado em alto vácuo e baixa temperatura ($< 500\text{ }^\circ\text{C}$) e é obtido da reação de SiH_4 e NH_3 . Embora a densidade de estados de superfície seja da ordem de 10 vezes maior que a presente em filmes de SiO_2 crescidos termicamente, os filmes de SiN_x apresentam ótima passivação de superfície n^+ porque há um efeito de campo elétrico proporcionado pela existência de cargas elétricas positivas no dielétrico [40]. Além disto, como o hidrogênio é liberado na reação e está presente nos filmes, em processos térmicos subsequentes o mesmo

penetra na lâmina de silício e auxilia na passivação de ligações rompidas na superfície ou de fronteiras de grãos em lâminas de silício multicristalino [40]. No entanto, o SiN_x não tem as mesmas propriedades na passivação de superfícies tipo p^+ porque para produzir o efeito de campo são necessárias cargas negativas no filme dielétrico [40]. Os materiais mais citados na literatura para substituir o SiN_x são o TiO_2 [41] e o Al_2O_3 [42]. O segundo vem sendo usado em células de alta eficiência, mas as técnicas de deposição exigem equipamentos complexos de ALD (*atomic layer deposition*) com taxas de deposição lentas. Por outro lado, o TiO_2 pode ser obtido por APCVD (*atmospheric pressure chemical vapor deposition*) a temperaturas da ordem de 150 °C, em equipamentos de alta produtividade. Em ambos os filmes citados, a existência de cargas negativas aumenta a efetividade da passivação de superfícies [41], [42].

3.5. Células solares em substratos finos

Como o silício cristalino utilizado na fabricação das células solares corresponde a 50 % do valor final do módulo fotovoltaico [5], tem-se proposto o uso de lâminas mais finas e de menor qualidade. No entanto, para que ambos os métodos sejam realmente efetivos na redução de custos, os processos de fabricação deverão resultar em células de eficiência similar. Por exemplo, considerando células solares de 100 cm^2 , com eficiências de 14 %, se o custo da lâmina de silício for reduzido em 50 %, mantendo a eficiência, é possível obter reduções de custo de 16 % no “watt fotovoltaico”. No entanto, se a eficiência cair para o valor de 10 %, o custo do watt produzido pela célula solar será acrescido em 27 % [23].

A redução da espessura pode acarretar em diminuição das características elétricas dos dispositivos. Por exemplo, se processos de aprisionamento da radiação solar não são utilizados, a eficiência das células é reduzida. Em células industriais atuais de estrutura n^+pn^+ , com alta recombinação em superfície, constata-se de simulações com o programa PC-1D [43] que a eficiência cai de 14,3 % para 13,8 % para uma redução de espessura de 300 μm para 150 μm . Se esquemas de aprisionamento de radiação e passivação de superfícies forem utilizados, a eficiência aumenta com a redução da espessura porque a tensão de circuito aberto crescerá devido a uma menor recombinação em volume [5], [44]. Outro inconveniente do uso

de lâminas finas é o número de quebras das lâminas de silício durante o processamento para a obtenção das células solares e a forma de manusear e processar as lâminas deve ser alterada para reduzir o número de dispositivos quebrados [45].

Por outro lado, o uso de lâminas finas de Si apresenta vantagens quando silício de menor qualidade é usado na produção dos lingotes, pois como a recombinação em volume perde importância em lâminas finas, é possível ter uma maior variação no comprimento de difusão de portadores minoritários [5].

A influência da redução da espessura sobre a eficiência de células solares n^+pp^+ fabricadas em silício monocristalino FZ foi analisada por Sheoran et al. [46]. Foram fabricadas células solares de 4 cm^2 em lâminas com espessura de 280 μm , 225 μm , 175 μm , 150 μm e 115 μm e os resultados são apresentados na Tabela 3.1. Como se pode ver, ao reduzir a espessura em 165 μm , a eficiência decresce em aproximadamente 0,6% absoluto devido principalmente ao decaimento da densidade de corrente de curto-circuito.

Tabela 3.1. Parâmetros elétricos médios de células solares n^+pp^+ fabricadas em lâminas de silício FZ de diferentes espessuras [46].

Espessura (μm)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm^2)	FF	$\eta(\%)$
280	635	34,4	0,783	17,1
225	633	33,8	0,774	16,9
175	631	33,6	0,764	16,2
150	631	33,2	0,771	16,1
115	634	33,1	0,787	16,5

No mesmo trabalho de Sheoran et al. [46], os autores verificaram que o processo de queima das pastas metálicas para formação da malha de metalização deve ser otimizado para cada espessura de lâmina [46]. Como as lâminas finas apresentam menor massa, elas variam de temperatura com maior rapidez durante os processos térmicos de difusão de alumínio e queima das pastas metálicas utilizadas para metalizar as células solares. A Figura 3.5 mostra o efeito da espessura da lâmina no pico da temperatura ótima de queima da pasta metálica. Ao

observar a Figura 3.5, nota-se que a temperatura de pico da queima para as lâminas com espessura de 115 μm é, aproximadamente, 70 $^{\circ}\text{C}$ superior ao de lâminas de 280 μm de espessura. A Figura 3.6 compara a eficiência de células solares com diferentes espessuras, que tiveram o seu perfil de queima da pasta metálica otimizado, com a eficiência de células solares que não sofreram otimização do perfil de queima da pasta metálica. Esta comparação revela a diminuição na eficiência das células solares que não tiveram os perfis de queima otimizados para cada espessura.

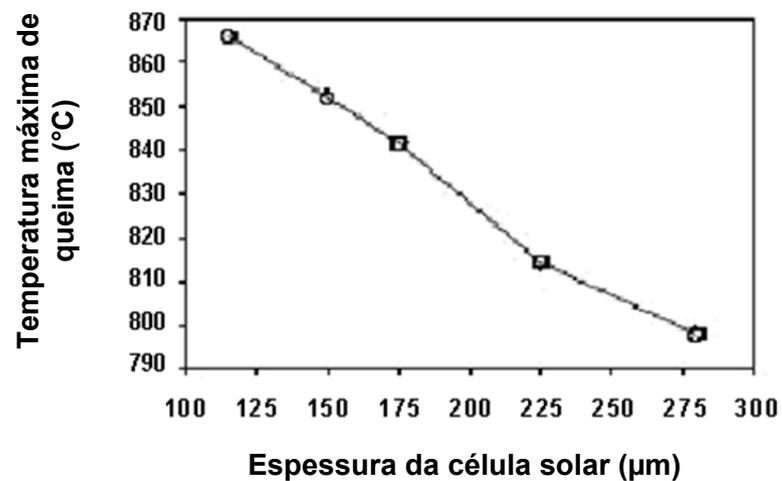


Figura 3.5. Temperatura de queima da pasta metálica para lâminas com espessuras diferentes [46].

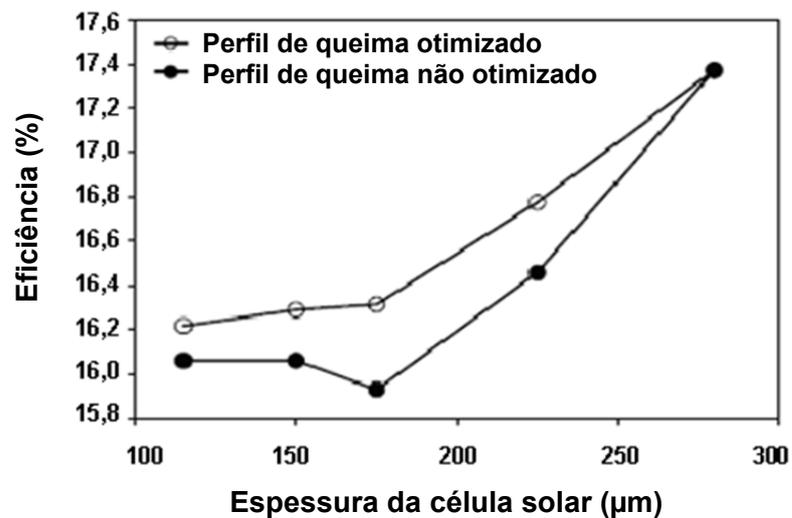


Figura 3.6. Eficiência da célula solar em função da espessura com otimização e sem otimização dos perfis de temperatura de queima da pasta metálica [46].

Steckemetz e colaboradores, do *Institut für Solarenergieforschung*, de Emerthal, Alemanha, desenvolveram células solares em silício tipo p, Cz e FZ, com espessuras variando de 100 μm a 200 μm [47]. A Figura 3.7 apresenta a eficiência das células solares, com e sem passivação da superfície posterior com nitreto de silício. Todas as células solares apresentaram uma diminuição da eficiência em função da redução da espessura. No caso das células solares com silício FZ, normalmente com maior comprimento de difusão de portadores de carga minoritários, foi observada a forte influência da passivação de superfície. Para as células solares Cz e passivadas, foi verificado o decaimento da eficiência em função da espessura é muito menor que o observado em silício FZ, o que denota que a passivação é eficiente para o caso de um substrato com menor comprimento de difusão de portadores minoritários.

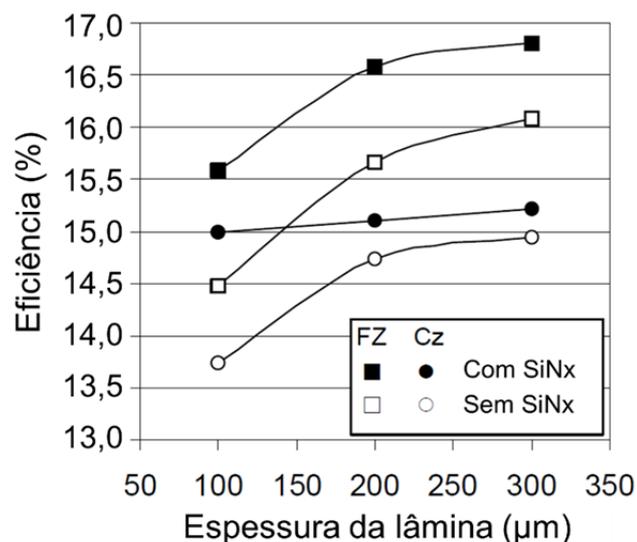


Figura 3.7. Eficiência de células solares de 4 cm^2 em função da espessura de lâminas de silício Cz e FZ, com e sem filme passivador de SiNx na face posterior [47].

Recart [48] desenvolveu dispositivos n^+pp^+ de 24,7 cm^2 e p^+nn^+ de 10,3 cm^2 em lâminas de silício monocristalino crescido pela técnica Cz, de 120 μm de espessura. O emissor n^+ foi obtido pela difusão de fósforo usando como fonte de dopante o POCl_3 e a região p^+ , na face posterior, foi obtida pela deposição de pastas ricas em boro e difusão em forno de esteira. As células solares n^+pp^+ atingiram a eficiência de 14,3 % e as p^+nn^+ a eficiência de 13,1 %, sendo que a área das barras coletoras (*busbars*) não foi considerada na medida destas eficiências. As células solares finas de tipo p apresentaram uma maior eficiência, devido principalmente à

diferença em tensão de circuito aberto, que no caso de células solares n^+pp^+ foi 40 mV maior, o que foi atribuído a uma alta recombinação na superfície da região p^+ dopada com boro.

No Núcleo de Tecnologia em Energia Solar, (NT-Solar) da Faculdade de Física da PUCRS, foram desenvolvidas células solares bifaciais de $61,58 \text{ cm}^2$ em substratos finos tipo p [49],[50]. Lâminas finas com espessuras, da ordem de $150 \mu\text{m}$, foram obtidas por meio de um método de afinamento de lâminas baseado em solução com hidróxido de potássio. A maior eficiência obtida com células solares fabricadas com Si-Cz tipo p e sem passivação de superfícies foi de 14,0 % com iluminação pela face n^+ e de 10,4 % pela face p^+ , com filme antirreflexo em ambas as faces. Em silício-FZ tipo p, a melhor célula atingiu a eficiência de 14,1 % e de 10,3 %, para iluminação pela face n^+ e p^+ , respectivamente. Como os resultados foram similares, concluiu-se que com os processos desenvolvidos para fabricar células solares bifaciais finas, podem ser usados substratos com menor tempo de vida dos portadores de carga minoritários [49].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foi desenvolvido e otimizado o processo de fabricação de células solares em silício monocristalino CZ de tipo n com espessura entre 135 μm e 140 μm . Foi realizada também a análise e comparação entre as estruturas p^+nn^+ e n^+np^+ . Segue a descrição dos métodos e passos empregados tanto na fabricação quanto na caracterização dos processos e das células solares.

4.1. Processo de fabricação

A Figura 4.1 mostra um esquema do processo de fabricação de células solares finas, com estrutura n^+np^+ e p^+nn^+ . O processo é idêntico para ambas as estruturas, modificando-se o modo de iluminação.

As lâminas encontradas no mercado, em geral, têm espessuras maiores que as necessárias para realização desta pesquisa. Sendo assim, para trabalhar com lâminas com espessuras entre 135 μm e 140 μm , foi necessária a realização de um afinamento nas lâminas. As lâminas usadas neste trabalho foram de silício monocristalino grau solar, crescido pela técnica Cz, tipo n, dopadas com fósforo, com resistividade de 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ – 20 $\Omega\cdot\text{cm}$, orientação dos planos cristalográficos $\{100\}$, com 100 mm de diâmetro e 200 μm de espessura, fornecidas pela empresa Amex, Rússia. O processo de afinamento executado tem como base o ataque químico composto por hidróxido de potássio e água deionizada. A Figura 4.2 mostra a variação da espessura das lâminas de silício Cz tipo p em função do tempo de imersão na solução com 210 g de KOH conforme apresentado nas referências [49], [50].

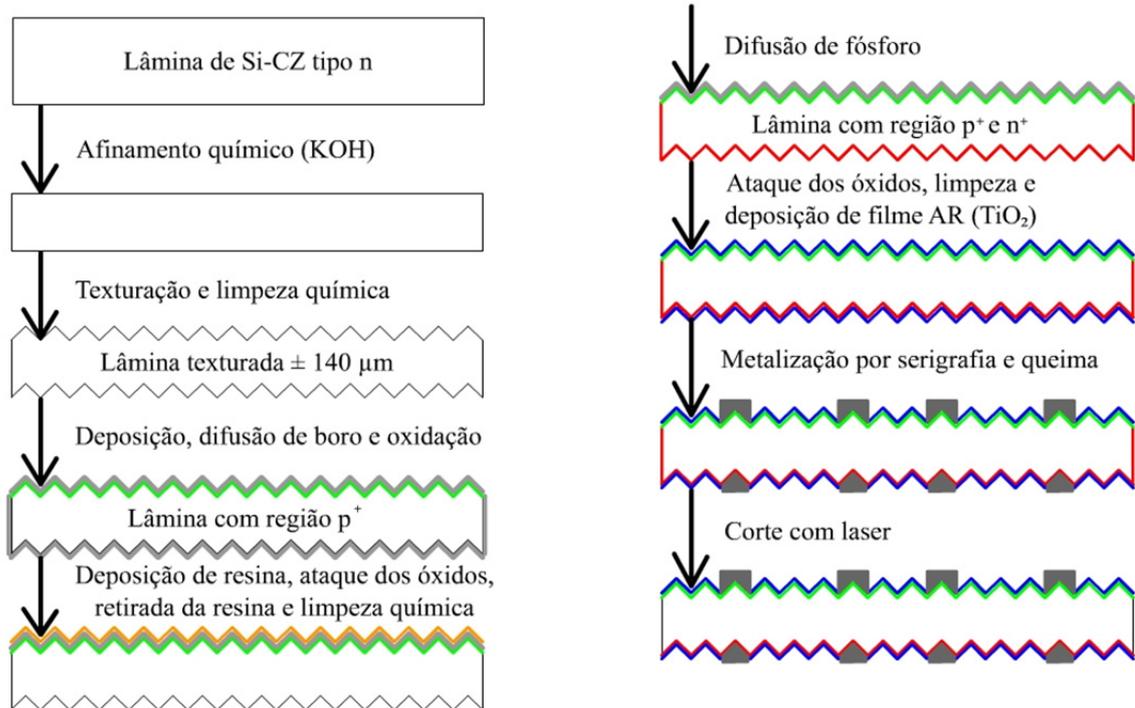


Figura 4.1. Sequência do processo de fabricação de células solares finas com estrutura p^+n^+ e n^+np^+ .

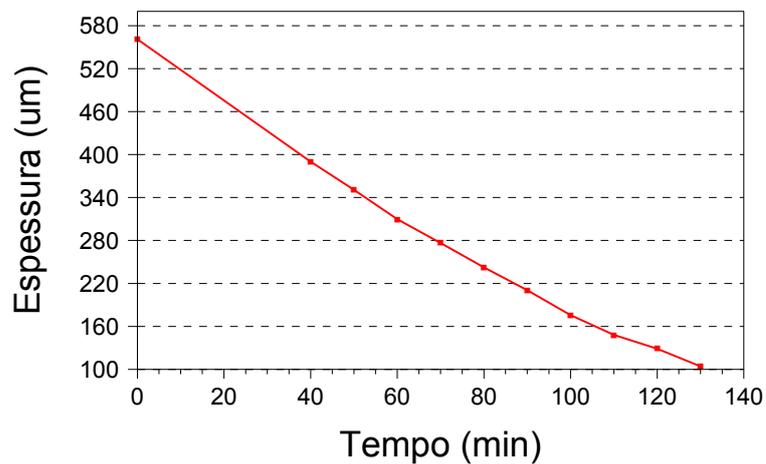


Figura 4.2. Espessura das lâminas versus tempo de imersão em solução com KOH [49].

Para que as células fotovoltaicas tenham uma eficiência otimizada, faz-se necessário que o máximo de radiação solar que sobre ela incide seja absorvida. Para tal, a refletância da célula deve ser diminuída. Uma maneira de reduzir a refletância é efetuando um processo chamado de texturação por intermédio de um

ataque químico anisotrópico que produz micropirâmides na superfície da lâmina. Esta configuração de superfície permite que sucessivas reflexões ocorram no material, aumentando assim a chance de interação entre o material e a radiação solar [24]. Na Figura 4.3 apresentam-se as micropirâmides formadas na superfície de uma lâmina de silício. A imagem foi obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) [50].

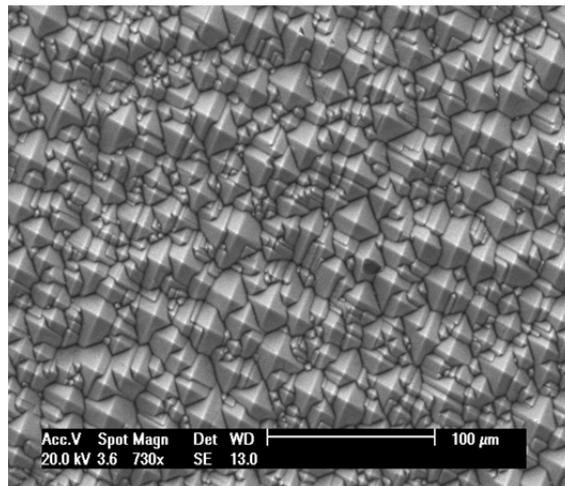


Figura 4.3. Superfície texturizada de uma lâmina de silício. Imagem obtida por MEV [50].

O processo de texturação utilizado foi o implementado no NT-Solar, que utiliza uma solução de 1400 ml de água deionizada (H_2O_{DI}), 180 ml de álcool isopropílico e 80g de KOH em temperaturas entre 80 e 90 °C [49]. Variando-se o tempo de imersão das lâminas ao ataque anisotrópico, diferentes tamanhos de micropirâmides são obtidos e, em consequência, lâminas com diferentes refletâncias. Neste trabalho buscou-se encontrar um tempo ótimo de ataque químico anisotrópico das lâminas finas de silício Cz de tipo n por intermédio da medição da refletância espectral com um espectrofotômetro. Usaram-se os seguintes tempos de ataque químico: 10 min, 20 min, 30 min, 40 min, 50 min, 60 min e 70 min. O intervalo foi definido baseando-se na experiência anterior de processos desenvolvidos no NT-Solar. Após a texturação, realizou-se uma limpeza química RCA das lâminas para que contaminantes como o potássio fossem retirados [51].

A formação de uma junção pn possibilita o funcionamento de uma célula solar de silício. No caso de uma célula produzida com silício de tipo n, essa junção pode ser produzida com a difusão térmica de boro. Neste trabalho, a técnica escolhida para a deposição do boro foi a técnica do *spin-on*. Nesta técnica, a lâmina é mantida, por vácuo, em uma base giratória de alta rotação e um líquido contendo o dopante (PBF20, da empresa Filmtronics) é vertido sobre a lâmina. A rotação produz um filme fino sobre a lâmina. Para finalizar o processo de deposição do boro, as lâminas foram introduzidas em uma estufa para secagem e evaporação do solvente.

Após a deposição de boro na lâmina, efetuou-se o processo de difusão térmica do boro. Esta deve ocorrer em um forno de alta pureza, para evitar contaminações que diminuem a eficiência das células solares produzidas. Foi utilizado o forno Bruce 3 e o boro foi difundido para obtenção de regiões p⁺ com resistências (R_{\square}) de folha da ordem de 40-50 Ω/\square [52], [53], [54]. Para tal, o boro foi difundido a 975 °C seguido de uma oxidação [55] e a 1000 °C por 20 min [54].

Para formação da região n⁺ nas células solares, foi utilizada a técnica da difusão de fósforo em tubo de quartzo com POCl_3 como fonte de dopante. No entanto, para que essa técnica seja empregada e seja difundido fósforo em apenas uma das faces da lâmina, é preciso que se proteja a outra face. O óxido formado na lâmina no passo de difusão de boro é uma eficiente proteção contra a subsequente difusão de fósforo [52], mas como ele recobre toda a lâmina, deve ser retirado da face na qual se deseja difundir fósforo. Assim, depositou-se uma resina fotossensível por *spin-on* na face dopada com boro e a resina foi secada em uma estufa. Após esse processo, a lâmina foi imersa em uma solução de HF tampão que removeu a camada de SiO_2 na face sem resina. Esta foi removida das lâminas mediante a imersão em acetona, isopropanol e água deionizada. Assim, as lâminas permaneceram com óxido na face previamente dopada com boro e sem óxido na face que receberá o fósforo. Por último, realizaram-se as limpezas químicas RCA para retirar resíduos de resina, outros materiais orgânicos e qualquer outro contaminante para que estes não sejam difundidos na lâmina no próximo passo térmico.

A difusão térmica do fósforo deve ocorrer também em ambiente controlado e muito limpo seguindo um protocolo muito específico para que os objetivos de difusão sejam alcançados de forma precisa. Para tal, o POCl_3 deve ser introduzido no ambiente do forno de difusão e reagir com O_2 para formar o P_2O_5 , que se deposita na lâmina de silício e é a fonte de dopante durante o processo térmico. O fósforo foi difundido a $855\text{ }^\circ\text{C}$, para formar uma região n^+ com resistência de folha da ordem de $30\text{-}40\ \Omega/\square$, parâmetros otimizados no âmbito do projeto FINEP “Desenvolvimento de células solares eficientes em lâminas de silício tipo n” [55]. Também foi usado, em alguns lotes, um processo de difusão igual ao usado na referência [49], com a temperatura de difusão de $875\text{ }^\circ\text{C}$.

Na difusão de fósforo, formou-se sobre a superfície da lâmina de silício uma camada de silicato de fósforo que deve ser eliminada na sequência do processo, pois essa camada cria uma zona de alta recombinação e ao mesmo tempo dificulta o estabelecimento do contato metal-semicondutor durante o processo de queima das pastas metálicas de serigrafia. O silicato de fósforo foi extraído com HF e as lâminas foram limpas com água deionizada e com uma solução de RCA. Em seguida foram novamente limpas com água deionizada e logo secadas com N_2 .

A fim de reduzir ainda mais a reflexão da radiação solar, as células solares receberam um filme antirreflexo (AR). O filme de dióxido de titânio TiO_2 é uma opção muito vantajosa pois não é tóxico, tem alta resistência química, tem um alto índice de refração e um baixo índice de absorção de radiações [56]. O filme AR foi depositado por evaporação em alto vácuo com canhão de elétrons. Na técnica de deposição por evaporação, um feixe de elétrons de 10 keV bombardeia o material a ser evaporado, sendo esse feixe extraído de um cátodo e direcionado por um campo magnético. O material é colocado em um cadinho resfriado, sendo que apenas o material é fundido devido ao fato de o feixe de elétrons ser focalizado de maneira controlada sobre o alvo. Dessa forma, se consegue a deposição de materiais de alta pureza [57]. Em relação à etapa de deposição do filme, verificou-se se deve ser depositado antes ou depois da metalização da face p^+ .

Para que uma célula solar seja efetiva na produção de energia é necessário que os portadores de carga foto-gerados sejam coletados e possam circular com baixa

resistência para um circuito externo. Para tal, devem-se imprimir trilhas metálicas por onde a corrente elétrica possa fluir com menor resistência possível. No entanto, as trilhas devem ocupar uma menor área possível para evitar ao máximo a perda efetiva da radiação incidente. Dentre os métodos de formação dessas trilhas metálicas em células solares de silício se destaca a serigrafia, por apresentar um custo baixo em relação a outros métodos utilizados atualmente e ser um processo rápido e eficiente [58], [59]. O processo de serigrafia consiste na deposição de trilhas na lâmina de silício ao passar uma pasta metálica por uma malha vazada com a figura desejada, conforme está esquematizado na Figura 4.4.

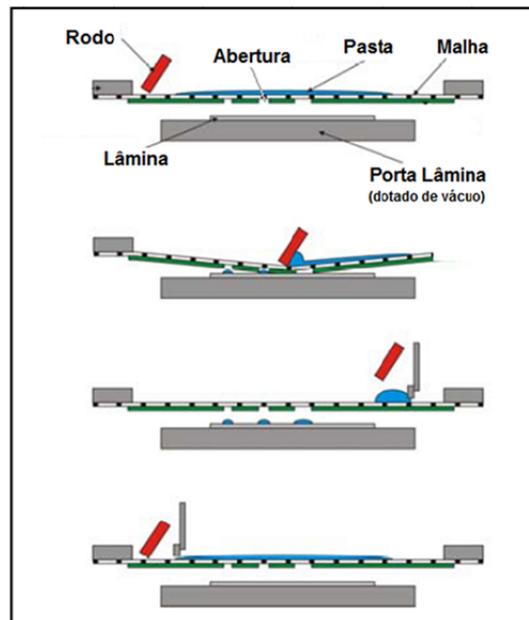


Figura 4.4. Esquema do processo de serigrafia usado para depositar malhas metálicas nas células solares [59], [60].

Sobre a região n^+ foi usada a pasta de prata PV17A da empresa DuPont. Depois da deposição, a pasta foi secada em forno de esteira. Para a face p^+ , foram testadas duas pastas metálicas: a PV381 e PV202, ambas da Dupont. A pasta PV381 é composta de Al e normalmente é usada para formar regiões de BSF em células solares n^+pp^+ . A pasta PV202 é composta de Ag e Al, possui maior condutividade elétrica e pode ser soldada com as típicas fitas de cobre-estanho-prata. Depois da deposição, a pasta de Al ou Ag/Al passou pelo processo de secagem em forno de esteira. Na próxima etapa, as lâminas foram submetidas a um processo térmico de alta temperatura em forno de esteira para estabelecer o contato

elétrico com a lâmina de silício. Este último processo comumente é chamado de queima das pastas (*firing*), quando as pastas devem perfurar (*etch-through*) o filme antirreflexo.

O processo de queima das pastas deve ser otimizado segundo a estrutura da célula solar, a espessura, o tipo de filme AR, etc. Se a pasta penetra muito profundamente na lâmina, pode perfurar a junção pn e pode causar um curto-circuito na célula e, se penetra pouco ou não ataca o filme AR, pode provocar uma alta resistência elétrica. Sendo assim, tanto a temperatura quanto a composição da pasta são de suma importância para a efetividade da malha metálica. A otimização e a comparação de diferentes pastas e temperaturas de queima (T_{Queima}) foram objeto de estudo deste trabalho. A T_{Queima} foi variada de 840 °C a 900 °C. Avaliou-se também se a pasta PV381 consegue perfurar o filme AR e estabelecer o contato elétrico com a região p^+ .

Para finalizar, as bordas das células solares foram cortadas por meio de um sistema com radiação laser para obter células solares pseudo-quadradas de 8 cm x 8 cm, com área de 61,58 cm², conforme mostra a Figura 4.5.



Figura 4.5. Células solares pseudo-quadradas de 80 mm x 80 mm [61].

4.1. Técnicas de caracterização

Para caracterizar as lâminas texturadas, foi medida a refletância espectral com um espectrofotômetro, modelo Lambda 950, marca Perkin Elmer, dotado de

esfera integradora, disponível no NT-Solar. A refletância foi medida no intervalo de 350 nm a 1200 nm, em intervalos de 10 nm. Para determinar a efetividade de um filme antirreflexo em uma célula solar, normalmente usa-se a refletância média ponderada (ρ_w), que considera a resposta espectral do dispositivo e o espectro da radiação solar incidente. A ρ_w pode ser calculada por [62]:

$$\rho_w = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} G(\lambda)\rho(\lambda)RE(\lambda)d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} G(\lambda)RE(\lambda)d\lambda} \quad (4.1)$$

onde $G(\lambda)$ é a irradiância correspondente ao espectro solar, $RE(\lambda)$ é a resposta espectral da célula solar e $\rho(\lambda)$ é a refletância espectral. Os comprimentos de onda λ_1 e λ_2 definem o intervalo de determinação do valor médio, que pode ser todo o espectro solar ou o intervalo em que a célula solar responde à radiação incidente.

Depois de realizadas as difusões de boro e fósforo, as regiões p^+ e n^+ foram caracterizadas mediante a medida da resistência de folha (R_{\square}) com o equipamento de quatro pontas [63]. A resistência de folha é influenciada pela concentração de dopante (C_x) e pela profundidade de junção (x_j) conforme indica a equação:

$$R_{\square} = \left[\int_0^{x_j} q\mu C(x)dx \right]^{-1} \quad (4.2)$$

onde μ corresponde à mobilidade do portador de carga, q é a carga do elétron, $C(x)$ é a concentração de impurezas (tipo n ou tipo p) e x_j é a profundidade da junção pn.

A curva característica J-V das células solares foi medida sob condições padrão (100 mW/cm², espectro AM 1,5G e 25 °C) com um simulador solar com lâmpada de xenônio, modelo CT150AAA, da empresa Photo Emission Tech, disponível no NT-Solar. A partir da curva J-V, foram obtidos os parâmetros elétricos característicos das células solares explicitados na seção 3.3.1. Estes parâmetros

foram usados para encontrar a temperatura ótima de queima das pastas de metalização bem como na comparação entre os dispositivos p^+nn^+ e n^+np^+ .

As células solares p^+nn^+ e n^+np^+ mais eficientes foram caracterizadas mediante a medida da resposta espectral com o equipamento PVE300, da empresa Bentham Instruments e foram calculadas a EQE e EQI.

5. RESULTADOS E ANÁLISE

5.1. Implementação do processo de afinamento e de texturação

Nos primeiros testes para afinamento das lâminas Amex tipo n de 180 μm - 200 μm , não se usou a solução de KOH otimizada por Osório [49], isto é, com 210 g de KOH e 1600 mL, porque seria muito concentrada para um afinamento da ordem de 50 μm – 60 μm . Conforme testado e comentado na referência [49], com valores menores de KOH, pode-se reduzir a taxa de ataque químico. Partiu-se de um valor menor de concentração, com 100 g de KOH, concentração usada no NT-Solar para o polimento químico de lâminas de silício com superfícies *as cut*, isto é, como se apresentam depois do corte com fios. Para o polimento químico, que normalmente retira da ordem de 10 μm da superfície, se utilizam 15 min de ataque. Para iniciar o processo experimental para obtenção de lâminas finas partiu-se de 25 min. Foram processadas 10 lâminas simultaneamente. A temperatura foi mantida em 85 °C. Com estes parâmetros para o processo de afinamento obtiveram-se lâminas de 100 μm de espessura, antes do processo de texturação. A espessura foi medida com um micrômetro digital.

Reduziu-se a concentração de KOH para 50 g e o tempo para 12 min, obtendo-se espessuras de 108 μm – 116 μm depois da texturação com o processo padrão utilizado no NT-Solar para lâminas Amex. Esta solução é composta de 1400 ml de água deionizada, 180 ml de álcool isopropílico e 80 g de KOH, mantidos em temperatura de 85 °C por 60 min. Reduzindo-se o tempo de afinamento de 12 min para 7 min e mantendo-se os parâmetros da texturação, foram obtidas lâminas com espessura de 135 μm a 140 μm . Se a solução de afinamento fosse reciclada, isto é, um novo processo com 10 lâminas fosse realizado na mesma solução, verificou-se que o tempo deveria ser aumentado de 7 min para 10 min para obtenção de lâminas de 140 μm .

Após a definição do processo de afinamento, realizou-se a otimização do processo de texturação. Neste trabalho, variou-se o tempo de imersão na solução de ataque anisotrópico e usou-se a refletância média ponderada como parâmetro para otimização do processo. Foram utilizadas quatorze lâminas Amex de tipo n finas, com espessura de aproximadamente 140 μm . Duas lâminas (denominadas de “a” e “b”) foram expostas ao ataque em tempos diferentes e mediu-se a refletância espectral em cinco pontos distintos, conforme mostra a Figura 5.1. A partir destas medidas se calculou a refletância média ponderada para cada ponto e depois se determinou o valor médio e o desvio padrão deste parâmetro para cada tempo de ataque químico de texturação.

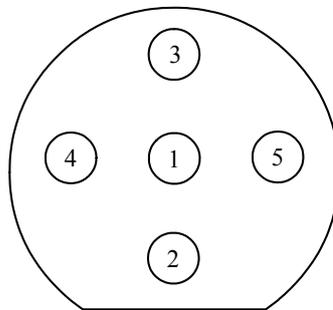


Figura 5.1. Pontos de medição da refletância espectral das lâminas texturadas.

A Figura 5.2 apresenta a refletância espectral medida no ponto central das lâminas de silício, podendo-se notar que este parâmetro é reduzido quando o tempo de ataque de texturação é aumentado, havendo uma saturação da redução da refletância quando o tempo alcança os 40 min.

A Tabela 5.1 apresenta os valores médios de refletância média ponderada em cada ponto, das lâminas de Si “a” e “b”, para os tempos de banho estudados. Também são colocadas as médias de ρ_w e desvio padrão referentes às duas lâminas de cada tempo de processo. Os dados dos pontos P2b até P5b não puderam ser medidos, pois a lâmina quebrou no processo de medição. Conclui-se que com o tempo de 40 min se obtém a menor refletância média ponderada, sendo este o tempo usado para o processo de texturação nas lâminas utilizadas nesta dissertação. Cabe comentar que este é o tempo adequado para as lâminas Cz, tipo n, fornecidas pela empresa Amex e afinadas por ataque químico com KOH. Campos et al. [64] testaram a solução de texturação em lâminas de silício monocristalino Cz, grau solar, tipo n, dopadas com fósforo, resistividade de 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ – 2 $\Omega\cdot\text{cm}$,

fornecidas pela empresa Meyer-Burger com espessura de 135 μm . A Figura 5.3 e a Tabela 5.2 resumem os resultados, notando-se que o tempo de 40 min não foi suficiente para obtenção de uma refletância média ponderada da ordem de 11 %. A menor refletância para estas lâminas de silício foi obtida com tempo de processamento de 60 min.

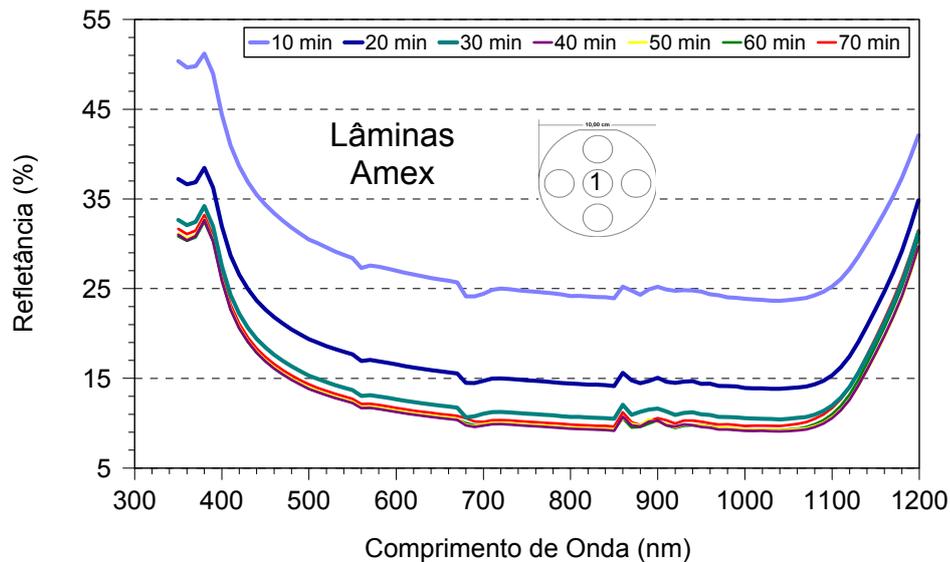


Figura 5.2. Refletância de lâminas finas texturadas, com diferentes tempos de processo de ataque anisotrópico.

Tabela 5.1. Valor da refletância média ponderada em cada ponto e valor médio deste parâmetro para cada processo de texturação de lâminas Amex tipo n, afinadas quimicamente com solução de KOH.

Ponto/tempo (min)	Refletância média ponderada (%)						
	10	20	30	40	50	60	70
P1a	25,60	13,85	11,89	11,14	11,24	11,26	11,56
P2a	27,62	16,40	12,32	11,12	11,28	11,19	11,67
P3a	27,22	16,63	12,22	11,10	11,28	11,20	11,62
P4a	28,08	16,80	12,42	11,10	11,28	11,20	11,62
P5a	26,28	15,07	11,63	10,43	11,22	11,20	11,55
P1b	28,91	18,69	12,56	11,04	11,21	11,10	11,62
P2b	X	16,24	12,80	11,26	11,33	11,29	11,69
P3b	X	16,40	12,80	11,25	11,27	11,29	11,65
P4b	X	15,55	12,48	11,21	11,32	11,32	11,67
P5b	X	16,75	12,48	11,20	11,31	11,32	11,57
Média	27,3	16,2	12,4	11,1	11,27	11,24	11,63
±Desvio Padrão	1,2	1,3	0,4	0,2	0,04	0,07	0,05

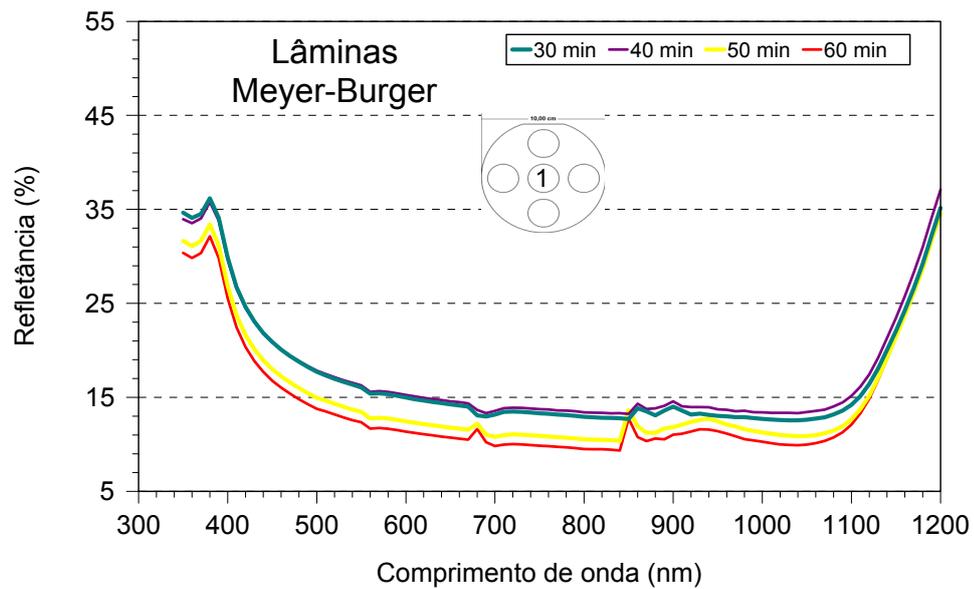


Figura 5.3. Refletância de lâminas finas texturadas, com diferentes tempos de processo de ataque anisotrópico [64].

Tabela 5.2. Valor da refletância média ponderada em cada ponto e valor médio deste parâmetro para cada tempo de texturação de lâminas Meyer-Burger, fornecidas na espessura de 135 μm [64].

Ponto/tempo (min)	Refletância média ponderada (%)			
	30	40	50	60
P1a	15,14	15,60	12,50	11,58
P2a	14,82	16,20	12,96	11,64
P3a	14,78	16,96	13,18	11,62
P4a	15,25	16,42	12,65	11,63
P5a	14,88	15,16	12,01	11,63
P1b	14,65	16,66	12,27	11,68
P2b	14,84	14,27	12,36	11,63
P3b	15,13	14,78	12,40	11,60
P4b	14,92	14,63	12,36	11,64
P5b	15,02	16,50	12,18	11,60
Média	14,9	15,7	12,5	11,63
\pm Desvio padrão	0,2	1,0	0,4	0,03

5.2. Comparação de pastas de Al, Ag e Al/Ag para formação da malha metálica na face dopada com boro

Foram testadas as pastas de Ag/Al e Al para formação da malha de metalização da face dopada com boro (p^+). Foram fabricadas células solares usando o processo de fabricação desenvolvido no trabalho de Osório [49], com difusão de boro a 1000 °C e difusão de fósforo a 875 °C. As regiões n^+ e p^+ apresentaram resistências de folha médias (média de 13 pontos distribuídos em uma face da lâmina) de $(39 \pm 2) \Omega/\square$ e de $(33 \pm 2) \Omega/\square$, respectivamente. Não foi depositado filme AR na face p^+ a fim de serem evitados os possíveis problemas relativos à perfuração do filme pelas pastas. Conforme o trabalho anterior [49], usou-se a temperatura de queima de pastas (T_{Queima}) de 840 °C. A Tabela 5.3 mostra os parâmetros elétricos médios das células solares e a Tabela 5.4 resume as características elétricas dos dispositivos mais eficientes.

Tabela 5.3. Características elétricas médias de células solares n^+np^+ e p^+nn^+ com pasta PV381 e PV202 para metalizar a face p^+ . Não foi depositado filme AR na face p^+ . A queima das pastas foi realizada a 840 °C.

Estrutura	Pasta na face p^+	Nº de células	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)
n^+np^+	PV381	06	582 ± 8	$29,0 \pm 1,5$	$0,74 \pm 0,02$	$12,2 \pm 0,9$
	PV202	04	576 ± 4	$29,6 \pm 0,6$	$0,68 \pm 0,08$	$11,4 \pm 1,2$
p^+nn^+	PV381	06	578 ± 5	$24,7 \pm 0,4$	$0,74 \pm 0,03$	$10,3 \pm 0,8$
	PV202	04	571 ± 8	25 ± 2	$0,67 \pm 0,08$	$9,4 \pm 0,8$

Tabela 5.4. Características elétricas das células solares n^+np^+ e p^+nn^+ mais eficientes com pasta PV381 e PV202. Não foi depositado filme AR na face p^+ . A queima das pastas foi realizada a 840 °C.

Estrutura	Pasta na face p^+	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)
n^+np^+	PV381	589,4	30,5	0,763	13,4
	PV202	581,1	30,4	0,713	12,4
p^+nn^+	PV381	580,0	25,4	0,768	11,1
	PV202	577,4	26,3	0,705	10,4

Como se pode verificar, a pasta PV381 produziu as células solares mais eficientes, destacando-se a maior tensão de circuito aberto, resultado da obtenção de uma região seletiva, isto é, uma região dopada com boro entre as trilhas metálicas e uma região dopada com boro e alumínio sob a malha metálica. A produção de uma região p^+ espessa de Al reduz a recombinação de portadores de carga minoritários nesta região. A J_{SC} relativamente baixa apresentada pelas células solares com estrutura p^+nn^+ é devida principalmente à ausência de filme AR.

Com a constatação de que a pasta PV381 resultava em células solares mais eficientes, tanto p^+nn^+ como n^+np^+ , realizou-se um processo de fabricação para análise da ordem de deposição do filme AR na face p^+ dos dispositivos. Para tal, em um grupo de células solares, o filme AR de TiO_2 foi depositado antes da metalização, sendo que durante o processo térmico de queima das pastas, a pasta de Al, PV381, deve perfurar o filme. No outro conjunto de células solares, primeiro se depositou a pasta PV381 por serigrafia na face p^+ e depois o filme AR foi depositado. Deste modo, a pasta de Al não necessita perfurar o filme AR. Para controle do processo de perfuração, foram fabricados dispositivos com a pasta PV17A sobre a face p^+ , embora não adequada para este tipo de dopagem, mas eficiente na perfuração de filmes AR para estabelecimento de contato elétrico com a lâmina de silício.

Foram fabricadas células solares usando as difusões de boro e fósforo otimizadas nas referências [54] e [55]: difusão de boro a 975 °C e difusão de fósforo a 855 °C. As regiões n^+ e p^+ apresentaram resistências de folha médias de $(54 \pm 2) \Omega/\square$ e de $(54 \pm 3) \Omega/\square$, respectivamente. Depositou-se um filme de TiO_2 com 70 nm de espessura, medida realizada no equipamento de deposição. As pastas foram queimadas na temperatura de 900 °C para que a pasta de Al pudesse perfurar o filme AR. Este valor é elevado considerando o ótimo, que foi de 840 °C, usado em trabalhos anteriores com lâminas finas tipo p [46], [49].

Os parâmetros elétricos médios das células solares fabricadas são mostrados na Tabela 5.5 e os parâmetros das células mais eficientes estão na Tabela 5.6.

Tabela 5.5. Características elétricas médias das células solares n^+np^+ e p^+nn^+ com pasta PV381 e PV17A na face p^+ , com diferentes ordens de deposição: antes ou depois do filme de TiO_2 . A queima das pastas foi realizada a $900\text{ }^\circ\text{C}$. Medidas elétricas realizadas sob condições padrão: 100 mW/cm^2 , espectro AM1,5G e $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Estrutura	Pasta na face p^+	Nº de células	Voc (mV)	Jsc (mA/cm^2)	FF	$\eta(\%)$
n^+np^+	PV381, depois do filme AR	02	579 ± 1	27 ± 3	$0,42 \pm 0,05$	$6,6 \pm 1,6$
	PV381, antes do filme AR	04	584 ± 1	$29,7 \pm 0,9$	$0,76 \pm 0,01$	$12,8 \pm 0,4$
	PV17A, depois do filme AR	03	568 ± 2	$29,9 \pm 0,7$	$0,70 \pm 0,01$	$11,73 \pm 0,05$
p^+nn^+	PV381, depois do filme AR	02	579 ± 2	26 ± 3	$0,42 \pm 0,05$	$6,2 \pm 1,5$
	PV381, antes do filme AR	04	$584,3 \pm 0,7$	$29,0 \pm 0,5$	$0,75 \pm 0,01$	$12,4 \pm 0,4$
	PV17A, depois do filme AR	03	569 ± 2	$30,5 \pm 0,5$	$0,69 \pm 0,01$	$11,6 \pm 0,2$

Tabela 5.6. Características das células solares n^+np^+ e p^+nn^+ mais eficientes com pasta PV381 e PV17A na face p^+ , com diferentes ordens de deposição: antes ou depois do filme de TiO_2 . A queima das pastas foi realizada a $900\text{ }^\circ\text{C}$.

Estrutura	Pasta na face p^+	Voc (mV)	Jsc (mA/cm^2)	FF	$\eta(\%)$
n^+np^+	PV381, depois do filme AR	579,6	29,4	0,462	7,7
	PV381, antes do filme AR	585,5	30,6	0,768	13,2
	PV17A, depois do filme AR	570,8	29,5	0,712	11,8
p^+nn^+	PV381, depois do filme AR	580,0	28,5	0,455	7,3
	PV381, antes do filme AR	584,1	29,2	0,747	12,6
	PV17A, depois do filme AR	569,0	30,9	0,700	11,8

Os resultados apresentados nas Tabelas 5.5 e 5.6, principalmente o fator de forma, demonstram que a pasta PV381, mesmo em temperatura relativamente elevada para o processo de queima de pastas em lâminas finas, não consegue perfurar o filme de TiO_2 . Em células solares com o filme AR depositado antes da pasta PV381, o FF alcançou valor médio de 0,42 e máximo de 0,46, resultados de uma resistência em série elevada, da ordem de $100\text{ m}\Omega - 180\text{ m}\Omega$, ou resistência série específica de $6,2\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2 - 11\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$. Na célula solar com FF de 0,768 na Tabela

5.6, a resistência em série específica foi da ordem de $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$. A pasta PV17A perfura o filme AR, mas não produz região seletiva tipo p^+ e a V_{OC} alcançada pelas células solares é menor que a obtida com a pasta PV381, mesmo quando esta pasta é depositada depois do filme de TiO_2 . Em resumo, para produzir células solares eficientes tipo n com a pasta PV381, a mesma deve ser depositada sobre a face p^+ e queimada antes do processo de deposição do TiO_2 nesta mesma face.

5.3. Otimização do processo de queima das pastas de serigrafia

O processo de queima de pastas de serigrafia, PV17A na face n^+ e PV381 na face p^+ foi otimizado considerando os parâmetros elétricos das células solares e a temperatura de queima em forno de esteira. Foram fabricadas células solares com os mesmos processos de difusão comentados na seção 5.4, isto é difusão de B a $975 \text{ }^\circ\text{C}$ e difusão de fósforo a $855 \text{ }^\circ\text{C}$. Foram produzidos três lotes para obtenção de dados relativos ao intervalo de temperaturas de queima de $850 \text{ }^\circ\text{C}$ a $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Nos diferentes lotes, a resistência de folha da região p^+ manteve-se da ordem de $54 \Omega/\square$, mas a região n^+ variou de $40 \Omega/\square$ a $70 \Omega/\square$, devido provavelmente a instabilidades no processo de difusão. Sobre a região n^+ foi depositado um filme de TiO_2 com espessura de 70 nm e o mesmo passou pelo processo de queima de pastas de serigrafia. O mesmo filme foi depositado sobre a face p^+ depois da queima de pastas. As Tabelas 5.7 e 5.8 e as Figuras 5.4 e 5.5 resumem os resultados obtidos.

Pelos resultados das células solares n^+np^+ , observa-se que a eficiência aumenta em função de T_{Queima} até $870 \text{ }^\circ\text{C}$, quando os valores médios e máximos atingem valores próximos de $13,5 \%$. O intervalo no qual as maiores V_{OC} foram obtidas foi de $870 \text{ }^\circ\text{C}$ a $890 \text{ }^\circ\text{C}$. Em $900 \text{ }^\circ\text{C}$, observou-se a diminuição deste parâmetro em mais de 7 mV .

No que se refere às células solares p^+nn^+ , a variação da eficiência com a T_{Queima} foi mais acentuada, subindo do valor médio de $10,9 \%$ em $850 \text{ }^\circ\text{C}$ para $13,0 \%$ em $890 \text{ }^\circ\text{C}$. Da mesma forma que na estrutura n^+np^+ , o comportamento da V_{OC} e FF segundo o valor de T_{Queima} definem este comportamento da eficiência.

Tabela 5.7. Características das células solares fabricadas com pasta PV381 (face p⁺) e PV17A (face n⁺), com diferentes temperaturas de queima (T_{Queima}). O filme de TiO₂ foi depositado na face p⁺ depois da metalização e queima das pastas metálicas.

Estrutura	T _{Queima} (°C)	Nº de células	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η(%)
n ⁺ np ⁺	850	06	583 ± 7	29,8 ± 0,8	0,70 ± 0,07	12,1 ± 1,0
	860	07	575 ± 5	28,7 ± 0,6	0,76 ± 0,03	12,6 ± 0,5
	870	11	583 ± 2	29,6 ± 0,3	0,77 ± 0,01	13,3 ± 0,4
	880	03	587,8 ± 1,4	29,5 ± 0,5	0,79 ± 0,01	13,3 ± 0,5
	890	03	588,4 ± 0,6	29,9 ± 0,1	0,78 ± 0,01	13,5 ± 0,3
	900	07	581 ± 3	30,0 ± 1,0	0,77 ± 0,01	13,4 ± 0,1
p ⁺ nn ⁺	850	06	581 ± 6	28,0 ± 0,6	0,67 ± 0,08	10,9 ± 1,3
	860	06	575 ± 5	27,9 ± 0,5	0,73 ± 0,03	11,7 ± 0,6
	870	11	582 ± 3	28,2 ± 0,6	0,74 ± 0,01	12,2 ± 0,4
	880	03	588 ± 1	28,7 ± 0,4	0,77 ± 0,01	12,9 ± 0,4
	890	03	587,7 ± 0,7	28,8 ± 0,3	0,77 ± 0,01	13,0 ± 0,1
	900	06	579 ± 4	28,1 ± 0,3	0,75 ± 0,01	12,2 ± 0,3

Tabela 5.8. Parâmetros elétricos das células solares de maior eficiência com pasta PV381 (face p⁺) e PV17A (face n⁺), com diferentes temperaturas de queima (T_{Queima}). O filme de TiO₂ foi depositado na face p⁺ depois da metalização e queima das pastas metálicas.

Estrutura	T _{Queima} (°C)	Voc (mV)	Jsc (mA /cm ²)	FF	η(%)
n ⁺ np ⁺	850	572,5	28,6	0,78	12,9
	860	580,6	31,6	0,74	13,3
	870	589,4	30,0	0,79	13,8
	880	589,0	29,8	0,79	13,7
	890	589,0	29,9	0,79	13,8
	900	579,5	31,9	0,76	13,8
p ⁺ nn ⁺	850	573,0	27,8	0,75	12,0
	860	574,3	28,4	0,76	12,3
	870	588,5	28,7	0,78	13,2
	880	588,5	28,7	0,78	13,2
	890	587,0	29,0	0,77	13,1
	900	580,8	28,1	0,75	12,4

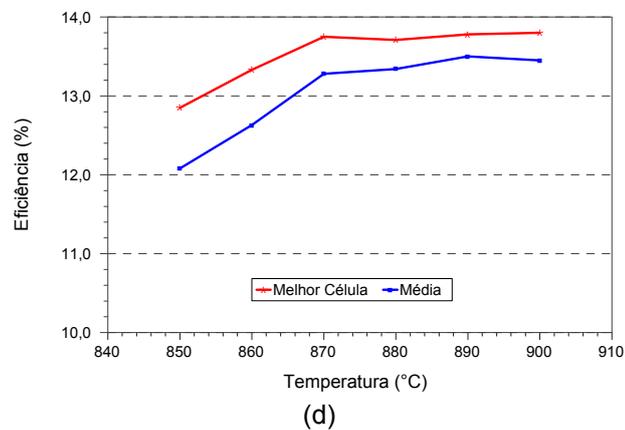
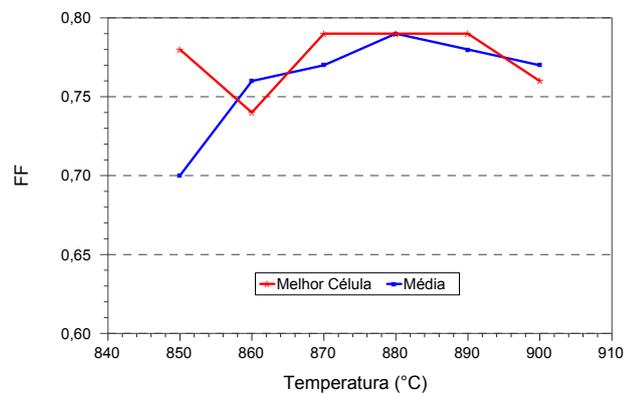
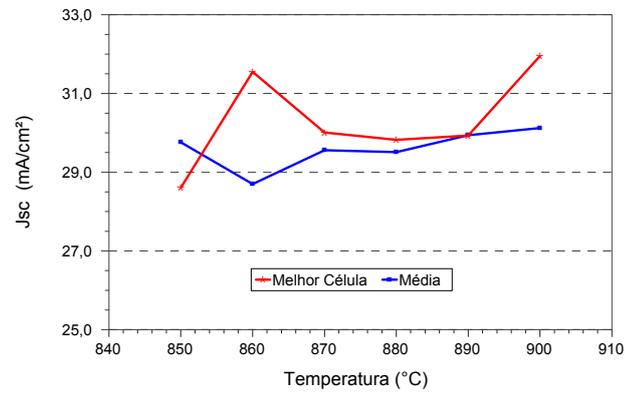
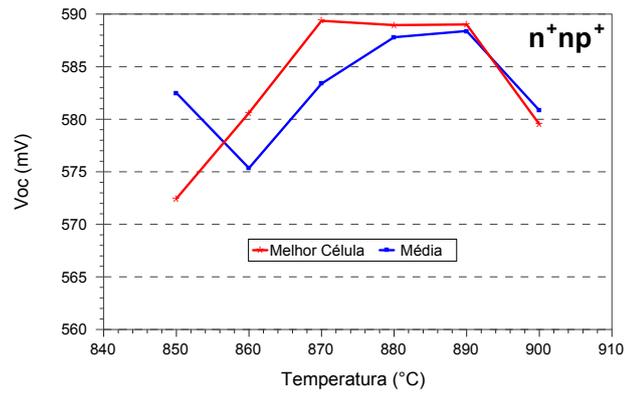
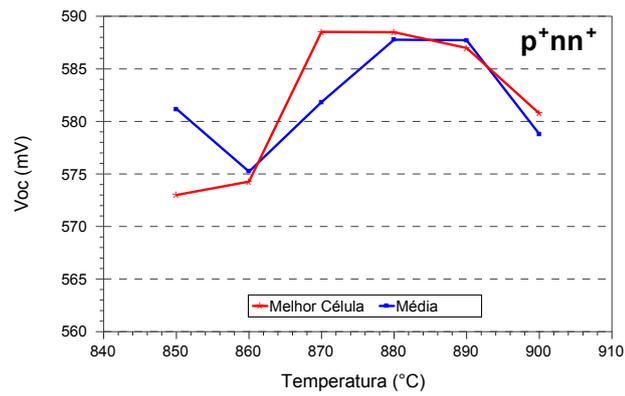
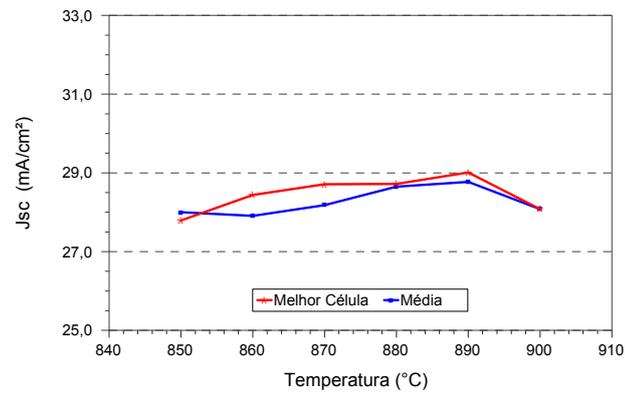


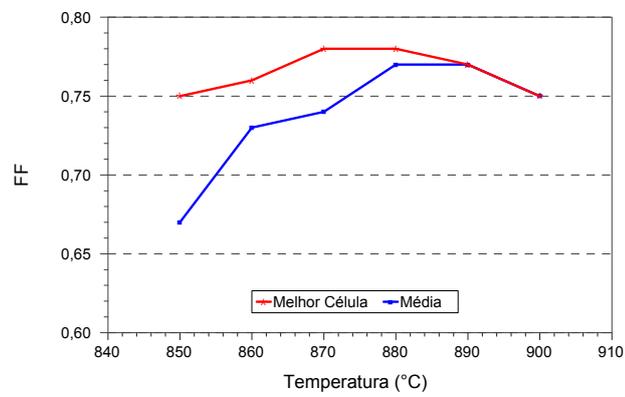
Figura 5.4. V_{OC} , J_{SC} , FF e η médios de células solares n^+np^+ e correspondentes à célula solar mais eficiente em função da temperatura de queima das pastas de metalização.



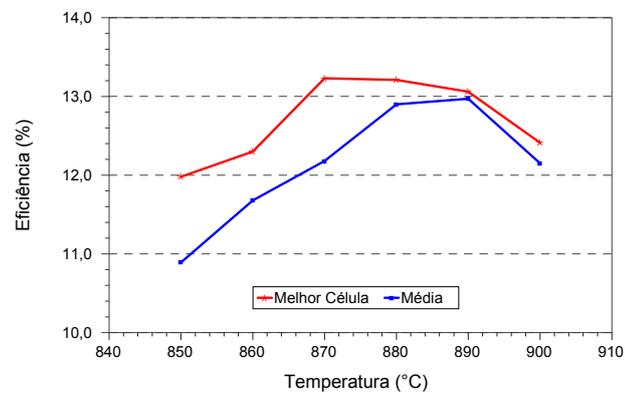
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.5. V_{OC} , J_{SC} , FF e η médios de células solares p^+nn^+ e correspondentes à célula solar mais eficiente em função da temperatura de queima das pastas de metalização.

Para ambas as estruturas estudadas, a T_{Queima} pode ser definida no intervalo de 870 °C a 890 °C. Comparando-se com células solares n^+pp^+ finas desenvolvidas no NT-Solar com pastas de Ag e Al [49], observa-se que o valor ótimo para os dispositivos em lâminas tipo n necessitam temperaturas da ordem de 30 °C a 40 °C maiores.

5.4. Características elétricas das células solares mais eficientes

A Figura 5.6 mostra as curvas características de células solares que atingiram as maiores eficiências. O processo de queima das pastas no dispositivo p^+nn^+ mais eficiente foi de 870 °C. Porém, cabe ressaltar que para a T_{Queima} de 880 °C, os parâmetros elétricos foram similares. No caso da estrutura n^+np^+ , a curva mostrada corresponde ao dispositivo com processo de queima a 900 °C, embora que as curvas J-V fossem similares para células processadas com T_{Queima} de 870 °C, 880 °C e 890 °C, preferindo-se o resultado de 900 °C por apresentar maior J_{SC} , o que pode fornecer outros dados com a medida da resposta espectral.

Os valores de eficiência próximos de 14 % para o caso da estrutura n^+np^+ foram próximos dos obtidos com células solares finas em base p, com estrutura n^+pp^+ e processo de fabricação similar, sem passivação de superfícies eficaz [49]. Steckemetz e colaboradores também obtiveram eficiências da ordem de 14 % em células solares em substrato p e com menor área, de 4 cm², tendo espessuras de 100 μm [47]. No entanto, os prováveis problemas de degradação das características elétricas pela interação da radiação solar com boro-oxigênio seriam evitadas com a estrutura p^+nn^+ ou n^+np^+ . Os valores de eficiência obtidos nesta dissertação também foram similares aos apresentados por Recart [48], mas este fabricou dispositivos de menor área e não considerou as barras coletoras no recobrimento da célula solar.

Na comparação entre estruturas p^+nn^+ e n^+np^+ , pode-se concluir que a segunda é a mais conveniente para a produção de células solares em base n tendo em vista a maior eficiência obtida com o mesmo tipo de substrato.

A resposta espectral das células fotovoltaicas mais eficientes foi determinada bem como a refletância espectral das mesmas. Com estes dados, calculou-se a eficiência quântica interna. As Figuras 5.7 e 5.8 apresentam os resultados obtidos.

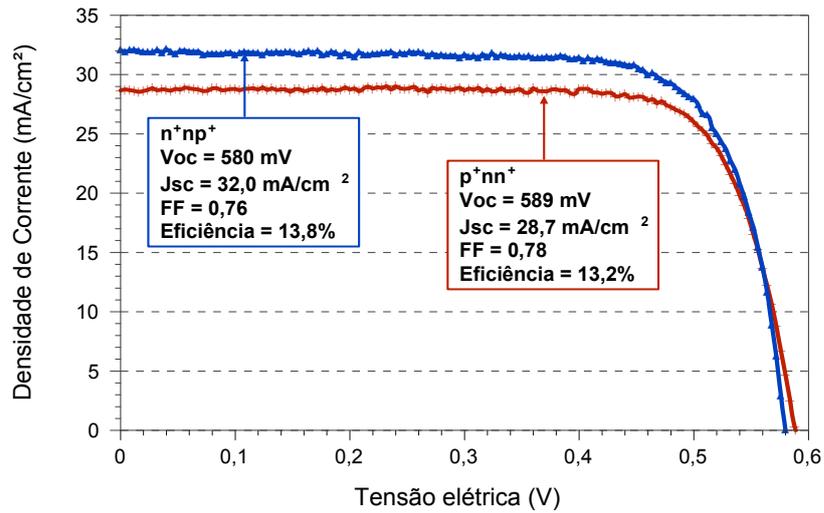


Figura 5.6. Curvas características J-V de células solares n⁺np⁺ e p⁺nn⁺ que atingiram as maiores eficiências. Medidas realizadas sob irradiância de 100 mW/cm², espectro AM1,5G e temperatura de 25 °C.

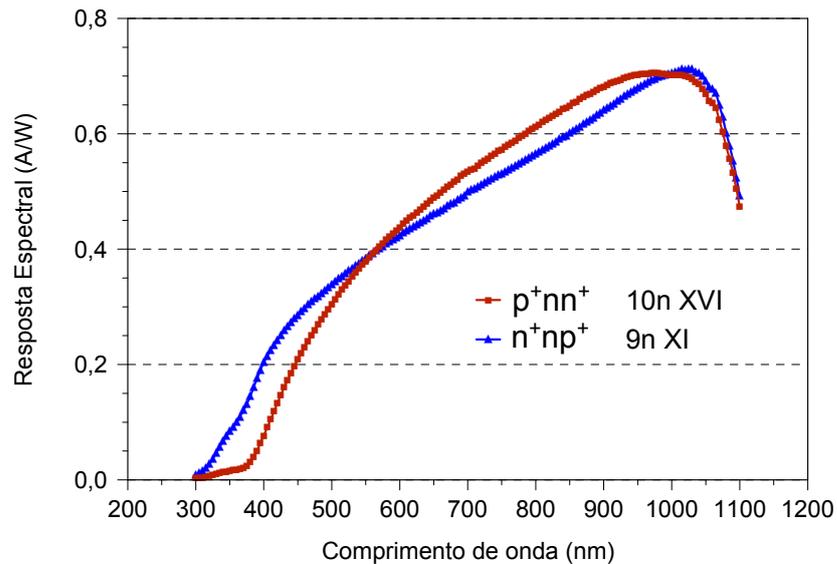
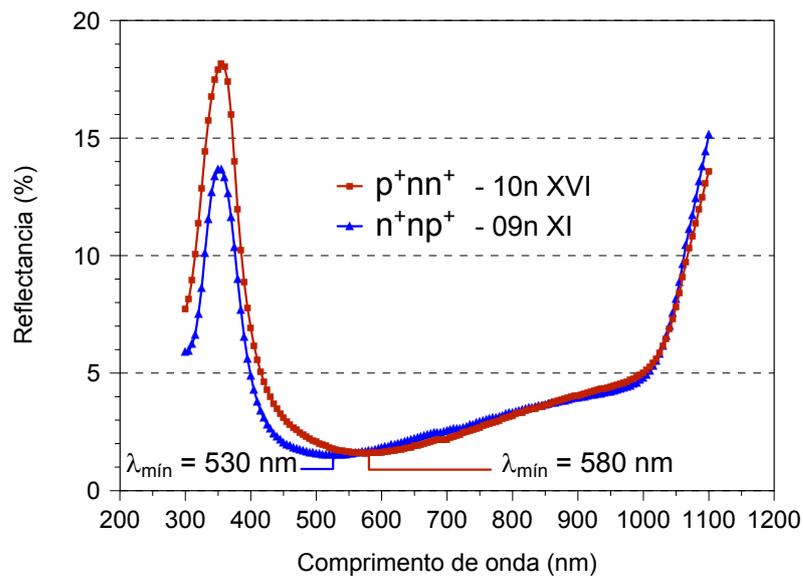
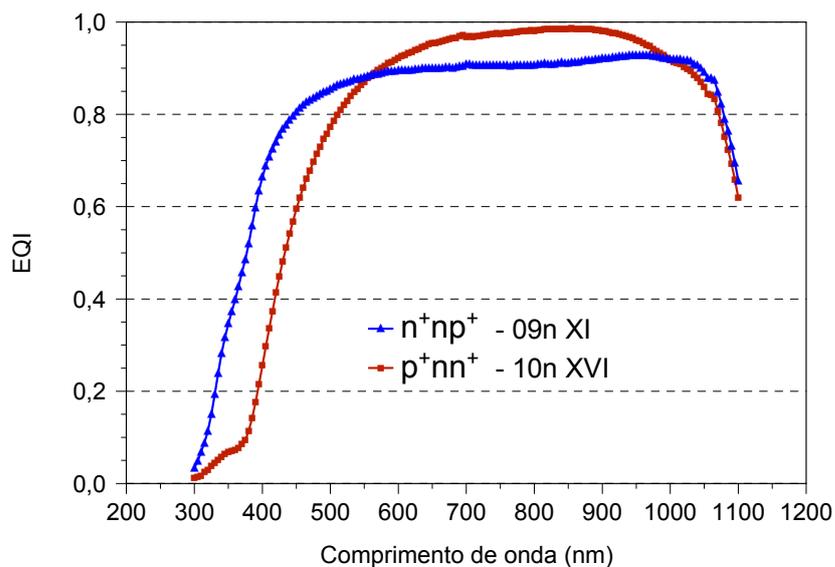


Figura 5.7. Resposta espectral das células solares processadas.

Embora a espessura do filme de TiO_2 depositado fosse a mesma (70 nm), o filme depositado na face n^+ passou por processo de queima das pastas e a refletância espectral foi modificada, com um deslocamento do comprimento de onda correspondente à mínima refletância ($\lambda_{\text{mín}}$) para menores valores, conforme previsto na literatura [65].



(a)



(b)

Figura 5.8. (a) Refletância e (b) eficiência quântica interna das células solares processadas. O valor de $\lambda_{\text{mín}}$ corresponde ao valor do comprimento de onda onde ocorre o mínimo da refletância.

Como se pode observar, a estrutura n^+np^+ apresentou uma melhor EQI na faixa de radiação com menores comprimentos de onda, indicando que a recombinação na superfície frontal é menor. Por outro lado, a eficiência quântica do dispositivo n^+np^+ para radiação visível/infravermelha (de 550 nm a aproximadamente 950 nm) é menor porque os portadores de carga gerados deverão alcançar a junção pn na face posterior para serem coletados.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE

Nesta dissertação foram desenvolvidas e analisadas células solares finas em silício tipo n com estruturas n^+np^+ e p^+nn^+ .

As lâminas finas, com espessura da ordem de 135 μm – 140 μm , foram obtidas mediante o ataque químico de lâminas de 200 μm e uma solução composta de água deionizada (1600 mL) e 100 g de KOH, mantido na temperatura de 85 °C por 7 min. O tempo do processo de texturação das lâminas finas foi otimizado considerando a menor refletância média ponderada, obtendo-se que com a solução padrão do NT-Solar são necessários 40 min de ataque para produzir uma ρ_w da ordem de 11 %.

Em relação às pastas utilizadas na face p^+ , constatou-se que a pasta de Al, PV381, produz células solares mais eficientes, em ambas as estruturas analisadas, quando comparada com a pasta PV202 (Ag/Al) e PV17A (Ag). Observou-se uma maior tensão de circuito aberto nos dispositivos com a pasta de Al devido à formação de uma região p^+ mais espessa sob a malha metálica. Concluiu-se pelos resultados experimentais, que a pasta PV381 deve ser depositada depois da formação da malha metálica da região p^+ , pois esta pasta não consegue perfurar eficazmente o filme de TiO_2 para estabelecer o contato elétrico.

Verificou-se que a temperatura ótima de queima simultânea das pastas de Al (PV381) e de Ag PV17A, depositadas sobre a face p^+ e n^+ , respectivamente, está na faixa de 870 °C a 890 °C, valor maior que o apresentado na literatura para lâminas finas de tipo p.

A comparação das características elétricas das células solares n^+np^+ e p^+nn^+ , mostrou que a primeira atingiu maiores eficiências, muito próximas de 14%. Este

valor é similar ao observado em dispositivos finos fabricados em lâminas tipo p, mas com a vantagem de serem dispositivos de maior estabilidade sob irradiação solar.

Para dar continuidade a este trabalho, sugere-se: 1) implementar filmes passivadores nas células solares a fim de aumentar a eficiência; 2) otimizar a metalização para os dispositivos com passivação de superfícies; 3) testar novas pastas de metalização para a região p^+ que resultem em resistividade de contato reduzida e que perfurem filmes antirreflexo e filmes de passivação de superfícies; 4) verificar a estabilidade a longo prazo das células solares desenvolvidas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] BARROS, E. V. A matriz energética mundial e a competitividade das nações: bases de uma nova geopolítica. **Engevista**, v. 9, n. 1, p. 47-56, junho 2007.

[2] KOIFMAN, S. Geração e transmissão da energia elétrica: impacto sobre os povos indígenas no Brasil. **Cad. Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 17, n.2, p. 413-423, mar-abr 2001.

[3] SHAYANI, R. A.; OLIVEIRA, M. A. G.; CAMARGO, I. M. de T. Políticas públicas para a Energia: Desafios para o próximo quadriênio. In: **V Congresso Brasileiro de Planejamento Energético**: 2006, Brasília – DF, Anais... Brasília-DF, 2006, p. 1-15.

[4] WENHAM, S.R.; GREEN, M. A. Silicon solar cells. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 4, p. 3-33, 1996.

[5] ROHATGI, A. Road to cost-effective crystalline silicon photovoltaics. In: **3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**: 2003, Osaka, Japão. Proceedings... Osaka, Japão, 2003, p. A29-A34.

[6] WILLIKE, G.P. The crystalline silicon solar cell- history, achievements and perspectives. In: **19th European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2004, Paris, França. Proceedings...Munich: WIP, 2004, p.383-386.

[7] BEAUCARNE, G. et al. Thin, thinner, thinnest: an evolutionary vision of crystalline Si technology. In: **21st European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2006, Dresden, Alemanha. Proceedings... Munich: WIP, 2006, p. 554-559.

- [8] UPADHYAYA, A.; SHEORAN, M.; RISTOW, A.; ROHATGI, A.; NARAYANAN, S.; RONCIN, S. Greater than 16% efficient screen printed solar cells on 115-170 μm thick cast multicrystalline silicon. In: **4th IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**: 2006, Hawaii, Estados Unidos. Conference Record... Piscataway: IEEE, 2006, p. 1052-1055.
- [9] MIHAILETCHI, V.D.; SAINOVA, D.S.; GEERLIGS, L.J.; WEEBER, A.W. 17.4% Efficiency solar cells on large area and thin n-type silicon with screen-printed aluminum-alloyed rear emitter. In: **22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2007, Milão, Itália. Proceedings... Munique: WIP, 2007, p. 837-840.
- [10] HOGAN, S.J. Silicon one sun, terrestrial modules. In: **Solar Cells and Their Applications**. PARTAIN, L.D., Nova York, John Wiley&Sons, 1998, p. 213-221.
- [11] A Strategic Research Agenda for Photovoltaic Solar Energy Technology. Comunidade Europeia, 2007. Disponível em http://ec.europa.eu/research/energy/pdf/sra_photovoltaic_en.pdf. Acesso em 02/05/2013.
- [12] KOPECEK, R.; LIBAL, J. Switch from p to n. **PV-Magazine**. 06/2012. Disponível em: http://www.pv-magazine.com/archive/articles/beitrag/switch-from-p-to-n_100007072/501/#axzz2RUxJfIL. Acesso em 02/05/2013.
- [13] SAITOH, T.; HASHIGAMI, H.; REIN, S.; GLUNZ, S. Overview of light degradation research on crystalline silicon solar cells. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 7, 1999, p. 426-436.
- [14] SOPORI, B., BASNYAT, P., DEVAYAJANAM, S., SHET, S., MEHTA, V., BINNS, J., APPEL, J. Understanding light-induced degradation of c-Si solar cells. In: **38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference**: 2012, Austin, Texas, Estados Unidos. Conference Record... Piscataway: IEEE, 2012, p. 1115 – 1120.
- [15] GEILKER, J.; KWAPIL, W.; REIN, S. Light-induced degradation in compensated p- and n-type Czochralski silicon wafers. **Journal of Applied Physics**, v. 109, 2011, p. 053718 (1-6).

- [16] LAGO-AURREKOETXEA, R. **Recombinación superficial y de volumen en células solares con tecnología fósforo-aluminio sobre silicio**. Madri. 2002. 176p. Tese (Doutorado em Engenharia).Escola Técnica Superior de Engenheiros de Telecomunicação, Universidade Politécnica de Madri, Espanha.
- [17] RICHTER, A.; BENICK, J.; KALIO, A.; JOHANNES, S.; HORTEIS, M.; HERMLE, M.; GLUNZ, S.W. Towards industrial n-type PERT silicon solar cells: rear passivation and metallization scheme. **Energy Procedia**, v. 8, 2011, p. 479-486.
- [18] SINGH, S.; DROSS, F. POSTHUMA, N. E.; MERTENS, R. Large area 15.8% ntype mc-Si screen-printed solar cell with screen printed Al-alloyed emitter. **Solar Energy Material & Solar Cells**, v. 95, 2011, p. 1151-1156.
- [19] PERLIN, J. **From Space to Earth. The Story of Solar Electricity**. Ann Arbor , Aatec Publications,1999.
- [20] GOETZBERGER, A.; KNOBLOCH, J.; VOSS, B. **Crystalline Silicon Solar Cells**. Chinchester, John Wiley&Sons, 1994. 237p.
- [21] GREEN, M.A., EMERY, K., HISHIKAWA, Y., WARTA, W., DUNLOP, E.L. Solar cell efficiency tables (version 43). **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 22, p. 1-9, 2014.
- [22] GOODRICH, A., HACKE, P., WANG, Q., SOPORI, B., MARGOLIS, R., JAMES, T.L., WOODHOUSE, M. A wafer-based monocrystalline silicon photovoltaics road map: Utilizing known technology improvement to opportunities for further reductions in manufacturing costs. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 114, p. 110–135, 2013.
- [23] MOEHLECKE, A. Silicon solar cells. Tutorial. In: **22st International Symposium on Microelectronics Technology and Devices**: 2006, Ouro Preto, MG.
- [24] GREEN, M. **Solar Cells: Operating Principles, Technology and System Applications**. Sydney, UNSW, 1992. 274p.

[25] HERING, G., Enter the dragon. **Photon International**, p. 132-161, março de 2012.

[26] MACDONALD, D. The emergence of n-type silicon solar cell manufacture. Disponível em: <http://pv.cecs.anu.edu.au/files/AuSES2012Macdonaldfullpaper.pdf>. Acesso em 02/05/2014.

[27] International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV), SEMI PV Group Europe, 2014. Disponível em: <http://www.itrpv.net/>. Acesso em 02/08/2014.

[28] SCHMIDT, J.; CUEVAS, A.; REIN, S.; GLUNZ, S. W. Impact of light-induced recombination centres on the current–voltage characteristic of Czochralski silicon solar cells. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 9, p. 249-255, 2001.

[29] MACDONALD, D., GEERLIGS, L.J.. Recombination activity of interstitial iron and other transition metal point defects in p- and n-type crystalline silicon. **Applied Physics Letters**, v. 85, n.18, p. 4061-4063, 2004.

[30] REHMAN, A.; LEE, S.H. Advancements in n-type base crystalline silicon solar cells and their emergence in the photovoltaic industry. **The Scientific World Journal**, v. 2013, ID470347, 13 p. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/470347>. Acesso em 15/07/2014.

[31] SUNPOWER, <http://us.sunpowercorp.com/>. Acesso em: 08/08/2014.

[32] SANYO SOLAR, <http://panasonic.net/energy/solar/>. Acesso em: 08/08/2014.

[33] YINGLI SOLAR, <http://www.yinglisolar.com/>. Acesso em: 08/08/2014.

[34] FATH, P. et al. Status and perspective of crystalline silicon solar cell production. In: **34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference**: 2009, Philadelphia, Estados Unidos. Conference Record... Piscataway: IEEE, 2009, p. 2471-2476.

- [35] MULLIGAN, W. et al. Low cost, high volume production of > 22 % efficiency silicon solar cells. In: **22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference: 2007**, Milão, Itália. Proceedings... Munique: WIP, 2007, p. 816-819.
- [36] TOPSIL. Topsil provides PV-FZ silicon material, the ideal substrate for the next generation of high efficient and cost effective solar cell modules. Disponível em:<<http://www.topsil.com/432>>. Acesso em: 31/07/2010.
- [37] SONG, D.; XIONG, J.; HU, Z. et. al. Progress in n-type Si solar cell and module technology for high efficiency and low cost. In: **38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference:2012**, Austin, Texas, Estados Unidos. Conference Record... Piscataway: IEEE, 2012, p. 3004-3008.
- [38] MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I.; CANIZO, C.; LUQUE, A.. Experimental comparison between p and n bases for bifacial solar cells. In: **13th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition: 1995**, Nice, França. Proceedings... Munique: WIP, 1995, p. 1242-1245.
- [39] SCHMIGA, C.; RAUER, M.; RÜDIGER, M. et al. Aluminium-doped p⁺ silicon for rear emitters and back surface fields: results and potentials of industrial n-and p-type solar cells. In: **25th European Photovoltaic Solar Energy Conference: 2010**, Valencia, Espanha. Proceedings... Munique: WIP, 2010, p. 1163–1168.
- [40] ABERLE, A. Surface passivation of crystalline silicon solar cells: a review. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 8, p. 473-487, 2000.
- [41] THOMSON, A.F.; MCINTOSH, K.R. Light-enhanced surface passivation of TiO₂ – coated silicon. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 20, n.3, p. 343-349, 2012.
- [42] DINGEMANS, G.; KESSELS, W.M.M. Status and prospects of Al₂O₃ – based surface passivation schemes for silicon solar cells. **J. of Vacuum Science&TechnologyA**, v.30, n. 4, p. 040802 (1-27), 2012.

- [43] BASORE, P.A.; CLUGSTON, D.A. PC1D version 5: 32-bit solar cell modeling on personal computers. In: **26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference**: 1997, Anaheim, Estados Unidos. Conference Record... Piscataway: IEEE, 1997, p. 207–210.
- [44] AGOSTINELLI, G.; CHOULAT, P.; DEKKERS, H.F.W.; VERMAIËN, E.; BEAUCAME, G. Rear surface passivation for industrial solar cells on thin substrates. In: **4th IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**: 2006, Hawaii, Estados Unidos. Conference Record... Piscataway: IEEE, 2006, p. 1004-1007.
- [45] WANG, P.A. Industrial challenges for thin wafer manufacturing. In: **4th IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**: 2006, Hawaii, Estados Unidos. Conference Record... Piscataway: IEEE, 2006, p. 1179-1182
- [46] SHEORAN, M.; UPADHYAYA, V.; UPADHYAYA, A.; ROHATGI, A. High-efficiency screen-printed thin silicon solar cells. In: **22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2007, Milão, Itália. Proceedings... Munique: WIP, 2007, p.1738-1741.
- [47] STECKEMETZ, S.; METZ, A.; HEZEL, R. Thin Cz-silicon solar cells with rear silicon nitride passivation and screen printed contacts. In: **17th European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2001, Munique, Alemanha. Proceedings... Munique: WIP, 2001, p. 1902-1906.
- [48] RECART, F. **Evaluación de la serigrafía como técnica de metalización para células solares eficientes**. Bilbao. 2001. 240p. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola Superior de Engenharia de Bilbao, Universidade do País Vasco, Espanha.
- [49] OSÓRIO, V.C. **Células solares bifaciais finas com campo retrodifusor localizado de alumínio e seletivo de boro e alumínio**. Porto Alegre. 2012. 154p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). PGETEMA, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

[50] OSÓRIO, V. C.; MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I. Análise do Processo de Difusão/ Queima de Pastas Metálicas e da Passivação com SiO₂ em Células Solares Bifaciais Finas com região p⁺ Localizada. In: **IV Congresso Brasileiro de Energia Solar (IV CBENS) e V Conferência Latino Americana da ISES**: 2012, São Paulo. Anais..., São Paulo: ABENS, 2012. p. 1-8.

[51] KERN, W., 1998. **Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology**. New Jersey, Estados Unidos, Noyes Publications, 623p.

[52] COSTA. R.C. **Desenvolvimento de processos industriais de fabricação de células solares bifaciais em silício CZ**. Porto Alegre. 2009. 100p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). PGETEMA, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

[53] ZANESCO, I.; MOEHLECKE, A.; PINTO, J.L.; LY, M. Development and comparison of small and large area boron doped solar cells in n-type and p-type Cz-Si. In: **38th IEEE Photovoltaic Specialist Conference**, 2012, Austin, Texas, Estados Unidos. Conference Record... Piscataway: IEEE, 2012, p. 2284-2288.

[54] ZANESCO, I.; MOEHLECKE, A. Desenvolvimento de tecnologias industriais de fabricação de células solares e módulos fotovoltaicos. **Relatório Final de Projeto FINEP**, convênio FINEP 01.080635.00, ref. 1359/08, 2012.

[55] MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I. Desenvolvimento de células solares eficientes em lâminas de silício tipo n. **Relatório Técnico**. Projeto FINEP 2102/09. 2013.

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

[57] Temescal, 2000. **Manual: system evaporation electron beam and filament**. 10 kV, BJD2000. 150p.

- [58] KWON, T. et al. The effect of firing temperature profiles for the high efficiency of crystalline Si solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 94, p. 823-829, 2010.
- [59] CABALLERO, L. J. Contact definition in industrial silicon solar cells. **Solar Energy. I RADU D RUGESCU (Ed.)**, InTech, 2010, p. 375-398. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/solarenergy/contact-definition-in-industrial-silicon-solar-cells>.
- [60] CENCI, A. S. **Desenvolvimento de Células Solares com Metalização por Serigrafia: Influência do Emissor n^+** . Porto Alegre. 2012. 148p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). PGETEMA, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.
- [61] MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I. Development of silicon solar cells and photovoltaic modules in Brazil: analysis of a pilot production. **Materials Research (São Carlos. Impresso)**, v. 15, p. 581-588, 2012.
- [62] ZHAO, J.; GREEN, M. Optimized antireflection coatings for high-efficiency silicon solar cells. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 38, n. 8, p. 1925-1934, 1991.
- [63] JAEGER, R. C. **Introduction to Microelectronic Fabrication - Modular Series on Solid State Devices**. 2.ed. New Jersey: Prentice Hall, 2002.
- [64] CAMPOS, R.C.; LY, M.; MOEHLECKE, A. Otimização do processo de ataque anisotrópicos em lâminas finas. **Relatório Técnico**. NT-Solar/PUCRS, 2013. 6p.
- [65] LY, M. et al. Impact of metal grid firing on antireflection coatings. In: **22th European Photovoltaic Solar Energy Conference: 2007**, Milão, Itália. Proceedings... Munique: WIP, 2007, p. 1532-1534.