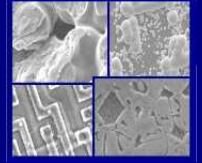




PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

**OTIMIZAÇÃO POR SIMULAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS
SOLARES COM EMISSOR POSTERIOR FORMADO POR PASTA DE ALUMÍNIO
E DIFUSÃO EM FORNO DE ESTEIRA**

ANA PAULA MALLMANN

FÍSICA E MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

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

Porto Alegre

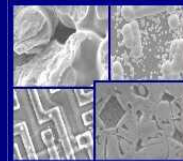
Janeiro, 2011



PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

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

ANA PAULA MALLMANN

FÍSICA E MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ORIENTADORA: Profa. Dra. Izete Zanescó

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Adriano Moehlecke

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

Trabalho subvencionado pelos projetos de pesquisa: 1) "Implementação de duas unidades geradoras de energia elétrica com módulos fotovoltaicos eficientes" (MME) e 2) "Desenvolvimento de tecnologias industriais de fabricação de células solares e módulos fotovoltaicos" (FINEP).

Porto Alegre

Janeiro, 2011

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Rozane e Odilo, que fizeram o possível, e muitas vezes o impossível, para que eu tivesse todas as condições de estudar e seguir minhas vontades.

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

- aos meus pais e ao meu irmão pela paciência e apoio;
- aos meus orientadores e aos meus colegas do NT-Solar pela ajuda e aprendizado constantes;
- aos meus amigos que, mesmo nem sempre entendendo o motivo das minhas ausências, me apoiaram;
- à CAPES pela bolsa de estudos, sem a qual este título dificilmente seria alcançado;
- ao PGETEMA pela estrutura de qualidade oferecida;
- ao Centro de Microscopia e Microanálises da PUCRS pelas inúmeras imagens em MEV.
- às secretárias do PGETEMA, Nádía e Cláudia, pela ajuda constante na parte burocrática.
- ao Ministério de Minas e Energia (MME) pelo apoio ao projeto de pesquisa “Implementação de duas unidades geradoras de energia elétrica com módulos fotovoltaicos eficientes”, convênio 008/2005.
- à FINEP pelo apoio ao projeto de pesquisa “Desenvolvimento de tecnologias industriais de células solares e módulos fotovoltaicos”, convênio nº 01.08.0635.00, ref. 1359/08.

De forma geral, meu agradecimento a quem confiou em mim.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS.....	15
LISTA DE QUADROS	21
LISTA DE SÍMBOLOS.....	22
RESUMO	26
ABSTRACT	28
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	30
1.1. Evolução Histórica	30
1.2. Eficiência de Células Solares.....	35
1.3. Objetivos	45
2. SUBSTRATO DE SILÍCIO FZ.....	47
2.1. Comparação entre Si-Cz e Si-FZ.....	47
2.2. Comparação entre Silício Tipo n e p	49
2.3. <i>Gettering</i> em Lâminas de Silício e Difusão de Dopantes	52
2.4. Si-FZ para Aplicações Fotovoltaicas e Principais Resultados	56
3. OTIMIZAÇÃO POR SIMULAÇÃO DAS REGIÕES ALTAMENTE DOPADAS E DA MALHA DE METALIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES N⁺NP⁺	59
3.1. Metodologia Aplicada às Regiões Altamente Dopadas	59
3.2. Análise das Regiões Altamente Dopadas	71
3.2.1. Metalização por Evaporação.....	72
3.2.1.1. Influência da Largura das Trilhas Metálicas na Região Frontal em Células Solares com Metalização por Evaporação	72
3.2.1.2. Influência da Largura das Trilhas Metálicas na Região Posterior em Células Solares com Metalização por Evaporação	86
3.2.2. Metalização por Serigrafia.....	88
3.2.2.1. Influência da Largura das Trilhas Metálicas na Região Frontal em Células Solares com Metalização por Serigrafia	88
3.2.2.2. Influência da Largura das Trilhas Metálicas na Região Posterior em Células Solares com Metalização por Serigrafia	90

3.2.3. Comparação de Células Solares com Metalização por Evaporação e Serigrafia	92
3.3. Análise da Malha de Metalização	94
3.3.1. Metalização por Evaporação.....	94
3.3.1.1. Otimização da Malha Metálica Frontal para a Técnica de Evaporação..	94
3.3.1.2. Otimização da Malha Metálica Posterior para a Técnica de Evaporação ..	96
3.3.2. Metalização por Serigrafia.....	96
3.3.2.1. Otimização da Malha Metálica Frontal para a Técnica de Serigrafia	96
3.3.2.2. Otimização da Malha Metálica Posterior para a Técnica de Serigrafia ..	97
4. DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO PARA FABRICAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES N⁺NP⁺ EM SILÍCIO FZ COM DIFUSÃO DE ALUMÍNIO EM FORNO DE ESTEIRA.....	99
4.1. Descrição do Processo de Fabricação.....	99
4.2. Limpeza Química Superficial.....	101
4.3. Otimização Experimental da Texturação	102
4.3.1. Descrição da Texturação	102
4.3.2. Comparação do Processo de Texturação com e sem Ataque Químico Prévio	105
4.3.2.1. Com Ataque Químico Prévio	105
4.3.2.2. Sem Ataque Químico Prévio	111
4.3.2.3. Comparação da Texturação com e sem Ataque Químico Prévio.....	114
4.3.2.4. Texturação para Lotes de 10 Lâminas com Ataque Químico Prévio....	115
4.4. Difusão de Dopantes e <i>Gettering</i>	117
4.4.1. Metodologia Aplicada à Difusão de Fósforo.....	118
4.4.2. Resultados da Resistência de Folha	120
4.4.3. Formação do Emissor com Alumínio	123
4.4.4. Análise do Tempo de Vida dos Portadores Minoritários	127
4.5. Filme AR e Metalização.....	136
4.6. Influência dos Passos Finais do Processo	139
4.6.1. Medição das Curvas J-V	140
4.6.2. Influência da Ordem de Deposição e Queima das Malhas Metálicas	140
4.6.3. Influência da Passivação da Superfície.....	143
4.6.4. Influência do Fluxo de Ar Seco Durante a Difusão e/ou Queima das Pastas	144

4.7. Otimização da Difusão/Queima da Pasta de Alumínio.....	146
4.7.1. Influência da Temperatura de Difusão/Queima da Pasta de Alumínio.....	147
4.7.2. Influência da Velocidade da Esteira.....	150
4.7.2.1. Temperatura de 850 °C.....	150
4.7.2.2. Temperatura de 900 °C.....	152
4.7.2.3. Temperatura de 950 °C.....	153
4.7.2.4. Análise dos Melhores Resultados.....	155
4.8. Comparação do Emissor Localizado com o Emissor Homogêneo	156
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE.....	159
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	163

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1. Estrutura básica de uma célula solar de silício.	36
Figura 1-2. Célula solar com junção pn pouco profunda.	37
Figura 1-3. Célula solar com superfície texturada.	37
Figura 1-4. Célula solar com estrutura MINP.	39
Figura 1-5. Célula solar PESC, com microrranhuras. Foi a primeira célula de silício a ultrapassar 20 % de eficiência, em 1985.	39
Figura 1-6. Célula solar de contatos pontuais posteriores que alcançou 22 % de eficiência, em 1988.	41
Figura 1-7. Características da célula solar PERT.	42
Figura 1-8. Esquema da célula PERF.	42
Figura 1-9. Célula solar bifacial.	43
Figura 1-10. Célula PERL, com eficiência acima de 24 %, no início de 1990.	44
Figura 2-1. Esquema da aplicação da técnica FZ [33].	49
Figura 2-2. Processo de purificação do silício desde o quartzo até a obtenção de lâminas de silício de alta qualidade [56].	57
Figura 3-1. Célula solar com estrutura n^+np^+ e emissor localizado posterior de alumínio.	60
Figura 3-2. Fluxograma de otimização da região frontal da célula solar.	61
Figura 3-3. Janelas do programa MonoCel utilizado para simular as regiões (a) frontal e (b) posterior de células solares.	62
Figura 3-4. (a) Malha metálica em forma de pente, (b) célula solar com dimensões de 8 cm x 8 cm e (b) quarta parte da área total do dispositivo, referente à área simulada.	64
Figura 3-5. Resistência série de uma célula solar, onde R_1 é a resistência de contato metal-semicondutor na região de campo retrodifusor posterior; R_2 é a resistência do material semicondutor; R_3 é a resistência devida à região entre as trilhas metálicas; R_4 é a resistência do contato metal-semicondutor sob as trilhas metálicas; R_5 é a resistência das trilhas metálicas e R_6 é a resistência devida à barra coletora (<i>busbar</i>).	66

- Figura 3-6. Refletância do filme antirreflexo na superfície frontal da célula solar simulada..... 69
- Figura 3-7. Eficiência das células solares em função do percentual de área com metal no emissor localizado posterior p^+ para células com metalização por evaporação de metais, $L_F = 10 \mu m$ e $L_P = 200 \mu m$, para a primeira simulação da região de FSF..... 73
- Figura 3-8. Valores da resistência série da região entre trilhas (R3), do contato metal-semicondutor sob as trilhas (R4), das trilhas metálicas (R5) e da barra coletora (R6) para a primeira simulação da região de FSF n^+ (a) na região do FSF n^+ com $L_F = 10 \mu m$ e (b) no emissor localizado p^+ com $L_P = 200 \mu m$, para células solares com metalização por evaporação de metais..... 74
- Figura 3-9. Eficiência das células solares em função da largura da barra coletora no emissor localizado posterior p^+ para células com metalização por evaporação de metais com $L_F = 10 \mu m$, $L_P = 200 \mu m$ para a primeira simulação da região de FSF..... 74
- Figura 3-10. Valores da resistência série na região entre trilhas (R3), do contato metal-semicondutor sob as trilhas (R4), das trilhas metálicas (R5) e da barra coletora (R6) na face posterior com emissor localizado, para a primeira simulação da região de FSF, após otimização da largura da barra coletora para células com metalização por evaporação de metais, $L_F = 10 \mu m$ e $L_P = 200 \mu m$ 75
- Figura 3-11. (a) J_{SC} , (b) V_{OC} , (c) FF e (d) η em função da profundidade e concentração em superfície da região de FSF n^+ para $L_F = 10 \mu m$, $L_P = 200 \mu m$ e metalização por evaporação de metais, após a primeira simulação. 76
- Figura 3-12. Eficiência das células solares em função do percentual de área com metal na região posterior para células com metalização por evaporação de metais, $L_F = 10 \mu m$ e $L_P = 200 \mu m$, para a simulação do emissor localizado posterior p^+ 77
- Figura 3-13. Valores da resistência série da região entre trilhas (R3), do contato metal-semicondutor sob as trilhas (R4), das trilhas metálicas (R5) e da barra coletora (R6) para a simulação do emissor localizado posterior p^+ (a) na região do FSF n^+ com $L_F = 10 \mu m$ e (b) no emissor localizado p^+ com $L_P = 200 \mu m$, para células solares com metalização por evaporação de metais..... 78
- Figura 3-14. Eficiência das células solares em função da largura da barra coletora no emissor localizado posterior p^+ para células com metalização por evaporação de metais com $L_F = 10 \mu m$, $L_P = 200 \mu m$ para a simulação do emissor posterior p^+ 78

- Figura 3-15. Valores da resistência série na região entre trilhas (R3), do contato metal-semicondutor sob as trilhas (R4), das trilhas metálicas (R5) e da barra coletora (R6) na face posterior para a simulação do emissor localizado p^+ , após a otimização da largura da barra coletora para células com metalização por evaporação de metais, $L_F = 10 \mu\text{m}$ e $L_P = 200 \mu\text{m}$ 78
- Figura 3-16. (a) J_{SC} , (b) V_{OC} , (c) FF e (d) η em função da profundidade da junção e concentração em superfície do emissor localizado posterior p^+ para $L_F = 10 \mu\text{m}$, $L_P = 200 \mu\text{m}$ e metalização por evaporação de metais. 80
- Figura 3-17. Eficiência das células solares em função do percentual de área com metal na região posterior p^+ para células com metalização por evaporação de metais com $L_F = 10 \mu\text{m}$ e $L_P = 200 \mu\text{m}$, para a segunda simulação da região de FSF n^+ 81
- Figura 3-18. Eficiência das células solares em função da largura da barra coletora na região posterior p^+ para células com metalização por evaporação de metais, $L_F = 10 \mu\text{m}$ e $L_P = 200 \mu\text{m}$, para a segunda simulação da região de FSF n^+ 81
- Figura 3-19. Valores da resistência série da região entre trilhas (R3), do contato metal-semicondutor sob as trilhas (R4), das trilhas metálicas (R5) e da barra coletora (R6) para a segunda simulação da região de FSF n^+ (a) na região do FSF n^+ com $L_F = 10 \mu\text{m}$ e (b) no emissor localizado p^+ com $L_P = 200 \mu\text{m}$, para células solares com metalização por evaporação de metais..... 82
- Figura 3-20. (a) J_{SC} , (b) V_{OC} , (c) FF e (d) η em função da profundidade e concentração em superfície da região de FSF n^+ para $L_F = 10 \mu\text{m}$, $L_P = 200 \mu\text{m}$ e metalização por evaporação de metais, após a segunda otimização da região n^+ 83
- Figura 3-21. Comparação da eficiência das células solares n^+np^+ para $L_F = 10 \mu\text{m}$, $L_F = 30 \mu\text{m}$ e $L_F = 100 \mu\text{m}$, com $L_P = 200 \mu\text{m}$, $C_S = 1 \times 10^{19}$ átomos/cm³ e metalização por evaporação de metais. 85
- Figura 3-22. Comparação da eficiência das células solares n^+np^+ para $L_F = 30 \mu\text{m}$, $L_F = 150 \mu\text{m}$ e $L_F = 500 \mu\text{m}$, com $L_P = 500 \mu\text{m}$, C_S igual a 1×10^{19} átomos/cm³ e metalização por evaporação de metais. 86
- Figura 3-23. Comparação da eficiência das células solares n^+np^+ para $L_P = 200 \mu\text{m}$ e $L_P = 500 \mu\text{m}$, com $L_F = 30 \mu\text{m}$, C_S igual a 1×10^{19} átomos/cm³ e metalização por evaporação de metais..... 87
- Figura 3-24. Comparação da eficiência das células solares n^+np^+ para $L_F = 100 \mu\text{m}$ e $L_F = 150 \mu\text{m}$, com $L_P = 100 \mu\text{m}$ e metalização por serigrafia..... 89

Figura 3-25. Comparação da eficiência das células solares n^+np^+ para $L_F = 100 \mu\text{m}$ e $L_P = 150 \mu\text{m}$, com $L_P = 500 \mu\text{m}$, C_S igual a 1×10^{19} átomos/ cm^3 e metalização por serigrafia.	90
Figura 3-26. Comparação da eficiência das células solares n^+np^+ para $L_P = 100 \mu\text{m}$ e $L_P = 500 \mu\text{m}$, com $L_F = 100 \mu\text{m}$, C_S igual a 1×10^{19} átomos/ cm^3 e metalização por serigrafia.	91
Figura 3-27. Comparação da eficiência das células solares n^+np^+ para $L_P = 100 \mu\text{m}$ e $L_P = 500 \mu\text{m}$, com $L_F = 150 \mu\text{m}$, C_S igual a 1×10^{19} átomos/ cm^3 e metalização por serigrafia.	92
Figura 3-28. Comparação da eficiência das células solares n^+np^+ para as técnicas de metalização por evaporação de metais e serigrafia.	94
Figura 4-1. Esquema da célula solar com estrutura n^+np^+ e emissor posterior de alumínio.....	100
Figura 4-2. Trajetória da radiação solar em uma superfície de silício com texturação, para diminuir a refletância [7].	103
Figura 4-3. Capela para texturação de lâminas de silício.....	104
Figura 4-4. Diferença no resultado da texturação de duas lâminas no mesmo banho contendo KOH e IPA [82].	105
Figura 4-5. Refletância em função do tempo de imersão das lâminas no banho de texturação considerando lâminas que passaram por ataque químico prévio em CP4.....	107
Figura 4-6. Altura das pirâmides formadas para o volume de IPA igual a 120 ml...	111
Figura 4-7. Altura das pirâmides formadas para o volume de IPA igual a 146 ml...	114
Figura 4-8. Equipamento WCT100 para medição do tempo de vidas dos portadores minoritários instalado no Laboratório de Células Solares do NT-Solar.	119
Figura 4-9. Forno de difusão convencional marca Bruce.	119
Figura 4-10. Forno de difusão convencional marca Tystar.	120
Figura 4-11. Equipamento com 4 pontas utilizado para o mapeamento da resistência de folha em lâminas de silício.	120
Figura 4-12. Resistência de folha em lâminas de Si-FZ após difusão no forno Bruce, em função do tempo e da temperatura de difusão.	121

- Figura 4-13. Resistência de folha em lâminas de Si-FZ após difusão no forno Tystar, em função do tempo e da temperatura de difusão. 122
- Figura 4-14. (a) Equipamento para serigrafia de precisão, marca AMI, modelo MSP485, (b) máscara, (c) lâmina sendo introduzida sob a máscara, (d) colocação da pasta sobre a máscara, (e) distribuição da pasta com o rodo e (f) lâmina com a pasta depositada. 123
- Figura 4-15. Esquema do processo serigráfico para deposição da pasta metálica sobre a lâmina de silício. 124
- Figura 4-16. Parâmetros de uma máscara serigráfica: (a) *mesh*, (b) abertura da malha e (c) superfície livre. 124
- Figura 4-17. (a) Tela de fios de nylon cobertos com emulsão nas regiões por onde a pasta não deve passar e (b) detalhe dos fios entrelaçados. 125
- Figura 4-18. Temperatura crítica para cada espessura da camada de alumínio [1049]. 125
- Figura 4-19. Foto do forno de difusão/queima de pastas de serigrafia. 126
- Figura 4-20. Esquema do forno de difusão/queima de pastas de serigrafia. 126
- Figura 4-21. Esquema do circuito de radiofrequência adotado na técnica da medição do decaimento da fotocondutividade. 128
- Figura 4-22. Tempo de vida dos portadores minoritários inicial e final médios das quatro amostras de Si-FZ processadas na temperatura de 850 °C no forno de difusão Bruce. 130
- Figura 4-23. Tempo de vida dos portadores minoritários inicial e final médios das quatro amostras de Si-FZ processadas na temperatura de 800 °C no forno de difusão Bruce. 130
- Figura 4-24. Tempo de vida dos portadores minoritários inicial e final médios das quatro amostras de Si-FZ processadas na temperatura de 900 °C no forno de difusão Bruce. 131
- Figura 4-25. Tempo de vida dos portadores minoritários inicial e final médios das quatro amostras de Si-FZ processadas no forno de difusão Tystar, em função da temperatura e tempo de difusão. 131
- Figura 4-26. Mapas do tempo de vida dos portadores minoritários obtidos pela técnica μ PCD medidas após os passos de processamento das lâminas: (a) limpeza química, (b) oxidação, (c) difusão de fósforo e (d) passivação. 135

- Figura 4-27. (a) Equipamento destinado à separação da região n^+ da p^+ nas bordas das células solares de silício e (b) detalhe interno do equipamento. ... 139
- Figura 4-28. Simulador solar usado para medição das características J-V..... 140
- Figura 4-29. Fluxograma do processo desenvolvido para fabricação de células solares com emissor posterior localizado formado por pasta de alumínio.145
- Figura 4-30. Características elétricas das células solares fabricadas em função da temperatura de difusão/queima da pasta de alumínio para formação do emissor posterior: (a) V_{OC} , (b) J_{SC} , (c) FF e (d) η 149
- Figura 4-31. Características elétricas das células solares fabricadas para analisar a influência da velocidade da esteira do forno durante o processo de difusão/queima para formar o emissor posterior e T_{D-Q} de 850 °C: (a) V_{OC} , (b) J_{SC} , (c) FF e (d) η 151
- Figura 4-32. Características elétricas das células solares fabricadas para analisar a influência da velocidade da esteira do forno durante o processo de difusão/queima para formar o emissor posterior e T_{D-Q} de 900 °C: (a) V_{OC} , (b) J_{SC} , (c) FF e (d) η 153
- Figura 4-33. Características elétricas das células solares fabricadas para analisar a influência da velocidade da esteira do forno durante o processo de difusão/queima para formar o emissor posterior e T_{D-Q} de 950 °C: (a) V_{OC} , (b) J_{SC} , (c) FF e (d) η 154
- Figura 4-34. Curvas J-V das melhores células solares para T_{D-Q} de 850 °C, 900 °C e 950 °C. A velocidade da esteira foi de 180 cm/min..... 155
- Figura 4-35. Curva J-V das células solares fabricadas com emissor posterior homogêneo e com emissor posterior localizado, considerando a temperatura de difusão/queima da pasta de alumínio de 900 °C..... 158
- Figura 4-36. Curva J-V das células solares fabricadas com emissor posterior homogêneo e com emissor posterior localizado, considerando a temperatura de difusão/queima da pasta de alumínio de 950 °C..... 158

LISTA DE TABELAS

- Tabela 3-1. Resistividade de trilha e de contato das pastas serigráficas [60], [63]. ..65
- Tabela 3-2. Resistividade de contato em função da concentração em superfície do dopante para Ti sobre uma região n^+ e do Al sobre uma região p^+ [64]. 65
- Tabela 3-3. Dados de entrada para a primeira simulação da região do campo retrodifusor frontal, também denominado FSF (*front surface field*) de células solares com a malha de metalização (barra coletora e área) posterior variável formada por evaporação de metais com $L_F = 10 \mu\text{m}$ e $L_P = 200 \mu\text{m}$ [70], [71], [72]......73
- Tabela 3-4. Concentração em superfície, intervalo da profundidade da dopagem frontal, intervalo da resistência de folha e eficiência obtidos com a primeira simulação para otimização da região de FSF n^+ de células solares com $L_F = 10 \mu\text{m}$, $L_P = 200 \mu\text{m}$ e metalização por evaporação de metais.....76
- Tabela 3-5. Parâmetros para a simulação do emissor localizado posterior de células solares com malha de metalização (barra coletora e área) do emissor posterior variável para células com metalização por evaporação de metais, $L_F = 10 \mu\text{m}$ e $L_P = 200 \mu\text{m}$76
- Tabela 3-6. Parâmetros da região de FSF n^+ para a simulação do emissor localizado p^+ para células com $L_F = 10 \mu\text{m}$, $L_P = 200 \mu\text{m}$ e metalização por evaporação de metais.79
- Tabela 3-7. Parâmetros da região posterior p^+ para a simulação do emissor localizado posterior p^+ para células com $L_F = 10 \mu\text{m}$, $L_P = 200 \mu\text{m}$ e metalização por evaporação de metais.79
- Tabela 3-8. Concentração em superfície, intervalo da profundidade da junção, intervalo da resistência de folha e eficiência resultantes da otimização por simulação do emissor localizado posterior p^+ de células solares com $L_F = 10 \mu\text{m}$, $L_P = 200 \mu\text{m}$ e metalização por evaporação de metais..... 80
- Tabela 3-9. Parâmetros para a segunda simulação da região de FSF de células solares com malha de metalização (barra coletora e área) posterior variável para células com metalização por evaporação de metais, $L_F = 10 \mu\text{m}$ e $L_P = 200 \mu\text{m}$81
- Tabela 3-10. Parâmetros do emissor localizado posterior p^+ para a segunda simulação da região de FSF n^+ para células com $L_F = 10 \mu\text{m}$, $L_P = 200 \mu\text{m}$ e metalização por evaporação de metais.82

Tabela 3-11. Concentração em superfície, intervalo da profundidade da dopagem frontal, intervalo da resistência de folha e eficiência obtidos com a segunda simulação para otimização da região de FSF n^+ de células solares com $L_F = 10 \mu\text{m}$, $L_P = 200 \mu\text{m}$ e metalização por evaporação de metais.....	84
Tabela 3-12. Resumo dos resultados da simulação e características elétricas da célula solar n^+np^+ com emissor localizado posterior otimizado para $L_F = 10 \mu\text{m}$, $L_P = 200 \mu\text{m}$ e metalização por evaporação de metais. In é o intervalo e PM é o valor que corresponde à máxima eficiência.....	84
Tabela 3-13. Resultados da simulação e características elétricas da célula solar n^+np^+ otimizada para diferentes larguras de trilhas frontais, trilhas posteriores de $200 \mu\text{m}$ de largura e metalização por evaporação de metais.....	85
Tabela 3-14. Resumo dos resultados da simulação e características elétricas da célula solar n^+np^+ otimizada para diferentes larguras de trilhas frontais, trilhas posteriores de $500 \mu\text{m}$ de largura e metalização por evaporação de metais.....	86
Tabela 3-15. Resultados da simulação e características elétricas da célula solar n^+np^+ otimizada para diferentes larguras de trilhas posteriores, trilhas frontais de $30 \mu\text{m}$ de largura e metalização por evaporação de metais. 87	87
Tabela 3-16. Resumo dos resultados da simulação e características elétricas da célula solar n^+np^+ otimizada para diferentes larguras de trilhas frontais, trilhas posteriores de $100 \mu\text{m}$ de largura e metalização por serigrafia. ..	89
Tabela 3-17. Resultados da simulação e características elétricas da célula solar n^+np^+ otimizada para diferentes larguras de trilhas frontais, trilhas posteriores de $500 \mu\text{m}$ de largura e metalização por serigrafia.....	90
Tabela 3-18. Resumo dos resultados da simulação e características elétricas da célula solar n^+np^+ otimizada para diferentes larguras de trilhas posteriores, trilhas frontais de $100 \mu\text{m}$ de largura e metalização por serigrafia.....	91
Tabela 3-19. Resumo dos resultados da simulação e características elétricas da célula solar n^+np^+ otimizada para diferentes larguras de trilhas posteriores, trilhas frontais de $150 \mu\text{m}$ de largura e metalização por serigrafia.....	92
Tabela 3-20. Comparação dos resultados da simulação e características elétricas da célula solar n^+np^+ otimizada para metalização por evaporação e serigrafia.....	93

- Tabela 3-21. Número de trilhas (n_{trilhas}), Largura da barra coletora (L_B), e área metalizada (A_{met}) em função da largura das trilhas na face frontal (L_F) para as regiões n^+ e p^+ de células solares com trilhas posteriores de 200 μm de largura, para a estrutura n^+np^+ e metalização por evaporação de metais..... 95
- Tabela 3-22. Número de trilhas (n_{trilhas}), largura da barra coletora (L_B) e área metalizada (A_{met}) em função da largura das trilhas na face frontal (L_F) para as regiões n^+ e p^+ de células solares com trilhas posteriores de 500 μm de largura, para a estrutura n^+np^+ e metalização por evaporação de metais..... 95
- Tabela 3-23. Número de trilhas (n_{trilhas}), largura da barra coletora (L_B) e área metalizada (A_{met}) em função da largura das trilhas na face posterior (L_P) para as regiões n^+ e p^+ de células solares com trilhas frontais de 30 μm de largura, para a estrutura n^+np^+ e metalização por evaporação de metais..... 96
- Tabela 3-24. Número de trilhas (n_{trilhas}), largura da barra coletora (L_B) e área metalizada (A_{met}) em função da largura das trilhas na face frontal (L_F) para as regiões n^+ e p^+ de células solares com trilhas posteriores de 100 μm de largura, para a estrutura n^+np^+ e metalização por serigrafia. 97
- Tabela 3-25. Número de trilhas (n_{trilhas}), largura da barra coletora (L_B) e área metalizada (A_{met}) em função da largura das trilhas na face frontal (L_F) para as regiões n^+ e p^+ de células solares com trilhas posteriores de 500 μm de largura, para a estrutura n^+np^+ e metalização por serigrafia. 97
- Tabela 3-26. Número de trilhas (n_{trilhas}), largura da barra coletora (L_B) e área metalizada (A_{met}) em função da largura das trilhas na face posterior (L_P) para as regiões n^+ e p^+ de células solares com trilhas frontais de 100 μm de largura, para a estrutura n^+np^+ e metalização por serigrafia. 98
- Tabela 3-27. Número de trilhas (n_{trilhas}), largura da barra coletora (L_B) e área metalizada (A_{met}) em função da largura das trilhas na face posterior (L_P) para as regiões n^+ e p^+ de células solares com trilhas frontais de 150 μm de largura, para a estrutura n^+np^+ e metalização por serigrafia. 98
- Tabela 4-1. Parâmetros do processo de texturação com ataque químico prévio para análise da influência do ataque químico CP4 na preparação da superfície das amostras para a texturação. 106
- Tabela 4-2. Superfície das lâminas de Si-FZ obtida no MEV e valores da refletância medidos para análise da influência do tempo de imersão das lâminas no banho de texturação considerando lâminas que passaram por ataque químico prévio em CP4. 106

- Tabela 4-3. Superfície das lâminas de Si-FZ e valores da refletância medidos para análise da influência da massa de KOH no banho de texturação considerando lâminas que passaram por ataque químico prévio em CP4.108
- Tabela 4-4. Parâmetros adotados para a texturação de lâminas de silício com ataque prévio em CP4 e otimização do volume de IPA na solução de texturação.110
- Tabela 4-5. Superfície das lâminas de Si-FZ e valores da refletância para análise da influência do volume de IPA no banho de texturação considerando lâminas que passaram por ataque químico prévio em CP4. 110
- Tabela 4-6. Parâmetros obtidos experimentalmente para a solução para texturação de 3 lâminas de silício com ataque prévio em CP4..... 111
- Tabela 4-7. Parâmetros do processo de texturação sem ataque químico inicial para otimização da variação da massa de KOH. 111
- Tabela 4-8. Superfície das lâminas de Si-FZ e valores da refletância para análise da influência da massa de KOH no banho de texturação considerando lâminas que não passaram por ataque químico prévio. 112
- Tabela 4-9. Superfície das lâminas de Si-FZ e valores da refletância para análise da influência do volume de IPA no banho de texturação considerando lâminas que não passaram por ataque químico prévio. 113
- Tabela 4-10. Parâmetros do processo de texturação sem ataque químico prévio.. 114
- Tabela 4-11. Superfície das lâminas de Si-FZ e valores da refletância para análise da influência da massa de KOH no banho de texturação considerando um conjunto de 10 lâminas que não passaram por ataque químico prévio. 116
- Tabela 4-12. Superfície das lâminas de Si-FZ e valores da refletância para análise da influência do tempo de imersão no banho de texturação considerando um conjunto de 10 lâminas que passaram por ataque químico prévio. 116
- Tabela 4-13. Parâmetros obtidos experimentalmente para o processo de texturação com ataque químico prévio de 10 lâminas de Si-FZ. 117
- Tabela 4-14. Resistência de folha após a difusão com 0,21 % de POCl_3 no ambiente do forno Bruce em função do tempo e da temperatura do processo para lâminas de Si-FZ. 122
- Tabela 4-15. Resistência de folha após a difusão com 0,21 % de POCl_3 no ambiente do forno Tystar em função do tempo e da temperatura do processo para lâminas de Si-FZ. 122

- Tabela 4-16. Tempo de vida dos portadores minoritários inicial (τ_{inicial}) e final (τ_{final}) sem dopagem em função do tempo e da temperatura do processo para lâminas de Si-FZ, processadas no forno Bruce com 0,21 % de POCl_3 no ambiente..... 129
- Tabela 4-17. Tempo de vida dos portadores minoritários inicial (τ_{inicial}) e final (τ_{final}) sem dopagem em função do tempo e da temperatura do processo para lâminas de Si-FZ, processadas no forno Tystar com 0,21 % de POCl_3 no ambiente..... 131
- Tabela 4-18. Tempo de vida dos portadores minoritários inicial (τ_{inicial}) e após a difusão com 0,17 % de POCl_3 no ambiente (τ_{final}) em função do tempo e da temperatura do processo para lâminas de Si-FZ, processadas no forno Tystar. 132
- Tabela 4-19. Tempo de vida dos portadores minoritários inicial (τ_{inicial}) e após a difusão em função da concentração de POCl_3 no ambiente (τ_{final}) para lâminas de Si-FZ, processadas no forno Tystar. 132
- Tabela 4-20. Valores do tempo de vida dos portadores minoritários medidos após a passagem das lâminas pelo forno de esteira para lâminas com filme AR com e sem passivação com óxido de silício..... 133
- Tabela 4-21. Valores do tempo de vida dos portadores minoritários medidos após a passagem das lâminas pelo forno de esteira para lâminas sem filme AR. 134
- Tabela 4-22. Valores do tempo de vida dos portadores minoritários medidos após cada passo do processamento dos dispositivos, antes da metalização. 135
- Tabela 4-23. Comparação entre três diferentes sequências de processamento de células solares com estrutura n^+np^+ e emissor posterior localizado e curvas J-V. T_{D-Q} é a temperatura de difusão/queima da pasta de alumínio na face posterior..... 142
- Tabela 4-24. Características elétricas das células solares fabricadas para diferentes sequências de processamento..... 142
- Tabela 4-25. Comparação entre células solares com estrutura n^+np^+ com e sem passivação com SiO_2 e curvas J-V correspondentes a cada temperatura de difusão/queima de alumínio..... 143
- Tabela 4-26. Características elétricas das células solares fabricadas com e sem passivação com óxido de silício. 144
- Tabela 4-27. Comparação entre células solares com estrutura n^+np^+ com dois diferentes fluxos de ar seco nas zonas de aquecimento do forno de

- esteira e curvas J-V correspondentes a cada temperatura de difusão/queima. 146
- Tabela 4-28. Características elétricas das células solares fabricadas com fluxo padrão e fluxo reduzido de gases nas zonas de aquecimento do forno de esteira. 146
- Tabela 4-29. Características elétricas das células solares fabricadas para analisar a influência da temperatura de difusão/queima da pasta de alumínio para formação do emissor posterior. Destacam-se as maiores eficiências obtidas para cada T_{D-Q} 148
- Tabela 4-30. Resistência de folha da região de FSF de fósforo para analisar a influência da temperatura de difusão de alumínio na formação da região n^+ 149
- Tabela 4-31. Características elétricas das células solares fabricadas para analisar a influência da velocidade da esteira durante a difusão/queima da pasta de alumínio para formar o emissor posterior e T_{D-Q} de 850 °C. Destacam-se as maiores eficiências obtidas para cada T_{D-Q} 151
- Tabela 4-32. Características elétricas das células solares fabricadas para analisar a influência da velocidade da esteira durante a difusão/queima da pasta de alumínio para formar o emissor posterior e T_{D-Q} de 900 °C. Destacam-se as maiores eficiências obtidas para cada T_{D-Q} 152
- Tabela 4-33. Características elétricas das células solares fabricadas para analisar a influência da velocidade da esteira durante a difusão/queima da pasta de alumínio para formar o emissor posterior e T_{D-Q} de 950 °C. Destacam-se as maiores eficiências obtidas para cada T_{D-Q} 154
- Tabela 4-34. Características elétricas das células solares fabricadas com emissor posterior homogêneo formado com pasta de alumínio. 157
- Tabela 4-35. Características elétricas das células solares fabricadas com emissor posterior localizado formado com pasta de alumínio. 157

LISTA DE QUADROS

Quadro 1-1. Eventos importantes na história da energia solar fotovoltaica [4], [7], [10], [11], [12].	32
---	----

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Alturas das trilhas metálicas	μm
a_B	Altura da barra coletora	μm
AM0	Massa de ar zero	---
AM1,5G	Massa de ar 1,5 global	---
A_{met}	Área metalizada	cm^2
$A_{\text{n-met}}$	Área não metalizada	cm^2
AR	Antirreflexo	---
a-Si	Silício amorfo	---
A_{total}	Área total	cm^2
BSF	<i>Back surface field</i>	---
C_S	Concentração em superfície	cm^{-3}
Cz	Czochralski	---
d	Distância entre as trilhas	μm
EPFL	Escola Politécnica Federal da Lausanne	---
FF	Fator de forma	%
FhG-ISE	Instituto Fraunhofer para Sistemas de Energia Solar	---
F_S	Fator de sombra entre as trilhas	---
FSF	Campo retrodifusor frontal - <i>Front surface field</i>	---
FV	Fotovoltaico	---
HIT	<i>Heterojunction with intrinsic thin layer</i>	---
I	Corrente do diodo	A
I_0	Corrente elétrica de saturação	A
IEEE	<i>Institute of Electrical and Electronics Engineers</i>	---
I_n	Intervalo	---
I_M	Corrente no ponto de máxima potência	A
I_{SC}	Corrente de curto-circuito	A
J_M	Densidade de corrente elétrica no ponto de máxima potência	mA/cm^2
J_{SC}	Densidade de corrente de curto-circuito	mA/cm^2
k	Constante de Boltzmann	eV/K
l	Comprimento das trilhas metálicas	cm
L	Largura das trilhas metálicas	μm

l_B	Comprimento da barra coletora	cm
L_B	Largura da barra coletora	μm
LBIC	<i>Light beam induced current</i>	---
L_F	Largura de trilha frontal	μm
LFE	<i>Laser fired emitter</i>	---
L_P	Largura de trilha posterior	μm
MEV	Microscópio eletrônico de varredura	---
MINP	<i>Metal-insulator-pn junction</i>	---
n	Fator de idealidade	---
n_{AR}	Índice de refração da camada antirreflexo	---
NASA	<i>National Aeronautics and Space Administration</i>	---
NREL	<i>National Renewable Energy Laboratory</i>	---
$n_{trilhas}$	Número de trilhas metálicas	---
NT-Solar	Núcleo de Tecnologia em Energia Solar	---
PCD	<i>Photoconductance Decay</i>	---
PERC	<i>Passivated emitter and rear contacts</i>	---
PERC-LFC	<i>Passivated emitter and rear contacts – laser fired contacts</i>	---
PERF	<i>Passivated emitter and rear floating junction</i>	---
PERL	<i>Passivated emitter and rear locally-diffused</i>	---
PERT	<i>Passivated emitter, rear totally-diffused</i>	---
PESC	<i>Passivated emitter solar cell</i>	---
P_M	Potência máxima	W
q	Carga do elétron	eV
R_{\square}	Resistência de folha	Ω/\square
R_1	Resistência de contato posterior	Ω
R_2	Resistência do material semicondutor	Ω
R_3	Resistência lateral do emissor frontal	Ω
R_4	Resistência de contato frontal	Ω
R_5	Resistência do metal da malha frontal	Ω
R_6	Resistência do metal da barra coletora frontal	Ω
R_{3P}	Resistência lateral do emissor posterior	Ω
R_{4P}	Resistência de contato posterior	Ω
R_{5P}	Resistência do metal da malha posterior	Ω
R_{6P}	Resistência do metal da barra coletora posterior	Ω

RF	Radiofrequência	---
R_S	Resistência série	Ω
RTP	<i>Rapid thermal process</i>	---
S	Velocidade de recombinação	cm/s
Si-Cz	Silício crescido pelo método Czochralski	---
Si-FZ	Silício crescido pela técnica de fusão zonal flutuante	---
Si-FV-FZ	Silício fotovoltaico <i>Float Zone</i>	---
Si-mc	Silício multicristalino	---
S_F	Velocidade de recombinação na região frontal	cm/s
S_P	Velocidade de recombinação na região posterior	cm/s
t	Tempo	min
T	Temperatura em Kelvin	K
T_{D-Q}	Temperatura de difusão/queima	$^{\circ}\text{C}$
T_Q	Temperatura de queima	$^{\circ}\text{C}$
UNSW	Universidade de New South Wales	---
x_j	Profundidade da região dopada	μm
V	Tensão elétrica	V
v_E	Velocidade da esteira	cm/min
V_M	Tensão no ponto de máxima potência	V
V_{OC}	Tensão de circuito aberto	V
η	Eficiência	%
ρ	Refletância	%
ρ_c	Resistividade de contato	$\Omega.\text{cm}^2$
ρ_t	Resistividade de trilha	$\Omega.\text{cm}$
τ	Tempo de vida dos portadores minoritários	μs
τ_{dopagem}	Tempo de vida da região dopada	μs
τ_{inicial}	Tempo de vida inicial dos portadores minoritários	μs
τ_{final}	Tempo de vida dos minoritários após a difusão	μs
$\mu\text{-PCD}$	<i>Microwave induced photoconductivity decay</i>	---
ΔP_b	Perda de potência devido ao metal da barra coletora	---
ΔP_{bus}	Perda de potência total devida à barra coletora	---
ΔP_c	Perda de potência referente ao contato metal-semicondutor	---
ΔP_e	Perda de potência por fluxo de corrente elétrica lateral	---

ΔP_m	Perda de potência referente à trilha metálica	---
ΔP_s	Perda de potência por sombreamento da porção metálica	---
ΔP_{sb}	Perda de potência devido à sombra do metal da barra coletora	---
$\Delta P_{trilhas}$	Perda de potência total devida às trilhas metálicas	---
λ_0	Comprimento de onda inicial	nm

RESUMO

MALLMANN, Ana P. Otimização por simulação e desenvolvimento de células solares com emissor posterior formado por pasta de alumínio e difusão em forno de esteira. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A produção de energia elétrica diretamente a partir da conversão da energia solar, denominada de energia solar fotovoltaica, ganha destaque pelo baixo impacto ambiental. O principal dispositivo desta tecnologia é a célula solar, sendo o material mais utilizado o silício. As células solares são associadas eletricamente e encapsuladas com a finalidade de formar o módulo fotovoltaico.

Os objetivos desta tese estão centrados na otimização, no desenvolvimento e na análise de células solares n^+np^+ em Si-FV-FZ, tipo n, com emissor posterior p^+ formado pela difusão de pasta de alumínio em forno de esteira.

A otimização por simulação de uma célula solar é uma etapa importante que precede o desenvolvimento do dispositivo. Nesta etapa, além de utilizar o programa computacional PC-1D foi criado um programa na linguagem *Visual Basic*, denominado MonoCel. Para a simulação de células solares com malha de metalização formada por evaporação em alto vácuo obteve-se a eficiência de 16,8 %, valor 1 % absoluto maior que para o caso da malha de metalização ser formada por serigrafia, que foi de 15,8 %. A partir dos resultados das simulações, constatou-se que o processo para fabricação de células solares com metalização por serigrafia pode ser mais viável que a evaporação em alto vácuo, pois a diferença na eficiência não é elevada e a técnica é relativamente mais simples. A otimização experimental do processo de texturação das lâminas de silício resultou na refletância de 12 %, valor típico para uma superfície formada por micropirâmides em silício monocristalino. Com a otimização experimental da região de campo retrodifusor frontal de fósforo, foi obtido um valor de resistência de folha de $(36 \pm 4) \Omega/\square$ a partir da difusão de fósforo com $POCl_3$ em forno convencional. Constatou-se que após a difusão de fósforo, ocorreu *gettering* para temperatura e tempos específicos. Também se verificou que o tempo de vida dos portadores minoritários ao final do processamento das células solares é ligeiramente maior que o valor inicial.

Foi analisada a influência da ordem dos passos de queima da pasta de metalização na face frontal e de difusão/queima da pasta de alumínio, da passivação

da superfície, do fluxo de ar seco no passo de difusão/queima da pasta de alumínio, da temperatura de difusão/queima da pasta de alumínio e da velocidade da esteira nas características elétricas dos dispositivos fabricados. Com o processo de fabricação de células solares com estrutura n^+np^+ com emissor posterior localizado de alumínio foram obtidas células solares com eficiência próxima a 9,5 %. As melhores células solares foram processadas na temperatura de difusão/queima da pasta de alumínio de 900 °C e velocidade da esteira de 140 cm/min. A eficiência está limitada pelos baixos valores de V_{OC} e FF alcançados. Também se verificou que a formação do emissor posterior localizado resulta em células solares com maior eficiência que o emissor homogêneo.

Palavras-Chaves: Células Solares, Si-FV-FZ, Emissor Posterior de Alumínio, Forno de Esteira, Otimização por Simulação.

ABSTRACT

MALLMANN, Ana P. Optimization by simulation and development of rear emitter solar cells formed with aluminium paste and diffusion in belt furnace. Final exam. Pos-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Photovoltaic solar energy is the direct conversion of solar energy into electricity and it has low impact to the environment during electric energy production. The main device of this technology is the solar cell and silicon is the substrate most used. The solar cells are electrically connected and encapsulated in order to form the photovoltaic module.

The aims of this thesis are to optimize, develop and to analyse n^+np^+ solar cells processed in n type Si-PV-FZ and with aluminum rear emitter formed in belt furnace.

The optimization of solar cells by simulation is an important step before the device development. The software PC-1D and another program developed using Visual Basic language were used. Considering a metal grid formed by evaporation technique in vacuum ambient an efficiency of 16.8 % may be achieved. With screen printed grid, 15.8 % efficient solar cells were obtained. From the simulation results it was found that the screen printing metallization may become more viable than evaporation technique because there is low difference in the efficiency and the screen printing is a simpler technique. The experimental optimization of silicon wafers texture process resulted in reflectance of 12 %. This value is typical for monocrystalline silicon with textured surface. Experimental optimization of phosphorus front surface field shows a sheet resistance of $(36 \pm 4) \Omega/\square$ for this region. This region was formed in a thermal step in a conventional furnace with $POCl_3$. It was found that after the phosphorus diffusion occurred gettering to specific temperature and time. It was verified that the minority carrier lifetime in the final of processing is similar to the initial value.

The influence of steps sequence of front silver paste firing and rear diffusion/firing aluminium paste, of surface passivation and the influence of dry air flow during the aluminium paste diffusion/firing, of aluminium paste diffusion/firing temperature and of belt speed under the fabricated devices electric characteristics were analysed. The aluminum rear emitter n^+np^+ silicon solar cells resulted in

efficiencie up to 9,5 %. The best solar cells were processed under 900 °C to aluminium paste diffusion/firing and belt speed of 140 cm/min. The efficiency is limited by low values of V_{OC} and FF reached. It was also verified that the local rear emitter formation results in solar cells with higher efficiency than those with homogeneous emitter.

Keywords: Solar Cells, Si-PV-FZ, Aluminum Rear Emitter, Belt Furnace, Optimization by Simulation.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Neste capítulo é apresentada a evolução tecnológica do desenvolvimento da fabricação de células solares desde a sua descoberta, bem como os resultados mais relevantes obtidos mundialmente. Ao final, são descritos os objetivos desta tese de doutorado.

1.1. Evolução Histórica

O impacto da atividade humana sobre o meio ambiente tornou-se muito significativo após a Revolução Industrial, no final do século XVIII e especialmente durante o século XX, uma vez que houve aumento da população e do consumo de energia por habitante. Este impacto foi maior nos países desenvolvidos, onde foram originados problemas ambientais que atualmente são grandes desafios para a população de todo o mundo. Muitos dos problemas estão relacionados com a exploração e a utilização da energia, tais como poluição, chuva ácida, destruição da camada de ozônio, aumento da temperatura na superfície terrestre, destruição da fauna, flora, entre outros.

Analisando cronologicamente as modificações na exploração das fontes de energia no mundo, por volta de 1850 a energia demandada era obtida a partir de fontes como a lenha e o petróleo. Nos primeiros anos do século XX, o carvão dominou como fonte de energia, juntamente com o petróleo, posto que foi tomado pelo gás natural na década de 70 com a crise do petróleo [1], [2], [3]. Desde então, está sendo prestada maior atenção às fontes de energia utilizadas para a geração de energia elétrica.

A demanda por energia cresce constantemente devido aos benefícios proporcionados pelo desenvolvimento tecnológico e, portanto, é necessário buscar

fontes que substituam ou complementem aquelas não renováveis. Entram em cena, então, as fontes de energia renováveis, como a água, o sol, os ventos e a biomassa (lenha, bagaço de cana, carvão vegetal, álcool e resíduos vegetais), consideradas as formas de geração mais limpas que existem. Porém, cabe salientar que, mesmo sendo formas de geração limpas, estas também podem afetar o meio ambiente, dependendo da forma de utilização dos recursos. Para suprir o aumento da demanda energética no futuro, é necessário repensar o uso da energia sob a ótica do consumo sustentável, ou seja, atendendo às necessidades da geração atual sem prejudicar as gerações futuras. Para tanto, é essencial evitar desperdícios e buscar fontes alternativas mais eficientes e seguras para a humanidade e para o meio ambiente. O maior desafio atualmente é atender à demanda de energia reduzindo ao máximo os impactos ambientais causados pela produção da energia.

Prevendo que haja um aumento significativo da população nos países em desenvolvimento e que os padrões de consumo também aumentem, o desafio se torna ainda mais complexo. Estima-se que este número atinja uma estabilidade, prevista para próximo do ano 2110. Hoje, 75 % da energia gerada em todo o mundo é consumida por apenas 25 % da população, principalmente nos países industrializados.

A demanda de energia elétrica continuará a crescer e, portanto, a política adotada deve visar o benefício da sociedade e do meio ambiente. Com base nestes fatos, a opção é uma fonte de energia que possa suprir as necessidades da humanidade de forma inesgotável e que possa servir de base para um desenvolvimento sustentável. Neste contexto, a produção de energia elétrica diretamente a partir da conversão da energia solar, denominada de energia solar fotovoltaica, ganha destaque por ser simples e rápida de instalar, ser modular, ter uma fonte inesgotável, ser silenciosa e necessitar de pouquíssima manutenção. O principal dispositivo desta tecnologia é a célula solar, sendo o material mais utilizado o silício, com eficiência que alcança 25 % [4], [5], [6]. Como a maior parte destes dispositivos de alta eficiência é fabricada a partir de processos complexos e em material monocristalino, naturalmente o custo pode ser um obstáculo a ser superado em aplicações terrestres.

O silício é um dos materiais mais abundantes na superfície terrestre. Então, a princípio, não há limitação física para fornecer uma grande fração de energia elétrica necessária mundialmente com as reservas conhecidas deste material [7]. No entanto, o problema da escassez de silício purificado em forma de lâminas nos últimos anos pode ter restringido a expansão do mercado fotovoltaico [3], fato que não vem mais ocorrendo atualmente.

As células solares são associadas eletricamente e encapsuladas com o objetivo de formar o módulo fotovoltaico [8]. O módulo tem duas finalidades: i) dar estrutura mecânica e proteger as células solares do ambiente e ii) fornecer maior potência que uma única célula [9].

Diversos pesquisadores desenvolveram em laboratório, nas últimas décadas, técnicas para a obtenção de células solares mais eficientes e de menor custo. Os fatos históricos mais relevantes envolvendo processos de fabricação e instalação de dispositivos são apresentados no Quadro 1-1.

Quadro 1-1. Eventos importantes na história da energia solar fotovoltaica [4], [7], [10], [11], [12].

Ano	Descoberta
1839	Becquerel, um físico francês, descobriu o efeito fotovoltaico. Em seus experimentos, percebeu que uma tensão elétrica era produzida quando eletrodos sólidos em uma solução eletrolítica eram expostos à luz.
1873	Smith descobriu a fotocondutividade do selênio sólido.
1877	Adams e Day observaram o efeito fotovoltaico no selênio sólido, construíram a primeira célula de selênio e publicaram "A ação da luz no selênio", na <i>Proceedings of the Royal Society</i> .
1883	Charles Fritz construiu o que muitos consideram ser a primeira célula fotovoltaica de fato. Ele cobriu o selênio semicondutor com uma camada extremamente fina de ouro. Sua célula fotovoltaica teve eficiência menor que 1 %.
1927	Um novo tipo de célula solar foi desenvolvido utilizando cobre e um óxido de cobre semicondutor. Este dispositivo também teve eficiência menor que 1 %. Os dispositivos de selênio e óxido de cobre foram utilizados em aplicações como a fotografia.
1941	Russell Ohl desenvolveu a célula fotovoltaica de silício.
1954	Os Laboratórios Bell obtiveram eficiência de 4 % na célula solar de silício. Rapidamente obtiveram 6 % e, então, 11 %.
1955	A empresa Hoffman Electronics, dos Estados Unidos, apresentou células solares de silício com 2 % de eficiência a 1.500 dólares/W.
1958	Células fotovoltaicas foram pela primeira vez utilizadas no espaço a bordo do satélite Vanguard, da NASA (<i>National Aeronautics and Space Administration</i>).

Ano	Descoberta
1959	A empresa Hoffman Electronics apresentou células de silício com 10 % de eficiência.
1963	A Sharp Corp, do Japão, produziu os primeiros módulos comerciais de silício.
1966	O Observatório Astronômico Orbital da NASA decolou com 1 kW em painéis fotovoltaicos instalados.
1970	Primeiras células solares apresentadas com heteroestruturas de GaAs por Alferov e Andreev et al., na antiga União Soviética.
1972	Primeira conferência do IEEE, <i>Institute of Electrical and Electronics Engineers</i> , em energia solar fotovoltaica a incluir uma seção em aplicações terrestres.
1973	Um grande ano na fotovoltaica. A crise mundial do petróleo conduziu muitas nações a considerar a energia renovável, incluindo a fotovoltaica: a <i>Cherry Hill Conference</i> nos Estados Unidos; primeira residência solar mundial construída pela Universidade de Delaware, dos Estados Unidos, com módulos de Cu_2S .
1974	Projeto <i>Sunshine</i> iniciado no Japão para o crescimento da indústria fotovoltaica e aplicações; a Tyco, dos Estados Unidos cresceu uma fita de silício com 2,5 cm de largura, primeira alternativa para as lâminas de silício obtidas de lingotes.
1975	Primeiro livro dedicado à ciência e tecnologia fotovoltaica por Hovel, nos Estados Unidos.
1980	Primeira célula solar de filme fino com mais de 10 % de eficiência utilizando Cu_2S/CdS , apresentada nos Estados Unidos.
1981	Instalado um sistema fotovoltaico de concentração de 350 kW na Arábia Saudita.
1982	Primeiro sistema fotovoltaico (FV) de 1 MW instalado na Califórnia, Estados Unidos, com módulos de silício em sistemas de seguimento com dois eixos.
1984	Sistema FV de 6 MW instalado na Califórnia, Estados Unidos.
1985	A eficiência acima de 20 %, sob condições padrão, foi alcançada pela Universidade de New South Wales (UNSW), Austrália, e maior que 25 %, pela Universidade de Stanford, Estados Unidos, sob concentração de 200 sóis.
1986	Primeiro módulo fotovoltaico comercial de filme fino, o G4000, de silício amorfo da empresa Arco Solar, apresentado nos Estados Unidos.
1987	14 carros solares completaram o Desafio Solar Mundial de 3.200 km na Austrália, com o vencedor alcançando média de 70 km/h.
1994	Concentrador solar com células solares de multijunções de GaInP/GaAs, com eficiência maior que 30 %, apresentado pelo NREL (<i>National Renewable Energy Laboratory</i>), nos Estados Unidos.
1995	Projeto de demonstração na Alemanha chamado "1.000 telhados fotovoltaicos" para incentivar a instalação de energia solar fotovoltaica em casas, com legislação. Incentivos foram realizados no Japão e em outros países.
1996	A célula sólido/líquido fotoeletroquímica da Escola Politécnica Federal da Lausanne, EPFL, na Suíça, atingiu 11 %.
1997	A produção fotovoltaica mundial alcançou 100 MW por ano.

Ano	Descoberta
1998	A célula solar de filme fino Cu(InGa)Se ₂ do NREL, Estados Unidos, alcançou 19 % de eficiência, comparável com o silício multicristalino; primeiro sistema de concentração para uso espacial lançado no Deep Space 1 pelos EUA, com 5 kW utilizando células de tripla junção GaInP/GaAs/Ge de alta eficiência.
1999	A potência em sistemas fotovoltaicos instalados no mundo acumulada alcançou 1 GW.
1999	A célula com emissor passivado e difusão posterior localizada, também denominada de PERL (<i>passivated emitter and rear locally-diffused</i>), desenvolvida na UNSW, alcançou a eficiência recorde de 24,7 % em laboratório.
2002	A potência fotovoltaica instalada mundialmente alcançou 2 GW. Levou 25 anos para alcançar os primeiros 1 GW e somente 3 anos para dobrar a potência.
2008	A produção mundial de células solares atingiu a marca de 7,9 GW de potência, valor que superou em 85 % a produção de 2007, que foi de 4,3 GW.
2009	A produção mundial de células solares alcançou 12 GW, com um aumento de 56 % em relação a 2008.

Embora a consciência da população sobre a disponibilidade limitada das fontes de energia convencionais utilizadas para produzir energia elétrica, tais como gás e petróleo, tenha aumentado nos últimos anos, a energia solar fotovoltaica soma somente uma pequena fração da energia elétrica total gerada. Isto pode ser explicado por três razões: i) até pouco tempo atrás, a disponibilidade de sistemas completos era limitada, incluindo instalação, ii) seu relativo alto custo até então e iii) por ser uma tecnologia nova. Estes fatores vêm sendo modificados: o custo dos sistemas fotovoltaicos decresce com o aumento da produção e empresas que oferecem sistemas completos, incluindo instalação, estão surgindo em todo o mundo. A energia fornecida pelo Sol na superfície da Terra é mais de cinco ordens de magnitude maior que o consumo de energia elétrica mundial. Aliado a estes fatores, a produção descentralizada em residências e edifícios é uma opção para evitar a utilização de longas linhas de transmissão de energia. Além disso, é uma fonte de custo zero: somente é necessário desenvolver formas mais eficientes, ou de menor custo para converter esta energia em eletricidade ou aumentar a escala de produção [13]. É importante salientar que os processos de fabricação de células solares e módulos fotovoltaicos produzem pouco impacto ambiental.

Em nível mundial, esta tecnologia de conversão de energia está avançada e em pleno crescimento, principalmente nos países desenvolvidos, onde há fortes incentivos financeiros, tanto para a divulgação e instalação de sistemas fotovoltaicos quanto para o desenvolvimento científico e tecnológico. Na última década, a taxa média de crescimento do mercado relativo a módulos fotovoltaicos é superior a 40 % ao ano [12], destacando que de 2007 para 2008 a produção de células solares aumentou em 85 %, passando de 4,3 GW de potência para 7,9 GW [14].

O Brasil é um país com elevados índices de radiação solar de norte a sul. Por exemplo, a radiação solar sobre uma superfície com o melhor ângulo de inclinação no Rio Grande do Sul é equivalente a da região norte do País. Considerando estes fatores, os sistemas fotovoltaicos tornam-se economicamente competitivos.

1.2. Eficiência de Células Solares

Por muitos anos, a principal aplicação das células solares foi em veículos espaciais. A tecnologia de células solares se beneficiou muito do alto padrão da tecnologia do silício desenvolvida originalmente para transistores e circuitos integrados, além da alta qualidade das lâminas de silício monocristalino disponíveis. Inicialmente, foi utilizado o crescimento do monocristal pelo método Czochralski (Si-Cz) [9]. Além do silício monocristalino, a forma multicristalina (Si-mc) também é muito utilizada para a fabricação de células solares, destacando que cerca de 81 % das células solares do mercado são fabricadas com estes dois tipos de substratos. Em menor proporção, são utilizados materiais como CdTe (telureto de cádmio), a-Si (silício na forma amorfa), CIS (cobre-índio-selênio) e silício policristalino em forma de fita [14].

A Figura 1-1 apresenta uma estrutura simplificada de célula solar, que permaneceu como padrão para uso espacial por mais de uma década. A eficiência era de 10 % a 11 % sob irradiância solar para o espaço, espectro AM0, e de 10 % a 20 % maior relativamente sob condições terrestres de teste, espectro da irradiância AM1,5G [15].

No final da década de 60, os benefícios da deposição de alumínio na face posterior se tornaram evidentes, particularmente para células mais finas que o normal. A eficiência da célula solar no espaço alcançou 12,4 %, aumento atribuído à ação do *gettering* provocado pela difusão de alumínio e ao aumento da probabilidade de coleta dos portadores repelidos na região dopada [15], aumentando, principalmente, a tensão de circuito aberto (V_{OC}). Este efeito é conhecido como campo retrodifusor ou região de BSF (*back surface field*).

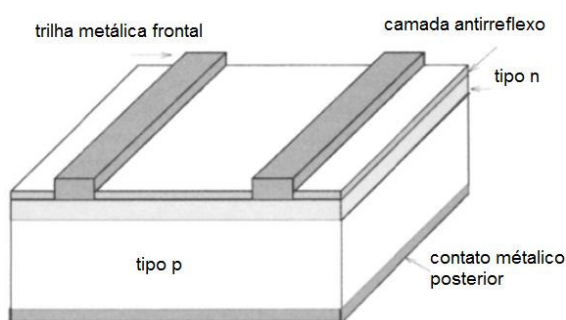


Figura 1-1. Estrutura básica de uma célula solar de silício.

A potência elétrica das células solares de silício depende de muitos fatores. Se o comprimento de difusão dos portadores minoritários é da ordem de 50 μm , eficiências de conversão de 10 % a 12 % podem ser alcançadas, com otimização da junção pn, baixa corrente de fuga e baixa resistência série. Para aumentar a eficiência de conversão para 14 % ou 15 %, o filme antirreflexo, o aprisionamento da radiação solar e a passivação das superfícies devem ser levados em consideração. Porém, eficiências superiores a 16 % podem ser alcançadas somente para altos valores de comprimento de difusão [16].

A difusão de camadas menos profundas para formar a região do emissor frontal n^+ juntamente com a deposição de uma camada antirreflexo (AR) de TiO_2 ou Ta_2O_5 na superfície das células solares resultaram na melhora dos parâmetros elétricos dos dispositivos. Com a formação da junção pn mais rasa, foi possível depositar trilhas metálicas muito finas utilizando passos de fotolitografia que garantem a sua boa definição. A combinação de maior V_{OC} (devido à mudança da resistividade de base), maior corrente (devido à remoção de camadas mortas, melhores filmes AR e menor cobertura frontal com metal) e melhor fator de forma (devido à maior V_{OC} e diminuição da resistência série da célula) resultaram em um

aumento relativo de 30 % na eficiência comparada com a estrutura desenvolvida para uso no espaço. Foi obtida eficiência de 13,5 % sob condições de medição para aplicação no espaço, enquanto que sob condições terrestres ficava próximo de 16 %. A Figura 1-2 mostra esta estrutura [15].

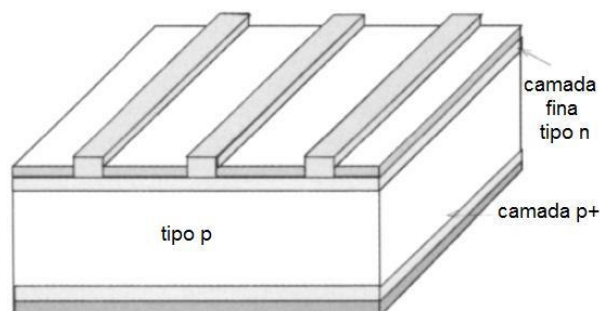


Figura 1-2. Célula solar com junção pn pouco profunda.

A ideia de formar micropirâmides na superfície da célula solar resulta na redução da refletância da radiação incidente na superfície. A Figura 1-3 indica uma estrutura de célula solar com micropirâmides de base quadrada na superfície, trazendo vantagens para as características elétricas. Uma delas é que a radiação solar que reflete na superfície de uma pirâmide pode alcançar a superfície da pirâmide vizinha, aumentando a probabilidade da radiação incidente ser absorvida na célula solar. Uma segunda vantagem é que a radiação que penetra na célula atravessa obliquamente as superfícies das micropirâmides. Esta radiação é refratada resultando em um aumento do caminho óptico da radiação absorvida fracamente por um fator de 1,35 comparada com uma célula não texturada [15].

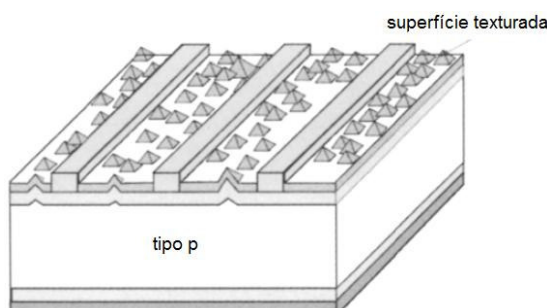


Figura 1-3. Célula solar com superfície texturada.

Dois conceitos em células solares para o substrato tipo n foram desenvolvidos por Koperek et al. [17]: (i) estrutura n^+np^+ com emissor posterior de alumínio e

campo retrodifusor frontal de fósforo, atingindo 16,4 % de eficiência e (ii) estrutura p^+nn^+ com campo retrodifusor posterior de fósforo e emissor frontal de boro, atingindo 17,1 % de eficiência. Os resultados estão relacionados à metalização por serigrafia e áreas em torno de 150 cm².

A passivação de superfície proporcionada pela oxidação térmica é uma das características da tecnologia do silício. Infelizmente, para células solares, o índice de refração do SiO₂ não é adequado para uso efetivo como filme AR em células de alta performance. Neste caso, para reduzir a refletância é necessário crescer uma camada de SiO₂ com espessura da ordem de 1000 Å e, então, é depositado um filme AR sobre o SiO₂. O potencial desta passivação com óxido se tornou clara na década de 70. A partir de então, na maioria das células solares de silício de alta eficiência foi formada a passivação com uma fina camada de óxido de silício formada em processo térmico para aumentar a V_{OC} e a resposta espectral em comprimentos de onda curtos [15].

Um método eficaz para reduzir os efeitos da malha de metalização é minimizar a área deste contato. Os benefícios foram demonstrados pela V_{OC} aumentada em substratos de baixa resistividade. A maioria das células atuais de alta eficiência empregam a menor área de contato possível. Outra alternativa é empregar uma técnica para formar os contatos que resulte em baixa velocidade de recombinação. A célula com metal-isolante-junção pn, também denominada de MINP (*metal-insulator-pn junction*), esquematizada na Figura 1-4, foi a primeira estrutura de sucesso a explorar este método. A fina camada de óxido passivador é contínua abaixo do metal, reduzindo o efeito da velocidade de recombinação efetiva.

A célula MINP foi a primeira célula de silício a apresentar 18 % de eficiência, empregando a passivação do contato frontal com uma fina camada de óxido sob este contato, bem como a passivação da face frontal por uma camada do óxido muito fina. A diferença na espessura do óxido depositado torna o processamento mais complexo, mas se faz necessário para alcançar o melhor dispositivo. O contato frontal é formado por multicamada de Ti/Pd/Ag. Para minimizar perdas por reflexão, uma dupla camada antirreflexo foi utilizada, constituída de ZnS e MgF₂ sobre o óxido.

A célula solar com emissor passivado, também chamada de estrutura PESC (*passivated emitter solar cell*), mostrada na Figura 1-5, alcançou eficiências ainda maiores. É similar à célula MINP, exceto que o contato elétrico é feito diretamente através de janelas no óxido. Neste caso, a passivação do contato é obtida pela minimização da área de contato, sendo também utilizada a texturação da superfície.

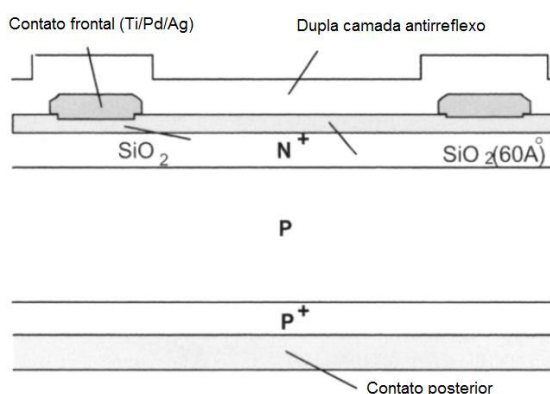


Figura 1-4. Célula solar com estrutura MINP.

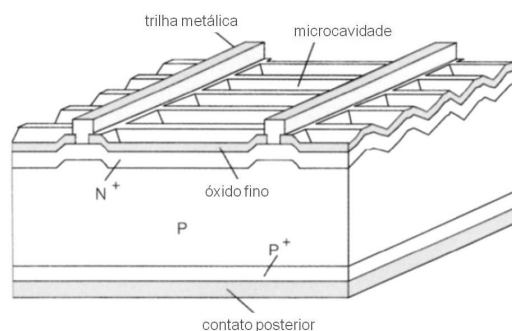


Figura 1-5. Célula solar PESC, com microrranhuras. Foi a primeira célula de silício a ultrapassar 20 % de eficiência, em 1985.

Combinando os benefícios da texturação da superfície com a estrutura PESC, as primeiras células de silício sem concentração da radiação solar com eficiência maior que 20 % foram fabricadas em 1985 [15]. Em vez da texturação com micropirâmides nas células foram formadas microcavidades. As microcavidades foram definidas usando ataques seletivos para expor planos do cristal. A técnica de crescimento de SiO_2 e fotolitografia foram usadas para proteger a superfície contra ataques indesejados, determinando o desenho final das microcavidades. Este método é mais fácil de combinar com linhas finas de fotolitografia que a texturação por micropirâmides convencional.

As características da célula PESC são passivação da superfície com óxido, contatos alinhados através do óxido, alta resistência de folha na região frontal, liga de alumínio como passivação posterior, texturação e dupla camada antirreflexo. Após um ano, dois grupos de pesquisa apresentaram resultados usando estruturas quase idênticas [15]. O processo foi reproduzido por muitos laboratórios e as células foram disponibilizadas comercialmente para uso no espaço e para sistemas de concentração, bem como para aplicações de alto valor agregado, tais como células de carro de corrida.

A célula solar A-300 da SunPower é uma versão simplificada da célula de contatos pontuais originalmente desenvolvida para aplicações em concentradores na Universidade de Stanford. A principal característica desta célula de 20 % de eficiência em escala é a ausência de qualquer contato metálico na face frontal. Assim, o comprimento de difusão em volume deve ser alto e, especialmente, a velocidade de recombinação em superfície na face frontal deve ser muito baixa. Este objetivo é alcançado com a formação de uma excelente camada passivadora de SiO_2 no campo retrodifusor superficial frontal n^+ com difusão leve de fósforo.

Após décadas de pesquisa e desenvolvimentos, a SunPower e a Sanyo produziram células de contato posterior localizado de alta eficiência e a célula denominada de HIT (*heterojunction with intrinsic thin layer*) com heterojunção e com uma fina camada intrínseca em substratos de silício tipo n. Ambas as estruturas apresentaram eficiência acima de 21 % em linha de produção. Estas também são as mais altas eficiências comercialmente viáveis para células de silício para aplicação terrestre [18].

O próximo maior avanço foi a passivação da superfície e dos contatos para as superfícies frontal e posterior. A célula solar de contato posterior mostrada na Figura 1-6 alcançou este marco. Uma vez que todos os contatos estão na face posterior, faz-se necessária alta qualidade da passivação das superfícies frontal e posterior e no tempo de vida dos portadores minoritários pós-processamento. Embora originalmente desenvolvidas para células de concentração da radiação, a estrutura foi modificada para 1 sol, adicionando a difusão de fósforo ao longo da superfície

iluminada. Desta forma, foram produzidas as primeiras células de silício para 1 sol com eficiência acima de 22 %, em 1988 [15].

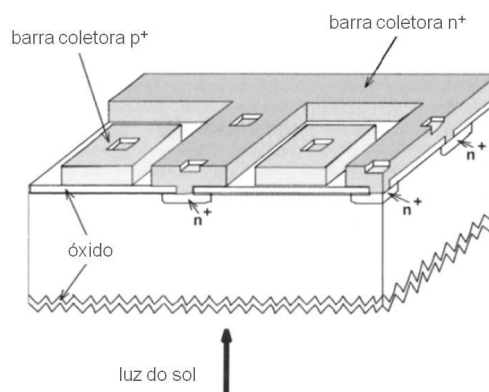


Figura 1-6. Célula solar de contatos pontuais posteriores que alcançou 22 % de eficiência, em 1988.

Combinando as primeiras células PESC com estruturas similares com passivação de ambas as superfícies e processo de oxidação baseado em cloro, foi fabricado um dispositivo melhorado: a célula PERL. Foram processadas células de silício com eficiência de 23 % no final dos anos 80, o que caracterizou um avanço significativo. A estrutura PERL apresenta muitas características em comum com a célula de contato pontual posterior incluindo a camada de óxido passivador e pequenas áreas de contato passivadas com difusão localizada. Entretanto, esta é uma estrutura mais robusta, sendo mais tolerante à passivação de baixa qualidade. Outros melhoramentos incluem o crescimento de óxido muito mais fino para a passivação frontal, que permite a aplicação de uma dupla camada AR, aumentando a corrente de curto-circuito (I_{SC}), o uso de contatos frontais em pequena área e recozimento, aumentando a V_{OC} e reduzindo a resistência série, que melhora o fator de forma (FF) [15].

A célula de emissor passivado com região posterior totalmente difundida, denominada de PERT (*passivated emitter, rear totally-diffused*), apresentada na Figura 1-7, não atingiu resultados tão bons quanto a PERL, porém apresenta simplificações no processo de fabricação e foi utilizada também como base para a produção de células solares para uso no espaço.

A célula de emissor passivado e junção posterior flutuante, denominada estrutura PERF (*passivated emitter and rear floating junction*) apresenta os maiores

valores de V_{OC} , alcançando até 720 mV e eficiência (η) acima de 23 % devido à formação de uma região levemente dopada na região posterior do dispositivo. Esta estrutura é mostrada na Figura 1-8 [19].

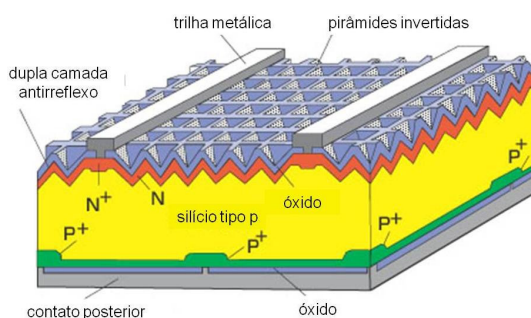


Figura 1-7. Características da célula solar PERT.

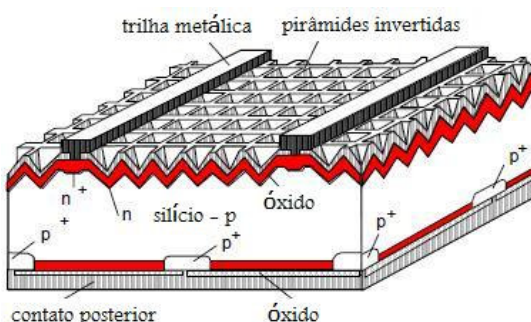


Figura 1-8. Esquema da célula PERC.

Células com emissores passivados e contatos posteriores, conhecidas como PERC (*passivated emitter and rear contacts*) têm demonstrado eficiências na conversão de energia acima de 23,2 % sob condições padrão de uso terrestre (AM1,5G). Estas células apresentam valores de V_{OC} e J_{SC} muito altos devido às baixas taxas de recombinação em volume e nas superfícies. As áreas de contato posteriores, formadas por Al-Si, são as únicas áreas não passivadas [20].

A célula bifacial é uma célula solar que pode converter a energia solar recebida em ambas as faces em energia elétrica. Este tipo de dispositivo, mostrado na Figura 1-9, tem a proposta de produzir mais energia elétrica utilizando a radiação solar refletida dos objetos que estão à volta da célula solar e também de concentradores. Algumas estruturas complexas foram estudadas, porém células com BSF e malha metálica nas duas faces é a forma mais simples de se obter células bifaciais [21].

Uma estrutura bifacial apresentada foi a p^+nn^+ para células solares de alta eficiência, em base n . O dispositivo constitui-se de regiões altamente dopadas homogêneas com texturação, filme antirreflexo e malha metálica nas duas faces. As principais características do dispositivo são simplicidade, alta densidade de corrente de curto-circuito produzida quando iluminado na região de BSF nn^+ e a alta eficiência em ambas as faces. Os altos valores de tempo de vida dos portadores minoritários em volume obtidos após todo o processamento são principalmente devidos ao *gettering* produzido pela difusão de fósforo. O emissor foi formado com a difusão de boro na região frontal. Esta célula, com 4 cm^2 de área, apresentou 18,1 % de eficiência com iluminação frontal (pela face da junção pn) e 19,1 % com iluminação posterior (pela face n^+n) [21]. Uma explicação para se obter maior eficiência com iluminação pela face posterior é a maior recombinação dos portadores minoritários no emissor p^+ .

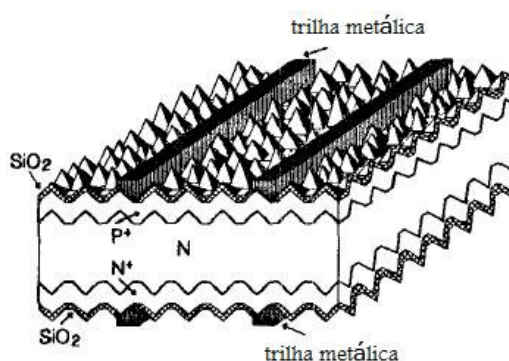


Figura 1-9. Célula solar bifacial

Um estudo desenvolvido por Moehlecke et al. [22] demonstrou que a formação de uma junção flutuante sobre o emissor p^+ em células solares com estrutura p^+nn^+ , formando $(n)p^+nn^+$, é capaz de aumentar em 2 % a eficiência do dispositivo.

Em 1999, foi publicado um dispositivo PERL, apresentado na Figura 1-10, com 24,7 % de eficiência de conversão, utilizando o mesmo substrato [23]. Para esta estrutura foram utilizados passos de processamento com melhora do aprisionamento da radiação e passivação superficial [6]. Até hoje esta é a maior eficiência, corrigida para 25 % de acordo com novos padrões de medição, considerando dispositivos

fabricados em laboratório medidos sob condições padrão de iluminação e temperatura.

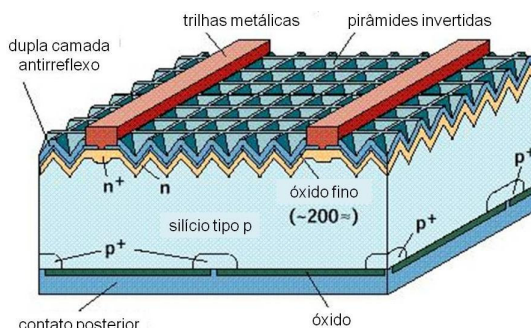


Figura 1-10. Célula PERC, com eficiência acima de 24 %, no início de 1990.

Para que seja atingida uma boa relação custo/Wp, tornando a energia solar fotovoltaica mais competitiva com as fontes convencionais, são necessários processos de produção de baixo custo e/ou melhor eficiência [24]. A eficiência das células solares de silício cristalino vem aumentando de forma significativa nas últimas décadas, tendo alcançado progressivos avanços. O valor máximo de eficiência já alcançado é de 25,0 % em silício monocristalino para dispositivos de 4 cm² processados em laboratório [4], [5], [6]. Este processo não se aplica para a produção em série de células de grande área. Porém, é possível empregar técnicas alternativas no processamento, tornando viável a obtenção de dispositivos de grande área e economicamente atraentes. De forma geral, para que seja viável uma produção em série de células solares de grande dimensão, é necessário seguir alguns procedimentos: (i) aplicar poucos passos de fabricação, pouco material, pouco tempo e economia de energia, (ii) utilizar um processo viável para células de grande área com alta eficiência também para lâminas finas e (iii) utilizar a menor quantidade possível de materiais prejudiciais ao meio ambiente [24].

Com a diminuição do custo dos materiais utilizados para a fabricação de células solares e também dos passos de processamento sem sacrificar a eficiência dos dispositivos, é possível reduzir o custo do módulo. Algumas das alternativas são o uso de fornos de esteira, formação dos contatos por serigrafia e o uso de substratos de silício multicristalino. Mas cabe comentar que estes processos permitem a obtenção de eficiências não muito elevadas em comparação com diferentes técnicas de processamento em laboratório [25].

Mesmo que o avanço tecnológico tenha sido grande no que se refere à eficiência dos dispositivos nos últimos 50 anos, ainda são necessários novos avanços que busquem uma expansão significativa da tecnologia. Para tanto, é necessário focar em linhas tais como: (i) desenvolver tecnologias mais eficientes, sendo necessário o uso de um substrato de alta qualidade, tal como o silício crescido pela técnica da fusão zonal flutuante (Si-FZ) e processos industriais da microeletrônica, como a fotolitografia, (ii) pesquisas para alcançar na indústria as eficiências obtidas em laboratório e (iii) buscar novas tecnologias para melhorar a qualidade dos dispositivos. Para atingir todos estes objetivos, é necessário conhecimento dos fenômenos envolvidos na conversão fotovoltaica [26].

As principais mudanças realizadas nos últimos anos para o aumento da eficiência das células solares envolvem as propriedades elétricas e ópticas. Isto inclui melhor passivação dos contatos metálicos e das superfícies das lâminas e redução do nível de dopagem. Opticamente, os maiores impactos estão relacionados com a redução da reflexão e melhora no aprisionamento da radiação, absorvendo de forma mais significativa a radiação solar e, conseqüentemente, podendo produzir mais corrente elétrica. Assim, foi atingida em laboratório a eficiência de 25,0 % [4], [27]. Dispositivos comerciais já alcançaram valores maiores que 18 % de eficiência.

1.3. Objetivos

Esta tese foi centrada na otimização, no desenvolvimento e na análise de células solares n^+np^+ em Si-FV-FZ, tipo n, com alumínio depositado por serigrafia para formar o emissor posterior p^+ em forno de esteira.

Os objetivos específicos foram:

- otimizar por simulação as regiões altamente dopadas e a malha de metalização de células solares n^+np^+ com emissor posterior e metalização por evaporação e por serigrafia;

- analisar e comparar os resultados da otimização por simulação de células solares n^+np^+ metalizadas por evaporação de metais e por serigrafia;
- otimizar experimentalmente um processo de texturação em lâminas Si-FV-FZ, tipo n, formando micropirâmides na superfície;
- analisar os parâmetros de difusão de fósforo em forno convencional para obter a resistência de folha do campo retrodifusor frontal;
- estabelecer a sequência das etapas finais do processamento de células solares com emissor posterior formado com pasta de alumínio depositado por serigrafia e difusão/queima em forno de esteira;
- otimizar experimentalmente os parâmetros de difusão/queima da pasta de alumínio em forno de esteira.

As principais contribuições desta tese foram a otimização, análise e comparação dos resultados obtidos por simulação e experimental de células solares n^+np^+ com emissor posterior formado pela deposição de pasta de alumínio por serigrafia e difusão/queima em forno de esteira em Si-FV-FZ.

2. SUBSTRATO DE SILÍCIO FZ

No capítulo 2 são apresentadas características do substrato de silício utilizado neste trabalho, comparando com aqueles mais utilizados na fabricação de células solares de alta eficiência. Assim, justifica-se a opção pelo Si-FV-FZ para a fabricação de células solares com emissor posterior de alumínio.

2.1. Comparação entre Si-Cz e Si-FZ

O silício cristalino é utilizado atualmente em aproximadamente 82 % da produção de células solares no mundo [12]. Este material apresenta como vantagem sua disponibilidade praticamente ilimitada. O conhecimento sobre o silício cristalino, que vem sendo adquirido na tecnologia de microeletrônica, é um dos fatores da tendência de maior utilização deste material, associado à durabilidade e à qualidade das células solares [14], [28].

Para a fabricação de células solares em lâminas de silício é necessário um substrato com elevada pureza química e estrutura cristalina. Impurezas e imperfeições devem ser evitadas porque promovem o decaimento dos portadores minoritários da banda de condução para a banda de valência, caracterizando sua recombinação [7].

A lâmina de silício obtida pelo crescimento com o método Czochralski (Si-Cz) apresenta baixa densidade de defeitos na rede cristalina, porém apresenta impurezas residuais tais como oxigênio, carbono e íons de metais de transição [29]. Sua utilização como substrato para a fabricação de células solares pode não ser indicada para estruturas com emissor posterior, uma vez que o tempo de vida dos portadores minoritários não é elevado, sendo muitas vezes insuficiente para obter dispositivos de alta eficiência. Isto se deve ao fato dos portadores de carga recombinarem antes de alcançarem a junção pn e serem coletados.

Na técnica Cz, o silício policristalino, juntamente com a impureza de dopagem é fundido em um cadinho de quartzo. O quartzo possui ponto de fusão maior que o silício, que é de 1420 °C. Uma pequena semente de monocristal é posicionada na superfície do silício fundido e este conjunto é lentamente elevado e rotacionado. A cristalização na interface sólido-líquido resulta em um monocristal com a orientação da semente e a taxa de elevação e o cadinho determinam o diâmetro do cristal. Todo este processo é realizado em atmosfera inerte de nitrogênio ou argônio para que não ocorra oxidação do silício. O crescimento de silício Cz não é livre de defeitos: a posição destes depende das condições locais de crescimento, isto é, da concentração de oxigênio, gradiente de temperatura e taxa de elevação. A concentração típica de oxigênio no silício Cz é em torno de 10^{18} átomos /cm³ e a concentração de carbono é em torno de 10^{16} átomos/cm³ [30].

Como a recombinação dos portadores de carga é um dos pontos cruciais na escolha do substrato, mesmo apresentando custos mais elevados, o silício crescido pela técnica da fusão zonal flutuante (Si-FZ) é mais adequado para estruturas com emissor posterior, justificando seu emprego com a possibilidade de obtenção de eficiências mais elevadas.

O crescimento de silício pela técnica FZ reduz efetivamente a introdução de diversas impurezas, tais como oxigênio ou carbono, que são incorporados quando o método Cz é utilizado. Como não há utilização de cadinho ou outros componentes aquecidos, na técnica FZ, purezas elevadas e baixos níveis de defeitos podem ser atingidos no material [31]. Assim, o Si-FZ tem atraído cada vez mais atenção, por ser um material de baixa concentração de oxigênio e carbono. Por muito tempo, o Si-FZ foi exclusivamente utilizado em mercados muito específicos e em laboratórios, devido ao seu elevado custo. Mas estes custos vêm progressivamente diminuindo com o seu uso em maior escala e aplicações industriais. O Si-FZ para aplicações fotovoltaicas (Si-FV-FZ) apresenta valores de tempo de vida dos portadores minoritários elevados e estáveis para dopagens p e n, proporcionando maior potencial para células solares de alta eficiência [7], [32].

A purificação do Si-FZ é realizada fundindo uma pequena região ao longo do lingote policristalino, como pode ser visto na Figura 2-1. Uma bobina de radiofrequência é empregada para fundir o silício. Como o ponto de fusão zonal é

movido ao longo do lingote, o silício fundido solidifica em silício cristalino apresentando alta pureza. Novamente, uma semente monocristalina é usada para determinar a orientação do cristal de silício. O crescimento do cristal é realizado em uma atmosfera inerte ou em vácuo para evitar a oxidação do silício. Por não haver contato mecânico com cadinho, a contaminação do silício é baixa: as concentrações típicas de oxigênio e carbono são menores que 10^{16} átomos/cm³ [15], [30]. A resistividade do silício depende da concentração de átomos dopantes no material policristalino, mas os cristais de Si-FZ também podem ser dopados com a adição de gases como fosfina (PH₃) para material tipo n com fósforo e diborano (B₂H₆) para material tipo p com boro, na atmosfera de gás inerte. Um método similar para introduzir impurezas com alta concentração é o fluxo direto de gases na região flutuante. Outra técnica é introduzir as impurezas no início do processo FZ [30].

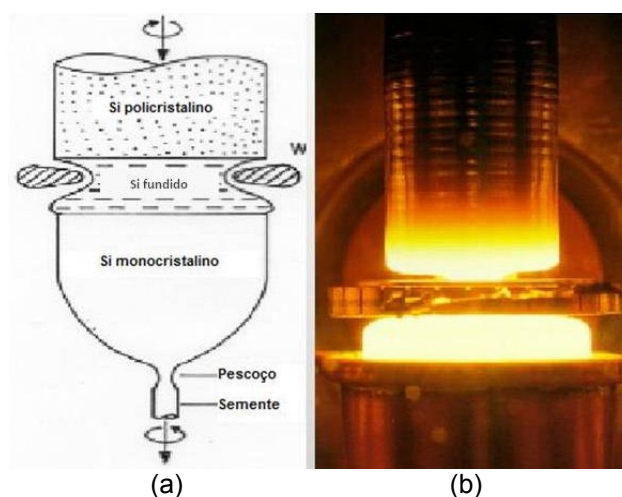


Figura 2-1. Esquema da aplicação da técnica FZ [33].

Atualmente, para suprir o mercado de semicondutores, lingotes de cristal são fabricados com diâmetros de 300 mm ou até mais. Para a aplicação em células solares, lingotes de diâmetros menores são empregados porque as dimensões usuais das células solares são 156 mm x 156 mm.

2.2. Comparação entre Silício Tipo n e p

Células solares de silício de alta eficiência são geralmente baseadas em estruturas monofaciais n^+pp^+ ou p^+nn^+ com emissor frontal, devendo as perdas por recombinação nas regiões altamente dopadas frontal e posterior ser minimizadas. Uma vez que é alto o coeficiente de absorção do silício para radiação de

comprimento de onda curto, isto é, menores que 500 nm, a maior parte da radiação incidente é absorvida na região do emissor frontal da célula. A recombinação na superfície do emissor geralmente contribui para a perda de fotogeração ou para a injeção de portadores minoritários nesta região. A recombinação no emissor frontal afeta não somente a V_{OC} , mas também a densidade de corrente de curto-circuito (J_{SC}) e ao FF de forma significativa, sendo a velocidade de recombinação frontal o parâmetro que melhor descreve a recombinação superficial nesta região [34].

O silício tipo n é um material de maior qualidade devido à sua maior tolerância à maioria das impurezas comuns (como, por exemplo, o ferro) comparado ao silício tipo p, resultando em maiores comprimentos de difusão dos portadores minoritários [35]. Mas, ao contrário da evidente superioridade das lâminas tipo n, é o silício tipo p que domina o mercado. Praticamente todas as células solares de silício cristalino utilizam material tipo p. As principais razões são históricas e têm suas origens há mais de 40 anos, no início da produção de células solares para comercialização, quando o mercado era dominado pelas aplicações no espaço [36]. As duas únicas indústrias que produzem células solares de alta eficiência atualmente utilizando lâminas de silício monocristalino tipo n são a SunPower e a Sanyo [35].

Altos e estáveis tempos de vida dos portadores minoritários recentemente publicados para silício tipo n são um pré-requisito importante e promissor para inovar as células solares [37]. Para explorar as vantagens das propriedades elétricas excelentes das lâminas de silício tipo n para fabricar células solares de alta eficiência simples e aptas para industrialização, o trabalho foi focado em células solares n^+np^+ com junção posterior caracterizando um emissor p^+ de liga de alumínio depositado por serigrafia localizado e por toda a área posterior fácil de fabricar.

Entretanto, como um resultado do grande crescimento no mercado fotovoltaico nos últimos anos, o silício tipo p se tornou menos disponível que a necessidade atual. Assim, o silício tipo n pode ser utilizado como substrato alternativo, oferecendo também muitas vantagens físicas. Em particular, é provado como sendo um material de alto comprimento de difusão estável devido à atividade reduzida de recombinação proporcionada por impurezas metálicas e muitos outros defeitos não-metálicos comparado ao silício tipo p. Apesar destas vantagens, o silício tipo n não é preferido como substrato desde que a tecnologia da célula para

substratos tipo p dopados com boro está bem estabilizada na produção industrial. Especialmente a formação do emissor n^+ pela difusão de fósforo é um processo simples, atuando como um passo de *gettering* ao mesmo tempo. Muito estudo tem sido realizado em substratos tipo n enquanto que diferentes técnicas para a formação do emissor p^+ têm sido usadas e investigadas: (i) emissores com boro difundido, (ii) emissores de liga de alumínio e (iii) heterojunções de silício amorfo tipo p/tipo i [37].

O silício tipo n apresenta propriedades elétricas superiores: comprimentos de difusão maiores e estáveis comparados a silício tipo p e sensibilidade menor a impurezas metálicas e muitos outros defeitos não-metálicos. Então, um processo de fabricação adequado deve render altas eficiências. Entretanto, a difusão de boro a alta temperatura necessária para a formação do emissor p^+ é tecnologicamente desafiadora e pode conduzir a uma severa degradação das propriedades eletrônicas de base. Nos últimos anos, as ligas de alumínio se tornaram uma alternativa promissora. Recentemente são alcançadas eficiências maiores que 20 % para células solares de silício tipo n com junção posterior de alumínio p^+ formada por serigrafia, demonstrando o alto potencial desta estrutura de célula n^+np^+ [38].

A formação do contato em silício tipo n, especialmente utilizando processos em alta temperatura, é alvo de pesquisa há mais de 40 anos. Os materiais de contato, tipicamente depositados por serigrafia, devem preencher muitos requisitos: abrir a camada do filme antirreflexo dielétrico formando um contato entre o metal e o semicondutor com boa adesão mecânica e baixa resistência específica de contato. Como as pastas serigráficas tipicamente contêm muitos materiais funcionais, como prata e parte vítrea, a formação detalhada do contato ainda não é totalmente compreendida [39].

A seguir são apresentados alguns resultados para células solares com substrato de silício tipo n.

- Zhao et al. [40] apresentou eficiências acima de 22 % para a estrutura PERT e para a estrutura re-PERT, com emissor posterior dopado com boro, em silício FZ tipo n;

- para células PERT tipo n com emissor frontal tradicional foram obtidas eficiências acima de 21 % em silício FZ e Cz, mas foram observadas instabilidades na eficiência [41];
- Guo et al. [42] apresentaram células de contato posterior enterrados interdigitais por laser com eficiência de 19,2 % com emissor posterior de boro tipo p em silício FZ dopado com fósforo com resistividade de 1 Ω .cm;
- em um estudo de Libal et al. [43], a difusão para formação do emissor com BBr_3 na temperatura moderada de 900 °C foi introduzida para reduzir o consumo de energia elétrica. Células solares com junção frontal são fabricadas alcançando eficiências de 16,4 % em Si-Cz de 2 Ω .cm e 15,2 % em Si-mc de 1 Ω .cm;
- Froitzheim et al. [44] publicaram uma eficiência de 17,4 % para células de silício Cz tipo n por serigrafia de grande área, com junção posterior difundida com boro;
- para células solares n^+np^+ com emissor de alumínio na região posterior formado pelo recozimento de alumínio de alta pureza evaporado sugerido por Cuevas et al. [45], foram alcançadas eficiências de até 16,9 % em Si-FZ de 80 Ω .cm e 15,0 % em Si-mc de 1,8 Ω .cm;
- utilizando emissores locais de alumínio por laser (LFE), Glunz et al. [46] obtiveram 19,4 % em silício FZ tipo n de 100 Ω .cm;
- Hacke et al. [47] relataram uma eficiência de 15,0 % para a célula PhosTop com emissor posterior de liga de alumínio serigráfico e malha frontal de prata. Aplicando o conceito de junção posterior com a técnica serigráfica de baixo custo, foi obtido 15,3 % em Si-Cz tipo n de 5 Ω .cm e 14,4 % em Si-mc de 50 Ω .cm, por Buck et al. [48], [49].

2.3. *Gettering* em Lâminas de Silício e Difusão de Dopantes

Na caracterização de um material semiconductor, dois dos parâmetros mais importantes são o tempo de vida de recombinação em volume e a velocidade de recombinação em superfície. O conhecimento dos mesmos permite a otimização da

estrutura do dispositivo semicondutor e um controle direto do processamento do material. Estes parâmetros dependem da técnica de crescimento do semicondutor, da dopagem, da condição da superfície e da densidade de portadores livres injetados no material sob as condições de medida. Técnicas de medição sem contato para o tempo de vida dos portadores minoritários se tornam atrativas no processo de fabricação, uma vez que não requerem qualquer passo adicional no processamento para serem implementadas com sucesso. Então, é possível utilizá-las em qualquer estágio do processamento, uma vez que a condição da lâmina é compatível com a técnica de medição. Estas técnicas são importantes para identificar passos críticos no processo de fabricação [50].

O tempo de vida dos portadores minoritários em um material semicondutor é o tempo médio que os portadores de carga podem levar para se recombinarem após o processo de geração do par elétron-lacuna. O comprimento de difusão dos portadores minoritários é a distância média que um portador pode se mover desde sua geração até sua recombinação e é determinado a partir do tempo de vida.

As técnicas de limpeza com produtos químicos reduzem as impurezas indesejadas na superfície, evitando sua difusão para o interior da lâmina. Para reduzir as impurezas no volume da amostra, existe uma série de técnicas que denomina-se de processos de *gettering*, que reduzem a concentração de impurezas contaminantes da zona ativa do dispositivo, transportando-as para regiões onde não afetam o funcionamento do mesmo. Os contaminantes não podem ser completamente eliminados das lâminas, mas a contaminação por metais pode ser reduzida, sendo as impurezas residuais alocadas em áreas não ativas do dispositivo, tornando-as eletricamente inativas. A indústria de células solares utiliza os processos de *gettering* para melhorar materiais de baixa qualidade [51].

A melhora da qualidade do substrato após o processamento, detectada por meio da medição do tempo de vida dos portadores minoritários, é a indicação da ocorrência de *gettering*. Os principais passos do processamento que permitem a difusão de contaminantes são os térmicos, que podem reduzir o tempo de vida dos portadores minoritários das lâminas [19]. Fósforo e alumínio são dopantes com bons resultados nos processos de *gettering* de impurezas indesejadas.

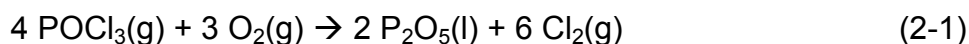
O decaimento da fotocondutividade é o método mais utilizado para medir o tempo de vida dos minoritários em lâminas de silício. Este parâmetro traz informações de quão rápida ou quão lenta é a recombinação dos portadores minoritários no material semicondutor [52], influenciando diretamente na eficiência da célula solar: quanto maior o valor, maior a probabilidade dos portadores serem coletados pela junção pn, aumentando a corrente elétrica e a tensão produzidas. Por isto, é importante o monitoramento do tempo de vida dos portadores minoritários durante os passos de processamento das lâminas de silício porque este pode sofrer alterações. Por meio da medição do tempo de vida dos portadores minoritários, é possível avaliar o nível de contaminação das lâminas de silício [7] e identificar, caso haja, o passo do processamento que provoca esta contaminação.

O *gettering* é chamado extrínseco quando envolve meios externos para criar danos ou tensões mecânicas na rede cristalina do silício, nos quais as impurezas são capturadas. O *gettering* é intrínseco quando se utilizam defeitos já existentes na própria rede cristalina. O mecanismo de *gettering* extrínseco é mais utilizado em células solares, pois há captura de impurezas, destacando a difusão do fósforo e do alumínio como métodos mais utilizados. A difusão de fósforo no silício serve para capturar impurezas com as quais ele possui afinidade química. Uma vez capturados, os átomos de impureza têm uma energia de interação eletrostática muito alta, não podendo ser liberados mediante os tratamentos térmicos subsequentes.

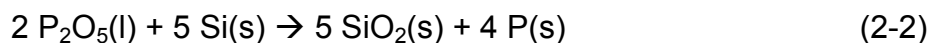
O *gettering* por fósforo pode ser alcançado utilizando diferentes condições de difusão, tais como a supersaturação ou com fósforo em concentração padrão. No caso da supersaturação, é criada uma camada morta que aprisiona impurezas e defeitos [19]. A partir da fonte de oxiclreto de fósforo (POCl_3), há deposição de fósforo nas superfícies das lâminas e ocorre liberação de cloro no ambiente do forno se o processo é controlado, sem supersaturação de fósforo no ambiente. Nestas condições, também pode haver melhora do tempo de vida dos portadores minoritários no volume do dispositivo, caracterizando a ocorrência de *gettering* [51], [53].

O método mais utilizado para a formação do emissor em células solares de silício tipo p é a difusão de fósforo a partir de POCl_3 líquido em tubo de quartzo. Uma

vez que as lâminas são posicionadas no tubo, o forno é aquecido até a temperatura desejada antes que qualquer processo ocorra. Durante o estágio inicial da difusão, comumente referenciada como pré-deposição, um gás portador (geralmente N₂) passa por um borbulhador contendo POCl₃ líquido. O gás portador é injetado no POCl₃ líquido para transportá-lo para o tubo de processamento, onde reage com O₂, suprido externamente, para formar P₂O₅ na superfície das lâminas, segundo a reação química [51]:



A difusão de fósforo nas superfícies toma lugar com a redução de P₂O₅ pelo silício, de acordo com a reação [51]:



Durante a reação é liberado cloro no tubo de quartzo, que propicia um ambiente limpo devido ao fato de o cloro ser um agente de extração de possíveis impurezas metálicas presentes no forno [11]. Alguns dos benefícios da difusão com POCl₃ em tubo de quartzo são: (i) capacidade de processar grandes quantidades de lâminas, (ii) controle independente da pré-difusão e da difusão e (iii) fonte superficial finita. As desvantagens são as longas rampas de aquecimento e resfriamento [51].

Em células solares com material tipo p e emissor frontal tipo n, a evaporação de uma camada de alumínio na face posterior de uma célula solar e a difusão a alta temperatura pode melhorar o comportamento dos dispositivos devido ao efeito de extração de impurezas metálicas no volume. Isto se explica pelo fato da solubilidade de muitos metais no alumínio líquido a altas temperaturas ser maior que no silício [26]. O alumínio também é utilizado para formar a região do emissor posterior em substratos tipo n.

A deposição da camada de alumínio no silício pode ser realizada com diferentes técnicas: *sputtering*, evaporação em vácuo, serigrafia, etc. Após a deposição, o passo térmico para obter a camada p⁺ de alumínio pode ser realizado tanto em fornos convencionais, com longas rampas de aquecimento e resfriamento,

como em fornos de esteira com rampas de aquecimento e resfriamento rápidas. Impurezas que reduzem o tempo de vida podem ser atraídas e capturadas devido à segregação para a fase líquida, ou seja, a difusão de alumínio tem importância no *gettering* de impurezas indesejadas [7], [53]. A existência de discordâncias ou defeitos afetam o valor da temperatura ideal para a ocorrência dos processos de *gettering*, uma vez que podem precipitar as impurezas contaminantes [11].

Há uma grande variação entre os resultados apresentados sobre o *gettering* de alumínio no silício, que pode ser entendida por tratar-se de experimentos diferentes, porém são indicativos da grande quantidade de fatores que influenciam os processos de *gettering*: as condições de temperatura, o tempo, o resfriamento e limpeza dos fornos, o nível de contaminação prévio dos materiais, a interação com outras impurezas como o oxigênio e carbono ou defeitos da rede como discordâncias ou contornos de grãos, entre outros [26].

Vários autores descrevem o processo de *gettering* por fósforo e alumínio como uma forma efetiva de conseguir uma melhora no tempo de vida, ainda que também existam artigos de outros pesquisadores que obtiveram piores resultados para o processo de difusão simultânea, comparado com os processos de difusão de fósforo e alumínio separadamente [11]. Por isso, é importante avaliar o efeito no dispositivo que está sendo fabricado, pois o fósforo e o alumínio podem se comportar de formas diferentes no que diz respeito aos efeitos de *gettering*.

2.4. Si-FZ para Aplicações Fotovoltaicas e Principais Resultados

Baseado em extensa pesquisa e desenvolvimento, a empresa Topsil Semiconductor Materials A/S desenvolveu a tecnologia FZ para fabricar Si-FV-FZ com alto tempo de vida dos portadores minoritários para a indústria fotovoltaica. O Si-FV-FZ é geralmente utilizado em programas de pesquisa e desenvolvimento como material de referência para produção de dispositivos em série. Este material permite fabricar células solares com mais de 20 % de eficiência tanto em laboratório quanto em produção em escala [54], [55]. O Si-FV-FZ está disponível nos tipos n e p, ambos possibilitando resultados superiores ao Si-Cz, que é atualmente o mais utilizado em aplicações fotovoltaicas [54].

O processo de obtenção de Si-FV-FZ desde a extração de quartzo até a obtenção do lingote de silício policristalino e o processo da fusão zonal flutuante e corte são apresentados na Figura 2-2 [56]. A principal vantagem deste material frente ao Si-FZ é o custo, uma vez que o Si-FZ pode resultar em dispositivos de 25 % de eficiência devido a melhor qualidade estrutural.

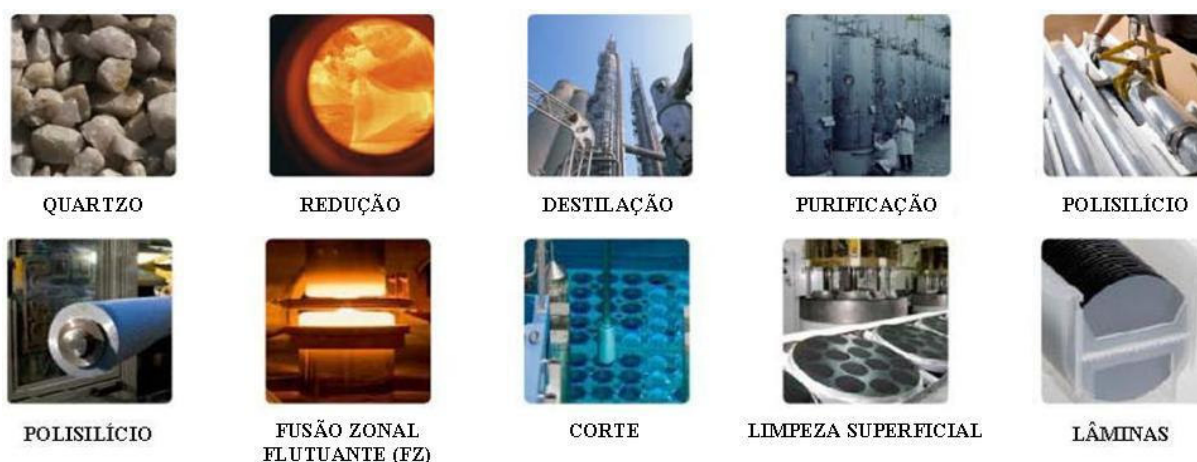


Figura 2-2. Processo de purificação do silício desde o quartzo até a obtenção de lâminas de silício de alta qualidade [56].

Alguns resultados de células solares utilizando Si-FV-FZ como substrato para a fabricação são:

- a empresa SunPower Corporation publicou a eficiência recorde de 21,5 % em células solares com substrato tipo n fabricadas com contatos totalmente posteriores e área de 150 cm² em linha industrial [37], [55];
- a empresa BP Solar atingiu a eficiência confirmada de 19,2 % em uma célula solar de contatos enterrados com ranhuras formadas por laser com área de 138 cm² em uma linha piloto em Madri, Espanha [55];
- no Instituto Fraunhofer para Sistemas de Energia Solar (FhG-ISE) eficiências acima de 20 % foram obtidas para diferentes resistividades de base em células solares de área igual a 4 cm², em uma célula solar com emissor passivado e contatos posteriores feitos por laser, denominada estrutura PERC-LFC (*passivated emitter and rear contacts – laser fired contacts*). A eficiência máxima publicada neste

trabalho foi de 20,6 %, e as características elétricas foram as seguintes: $V_{OC} = 671$ mV, $J_{SC} = 37,7$ mA/cm² e $FF = 0,813$ [55], [57];

- a empresa Shell Solar publicou resultados de células solares com eficiência acima de 18 %, alcançada em células solares de 150 cm² fabricadas em laboratório com BSF e contatos formados por serigrafia [55];

- a Universidade de New South Wales utilizou o material para fabricar a estrutura PERL, isto é, dispositivos com BSF formado em pontos na região posterior, obtendo como melhor resultado células solares com as seguintes características: $V_{OC} = 702$ mV, $J_{SC} = 38,3$ mA/cm², $FF = 0,813$ e $\eta = 21,9$ %. Os contatos metálicos foram formados através de pequenos pontos realizados na camada de óxido para manter a área de contato a menor possível devido à recombinação na região de contato. Além disso, na região dos pontos de contato, o silício foi altamente dopado para diminuir a resistência de contato [58].

3. OTIMIZAÇÃO POR SIMULAÇÃO DAS REGIÕES ALTAMENTE DOPADAS E DA MALHA DE METALIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES N⁺NP⁺

No capítulo 3 é demonstrada a metodologia de simulação de células solares desenvolvida nesta tese, utilizando um *software* computacional comercial e um programa desenvolvido na linguagem *Visual Basic*. São apresentados os principais resultados da simulação de células solares com diferentes características de dopagem das regiões n⁺ e p⁺, além do dimensionamento das malhas metálicas.

3.1. Metodologia Aplicada às Regiões Altamente Dopadas

A otimização por simulação de uma célula solar é uma etapa importante antes de iniciar o processo de fabricação, uma vez que o custo dos materiais e as eficiências alcançadas são fatores que podem limitar a expansão do uso da energia solar fotovoltaica [59]. O processo de otimização das regiões altamente dopadas, para um determinado substrato e estrutura, consiste em encontrar o melhor perfil de dopagem, considerando a recombinação dos portadores de carga minoritários e a relação entre a resistência série e o fator de sombra da malha metálica para um processo de metalização específico.

No present trabalho a meta desta etapa foi otimizar a célula solar n⁺np⁺, com emissor posterior formado por alumínio e região de campo retrodifusor frontal (FSF) formado pela difusão de fósforo, encontrando o melhor par de concentração em superfície (C_S) e profundidade da região altamente dopada (x_j) para obter a resistência de folha adequada para a técnica de metalização a ser implementada. A estrutura da célula solar otimizada é apresentada na Figura 3-1, com emissor posterior localizado. De forma geral, a metalização por evaporação de metais possibilita utilizar valores de resistência de folha mais altos em relação à técnica por

serigrafia, ou seja, regiões menos dopadas são características de dispositivos metalizados por evaporação de metais e regiões mais dopadas de dispositivos metalizados por serigrafia.

Para a simulação de uma célula solar foi utilizado, como ferramenta computacional, o programa PC-1D [60]. Com este *software*, podem-se ajustar os parâmetros das diferentes regiões de uma célula de silício: emissor, base e campo retrodifusor separadamente. Perdas por recombinação ou por defeitos intrinsicamente não unidimensionais contabilizam-se por diodos ou resistências em paralelo ao dispositivo. Por exemplo, podem ser introduzidos os efeitos de recombinação na região sob a malha metálica, calculando-se a corrente de saturação correspondente a este diodo.

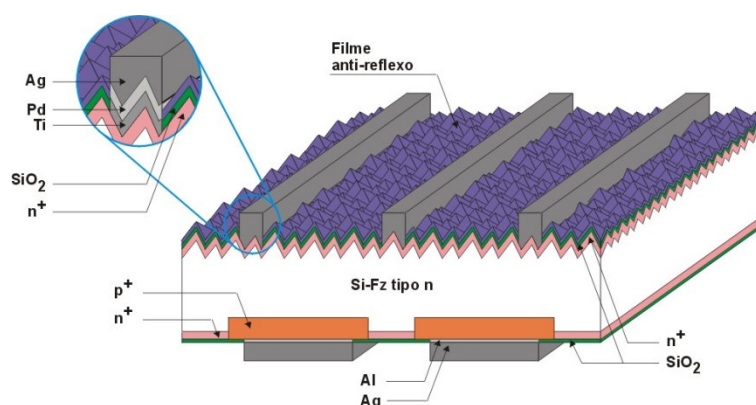


Figura 3-1. Célula solar com estrutura n^+np^+ e emissor localizado posterior de alumínio.

Além de utilizar o programa computacional PC-1D foi criado um programa na linguagem *Visual Basic*, denominado MonoCel. A sequência da simulação inicialmente foi desenvolvida em uma planilha *Excel* [60]. Este programa tem como função calcular a velocidade de recombinação em superfície, a resistência série total, a corrente de saturação do diodo, os parâmetros elétricos de caracterização da célula solar e dimensionar a malha de metalização frontal e posterior, bem como organizar de forma sequencial e prática todo o procedimento de simulação. A Figura 3-2 apresenta um fluxograma da otimização de uma região dopada e da malha metálica. Na Figura 3-3 ilustram-se as janelas de dados de entrada e apresentação de resultados do programa MonoCel.

Para um par de largura de trilha frontal (L_F) e posterior (L_P) fixo, o objetivo foi otimizar as regiões dopadas n^+ e p^+ e as malhas de metalização, isto é, a distância entre trilhas metálicas e largura da barra coletora. O procedimento adotado foi:

- selecionaram-se valores de concentração em superfície e profundidade da dopagem para cada região altamente dopada e otimizou-se a malha de metalização posterior. Primeiramente, otimizou-se a distância entre trilhas e depois a largura da barra coletora (*busbar*);

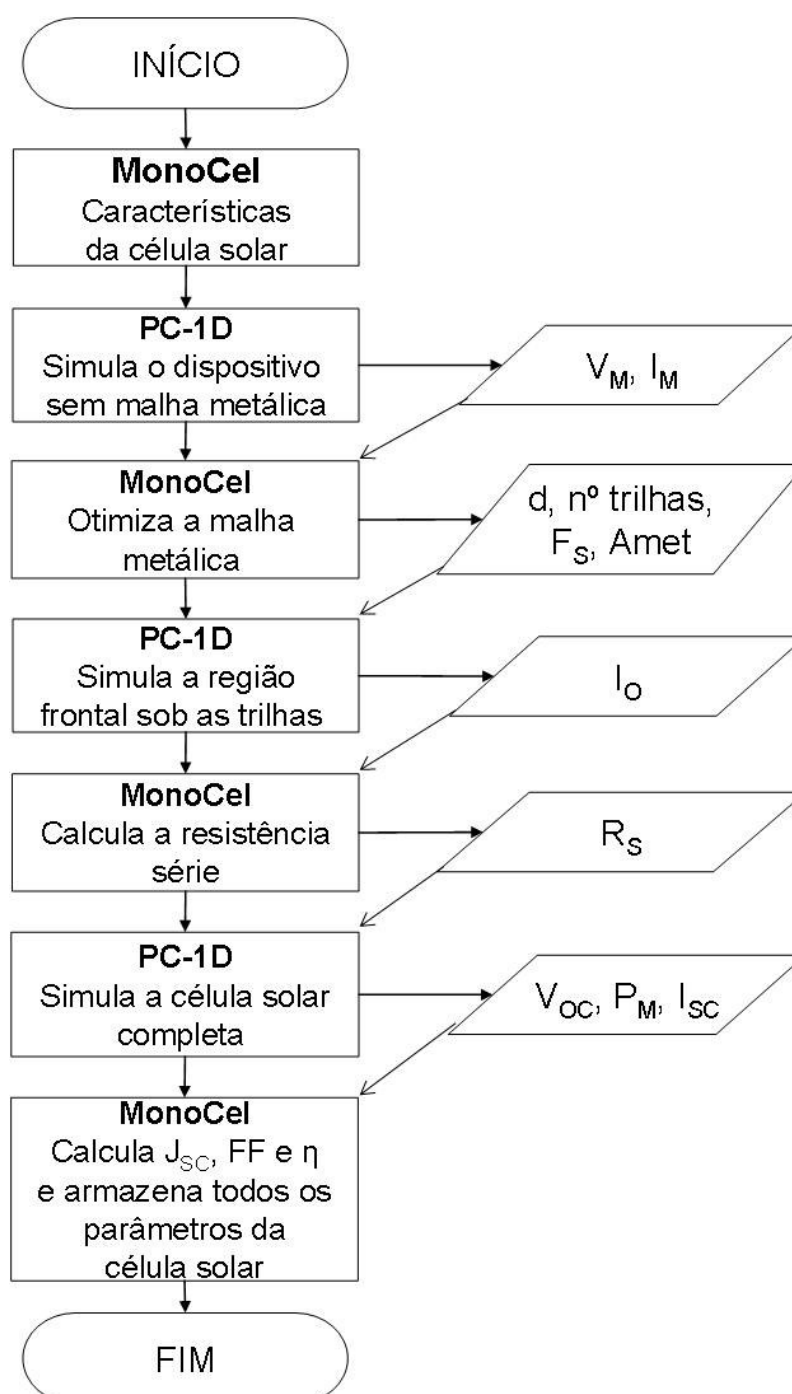


Figura 3-2. Fluxograma de otimização da região frontal da célula solar.

onde:

V_M : tensão no ponto de máxima potência;

I_M : corrente no ponto de máxima potência;

d : distância entre trilhas;

F_S : fator de sombra;

A_{met} : área metalizada;

I_0 : corrente de saturação;

R_S : resistência série;

V_{OC} : tensão de circuito aberto;

P_M : potência máxima;

I_{SC} : corrente de curto-circuito;

J_{SC} : densidade de corrente de curto-circuito;

FF : fator de forma;

η : eficiência.

(a)

(b)

Figura 3-3. Janelas do programa MonoCel utilizado para simular as regiões (a) frontal e (b) posterior de células solares.

- fixaram-se os valores de C_S e x_j na região posterior bem como a malha metálica otimizada nesta face e variou-se C_S e x_j da região frontal de fósforo: $C_S = 1 \times 10^{19}$ átomos/cm³, 5×10^{19} átomos/cm³, 1×10^{20} átomos/cm³ e 5×10^{20} átomos/cm³ e profundidade da região de campo retrodifusor frontal de 0,1 μm a 6,0 μm , em intervalos de 0,1 μm ;
- selecionou-se um par C_S e x_j otimizado para a região n^+ e otimizou-se novamente a malha de metalização na face posterior;
- variou-se C_S e x_j na região posterior da mesma forma que para a região frontal, considerando a malha e o par C_S - x_j otimizado para a face frontal;
- otimizou-se, mais uma vez, a malha de metalização na face posterior e repetiu-se o procedimento de otimização para a região frontal;
- selecionou-se, para cada região e para cada C_S , o intervalo de x_j que resulta na maior eficiência (otimização das regiões dopadas) e a distância entre trilhas metálicas e largura da barra coletora (otimização da malha de metalização).

A malha metálica constitui-se de uma barra coletora e trilhas perpendiculares a esta e paralelas entre si, conforme mostra a Figura 3-4-a. A Figura 3-4-b ilustra o desenho de uma célula pseudo-quadrada com dimensões 80 mm x 80 mm, obtida a partir de uma lâmina de 101 mm de diâmetro, mostrando as bordas que não fazem parte da célula de 80 mm x 80 mm. A Figura 3-4-c apresenta a quarta parte deste dispositivo, com área de 80 mm x 20 mm, utilizada na simulação.

O procedimento de otimização das malhas metálicas frontal e posterior tem por objetivo reduzir as perdas de potência devido à resistência da malha metálica, resistência entre metal e semicondutor, resistência das regiões altamente dopadas e o fator de sombra. No programa MonoCel foram introduzidas as características da metalização e das células solares sem metal simuladas previamente com o programa PC-1D, obtendo-se a melhor distância entre trilhas e a melhor largura da barra coletora. Para cada região altamente dopada n^+ e p^+ determinou-se uma distância entre trilhas e, então, o número de trilhas existente na área de 16 cm² (que

corresponde a um quarto da área da célula completa de 64 cm²). Com estes valores calcularam-se as resistências série da célula solar e o fator de sombra e estes parâmetros foram introduzidos no programa PC-1D para simular a célula com malha metálica [61]. As áreas com metal na face frontal e posterior foram otimizadas para serem as menores possíveis [6].

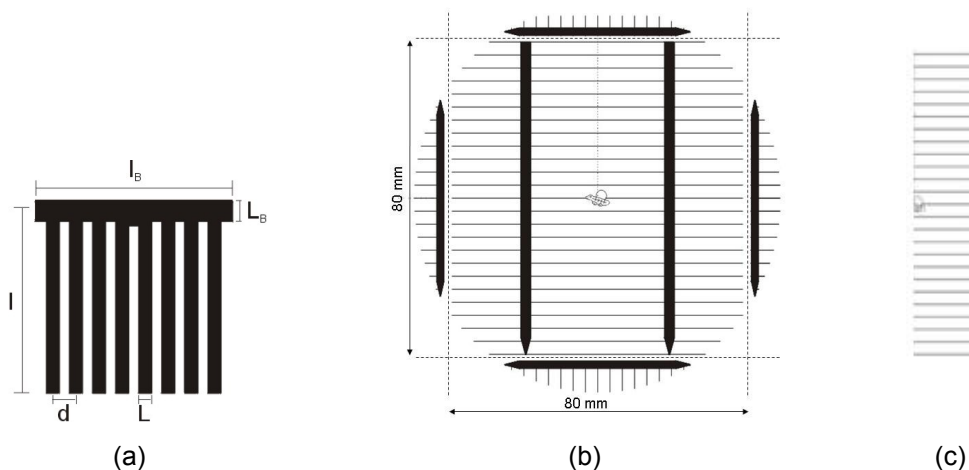


Figura 3-4. (a) Malha metálica em forma de pente, (b) célula solar com dimensões de 8 cm x 8 cm e (c) quarta parte da área total do dispositivo, referente à área simulada.

A velocidade de recombinação (S) na superfície frontal (S_F) n^+ varia com a concentração em superfície, de acordo com a Equação 3-1 [62].

$$S_F = 100 \left(\frac{C_s}{1 \times 10^{18}} \right) \quad (3-1)$$

Estes valores de velocidade de recombinação em superfície são aplicáveis para superfícies polidas e passivadas. Na simulação, considerou-se que as células solares possuem superfície texturada. Uma célula solar necessita de uma malha metálica otimizada para coletar a corrente elétrica produzida.

Os valores da resistividade de trilha (ρ_t) e de contato (ρ_c) correspondentes às pastas serigráficas que formam a malha metálica de Ag na face n^+ e de Ag/Al na face p^+ foram obtidos de publicações [60], [63]. Na Tabela 3-1 encontram-se os valores adotados.

Tabela 3-1. Resistividade de trilha e de contato das pastas serigráficas [60], [63].

	Face n ⁺	Face p ⁺
ρ_t ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$1,20 \times 10^{-3}$	$1,25 \times 10^{-3}$
ρ_c ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$4,00 \times 10^{-6}$	$3,00 \times 10^{-5}$

No caso da metalização por evaporação de metais, sendo aplicadas camadas sobrepostas de titânio, paládio e prata sobre a região n⁺ e alumínio, titânio, paládio e prata sobre a região p⁺, a resistividade de contato é determinada pelo metal de contato, ou seja, do titânio na região n⁺ e do alumínio na região p⁺ [64]. A Tabela 3-2 apresenta os valores da resistividade de contato para cada concentração em superfície. Cabe destacar que a trilha é formada principalmente por Ag. Portanto, na simulação considerou-se a resistividade de trilha da prata para calcular a resistência de trilha.

Tabela 3-2. Resistividade de contato em função da concentração em superfície do dopante para Ti sobre uma região n⁺ e do Al sobre uma região p⁺ [64].

C_s (cm^{-3})	ρ_c ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) – Ti sobre n ⁺	ρ_c ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) – Al sobre p ⁺
1×10^{19}	$1,3 \times 10^{-3}$	$4,2 \times 10^{-4}$
2×10^{19}	$6,0 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-5}$
3×10^{19}	$1,0 \times 10^{-5}$	$5,4 \times 10^{-6}$
4×10^{19}	$3,5 \times 10^{-6}$	$1,7 \times 10^{-6}$
5×10^{19}	$1,4 \times 10^{-6}$	$8,2 \times 10^{-7}$
6×10^{19}	$7,5 \times 10^{-7}$	$4,8 \times 10^{-7}$
7×10^{19}	$4,0 \times 10^{-7}$	$3,0 \times 10^{-7}$
8×10^{19}	$2,8 \times 10^{-7}$	$1,9 \times 10^{-7}$
9×10^{19}	$1,9 \times 10^{-7}$	$1,4 \times 10^{-7}$
1×10^{20}	$1,1 \times 10^{-7}$	$8,5 \times 10^{-8}$
$> 2 \times 10^{20}$	$1,1 \times 10^{-7}$	$1,5 \times 10^{-8}$

Conhecendo o valor da área metalizada do dispositivo, obtém-se, então, o valor da corrente elétrica de saturação (I_0). Para tal, simula-se, com o programa computacional PC-1D, uma célula solar de área igual à metalizada e sem iluminação, correspondendo a um diodo no escuro: a partir da corrente do diodo (I) para uma tensão próxima a 0,6 V foi calculada a corrente de saturação por meio da Equação 3-2. A escolha deste valor de tensão foi arbitrária

$$I = I_0 \left(e^{\frac{q \cdot V}{n \cdot k \cdot T}} - 1 \right) \quad (3-2)$$

onde q é a carga do elétron, V é a tensão elétrica, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura em kelvin e n é o fator de idealidade (geralmente entre 1 e 2).

A corrente de saturação representa os portadores de carga livres que podem fluir através da junção superando a barreira de potencial. O valor da corrente de saturação do diodo no escuro corresponde à recombinação sob as trilhas metálicas, que reduz a tensão de circuito aberto e a tensão máxima das células solares.

Para determinar a resistência série total, foi necessário calcular a resistência lateral do emissor (R_3), as resistências de contato frontal (R_4) e posterior (R_1), a resistência do metal da malha (R_5) e a resistência do metal da barra coletora (R_6). A Figura 3-5 apresenta o esquema de uma célula solar mostrando as resistências série.

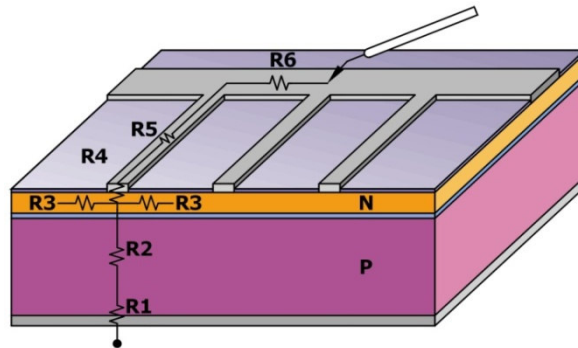


Figura 3-5. Resistência série de uma célula solar, onde R_1 é a resistência de contato metal-semicondutor na região de campo retrodifusor posterior; R_2 é a resistência do material semicondutor; R_3 é a resistência devida à região entre as trilhas metálicas; R_4 é a resistência do contato metal-semicondutor sob as trilhas metálicas; R_5 é a resistência das trilhas metálicas e R_6 é a resistência devida à barra coletora (*busbar*).

A resistência de folha (R_{\square}) foi calculada com o programa PC-1D para o perfil de dopagem de cada região da célula solar. O valor desta resistência é usado como parâmetro de entrada para o cálculo da resistência série total.

Para a face frontal n^+ , calculou-se a resistência série total, por meio das equações apresentadas por Duerincky et al. [65], Luque [66], Goetzberger et al. [9].

A resistência lateral do emissor foi determinada a partir da seguinte equação:

$$R_3 = \frac{R_{\square} \cdot d^2}{A_{\text{total}}} \quad (3-3)$$

onde d é a distância entre as trilhas.

A resistência de contato metal-semicondutor é dada por:

$$R_4 = \frac{d \sqrt{\frac{\rho_c}{R_{\square}}}}{A_{\text{total}} \left(2 \tanh \left(\frac{L}{2 \sqrt{\frac{\rho_c}{R_{\square}}}} \right) \right)} \quad (3-4)$$

onde L é a largura da trilha metálica.

A resistência série resultante da malha metálica foi determinada por:

$$R_5 = \frac{dl^2 \rho_t}{3aL A_{\text{total}}} \quad (3-5)$$

onde l é o comprimento da trilha metálica, ρ_t é a resistividade do metal da trilha metálica e a é a altura da trilha metálica.

A seguinte equação foi utilizada para o cálculo da resistência devido à barra coletora:

$$R_6 = \frac{(n_{\text{trilhas}})^2 d^2 \rho_t}{6.2.L_B a_B A_{\text{total}}} \quad (3-6)$$

onde n_{trilhas} é o número de trilhas metálicas, L_B é a largura da barra coletora e a_B é a altura da barra coletora.

A resistência série total para a face frontal é a soma de R_1 , R_3 , R_4 , R_5 e R_6 . Cabe observar que a resistência do material semiconductor (R_2) é determinada pelo programa PC-1D.

O cálculo da resistência série total posterior (R_1) é realizado a partir da Equação 3-3 à Equação 3-6, sendo a malha metálica e o contato da região posterior ($R_1 = R_{3P} + R_{4P} + R_{5P} + R_{6P}$).

Com base no dispositivo a ser fabricado, foi considerado silício monocristalino tipo n, crescido pela técnica de fusão zonal flutuante, resistividade de base igual a $10 \Omega \cdot \text{cm}$, espessura da lâmina igual a $290 \mu\text{m}$ e tempo de vida dos portadores minoritários na base igual a $300 \mu\text{s}$. A refletância do filme antirreflexo frontal para cada comprimento de onda da radiação incidente correspondente a uma superfície texturada com uma camada de SiO_2 de 27 nm e uma camada de TiO_2 de 35 nm é apresentada na Figura 3-6.

O dimensionamento da malha de metalização da face iluminada é importante para a obtenção de células solares de alta eficiência. Assim, quanto maior a quantidade de radiação que se permite penetrar no semiconductor, maior será a corrente fotogerada. Deste ponto de vista é conveniente que a fração da área recoberta pela malha metálica seja a menor possível. Por outro lado, uma malha com menos trilhas pode provocar um aumento da resistência série, dando lugar a uma redução na eficiência da célula solar.

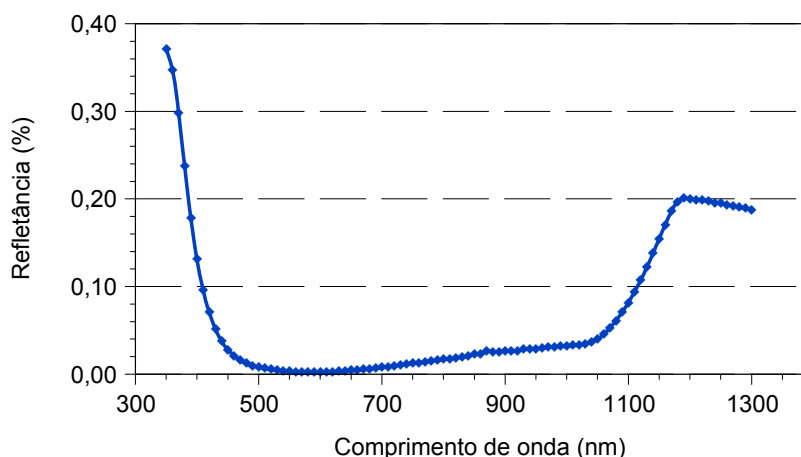


Figura 3-6. Refletância do filme antirreflexo na superfície frontal da célula solar simulada.

Portanto, o dimensionamento da malha de metalização está focado na otimização da quantidade de radiação que se permite introduzir no semicondutor com o compromisso de minimizar as perdas de resistência produzidas nas diferentes regiões da célula. Além do mais, deve-se levar em consideração outras limitações tecnológicas que não permitem que as trilhas metálicas sejam infinitamente pequenas [67].

Para encontrar a melhor distância entre trilhas da malha de metalização calcula-se, inicialmente, a perda de potência total (desconsiderando a barra coletora) devido à trilha metálica para a distância entre trilhas variando de 10 μm a 10.000 μm , aumentando este parâmetro de 1 μm em 1 μm . Para cada novo cálculo, a perda de potência é comparada com o valor anterior, sendo que o menor destes é armazenado. Chegando ao valor de 10.000 μm na distância entre trilhas, o programa apresenta o valor da distância entre trilhas correspondente à menor perda de potência [60].

Para calcular a perda de potência total devida às trilhas metálicas, $\Delta P_{\text{trilhas}}$, somaram-se as perdas de potência referentes ao fluxo de corrente elétrica lateral na região n^+ (ou p^+), ΔP_e , ao contato metal-semicondutor, ΔP_c , à trilha metálica, ΔP_m , e ao sombreamento causado pela malha metálica, ΔP_s . As equações para a determinação destas perdas de potência normalizadas são apresentadas a seguir [68]:

$$\Delta P_e = \frac{R_{\square} \cdot J_M \cdot d^2}{12 \cdot V_M} \quad (3-7)$$

$$\Delta P_c = \frac{\rho_c \cdot J_M \cdot d}{V_M \cdot L} \quad (3-8)$$

$$\Delta P_m = \frac{\rho_t \cdot J_M \cdot d \cdot l^2}{3 \cdot V_M \cdot L \cdot a} \quad (3-9)$$

$$\Delta P_s = \frac{L}{d} \quad (3-10)$$

$$\Delta P_{\text{trilhas}} = \Delta P_e + \Delta P_c + \Delta P_m + \Delta P_s \quad (3-11)$$

onde:

R_{\square} : resistência de folha;

J_M : densidade de corrente elétrica no ponto de máxima potência;

ρ_c : resistividade de contato;

L : largura da trilha;

ρ_t : resistividade de trilha;

l : comprimento da trilha;

l_B : comprimento da barra coletora;

a : altura da trilha.

A perda de potência da célula solar também é influenciada pela barra coletora. A perda de potência normalizada total devida à barra coletora, ΔP_{bus} , é dada pelas seguintes equações [69]:

$$\Delta P_b = \frac{J_M \cdot l_B^2 \cdot l \cdot \rho_t}{3 \cdot V_M \cdot L_B \cdot a_B} \quad (3-12)$$

$$\Delta P_{sb} = \frac{L_B}{l} \quad (3-13)$$

$$\Delta P_{\text{bus}} = P_b + P_{sb} \quad (3-14)$$

onde:

L_B : largura da barra coletora;

a_B : altura da barra coletora;

ΔP_b : perda de potência relativa devido ao metal da barra coletora;

ΔP_{sb} : perda de potência normalizada devido à sombra do metal da barra coletora.

Conhecendo os valores da área do dispositivo, largura e altura das trilhas, resistência de folha do emissor, resistividades de contato e de trilha, densidade de corrente elétrica e tensão no ponto de máxima potência foram calculados os valores da distância entre trilhas (d) e largura da barra coletora. Dividindo-se o comprimento da barra coletora pela distância otimizada entre trilhas, obteve-se o número de trilhas necessárias na malha. A área metalizada (A_{met}) e área não-metalizada (A_{n-met}), como segue:

$$A_{met} = (n_{trilhas} \cdot l \cdot L) + (L_B \cdot l_B) \quad (3-15)$$

$$A_{n-met} = A_{total} - A_{met} \quad (3-16)$$

onde $n_{trilhas}$ é o número de trilhas metálicas e A_{total} é a área total do dispositivo.

Comparando-se as áreas metalizada e total, encontrou-se o fator de sombra (F_S), que representa a parcela de área metalizada na célula solar:

$$F_S = \frac{A_{met}}{A_{total}} \quad (3-17)$$

3.2. Análise das Regiões Altamente Dopadas

Neste tópico são comparados os resultados das regiões altamente dopadas e das características elétricas das células solares simuladas conforme a metodologia apresentada, considerando duas técnicas de deposição das malhas de metalização: evaporação de metais e serigrafia.

3.2.1. Metalização por Evaporação

Para a técnica de metalização por evaporação, otimizaram-se células solares variando a largura das trilhas frontais e posteriores, comparando as características elétricas das células solares simuladas, apresentando-se os melhores resultados.

3.2.1.1. *Influência da Largura das Trilhas Metálicas na Região Frontal em Células Solares com Metalização por Evaporação*

Para otimizar a estrutura da célula solar projetada com metalização formada por evaporação dos metais, o procedimento foi aplicado para a largura das trilhas na face posterior fixa de 200 μm , onde está localizado o emissor e largura das trilhas na face frontal de 10 μm , 30 μm e 100 μm . Desta forma é possível comparar a eficiência da célula solar em função da largura das trilhas da malha de metalização na face frontal.

Na etapa seguinte, a largura L_P foi fixada em 500 μm para L_F em 200 μm e 500 μm , avaliando a influência de trilhas largas na face frontal e na posterior. Larguras maiores possibilitam o emprego de tecnologia de menor custo para o processo de metalização.

A primeira simulação é apresentada com todos os passos do procedimento. As demais não são detalhadas por adotarem a mesma metodologia.

Inicialmente foi realizada a simulação das células solares com trilhas na região frontal de 10 μm de largura e na região posterior de 200 μm de largura. Os valores iniciais utilizados para a concentração de dopante em superfície e a profundidade de dopagem foram $C_S = 1 \times 10^{19}$ átomos/ cm^3 e $x_j = 1,0$ μm para a região frontal e $C_S = 1 \times 10^{19}$ átomos/ cm^3 e $x_j = 1,9$ μm para o emissor na região posterior, apresentados por Moehlecke, Zanesco e Luque [21]. Estes valores iniciais foram adotados devido à semelhança da estrutura de célula solar utilizada na referência e no presente trabalho.

Os resultados das regiões dopadas (C_S e x_j) e da malha de metalização para $L_F = 10$ μm e $L_P = 200$ μm foram utilizados como dados iniciais para o procedimento

de otimização da célula solar com largura das trilhas da malha metálica de 30 μm . Da mesma forma, os resultados para $L_F = 30 \mu\text{m}$ foram utilizados como dados iniciais para a largura das trilhas na região frontal de 100 μm e para as simulações com largura de trilhas posterior de 500 μm . Ao todo foram simuladas e otimizadas 1689 células solares.

Os dados de entrada para a aplicação da metodologia para otimizar a célula solar com largura das trilhas na face frontal de 10 μm são apresentados na Tabela 3-3. Estes valores são utilizados para realizar a primeira otimização da largura da barra coletora e da área posterior coberta com metal.

Tabela 3-3. Dados de entrada para a primeira simulação da região do campo retrodifusor frontal, também denominado FSF (*front surface field*) de células solares com a malha de metalização (barra coletora e área) posterior variável formada por evaporação de metais com $L_F = 10 \mu\text{m}$ e $L_P = 200 \mu\text{m}$ [70], [71], [72].

Parâmetro	Frontal	Posterior
C_S (cm^{-3})	1×10^{19}	1×10^{19}
x_i (μm)	1,0	1,9
$\rho_{\text{c-Metal}}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$1,3 \times 10^{-3}$	$4,2 \times 10^{-4}$
$\rho_{\text{t-Ag}}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$1,47 \times 10^{-6}$	$1,47 \times 10^{-6}$
Filme AR	Texturação + SiO_2 + TiO_2	Texturação + SiO_2 + TiO_2

Para encontrar o valor da área metalizada na região posterior, realizaram-se simulações variando a área metalizada entre 10 % a 90 %, considerando a largura da barra coletora de 0,1 cm. A Figura 3-7 apresenta os resultados das referidas simulações. O valor selecionado para a simulação da região n^+ do dispositivo foi de 40 % de área posterior coberta por metal.

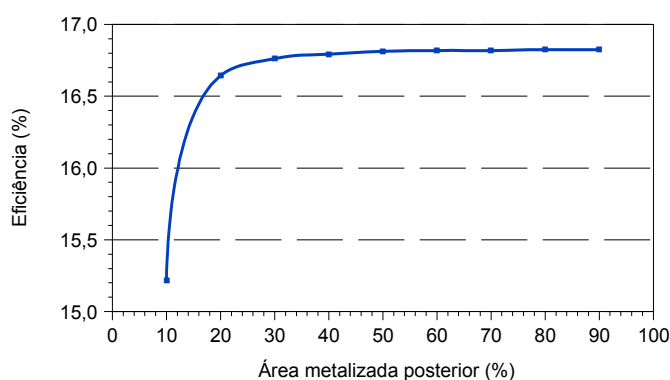


Figura 3-7. Eficiência das células solares em função do percentual de área com metal no emissor localizado posterior p^+ para células com metalização por evaporação de metais, $L_F = 10 \mu\text{m}$ e $L_P = 200 \mu\text{m}$, para a primeira simulação da região de FSF.

A Figura 3-8 apresenta as parcelas da resistência série frontal e da resistência série posterior associadas ao dispositivo. Observa-se que o maior valor corresponde à resistência da barra coletora.

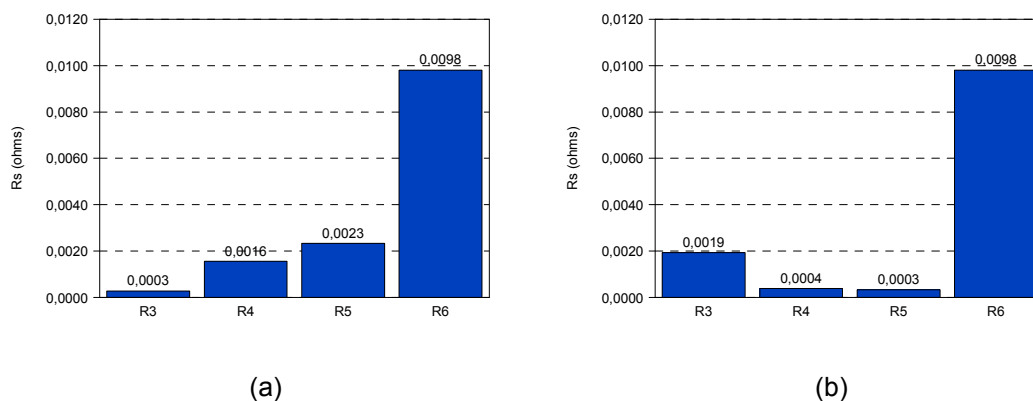


Figura 3-8. Valores da resistência série da região entre trilhas (R3), do contato metal-semicondutor sob as trilhas (R4), das trilhas metálicas (R5) e da barra coletora (R6) para a primeira simulação da região de FSF n⁺ (a) na região do FSF n⁺ com $L_F = 10 \mu\text{m}$ e (b) no emissor localizado p⁺ com $L_P = 200 \mu\text{m}$, para células solares com metalização por evaporação de metais.

O passo seguinte foi simular o dispositivo variando a largura da barra coletora posterior de 0,1 cm a 1,0 cm. Os resultados são apresentados na Figura 3-9. Selecionou-se a largura da barra coletora posterior de 0,5 cm, correspondendo a 52,6 % de área coberta com metal (8,4 cm²). Observou-se que, a partir desta largura, praticamente não há aumento da eficiência da célula solar.

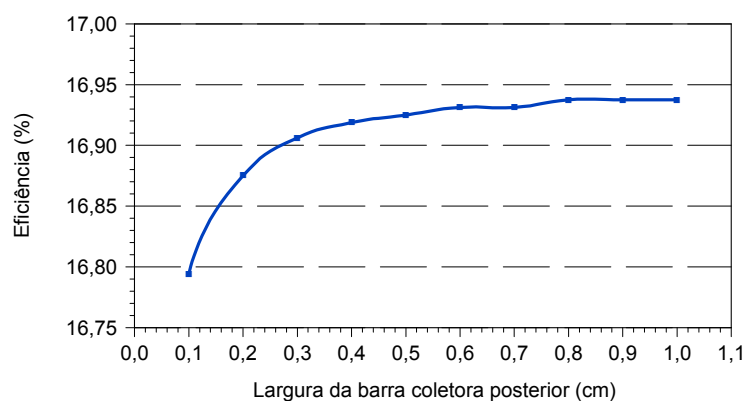


Figura 3-9. Eficiência das células solares em função da largura da barra coletora no emissor localizado posterior p⁺ para células com metalização por evaporação de metais com $L_F = 10 \mu\text{m}$, $L_P = 200 \mu\text{m}$ para a primeira simulação da região de FSF.

Comparando a Figura 3-8-b com a Figura 3-10, observa-se que a resistência série posterior diminuiu, pois a resistência série da barra coletora diminuiu.

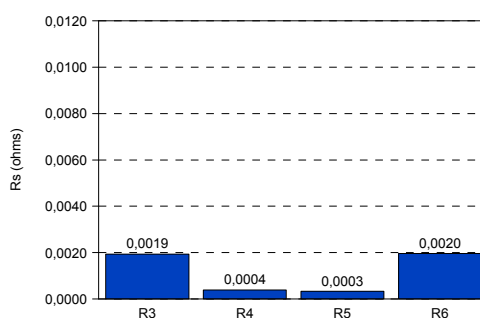


Figura 3-10. Valores da resistência série na região entre trilhas (R3), do contato metal-semicondutor sob as trilhas (R4), das trilhas metálicas (R5) e da barra coletora (R6) na face posterior com emissor localizado, para a primeira simulação da região de FSF, após otimização da largura da barra coletora para células com metalização por evaporação de metais, $L_F = 10 \mu\text{m}$ e $L_P = 200 \mu\text{m}$.

Na Figura 3-11 apresenta-se a J_{SC} , a V_{OC} , o FF e a η em função da profundidade de dopagem da região frontal n^+ para a concentração em superfície de 1×10^{19} átomos/cm³, 5×10^{19} átomos/cm³ e 1×10^{20} átomos/cm³. Nota-se que a J_{SC} e a V_{OC} diminuem com o aumento da concentração em superfície e da profundidade da dopagem, devido ao aumento da recombinação dos portadores minoritários. Este fato é mais pronunciado para a J_{SC} , pois diminui a probabilidade de coleta dos portadores minoritários. No entanto, para os menores valores de x_j , isto é, dopagens superficiais, a J_{SC} praticamente não é afetada pela concentração em superfície. Para $C_S = 1 \times 10^{19}$ átomos/cm³, a J_{SC} e a V_{OC} são levemente afetados pela profundidade da região de FSF. Ao contrário, o FF aumentou com a concentração em superfície devido à redução da resistência de contato. A eficiência é o resultado da combinação dos três parâmetros J_{SC} , V_{OC} e FF, apresentando o comportamento da J_{SC} .

Na Tabela 3-4 são apresentados os intervalos de x_j para a máxima eficiência de 17,4 %. A maior eficiência é alcançada para os dois menores valores da concentração em superfície. Para C_S igual a 1×10^{19} átomos/cm³, o intervalo da profundidade da dopagem varia de 0,3 μm até 1,9 μm . No entanto, para C_S igual a 5×10^{19} átomos/cm³ o intervalo é bem definido, limitando o processo de difusão. Neste sentido, para otimizar o emissor p^+ , selecionou-se a menor C_S e x_j , correspondente ao centro do intervalo: C_S igual a 1×10^{19} átomos/cm³ e x_j igual a 0,9 μm . A área metalizada frontal foi de 6,1 %.

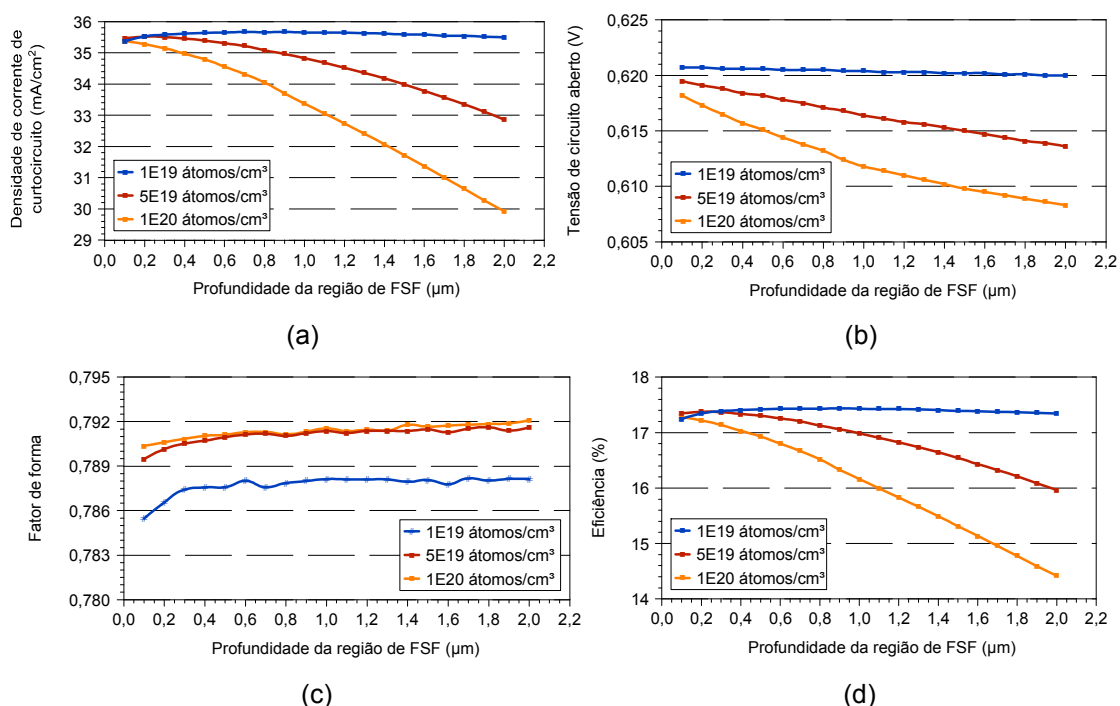


Figura 3-11. (a) J_{SC} , (b) V_{OC} , (c) FF e (d) η em função da profundidade e concentração em superfície da região de FSF n^+ para $L_F = 10 \mu\text{m}$, $L_P = 200 \mu\text{m}$ e metalização por evaporação de metais, após a primeira simulação.

Tabela 3-4. Concentração em superfície, intervalo da profundidade da dopagem frontal, intervalo da resistência de folha e eficiência obtidos com a primeira simulação para otimização da região de FSF n^+ de células solares com $L_F = 10 \mu\text{m}$, $L_P = 200 \mu\text{m}$ e metalização por evaporação de metais.

C_S (cm $^{-3}$)	x_j (μm)	R_{\square} (Ω/\square)	η (%)
1×10^{19}	0,3 – 1,9	492 – 78	17,4
5×10^{19}	0,2 – 0,3	256 – 171	17,4

Após a otimização da região n^+ , verificou-se que os parâmetros iniciais frontais foram modificados e novamente foi necessário calcular a porcentagem de área metalizada posterior do dispositivo. Os pares C_S e x_j foram fixados como o melhor par simulado para a região frontal n^+ e o par adotado da referência [14] para a região posterior p^+ , conforme mostra a Tabela 3-5.

Tabela 3-5. Parâmetros para a simulação do emissor localizado posterior de células solares com malha de metalização (barra coletora e área) do emissor posterior variável para células com metalização por evaporação de metais, $L_F = 10 \mu\text{m}$ e $L_P = 200 \mu\text{m}$.

Parâmetro	Frontal	Posterior
C_S (cm $^{-3}$)	1×10^{19}	1×10^{19}
x_j (μm)	0,9	1,9

A Figura 3-12 apresenta o resultado das simulações realizadas para o intervalo entre 10 % e 90 % de área posterior com metal. A área metalizada posterior encontrada foi de 40 % para a largura da barra coletora de 0,1 cm.

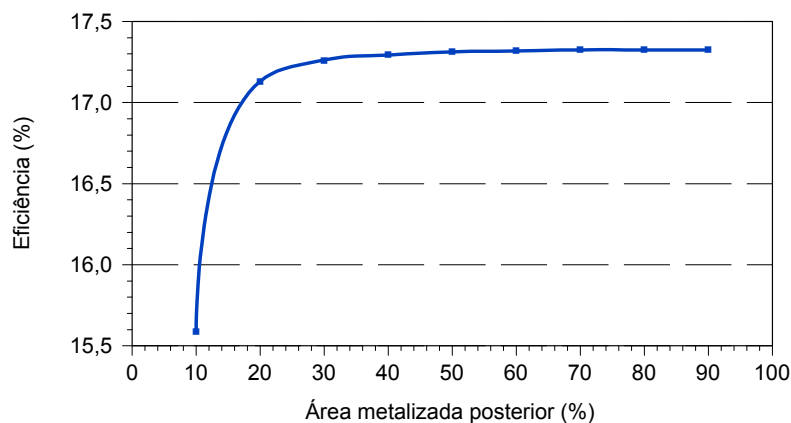


Figura 3-12. Eficiência das células solares em função do percentual de área com metal na região posterior para células com metalização por evaporação de metais, $L_F = 10 \mu\text{m}$ e $L_P = 200 \mu\text{m}$, para a simulação do emissor localizado posterior p^+ .

Para as simulações realizadas, calcularam-se novamente a resistência série frontal e a resistência série posterior. Estes valores são apresentados na Figura 3-13.

A largura da barra coletora posterior foi analisada entre os valores de 0,1 cm a 1,0 cm. Os resultados são apresentados na Figura 3-14 e novamente selecionou-se a largura de 0,5 cm, correspondendo a 52,6 % da área total ($8,4 \text{ cm}^2$), não ocorrendo alterações na malha de metalização posterior. Na Figura 3-15 são apresentadas as frações da resistência série posterior calculadas e pode-se observar a redução no valor de R_6 .

Conhecendo os resultados da simulação da região frontal do dispositivo e as características da malha metálica posterior, foram fixados os parâmetros para a otimização da região posterior. Na Tabela 3-6 mostram-se os parâmetros da região frontal e na Tabela 3-7 os valores fixados para a região posterior.

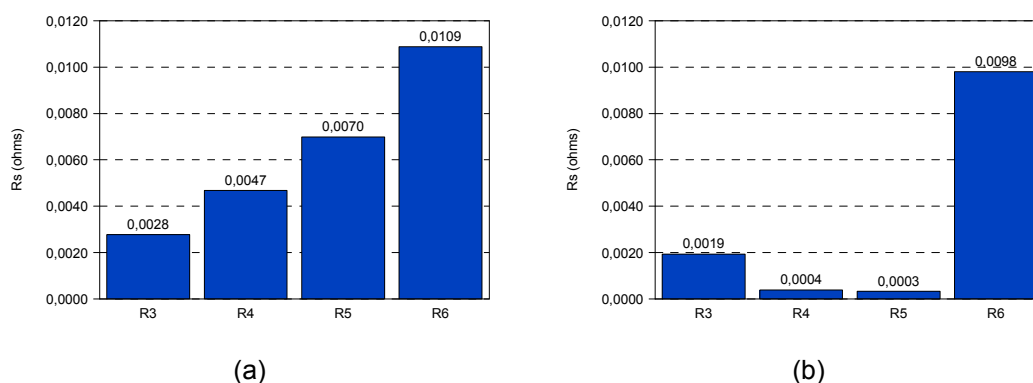


Figura 3-13. Valores da resistência série da região entre trilhas (R3), do contato metal-semicondutor sob as trilhas (R4), das trilhas metálicas (R5) e da barra coletora (R6) para a simulação do emissor localizado posterior p^+ (a) na região do FSF n^+ com $L_F = 10 \mu m$ e (b) no emissor localizado p^+ com $L_P = 200 \mu m$, para células solares com metalização por evaporação de metais.

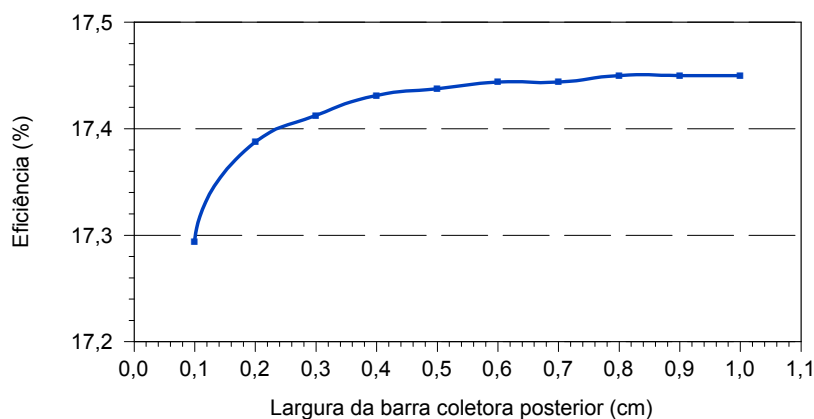


Figura 3-14. Eficiência das células solares em função da largura da barra coletora no emissor localizado posterior p^+ para células com metalização por evaporação de metais com $L_F = 10 \mu m$, $L_P = 200 \mu m$ para a simulação do emissor posterior p^+ .

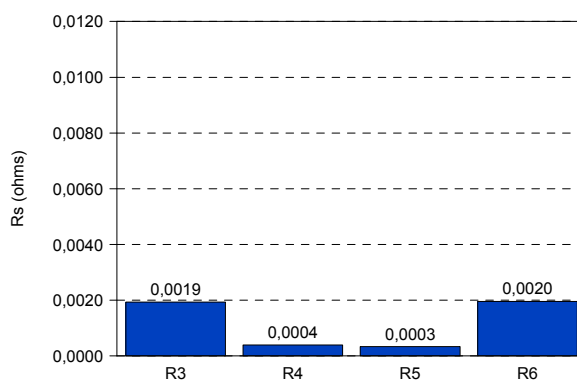


Figura 3-15. Valores da resistência série na região entre trilhas (R3), do contato metal-semicondutor sob as trilhas (R4), das trilhas metálicas (R5) e da barra coletora (R6) na face posterior para a simulação do emissor localizado p^+ , após a otimização da largura da barra coletora para células com metalização por evaporação de metais, $L_F = 10 \mu m$ e $L_P = 200 \mu m$.

Tabela 3-6. Parâmetros da região de FSF n^+ para a simulação do emissor localizado p^+ para células com $L_F = 10 \mu\text{m}$, $L_P = 200 \mu\text{m}$ e metalização por evaporação de metais.

Parâmetro	Valor
C_S (cm^{-3})	1×10^{19}
x_j (μm)	0,9
R_{tF} (Ω)	0,02532
A_{met} (cm^2)	0,9843
n (trilhas)	140
F_S (%)	6,1516

Tabela 3-7. Parâmetros da região posterior p^+ para a simulação do emissor localizado posterior p^+ para células com $L_F = 10 \mu\text{m}$, $L_P = 200 \mu\text{m}$ e metalização por evaporação de metais.

Parâmetro	Valor
L_{BP} (cm)	0,5
d_P (cm)	0,0544
L_P (μm)	200
A_{met} (cm^2)	8,4210
a_P (μm)	10

A região p^+ posterior foi otimizada utilizando a mesma metodologia aplicada para a região n^+ . Na Figura 3-16 mostram-se os parâmetros elétricos das células solares em função da profundidade da dopagem para $C_S = 1 \times 10^{19}$ átomos/ cm^3 , 5×10^{19} átomos/ cm^3 , 1×10^{20} átomos/ cm^3 e 5×10^{20} átomos/ cm^3 . A J_{SC} apresenta um comportamento similar ao resultado para a região n^+ , porém menos pronunciado, com variação de $35,3 \text{ mA/cm}^2$ a $35,7 \text{ mA/cm}^2$. No entanto, a V_{OC} aumenta significativamente em função da x_j e C_S . Conforme esperado, na região posterior o perfil de dopagem deve ser profundo e com alta concentração em superfície. O FF é maior para maiores valores da x_j , quando a C_S é baixa. Para altos valores de C_S o comportamento é o contrário. Para a região posterior p^+ , constata-se que a eficiência é influenciada principalmente pela tensão de circuito aberto.

A máxima eficiência da célula solar, após a otimização da região dopada posterior é de 17,8 %, 0,4 % maior, conforme mostra a Tabela 3-8. A maior eficiência ocorre para os maiores valores da concentração em superfície, de 5×10^{19} átomos/ cm^3 a 5×10^{20} átomos/ cm^3 . Para $C_S = 5 \times 10^{19}$ átomos/ cm^3 a profundidade da junção é elevada, da ordem de $2 \mu\text{m}$, sendo que a eficiência diminui com o aumento da concentração em superfície. Para realizar a reotimização da região n^+ , selecionou-se a concentração em superfície de 1×10^{20} átomos/ cm^3 , x_j igual a $1,6 \mu\text{m}$ e área metalizada posterior de 52,6 %.

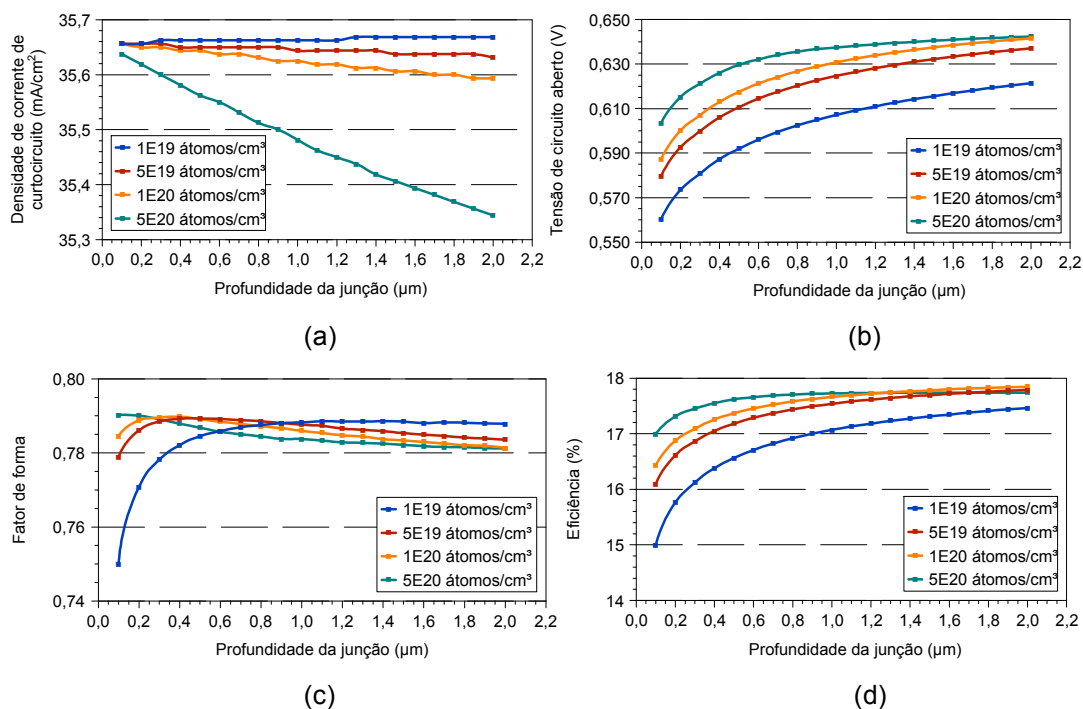


Figura 3-16. (a) J_{SC} , (b) V_{OC} , (c) FF e (d) η em função da profundidade da junção e concentração em superfície do emissor localizado posterior p⁺ para $L_F = 10 \mu\text{m}$, $L_P = 200 \mu\text{m}$ e metalização por evaporação de metais.

Considerando os parâmetros otimizados do emissor p⁺ e a fim de restringir os intervalos de resultados da região n⁺, foi realizada uma nova simulação do dispositivo para reotimizar a região n⁺. Os pares iniciais fixados são os resultados das simulações apresentadas para a região frontal n⁺ e para a região posterior p⁺, como mostra a Tabela 3-9.

Tabela 3-8. Concentração em superfície, intervalo da profundidade da junção, intervalo da resistência de folha e eficiência resultantes da otimização por simulação do emissor localizado posterior p⁺ de células solares com $L_F = 10 \mu\text{m}$, $L_P = 200 \mu\text{m}$ e metalização por evaporação de metais.

C_S (cm ⁻³)	x_j (μm)	R_{\square} (Ω/□)	η (%)
5×10^{19}	1,9 – 2,0	42 – 40	17,8
1×10^{20}	1,0 – 1,3	47 – 36	17,7
1×10^{20}	1,4 – 2,0	34 – 24	17,8
5×10^{20}	0,6 – 2,0	20 – 6	17,7

Os valores da eficiência do dispositivo para área metalizada posterior no intervalo entre 10 % e 90 % são apresentados na Figura 3-17. Fixou-se o valor de 30 % para a largura da barra coletora igual a 0,1 cm.

Tabela 3-9. Parâmetros para a segunda simulação da região de FSF de células solares com malha de metalização (barra coletora e área) posterior variável para células com metalização por evaporação de metais, $L_F = 10 \mu\text{m}$ e $L_P = 200 \mu\text{m}$.

Parâmetro	Frontal	Posterior
$C_S (\text{cm}^{-3})$	1×10^{19}	1×10^{20}
$x_i (\mu\text{m})$	0,9	1,6

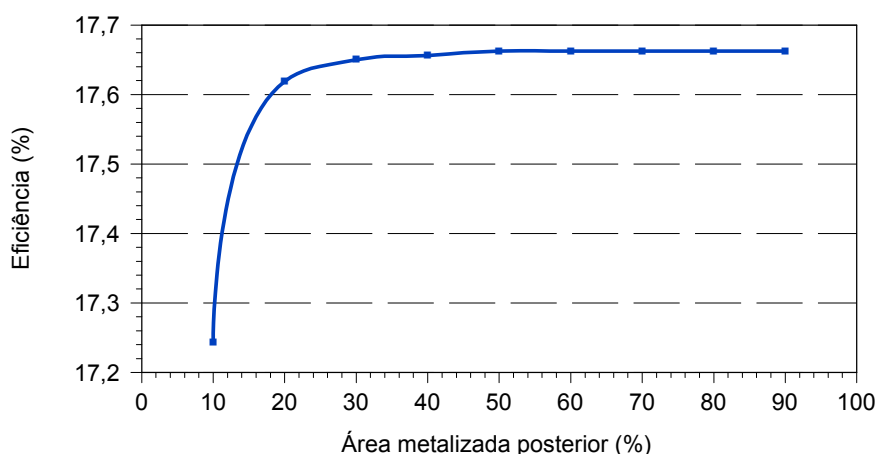


Figura 3-17. Eficiência das células solares em função do percentual de área com metal na região posterior p^+ para células com metalização por evaporação de metais com $L_F = 10 \mu\text{m}$ e $L_P = 200 \mu\text{m}$, para a segunda simulação da região de FSF n^+ .

O passo seguinte foi encontrar o melhor valor da largura da barra coletora posterior, dentro do intervalo entre 0,1 e 1,0 cm. Estes resultados são apresentados na Figura 3-18 e selecionou-se a largura da barra coletora de 0,5 cm, que corresponde a 44,7 % de área posterior coberta por metal ($7,2 \text{ cm}^2$).

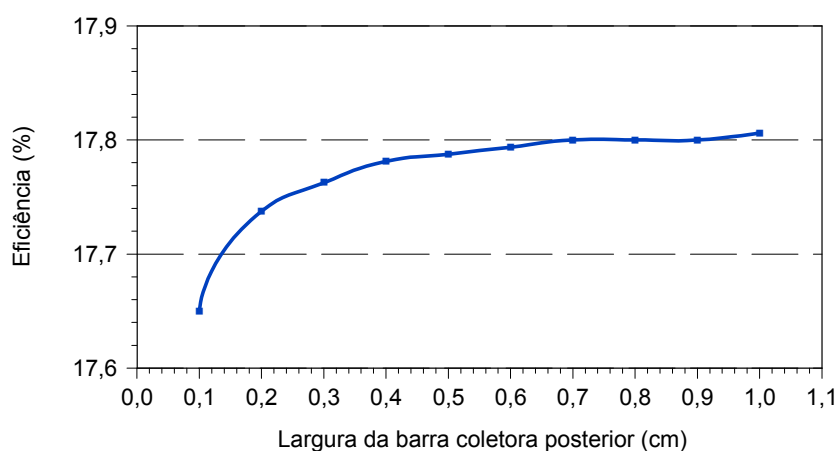


Figura 3-18. Eficiência das células solares em função da largura da barra coletora na região posterior p^+ para células com metalização por evaporação de metais, $L_F = 10 \mu\text{m}$ e $L_P = 200 \mu\text{m}$, para a segunda simulação da região de FSF n^+ .

Os valores das resistências série frontal e das resistências série posterior, após aplicação do método desenvolvido são apresentados na Figura 3-19.

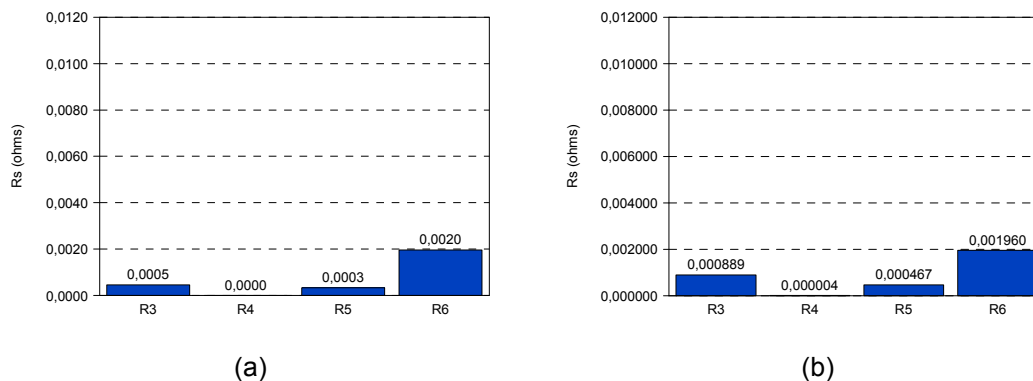


Figura 3-19. Valores da resistência série da região entre trilhas (R3), do contato metal-semicondutor sob as trilhas (R4), das trilhas metálicas (R5) e da barra coletora (R6) para a segunda simulação da região de FSF n^+ (a) na região do FSF n^+ com $L_F = 10 \mu\text{m}$ e (b) no emissor localizado p^+ com $L_P = 200 \mu\text{m}$, para células solares com metalização por evaporação de metais.

Na Tabela 3-10 são apresentados os dados da região posterior utilizados na segunda simulação da região n^+ .

Tabela 3-10. Parâmetros do emissor localizado posterior p^+ para a segunda simulação da região de FSF n^+ para células com $L_F = 10 \mu\text{m}$, $L_P = 200 \mu\text{m}$ e metalização por evaporação de metais.

Parâmetro	Valor
C_S (cm^{-3})	1×10^{20}
x_j (μm)	1,6
n (trilhas)	105
L_{BP} (cm)	0,5
d_P (cm)	0,0762
L_P (μm)	200
$A_{\text{met}P}$ (cm^2)	7,1579
R_{tP} (Ω)	0,00332

Para reotimizar a região n^+ , a metodologia foi aplicada para a C_S de 1×10^{19} átomos/ cm^3 e de 5×10^{19} átomos/ cm^3 . Os resultados para a densidade de corrente de curto-circuito, tensão de circuito aberto, fator de forma e eficiência são apresentados na Figura 3-20. Constata-se que o comportamento de todos os quatro parâmetros é muito similar ao resultado mostrado na Figura 3-11. A eficiência máxima é de 17,8 %, que corresponde a C_S de 1×10^{19} átomos/ cm^3 . Este valor é igual ao encontrado após a otimização da região p^+ .

No entanto, o intervalo de valores de x_j para a eficiência de 17,8 % é menor que o encontrado após a primeira otimização da região n^+ , conforme mostra a Tabela 3-11.

Na Tabela 3-12 resumem-se os resultados da simulação e as características elétricas da célula solar otimizada para a largura das trilhas na região frontal de 10 μm e da região posterior p^+ de 200 μm .

O processo de metalização constituído de fotolitografia e evaporação de metais possibilita a obtenção de trilhas finas, da ordem de micrometros, e bem definidas. Práticas alternativas à fotolitografia, como a utilização de máscaras para definir a área do dispositivo coberta com metal limita a obtenção de trilhas finas, resultando em larguras da ordem de dezenas de micrometros.

Para avaliar a influência da largura das trilhas na região frontal de FSF n^+ , a metodologia de otimização foi aplicada para $L_F = 30 \mu\text{m}$ e $L_F = 100 \mu\text{m}$.

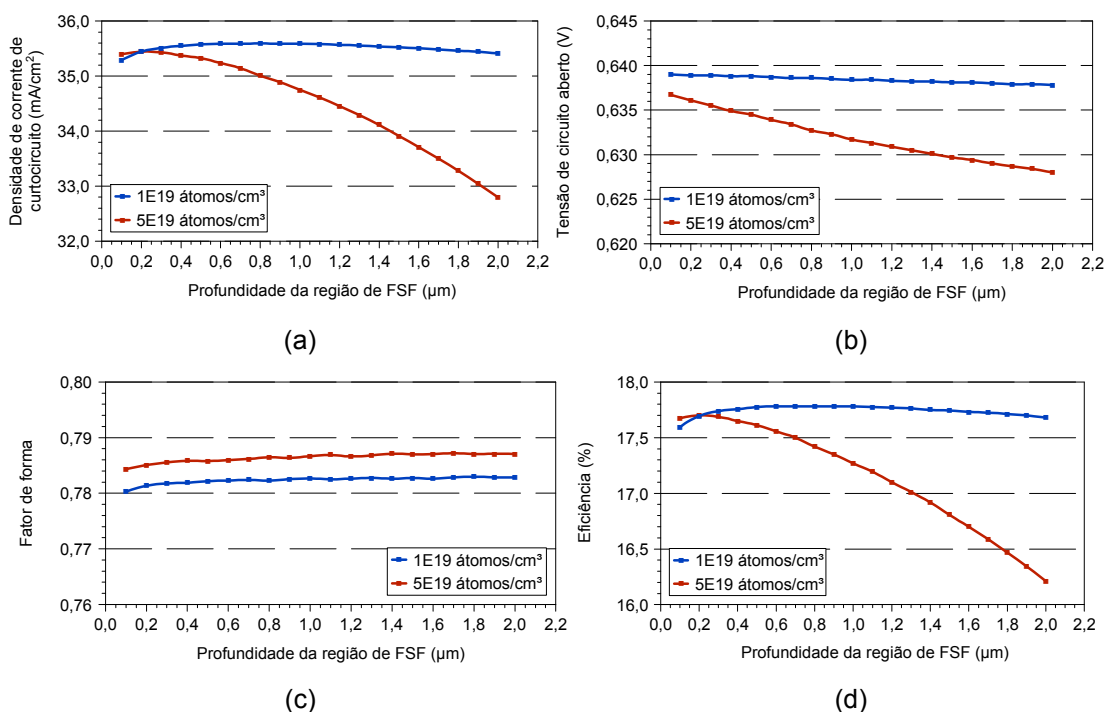


Figura 3-20. (a) J_{SC} , (b) V_{OC} , (c) FF e (d) η em função da profundidade e concentração em superfície da região de FSF n^+ para $L_F = 10 \mu\text{m}$, $L_P = 200 \mu\text{m}$ e metalização por evaporação de metais, após a segunda otimização da região n^+ .

Tabela 3-11. Concentração em superfície, intervalo da profundidade da dopagem frontal, intervalo da resistência de folha e eficiência obtidos com a segunda simulação para otimização da região de FSF n^+ de células solares com $L_F = 10 \mu\text{m}$, $L_P = 200 \mu\text{m}$ e metalização por evaporação de metais.

$C_S (\text{cm}^{-3})$	$x_j (\mu\text{m})$	$R_{\square} (\Omega/\square)$	$\eta (\%)$
1×10^{19}	0,4 – 1,3	369 – 114	17,8

Tabela 3-12. Resumo dos resultados da simulação e características elétricas da célula solar n^+np^+ com emissor localizado posterior otimizado para $L_F = 10 \mu\text{m}$, $L_P = 200 \mu\text{m}$ e metalização por evaporação de metais. In é o intervalo e PM é o valor que corresponde à máxima eficiência.

Parâmetro		Frontal	Posterior
$C_S (\text{cm}^{-3})$		1×10^{19}	1×10^{20}
$x_j (\mu\text{m})$	In	0,4 – 1,3	1,4 – 2,0
	PM	0,9	1,6
$R (\Omega/\square)$	In	369 – 114	34 – 24
	PM	164	29
$J_{SC} (\text{mA}/\text{cm}^2)$	In	35,55 – 35,56	
	PM	35,55	
$V_{OC} (\text{V})$	In	0,639 – 0,638	
	PM	0,639	
FF	In	0,782 – 0,783	
	PM	0,783	
$\eta (\%)$	PM	17,8	

Conforme apresenta a Tabela 3-13, a C_S na região frontal é de 1×10^{20} átomos/ cm^3 para todos os três valores de L_F . No entanto, para o emissor posterior, a C_S varia de 5×10^{19} átomos/ cm^3 a 1×10^{20} átomos/ cm^3 . Os melhores dispositivos simulados para cada L_F são apresentados na Figura 3-21. Observa-se o comportamento decrescente lento dos pontos máximos de eficiência. A eficiência diminui de 17,8 % a 17,1 %, quando L_F é aumentado de $10 \mu\text{m}$ a $100 \mu\text{m}$. Com o aumento da largura das trilhas frontais, a profundidade das regiões altamente dopadas aumenta, refletindo de forma inversa nos valores de resistência de folha, que tendem a diminuir, ou seja, formam regiões mais dopadas.

A J_{SC} e o FF diminuem levemente com o aumento da largura das trilhas, sendo que a J_{SC} é em torno de $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ menor para cada aumento de dez vezes na largura. A diminuição dos valores de FF podem estar relacionados ao aumento da área de contato entre o metal evaporado e o substrato de silício, aumentando também a resistência série. A diminuição dos valores da J_{SC} provavelmente se deve ao aumento da área de sombra na região frontal. Conforme esperado, a combinação destes parâmetros elétricos resulta na diminuição da eficiência do dispositivo com o aumento de L_F .

Tabela 3-13. Resultados da simulação e características elétricas da célula solar n^+np^+ otimizada para diferentes larguras de trilhas frontais, trilhas posteriores de 200 μm de largura e metalização por evaporação de metais.

L_F (μm)	10		30		100	
Parâmetro	Frontal	Posterior	Frontal	Posterior	Frontal	Posterior
C_S (cm^{-3})	1×10^{19}	1×10^{20}	1×10^{19}	5×10^{19}	1×10^{19}	1×10^{20}
x_j (μm)	0,4 – 1,3	1,4 – 2,0	0,8 – 2,0	3,0 – 4,0	1,5 – 2,7	2,1 – 3,0
R_{\square} (Ω/\square)	369 – 114	34 – 24	185 – 74	27 – 20	98 – 55	22 – 16
J_{SC} (mA/cm^2)	35,55 – 35,56		35,46 – 35,32		34,34 – 34,28	
V_{OC} (V)	0,639 – 0,638		0,647 – 0,646		0,644 – 0,643	
FF	0,782 – 0,783		0,776 – 0,778		0,771 – 0,774	
η (%)	17,8		17,6		17,1	

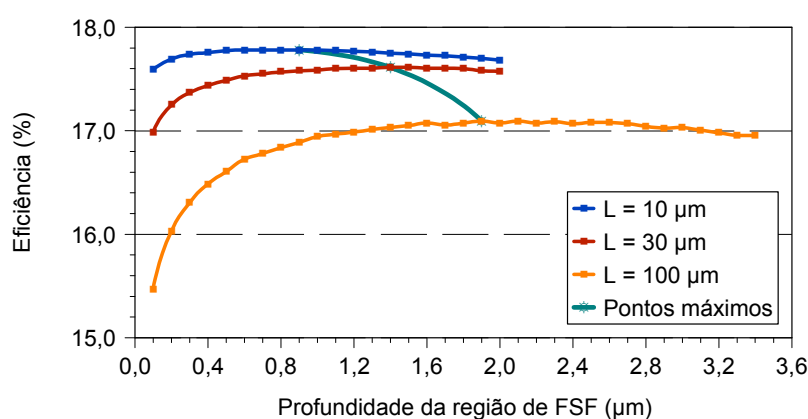


Figura 3-21. Comparação da eficiência das células solares n^+np^+ para $L_F = 10 \mu\text{m}$, $L_F = 30 \mu\text{m}$ e $L_F = 100 \mu\text{m}$, com $L_P = 200 \mu\text{m}$, $C_S = 1 \times 10^{19}$ átomos/ cm^3 e metalização por evaporação de metais.

Adotando trilhas posteriores com largura maior, 500 μm , a sequência do processamento pode ser simplificada, como comentado anteriormente. Para analisar a influência do aumento da largura das trilhas no emissor posterior e o aumento de L_F de 10 μm a 500 μm , o procedimento de otimização foi aplicado para $L_P = 500 \mu\text{m}$. Os resultados para trilhas frontais de 30 μm , 150 μm e 500 μm são apresentados na Tabela 3-14 e na Figura 3-22.

Da mesma forma que no caso de $L_P = 200 \mu\text{m}$, o valor do C_S para a região de FSF é de 1×10^{19} átomos/ cm^3 e de 5×10^{19} átomos/ cm^3 e 1×10^{20} átomos/ cm^3 para o emissor. Os valores de x_j correspondentes às duas regiões altamente dopadas aumentam e o resultado destes parâmetros implica na diminuição dos valores de resistência de folha frontal e posterior, caracterizando regiões mais dopadas progressivamente com o aumento de L_F .

Tabela 3-14. Resumo dos resultados da simulação e características elétricas da célula solar n^+np^+ otimizada para diferentes larguras de trilhas frontais, trilhas posteriores de 500 μm de largura e metalização por evaporação de metais.

L_F (μm)	30		150		500	
Parâmetro	Frontal	Posterior	Frontal	Posterior	Frontal	Posterior
C_S (cm^{-3})	1×10^{19}	1×10^{20}	1×10^{19}	5×10^{19}	1×10^{19}	1×10^{20}
x_i (μm)	1,0 – 1,9	1,7 – 2,0	1,6 – 3,0	4,0 – 11,0	2,5 – 4,5	2,5 – 6,0
R_{\square} (Ω/\square)	148 – 78	28 – 24	92 – 49	20 – 7	59 – 33	19 – 8
J_{SC} (mA/cm^2)	35,23 – 35,18		33,76 – 33,80		31,51 – 31,43	
V_{OC} (V)	0,639 – 0,638		0,651 – 0,649		0,648 – 0,646	
FF	0,780 – 0,781		0,760 – 0,764		0,747 – 0,754	
η (%)	17,6		16,8		15,4	

Comparando a eficiência dos dispositivos, há perda de 0,8 % absoluto para um aumento de cinco vezes da L_F e 2,2 % para um aumento de quase dezessete vezes. Esta perda pode não ser considerada significativa, uma vez que o processo de obtenção de trilhas quase dezessete vezes mais largas, de 500 μm , pode ser mais simples. No entanto, trilhas de 150 μm de largura podem ser obtidas com um processo alternativo à metalização com fotolitografia.

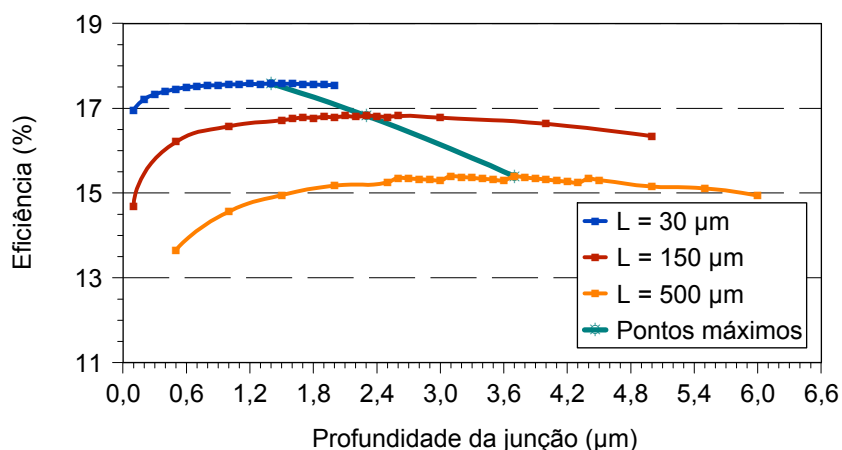


Figura 3-22. Comparação da eficiência das células solares n^+np^+ para $L_F = 30 \mu\text{m}$, $L_F = 150 \mu\text{m}$ e $L_F = 500 \mu\text{m}$, com $L_P = 500 \mu\text{m}$, C_S igual a 1×10^{19} átomos/ cm^3 e metalização por evaporação de metais.

3.2.1.2. Influência da Largura das Trilhas Metálicas na Região Posterior em Células Solares com Metalização por Evaporação

A comparação dos resultados da simulação de células solares com a largura das trilhas frontais fixas em 30 μm e variando a largura das trilhas posteriores de

200 μm e 500 μm possibilita a conclusão de que não há variação na eficiência de conversão. Ou seja, é possível depositar uma malha metálica posterior com trilhas mais largas, caracterizando um processamento possivelmente mais simples e mais barato, sem resultar em células solares menos eficientes. Os dados comparativos são apresentados na Tabela 3-15 e na Figura 3-23.

As diferenças no processo de obtenção dos dispositivos de diferentes largura de trilhas estão na profundidade da região p^+ posterior, para cada L_P , mas que resultam em valores similares de resistência de folha posterior. Os valores de C_S para ambas regiões altamente dopadas são similares aos resultados anteriores. Nota-se que, na região do emissor posterior, o aumento de L_P provoca uma redução da profundidade do emissor. As características elétricas J_{SC} , V_{OC} , FF e η são similares para os dispositivos com L_P distintos.

Tabela 3-15. Resultados da simulação e características elétricas da célula solar n^+np^+ otimizada para diferentes larguras de trilhas posteriores, trilhas frontais de 30 μm de largura e metalização por evaporação de metais.

L_P (μm)	200		500	
Parâmetro	Frontal	Posterior	Frontal	Posterior
C_S (cm^{-3})	1×10^{19}	1×10^{20}	1×10^{19}	1×10^{20}
x_i (μm)	0,8 – 2,0	3,0 – 4,0	1,0 – 1,9	1,7 – 2,0
R_{\square} (Ω/\square)	185 – 74	27 – 20	148 – 78	28 – 24
J_{SC} (mA/cm^2)	35,46 – 35,32		35,23 – 35,18	
V_{OC} (V)	0,647 – 0,646		0,639 – 0,638	
FF	0,776 – 0,778		0,780 – 0,781	
η (%)	17,6		17,6	

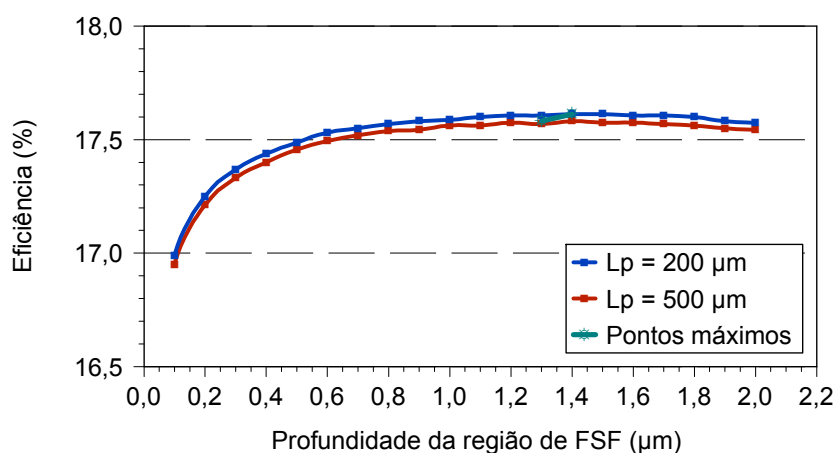


Figura 3-23. Comparação da eficiência das células solares n^+np^+ para $L_P = 200 \mu\text{m}$ e $L_P = 500 \mu\text{m}$, com $L_F = 30 \mu\text{m}$, C_S igual a 1×10^{19} átomos/ cm^3 e metalização por evaporação de metais.

3.2.2. Metalização por Serigrafia

A metalização por serigrafia é utilizada na fabricação de células solares em substratos de Si-Cz, tipo p, pela maioria das indústrias, por ser rápida e de menor custo. Analisaram-se células solares de estrutura n^+np^+ com metalização por serigrafia para verificar a variação das características elétricas dos dispositivos frente aos metalizados por evaporação em alto vácuo e apresentados anteriormente. Desta forma é possível a comparação de diferentes tecnologias de metalização.

Os dispositivos foram simulados considerando o processo de metalização por serigrafia, depositando pastas de Ag na região frontal n^+ e de Ag/Al na região posterior p^+ . A metodologia adotada para o processo de simulação é a mesma apresentado detalhadamente para a evaporação de metais, modificando os respectivos parâmetros correspondentes à tecnologia de metalização aplicada. As principais características da técnica por serigrafia são: as pastas para metalização de células solares apresentam resistividade de contato e de trilha maiores que os metais da metalização por evaporação, as trilhas são definidas para larguras de trilhas acima de 100 μm e a deposição das pastas é realizada de forma simples e em curto espaço de tempo.

3.2.2.1. *Influência da Largura das Trilhas Metálicas na Região Frontal em Células Solares com Metalização por Serigrafia*

A escolha da largura de trilhas igual ou maior que 100 μm deve-se ao fato da tecnologia de metalização empregada, pois são obtidas trilhas de qualidade com largura mínima de 80 μm a 100 μm . A qualidade da malha metálica também depende do processo de queima das pastas em alta temperatura. Neste passo, são eliminados os solventes contidos na pasta durante a secagem, responsáveis pela viscosidade que permite sua manipulação e a queima possibilita um bom contato entre o metal e o semicondutor.

Para o caso da metalização por serigrafia, não foram encontrados dados de variação da resistividade de contato em função da C_S . Provavelmente, para C_S igual a 1×10^{19} átomos/ cm^3 a resistividade de contato seja maior que a utilizada. Portanto, esta pode ser uma das limitações do processo de simulação.

Inicialmente foram simuladas células solares com trilhas frontais e posteriores com largura de 100 μm . Desta forma, são utilizadas as menores porções metálicas possíveis para uma boa definição das trilhas. Na segunda etapa da simulação foram consideradas trilhas frontais de 150 μm de largura. Os resultados destas simulações podem ser visualizados na Tabela 3-16 e na Figura 3-24.

Observa-se que o aumento da largura das trilhas frontais resulta em pequeno aumento da profundidade da região altamente dopada n^+ , e conseqüentemente o valor da resistência de folha frontal diminui, caracterizando uma região ligeiramente mais dopada. A J_{SC} e o FF não sofrem alteração significativa com o aumento em 50 % de L_F . A V_{OC} não se modifica. A eficiência diminui em apenas 0,2 % absoluto com o aumento de L_F , devido a pequena redução na J_{SC} e FF.

Tabela 3-16. Resumo dos resultados da simulação e características elétricas da célula solar n^+np^+ otimizada para diferentes larguras de trilhas frontais, trilhas posteriores de 100 μm de largura e metalização por serigrafia.

L_F (μm)	100		150	
Parâmetro	Frontal	Posterior	Frontal	Posterior
C_s (cm^{-3})	1×10^{19}	5×10^{19}	1×10^{19}	1×10^{20}
x_i (μm)	1,1 – 3,0	4,0 – 10,0	1,4 – 3,4	4,0 – 8,0
R_{\square} (Ω/\square)	134 – 49	20 – 8	106 – 43	12 – 6
J_{SC} (mA/cm^2)	33,43 – 33,37		33,10 – 32,81	
V_{OC} (V)	0,649 – 0,648		0,649 – 0,647	
FF	0,744 – 0,740		0,738 – 0,742	
η (%)	16,1		15,9	

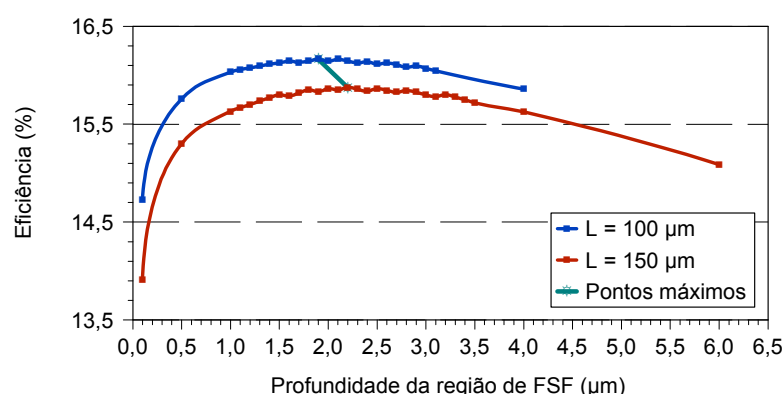


Figura 3-24. Comparação da eficiência das células solares n^+np^+ para $L_F = 100 \mu\text{m}$ e $L_F = 150 \mu\text{m}$, com $L_P = 100 \mu\text{m}$ e metalização por serigrafia.

A mesma análise foi realizada para trilhas posteriores com largura igual a 500 μm . A diferença está no aumento significativo da largura das trilhas no emissor

posterior, afetando levemente a resistência série e, então, o fator de forma. Os valores das características elétricas são apresentados na Tabela 3-17 e na Figura 3-25. Observa-se que a profundidade da região dopada n^+ frontal aumenta com o aumento da L_F , diminuindo o valor da resistência de folha e caracterizando uma região mais dopada. Como consequência, a eficiência das células solares diminui em 0,2 % com o aumento de L_F de 100 μm para 150 μm . A J_{SC} e a V_{OC} não se alteram.

Tabela 3-17. Resultados da simulação e características elétricas da célula solar n^+np^+ otimizada para diferentes larguras de trilhas frontais, trilhas posteriores de 500 μm de largura e metalização por serigrafia.

L_F (μm)	100		150	
Parâmetro	Frontal	Posterior	Frontal	Posterior
C_S (cm^{-3})	1×10^{19}	5×10^{19}	1×10^{19}	5×10^{19}
x_i (μm)	1,6 – 2,4	4,0 – 6,0	2,0 – 3,0	3,0 – 5,0
R_{\square} (Ω/\square)	92 – 62	74 – 13	74 – 49	27 – 16
J_{SC} (mA/cm^2)	33,57 – 33,53		33,16 – 33,06	
V_{OC} (V)	0,646 – 0,645		0,646 – 0,645	
FF	0,736 – 0,737		0,738 – 0,739	
η (%)	16,0		15,8	

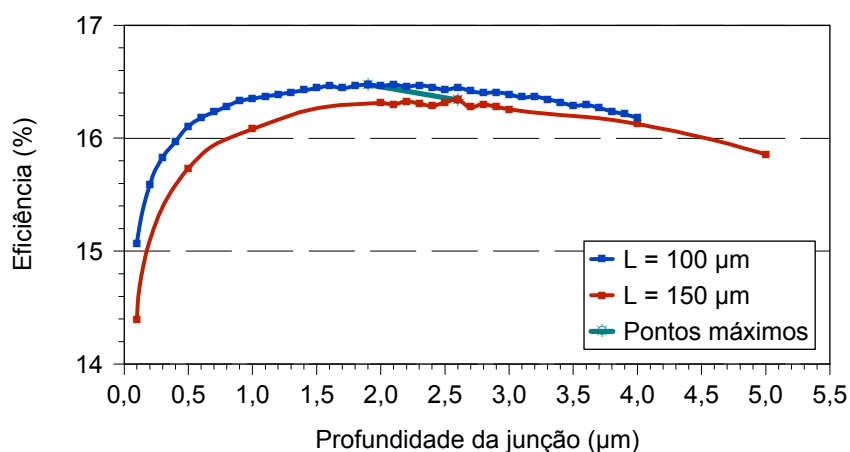


Figura 3-25. Comparação da eficiência das células solares n^+np^+ para $L_F = 100 \mu\text{m}$ e $L_F = 150 \mu\text{m}$, com $L_P = 500 \mu\text{m}$, C_S igual a 1×10^{19} átomos/ cm^3 e metalização por serigrafia.

3.2.2.2. Influência da Largura das Trilhas Metálicas na Região Posterior em Células Solares com Metalização por Serigrafia

Da mesma forma que para a metalização por evaporação de metais, analisou-se a influência da largura das trilhas na região posterior. A análise da variação da L_P com L_F fixada em 100 μm identifica uma pequena diminuição no valor da eficiência

de conversão quando L_P é aumentando de 100 μm para 500 μm . Os resultados são apresentados na Tabela 3-18 e na Figura 3-26. Esta variação se deve à mínima diminuição no FF, devido, provavelmente, ao aumento da resistência série. A J_{SC} e a V_{OC} não se alteram com o aumento da L_P . Considerando que a perda de 0,1 % na eficiência de conversão frente ao aumento em cinco vezes da L_P é pequena, conclui-se que não há influência na resposta do dispositivo entre utilizar trilhas posteriores de 100 μm ou de 500 μm de largura.

Tabela 3-18. Resumo dos resultados da simulação e características elétricas da célula solar n^+np^+ otimizada para diferentes larguras de trilhas posteriores, trilhas frontais de 100 μm de largura e metalização por serigrafia.

L_P (μm)	100		500	
Parâmetro	Frontal	Posterior	Frontal	Posterior
C_S (cm^{-3})	1×10^{19}	5×10^{19}	1×10^{19}	5×10^{19}
x_i (μm)	1,1 – 3,0	4,0 – 10,0	1,6 – 2,4	4,0 – 6,0
R_{\square} (Ω/\square)	134 – 49	20 – 8	92 – 62	20 – 13
J_{SC} (mA/cm^2)	33,43 – 33,37		33,57 – 33,53	
V_{OC} (V)	0,649 – 0,648		0,646 – 0,645	
FF	0,744 – 0,740		0,736 – 0,737	
η (%)	16,1		16,0	

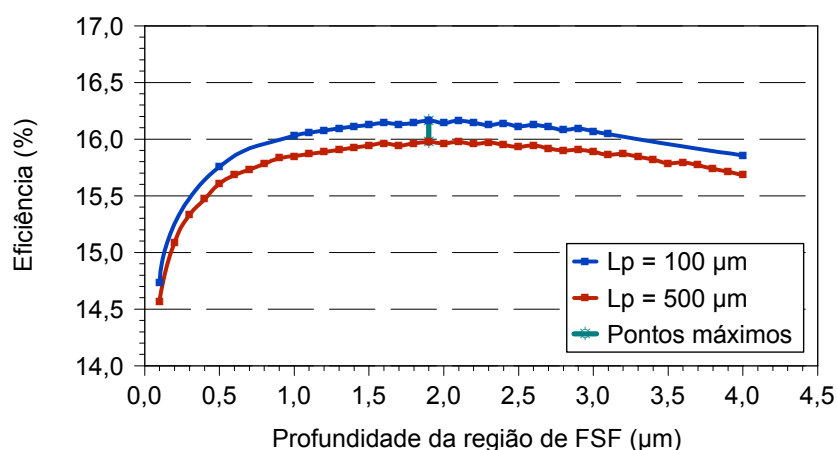


Figura 3-26. Comparação da eficiência das células solares n^+np^+ para $L_P = 100 \mu\text{m}$ e $L_P = 500 \mu\text{m}$, com $L_F = 100 \mu\text{m}$, C_S igual a 1×10^{19} átomos/ cm^3 e metalização por serigrafia.

Comparando a Tabela 3-18 com a Tabela 3-19, constata-se que os resultados obtidos no caso de L_F igual a 100 μm ocorrem para $L_F = 150 \mu\text{m}$, destacando a pequena redução na eficiência devida ao aumento em 50 % na L_F . Os resultados também são apresentados na Figura 3-27. Para L_P igual a 100 μm a eficiência é de

15,9 % e para L_P igual a 500 μm , de 15,8 %. Neste caso, também não há perda significativa da eficiência no dispositivo com trilhas posteriores mais largas.

Por fim, os resultados para L_F igual a 100 μm são melhores que para 150 μm devido à menor área de cobertura metálica, possibilitando haver maior área ativa. Em relação às trilhas posteriores, o aumento em cinco vezes na largura praticamente não altera a eficiência de conversão.

Tabela 3-19. Resumo dos resultados da simulação e características elétricas da célula solar n^+np^+ otimizada para diferentes larguras de trilhas posteriores, trilhas frontais de 150 μm de largura e metalização por serigrafia.

L_P (μm)	100		500	
Parâmetro	Frontal	Posterior	Frontal	Posterior
C_S (cm^{-3})	1×10^{19}	1×10^{20}	1×10^{19}	5×10^{19}
x_i (μm)	1,4 – 3,4	4,0 – 8,0	2,0 – 3,0	3,0 – 5,0
R_{\square} (Ω/\square)	106 – 43	12 – 6	74 – 49	27 – 16
J_{SC} (mA/cm^2)	33,10 – 32,81		33,16 – 33,06	
V_{OC} (V)	0,649 – 0,647		0,646 – 0,645	
FF	0,738 – 0,742		0,738 – 0,739	
η (%)	15,9		15,8	

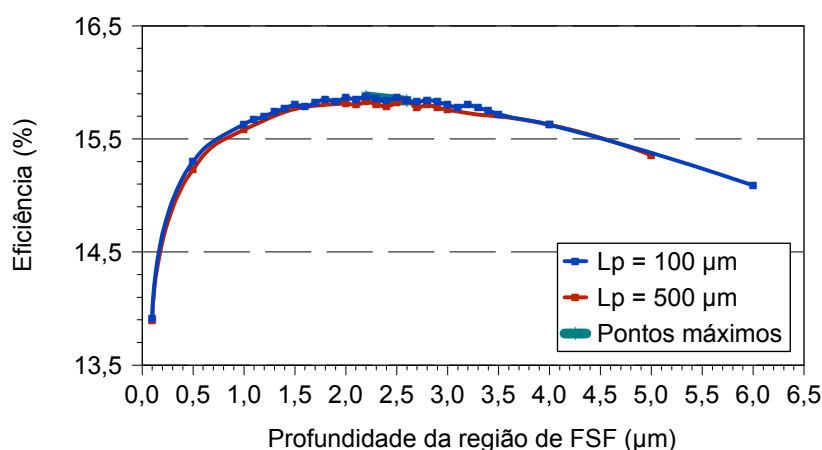


Figura 3-27. Comparação da eficiência das células solares n^+np^+ para $L_P = 100 \mu\text{m}$ e $L_P = 500 \mu\text{m}$, com $L_F = 150 \mu\text{m}$, C_S igual a 1×10^{19} átomos/ cm^3 e metalização por serigrafia.

3.2.3. Comparação de Células Solares com Metalização por Evaporação e Serigrafia

Comparando as duas tecnologias de metalização de células solares, da Tabela 3-20 e da Figura 3-28 verifica-se que as células solares metalizadas pela técnica de evaporação de metais apresentam eficiência maior em 1 % (absoluto),

considerando a malha frontal e posterior com trilhas de mesma dimensão para ambas as técnicas de metalização, especificamente para $L_F = 150 \mu\text{m}$ e $L_P = 500 \mu\text{m}$.

Para a evaporação de metais, podem ser obtidos dispositivos com 16,8 % de eficiência e para a serigrafia 15,8 %, para o valor de C_S otimizado igual a 1×10^{19} átomos/cm³. Este resultado se deve ao fato da melhor qualidade do contato que se estabelece entre o metal e o silício para a metalização por evaporação e é confirmado pelo fator de forma, conforme mostra a Tabela 3-20. Além do FF, nota-se que a J_{SC} também diminui ligeiramente para a metalização por serigrafia. A C_S frontal e posterior pode ser a mesma para ambas as técnicas de metalização. Porém, cabe destacar que na simulação das células solares com metalização por serigrafia não se considerou a redução da resistividade de contato para o menor valor da concentração em superfície na face frontal. Neste caso, os resultados para C_S igual a 5×10^{19} átomos/cm³ podem ser mais significativos. A junção, para ambos os tipos de metalização é profunda na face posterior e na face frontal de FSF é similar, podendo ser um pouco menos profunda para a metalização por evaporação de metais.

Tabela 3-20. Comparação dos resultados da simulação e características elétricas da célula solar n^+np^+ otimizada para metalização por evaporação e serigrafia.

Parâmetro	Evaporação		Serigrafia	
	Frontal	Posterior	Frontal	Posterior
C_S (cm ⁻³)	1×10^{19}	5×10^{19}	1×10^{19}	5×10^{19}
x_i (μm)	1,6 – 3,0	4,0 – 10,0	2,0 – 3,0	3,0 – 5,0
R_{\square} (Ω/\square)	92 – 49	20 – 7	74 – 49	27 – 16
J_{SC} (mA/cm ²)	33,76 – 33,80		33,16 – 33,06	
V_{OC} (V)	0,651 – 0,649		0,646 – 0,645	
FF	0,760 – 0,764		0,738 – 0,739	
η (%)	16,8		15,8	

Portanto, a utilização de uma técnica de metalização de menor custo resulta em uma perda de 1 % (absoluto) na eficiência dos dispositivos. Considerando a redução significativa no número de passos do processamento das células solares, possibilitando reduzir o custo de produção, a metalização por serigrafia vem a ser uma boa opção para deposição da malha metálica em células solares industriais, apesar da redução da eficiência.

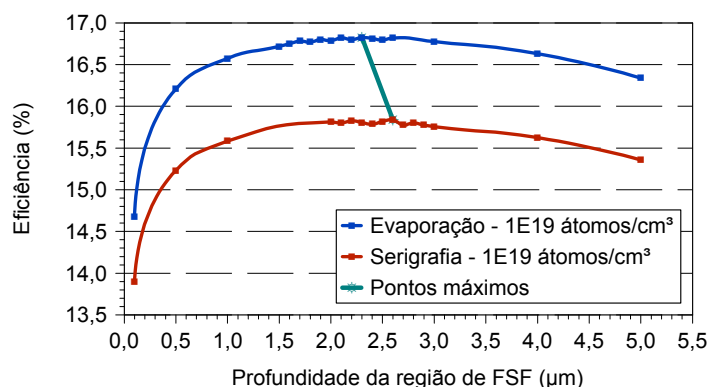


Figura 3-28. Comparação da eficiência das células solares n^+np^+ para as técnicas de metalização por evaporação de metais e serigrafia.

Considerando que a metalização por serigrafia tem limitação da largura das trilhas em 100 µm, o processo de fabricação de células solares foi desenvolvido para a malha de metalização com trilhas na face frontal e posterior com largura de 100 µm.

3.3. Análise da Malha de Metalização

Uma vez que são formadas duas regiões altamente dopadas nas faces frontal e posterior da lâmina de silício com a formação de uma junção pn na região posterior do dispositivo, é necessário depositar malhas metálicas frontais e posteriores para a coleta dos portadores gerados. Nesta etapa foram analisados os resultados da malha metálica otimizada para as técnicas de metalização por evaporação de metais e por serigrafia.

3.3.1. Metalização por Evaporação

Para a técnica de metalização por evaporação, são comparados os parâmetros de dimensionamento da malha de metalização frontal e posterior para diferentes larguras de trilhas, considerando os melhores resultados obtidos na simulação das células solares.

3.3.1.1. Otimização da Malha Metálica Frontal para a Técnica de Evaporação

A metodologia para otimização da estrutura projetada foi aplicada para células solares com larguras de trilhas da malha de metalização de 10 µm, 30 µm e 100 µm

para a malha frontal e com trilhas de 200 μm de largura na malha posterior, visando analisar a influência da largura das trilhas na eficiência do dispositivo. Na Tabela 3-21 resumem-se os melhores resultados das simulações. Observa-se que a largura da barra coletora não varia em função de L_F . No entanto, conforme esperado, a área metalizada na face frontal aumenta com o aumento da largura das trilhas nesta região. Na região posterior p^+ , a área metalizada decresce ligeiramente com o aumento de L_F .

Para a malha metálica posterior com trilhas fixas em 500 μm de largura, foi otimizada a malha metálica frontal, para trilhas com largura de 30 μm , 150 μm e 500 μm . A Tabela 3-22 apresenta os resultados desta otimização. O L_B na região n^+ sofre uma redução pouco significativa com o aumento da largura das trilhas na região frontal, enquanto que a área metalizada aumenta com o aumento da largura das trilhas na face frontal.

Tabela 3-21. Número de trilhas (n_{trilhas}), Largura da barra coletora (L_B), e área metalizada (A_{met}) em função da largura das trilhas na face frontal (L_F) para as regiões n^+ e p^+ de células solares com trilhas posteriores de 200 μm de largura, para a estrutura n^+np^+ e metalização por evaporação de metais.

L_F (μm)	Região	n_{trilhas}	L_B (cm)	A_{met} (cm^2)
10	p^+	147	0,5	8,42
	n^+	162 – 135	0,0902 – 0,0901	1,03 – 0,98
30	p^+	105	0,5	8,42
	n^+	80 – 61	0,0902 – 0,0900	1,18 – 1,07
100	p^+	105	0,5	7,16
	n^+	39 – 32	0,0901 – 0,0897	1,47 – 1,33

Tabela 3-22. Número de trilhas (n_{trilhas}), largura da barra coletora (L_B) e área metalizada (A_{met}) em função da largura das trilhas na face frontal (L_F) para as regiões n^+ e p^+ de células solares com trilhas posteriores de 500 μm de largura, para a estrutura n^+np^+ e metalização por evaporação de metais.

L_F (μm)	Região	n_{trilhas}	L_B (cm)	A_{met} (cm^2)
30	p^+	59	0,4	7,20
	n^+	72 – 62	0,0902 – 0,0900	1,13 – 1,08
150	p^+	76	0,5	9,70
	n^+	33 – 27	0,08990 – 0,08930	1,66 – 1,49
500	p^+	59	0,4	7,92
	n^+	19 – 15	0,0898 – 0,0885	2,53 – 2,14

3.3.1.2. Otimização da Malha Metálica Posterior para a Técnica de Evaporação

Para avaliar a influência na performance da célula solar da largura das trilhas da malha de metalização na face posterior, o método de otimização foi aplicado para trilhas posteriores com largura de 200 μm e 500 μm , sendo as trilhas frontais de 30 μm de largura. A Tabela 3-23 apresenta os resultados. A área metalizada na região frontal praticamente não se altera pelo aumento da largura das trilhas posteriores. No entanto, verifica-se que a largura da barra coletora e a área metalizada na face posterior diminuem de forma pouco significativa em função de L_P .

Tabela 3-23. Número de trilhas (n_{trilhas}), largura da barra coletora (L_B) e área metalizada (A_{met}) em função da largura das trilhas na face posterior (L_P) para as regiões n^+ e p^+ de células solares com trilhas frontais de 30 μm de largura, para a estrutura n^+np^+ e metalização por evaporação de metais.

L_P (μm)	Região	n_{trilhas}	L_B (cm)	A_{met} (cm^2)
200	p^+	105	0,5	8,42
	n^+	80 – 61	0,0902 – 0,0900	1,18 – 1,07
500	p^+	59	0,4	7,20
	n^+	72 – 62	0,0902 – 0,0900	1,13 – 1,08

3.3.2. Metalização por Serigrafia

As características da malha de metalização por serigrafia, na face frontal e posterior, são apresentadas para diferentes larguras de trilhas e comparadas, considerando os melhores resultados obtidos na simulação das células solares.

3.3.2.1. Otimização da Malha Metálica Frontal para a Técnica de Serigrafia

Para a malha metálica posterior com trilhas fixas em 100 μm de largura, foi otimizada a malha metálica frontal, para trilhas com largura de 100 μm e 150 μm . A Tabela 3-24 apresenta os resultados desta otimização. Da mesma forma que para a metalização por evaporação de metais, observa-se que a área metalizada na face frontal aumenta com o aumento de L_F para 150 μm .

Tabela 3-24. Número de trilhas (n_{trilhas}), largura da barra coletora (L_B) e área metalizada (A_{met}) em função da largura das trilhas na face frontal (L_F) para as regiões n^+ e p^+ de células solares com trilhas posteriores de 100 μm de largura, para a estrutura n^+np^+ e metalização por serigrafia.

L_F (μm)	Região	n_{trilhas}	L_B (cm)	A_{met} (cm^2)
100	p^+	463	0,8	11,96
	n^+	46 – 35	0,1288 – 0,1278	1,89 – 1,68
150	p^+	463	0,8	11,96
	n^+	36 – 28	0,1289 – 0,1277	2,04 – 1,81

Para a malha metálica posterior com trilhas fixas em 500 μm de largura, foi otimizada a malha metálica frontal, para trilhas com largura de 100 μm e 150 μm . Da Tabela 3-25 novamente nota-se o aumento da área metalizada frontal com o aumento da largura das trilhas nesta face. O L_B na região n^+ sofre uma redução muito pouco significativa com o aumento da largura das trilhas na região frontal.

Tabela 3-25. Número de trilhas (n_{trilhas}), largura da barra coletora (L_B) e área metalizada (A_{met}) em função da largura das trilhas na face frontal (L_F) para as regiões n^+ e p^+ de células solares com trilhas posteriores de 500 μm de largura, para a estrutura n^+np^+ e metalização por serigrafia.

L_F (μm)	Região	n_{trilhas}	L_B (cm)	A_{met} (cm^2)
100	p^+	76	0,5	9,70
	n^+	41 – 37	0,1285 – 0,1281	1,80 – 1,72
150	p^+	76	0,7	10,54
	n^+	32 – 29	0,1283 – 0,1277	1,92 – 1,84

3.3.2.2. Otimização da Malha Metálica Posterior para a Técnica de Serigrafia

Para a malha metálica frontal com trilhas fixas em 100 μm de largura, foi otimizada a malha metálica posterior para trilhas com largura de 100 μm e 500 μm . Na Tabela 3-26 resumem-se os resultados desta otimização. O L_B na região p^+ sofre uma redução significativa com o aumento da largura das trilhas na região posterior, que afeta a área metalizada total. Em relação aos parâmetros da malha de metalização na face frontal, praticamente não se verificam alterações com o aumento de L_p .

Para a malha metálica frontal com trilhas fixas em 150 μm de largura, foi otimizada a malha metálica posterior para trilhas com largura de 100 μm e 500 μm . A

Tabela 3-27 apresenta os resultados da otimização. Confirma-se o comportamento de L_B para a região posterior.

Tabela 3-26. Número de trilhas (n_{trilhas}), largura da barra coletora (L_B) e área metalizada (A_{met}) em função da largura das trilhas na face posterior (L_P) para as regiões n^+ e p^+ de células solares com trilhas frontais de 100 μm de largura, para a estrutura n^+np^+ e metalização por serigrafia.

L_P (μm)	Região	n_{trilhas}	L_B (cm)	A_{met} (cm^2)
100	p^+	463	0,8	11,96
	n^+	45 – 35	0,1288 – 0,1278	1,89 – 1,68
500	p^+	76	0,5	9,70
	n^+	41 – 37	0,1285 – 0,1281	1,80 – 1,72

Tabela 3-27. Número de trilhas (n_{trilhas}), largura da barra coletora (L_B) e área metalizada (A_{met}) em função da largura das trilhas na face posterior (L_P) para as regiões n^+ e p^+ de células solares com trilhas frontais de 150 μm de largura, para a estrutura n^+np^+ e metalização por serigrafia.

L_P (μm)	Região	n_{trilhas}	L_B (cm)	A_{met} (cm^2)
100	p^+	463	0,8	11,96
	n^+	36 – 28	0,1289 – 0,1277	2,04 – 1,81
500	p^+	76	0,7	10,54
	n^+	32 – 29	0,1283 – 0,1277	1,92 – 1,84

Após a análise da variação dos parâmetros da malha metálica para células solares com estrutura n^+np^+ , verifica-se que para a região frontal deve ser depositado um número pequeno de trilhas metálicas, bem espaçadas entre si, e barra coletora o mais estreita possível, respeitando a largura mínima para a soldagem da fita que conecta as células entre si na fabricação do módulo fotovoltaico. Esta situação é diferente para a malha posterior, onde deve ser depositado um grande número de trilhas, pouco espaçadas entre si e barras coletoras largas.

4. DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO PARA FABRICAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES N⁺NP⁺ EM SILÍCIO FZ COM DIFUSÃO DE ALUMÍNIO EM FORNO DE ESTEIRA

Neste capítulo, são apresentadas as etapas do processo de fabricação das células solares desenvolvidas nesta tese. Otimizaram-se o processo de texturação da superfície das lâminas, a difusão de fósforo, a difusão/queima da pasta de alumínio para formação do emissor posterior e a ordem das etapas finais.

4.1. Descrição do Processo de Fabricação

A partir dos resultados das simulações, constatou-se que o processo para fabricação de células solares com metalização por serigrafia é mais viável economicamente, pois a diferença na eficiência não é elevada em relação à metalização por evaporação. Além disso, o emissor posterior pode ser formado com pasta de alumínio, depositado por serigrafia e com difusão em forno de esteira, tornando o processo mais viável sob o ponto de vista econômico.

Para produzir as regiões altamente dopadas, o processo térmico mais utilizado atualmente é realizado em fornos convencionais de alta temperatura. Neste trabalho é apresentado o desenvolvimento de um processo para fabricação de células solares de 61,58 cm² com estrutura n⁺np⁺, isto é, com emissor posterior formado com alumínio, conforme ilustra a Figura 4-1. A região n⁺ foi formada em forno de difusão convencional e a região p⁺ em um forno de esteira, a partir da deposição de uma pasta de alumínio pela técnica de serigrafia. A metalização frontal e posterior foi implementada por serigrafia, utilizando pastas de prata ou alumínio, processo típico utilizado na indústria de células solares.

Na estrutura de célula solar projetada duas características são típicas de células solares que podem resultar em alta eficiência: (i) substrato de Si-FZ, tipo n e (ii) emissor posterior de alumínio. De forma geral, alguns dos parâmetros que favorecem a obtenção de dispositivos n^+np^+ mais eficientes são: (i) utilização de lâminas mais finas com diminuição da recombinação em superfície e melhora no aprisionamento da radiação solar, (ii) substratos de melhor qualidade, que diminuem perdas por recombinação na base e (iii) contatos elétricos situados apenas na região posterior [73]. A diminuição do número de passos no processo e a utilização de técnicas de processamento mais simples podem resultar em dispositivos de alta eficiência e custos razoáveis, além de serem mais viáveis industrialmente [18]. Neste contexto, células solares fabricadas com número reduzido de passos de processamento e a aplicação da técnica de serigrafia para formar a malha de metalização, podem alcançar altos valores de eficiência de conversão em produção em larga escala. O dispositivo final não é tão eficiente quanto aqueles cujo processamento é mais complexo, porém apresenta vantagens principalmente no que diz respeito aos custos de produção industrial.

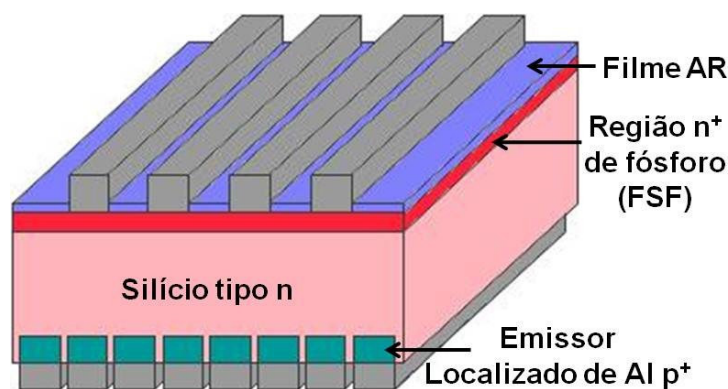


Figura 4-1. Esquema da célula solar com estrutura n^+np^+ e emissor posterior de alumínio.

As células solares otimizadas por simulação e desenvolvidas experimentalmente neste trabalho foram processadas em substratos de silício crescido pela técnica FZ, especificamente em lâminas de Si-FV-FZ, tipo n, com resistividade de base de $1 \Omega \cdot \text{cm}$ a $15 \Omega \cdot \text{cm}$, espessura de $(290 \pm 15) \mu\text{m}$ e tempo de vida dos portadores minoritários maior que $300 \mu\text{s}$. Para produzir a região de FSF n^+ , o processo de difusão foi realizado em um forno convencional com tubo de quartzo. A região p^+ foi formada em um forno de esteira com aquecimento por lâmpadas, sendo este um processo que visa a redução de custos.

O desenvolvimento do processo resume-se nas seguintes etapas: texturação, limpeza química, oxidação, deposição de resina em uma das faces e ataque do óxido, difusão de fósforo na face frontal, ataque do óxido e limpeza química, deposição do filme antirreflexo, deposição da pasta de alumínio por serigrafia e difusão/queima do alumínio em pasta na face posterior e metalização.

4.2. Limpeza Química Superficial

Os primeiros micrometros superficiais das lâminas caracterizam-se por defeitos e imperfeições da rede cristalina devido ao corte, que cria centros de recombinação. Para eliminar estas regiões do dispositivo, pode ser realizado um ataque químico chamado CP4 ($\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{HF},7,7:2,6:1,9$) durante poucos minutos. Com isto, obtêm-se superfícies com menor concentração de impurezas indesejadas, diminuindo a probabilidade de que ocorra difusão destas impurezas nas lâminas nos passos de alta temperatura. Esta limpeza geralmente é realizada antes do início do processamento, ou seja, em um passo que precede o processo de texturação da superfície das lâminas.

No que se refere à limpeza das superfícies das lâminas para processamento em alta temperatura, há mais ou menos 30 anos está sendo empregada na indústria de microeletrônica a limpeza desenvolvida na empresa RCA (e que leva o mesmo nome), baseada em água oxigenada. Esta tem sido objeto de estudo e modificações. O processo básico é constituído dos passos a seguir [26], [74]:

- Banho químico entre 70 °C e 80 °C durante 10 minutos com mistura de água oxigenada e amônia diluídos em água deionizada ($\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}_2,5:1:1$), conhecida como RCA1. Esta solução elimina partículas orgânicas e metais dos grupos IB, IIB e outros, incluindo ouro, prata, cobre, níquel, cádmio, zinco, cobalto e cromo, mediante a formação de complexos de amônio.
- Banho entre 70 °C e 80 °C durante 10 minutos com mistura de água oxigenada e ácido clorídrico diluídos em água deionizada ($\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2,5:1:1$), conhecida como RCA2. São eliminados íons alcalinos e cátions de alumínio, ferro e magnésio, assim como metais que não foram completamente removidos pela limpeza RCA1 como, por exemplo, o ouro.

As limpezas RCA foram implementadas após a texturação e antes de cada etapa em alta temperatura.

4.3. Otimização Experimental da Texturação

O processo de texturação da superfície das lâminas de silício constitui um passo importante para a obtenção de menor refletância. Otimizou-se experimentalmente a etapa de texturação variando os diferentes parâmetros do processo e comparando os resultados obtidos.

4.3.1. Descrição da Texturação

O processo de formação de micropirâmides na superfície das lâminas de silício é chamado de texturação. Como o índice de refração do silício é alto, a reflexão na superfície das células solares deve ser minimizada. Conseqüentemente, todas as células solares fabricadas atualmente têm uma camada antirreflexo constituída de um filme transparente à radiação solar de baixo índice de refração. Desta maneira, forma-se um esquema de aprisionamento da radiação solar, aumentando em torno de 40 vezes o comprimento percorrido pelos portadores de carga [6]. A texturação química convencional pode somente ser aplicada ao silício monocristalino, onde as superfícies com planos (100) são tratadas com um ataque químico anisotrópico que cria micropirâmides limitadas pelos planos (111). Esta textura não pode ser aplicada em material multicristalino porque a superfície apresenta diferentes orientações cristalinas [9].

A texturação consiste na imersão das lâminas em meio básico com a presença de álcool isopropílico (IPA) para dar uniformidade em toda a superfície. O banho é constituído, tipicamente, de hidróxido de potássio (KOH) e IPA. Obtém-se uma superfície com micropirâmides de base quadrada e altura entre 3 μm e 20 μm , que expõem os planos (111). Para obter bons resultados em tamanho e distribuição uniforme das micropirâmides é importante que a superfície esteja extremamente limpa, que não existam gradientes de temperatura no interior do banho e que seja otimizado o volume de líquido para o número de lâminas que estão sendo texturadas. O efeito é uma diminuição efetiva da refletância das lâminas de silício,

assim como um aumento do caminho percorrido no material pela radiação incidente [67], [75], [76], [77]. A Figura 4-2 apresenta um esquema da trajetória da radiação solar em uma superfície texturada.



Figura 4-2. Trajetória da radiação solar em uma superfície de silício com texturação, para diminuir a refletância [7].

Como é possível haver contaminação na lâmina de silício cristalino durante o corte e manuseio da mesma, algumas vezes a estrutura de micropirâmide não é formada na superfície. Contaminantes orgânicos presentes na superfície da lâmina não permitem a formação de centros de nucleação para texturação [74], [78].

O IPA é essencialmente necessário para a formação da estrutura piramidal sobre toda a superfície do silício durante a texturação alcalina porque melhora o ataque anisotrópico na superfície de silício, mas a taxa de remoção de silício diminui muito com o aumento da sua concentração. Na condição típica de texturação, a concentração de IPA é maior que a concentração de KOH. Além do mais, o IPA é um componente volátil, podendo ser adicionado frequentemente ao banho de texturação durante o processo para compensar a parcela evaporada, o que tende ao aumento de consumo. Então, o custo de IPA é dominante em todo o processo de texturação em solução química com KOH. Assim, a redução do volume de IPA durante a texturação para a fabricação de células solares comerciais é a peça chave para a redução de custo do processo [79].

Foram utilizados suportes de teflon padrão do Núcleo de Tecnologia em Energia Solar (NT-Solar) para a texturação de conjuntos de lâminas, nos quais as lâminas são fixadas durante o processo. A Figura 4-3 apresenta a capela situada no Laboratório de Células Solares do NT-Solar, destinada à texturação das superfícies. A temperatura do banho foi mantida em 85 °C. Antes da imersão das amostras na solução de texturação, as mesmas foram imersas em álcool isopropílico.

Para otimizar experimentalmente a texturação foi medida a refletância das superfícies das lâminas e analisadas as micropirâmides formadas. A refletância foi medida com o espectrofotômetro Lambda 950 da Perkin Elmer, no intervalo de comprimentos de onda da radiação incidente entre 350 nm a 1300 nm. A avaliação da uniformidade e dimensões das micropirâmides foi realizada com o microscópio eletrônico de varredura (MEV) do Centro de Microscopia e Microanálises da universidade.



Figura 4-3. Capela para texturação de lâminas de silício.

A diferença no valor da refletância entre células de alta eficiência e uma célula industrial padrão é muito pequena. Graças ao processo de texturação em silício monocristalino com um ataque anisotrópico, é relativamente simples alcançar baixas refletâncias no ambiente de produção, muito próximas de algumas das células de laboratório de alta eficiência [32].

Foram desenvolvidos diferentes processos de texturação para lâminas de Si-FZ, analisando a influência da preparação da superfície, a concentração dos produtos químicos na solução de texturação e o tempo de processamento. Primeiramente foram processados lotes de 3 a 5 lâminas. Ao final, a texturação foi otimizada para conjuntos de 10 lâminas.

É possível reutilizar diversas vezes o banho de texturação, iniciando com baixas concentrações de produtos químicos que devem ser repostos a cada uso. Como a temperatura do banho é próxima à temperatura de ebulição do IPA, este evapora facilmente da solução, fazendo com que a formação das micropirâmides

também varie [80], [81]. O resultado obtido na texturação das lâminas pode variar significativamente, como é mostrado por Krümborg et al. [82] na Figura 4-4, onde duas lâminas imersas no mesmo banho apresentam diferença visível na texturação.

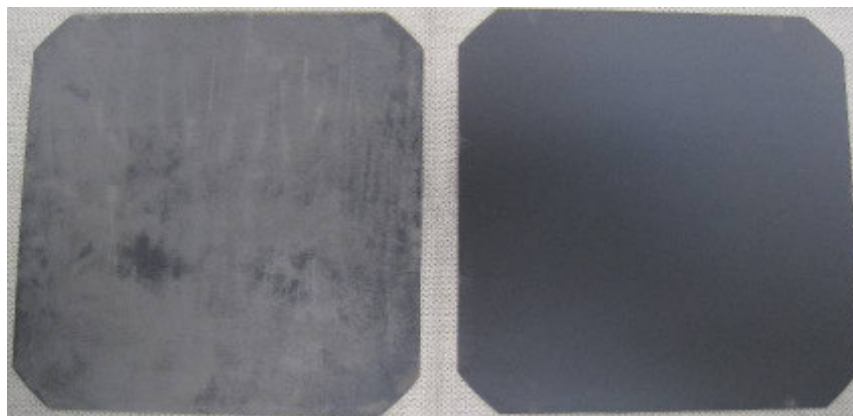


Figura 4-4. Diferença no resultado da texturação de duas lâminas no mesmo banho contendo KOH e IPA [82].

Para obter a superfície das lâminas com micropirâmides uniformes e baixa refletância, foram otimizados experimentalmente dois processos de texturação. No primeiro caso foi acrescentado um ataque químico prévio para preparar a superfície para o processo de texturação. O segundo processo é o padrão de texturação, porém otimizado para lâminas de Si-FZ.

4.3.2. Comparação do Processo de Texturação com e sem Ataque Químico Prévio

4.3.2.1. *Com Ataque Químico Prévio*

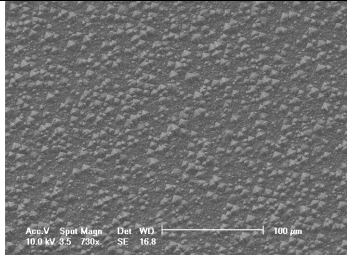
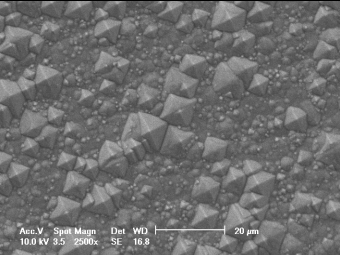
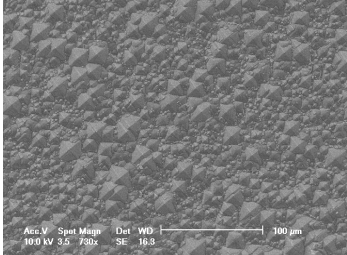
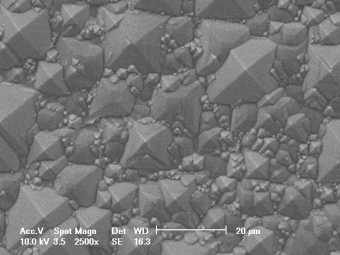
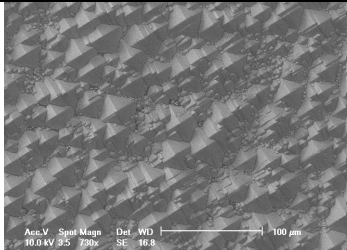
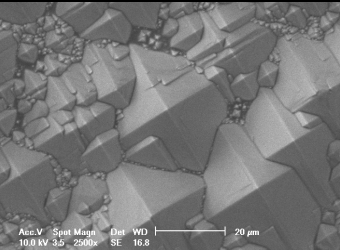
Para obter boa uniformidade na formação das micropirâmides na superfície das lâminas, foi realizado um ataque químico prévio à texturação em CP4. Este ataque químico tem por objetivo remover a camada superficial das lâminas que apresentam impurezas que podem ser prejudiciais. Tratamentos prévios na superfície das lâminas influenciam no processo de texturação. Variou-se o tempo de imersão das lâminas na solução de texturação, a massa de KOH e o volume de IPA. Na Tabela 4-1 resume-se o processo de texturação, baseado no processo utilizado no FhG-ISE [83]. Inicialmente variou-se o tempo de imersão das lâminas de silício no banho, mantendo o número de 3 lâminas por processo. A refletância média e a superfície avaliada com o MEV são apresentadas na Tabela 4-2. Observa-se que o

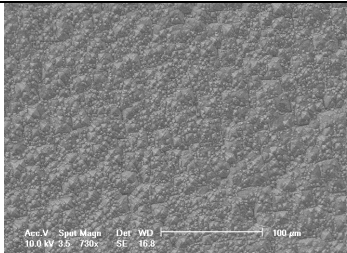
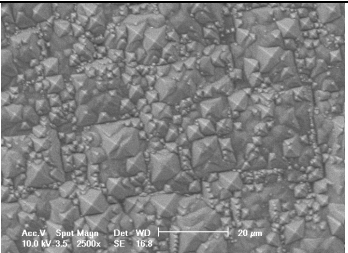
tempo de imersão na solução de texturação deve ser superior a 90 minutos, conforme mostra a Figura 4-5. A medição da refletância foi realizada em três pontos da lâmina e o valor apresentado é a média aritmética destas medições. A refletância média aritmética foi calculada para o intervalo entre 400 nm e 1050 nm, que correspondem ao intervalo de maior sensibilidade da célula solar. Comparando-se o tempo de 30 minutos e o tempo de 120 minutos de imersão, nota-se uma redução da refletância da ordem de 50 %.

Tabela 4-1. Parâmetros do processo de texturação com ataque químico prévio para análise da influência do ataque químico CP4 na preparação da superfície das amostras para a texturação.

Parâmetro	Valor
Ataque químico prévio	CP4 durante 6 min
Banho prévio	Álcool isopropílico
Volume de H ₂ O (ml)	1600
Massa de KOH (g)	16
Volume de álcool isopropílico (ml)	120

Tabela 4-2. Superfície das lâminas de Si-FZ obtida no MEV e valores da refletância medidos para análise da influência do tempo de imersão das lâminas no banho de texturação considerando lâminas que passaram por ataque químico prévio em CP4.

Tempo (min)	Aumento de 730 vezes	Aumento de 2500 vezes	ρ (%)
30			26,9
60			16,3
90			14,3

Tempo (min)	Aumento de 730 vezes	Aumento de 2500 vezes	ρ (%)
120			13,9

Na Figura 4-5 comparam-se as curvas da refletância para diferentes tempos de imersão das amostras na solução de texturação, observando-se que o ponto mínimo de refletância encontra-se no mesmo comprimento de onda em todos os casos.

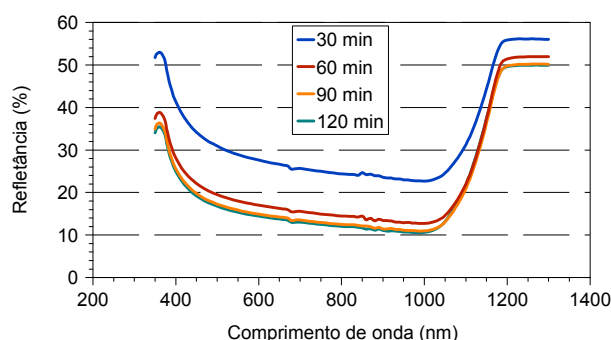


Figura 4-5. Refletância em função do tempo de imersão das lâminas no banho de texturação considerando lâminas que passaram por ataque químico prévio em CP4.

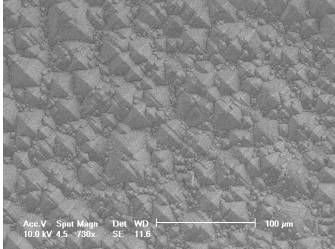
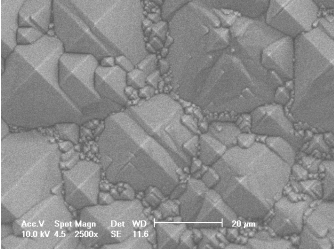
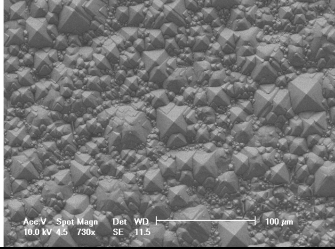
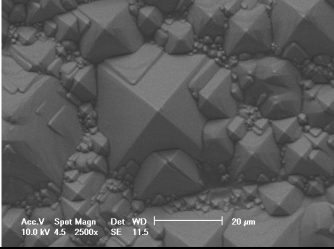
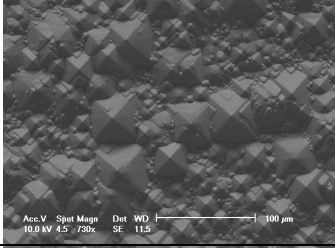
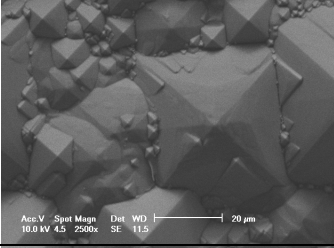
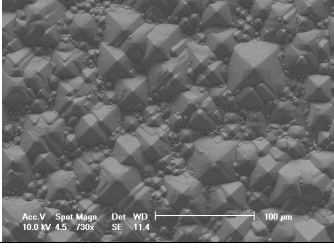
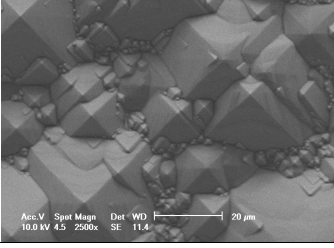
Para analisar a influência da massa de KOH na refletância, foi fixado o tempo de imersão das lâminas no banho de texturação em 90 minutos. Os demais parâmetros do processo de texturação apresentados na Tabela 4-1 foram mantidos os mesmos. Na Tabela 4-3 apresentam-se os resultados da média da refletância obtidos nos 11 processos, bem como a superfície das lâminas avaliadas no MEV. A refletância mínima de 12,7 % ocorre para a massa de KOH de 25 g, apesar de não apresentar boa uniformidade na formação das micropirâmides.

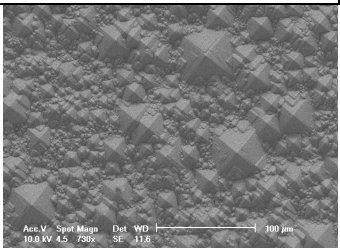
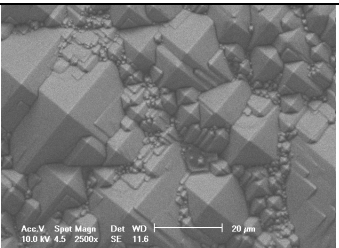
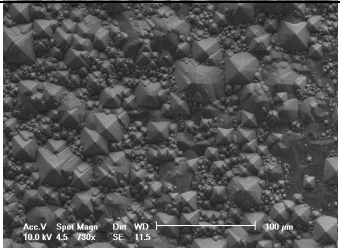
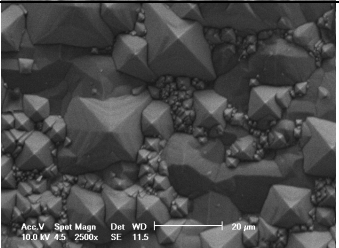
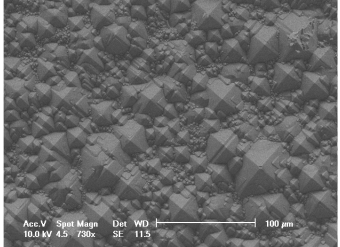
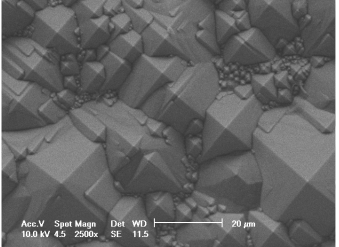
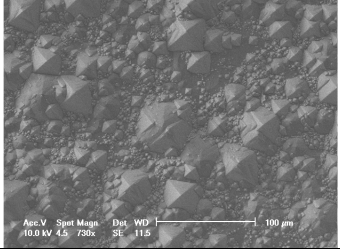
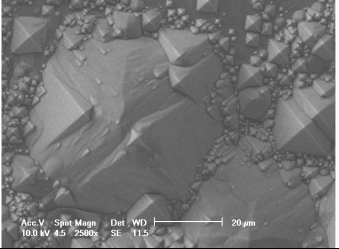
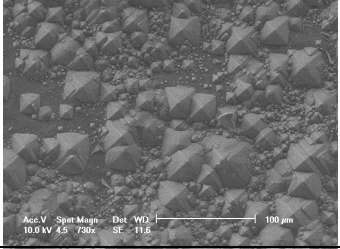
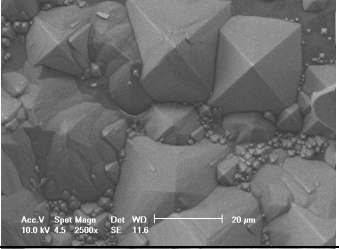
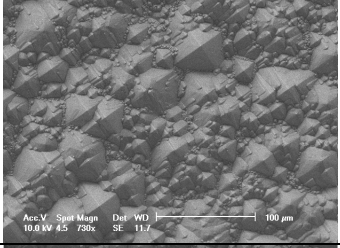
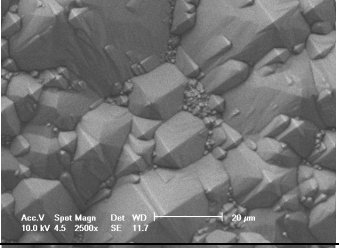
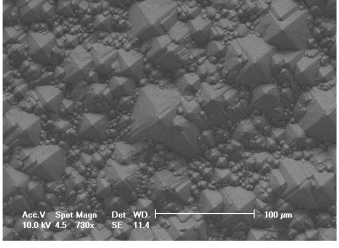
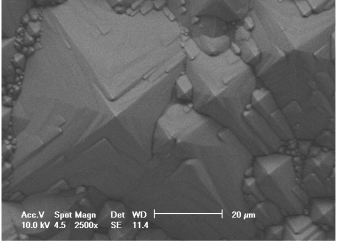
A seguir, variou-se o volume de IPA para verificar a influência na refletância das superfícies das lâminas. O ataque químico prévio em CP4 foi aumentado para 8 minutos, resultando em lâminas com menor número de manchas visíveis a olho nu. O tempo de imersão na solução foi mantido em 90 minutos e a massa de KOH em 25 g, com base nos resultados apresentados anteriormente. Os demais

parâmetros do processo de texturação não foram alterados, conforme mostra a Tabela 4-4.

Os resultados da otimização da texturação variando o volume de IPA são comparados na Tabela 4-5. A menor refletância média, de 13,2 %, ocorreu para o volume de 120 ml de álcool isopropílico. Neste caso, a uniformidade das micropirâmides foi melhor que o resultado apresentado na Tabela 4-3 para a massa de KOH igual a 25 g.

Tabela 4-3. Superfície das lâminas de Si-FZ e valores da refletância medidos para análise da influência da massa de KOH no banho de texturação considerando lâminas que passaram por ataque químico prévio em CP4.

Massa de KOH (g)	Aumento de 730 vezes	Aumento de 2500 vezes	ρ (%)
20			14,9
22			17,0
23			20,6
24			17,0

Massa de KOH (g)	Aumento de 730 vezes	Aumento de 2500 vezes	ρ (%)
25			12,7
26			18,7
27			14,7
30			18,0
35			16,2
40			16,7
45			15,8

Desta etapa, otimizou-se experimentalmente a solução química para o processo de texturação de conjuntos de 3 lâminas de Si-FZ, com ataque químico prévio em CP4, a qual está resumida na Tabela 4-6. A altura das pirâmides é da ordem de 18 μm , como pode ser observado na Figura 4-6, e a refletância é da ordem de 13 %.

Tabela 4-4. Parâmetros adotados para a texturação de lâminas de silício com ataque prévio em CP4 e otimização do volume de IPA na solução de texturação.

Parâmetro	Valor
Ataque químico prévio	CP4 durante 8 min
Banho prévio	Álcool isopropílico
Volume de H ₂ O (ml)	1600
Massa de KOH (g)	25
Tempo de imersão (min)	90

Tabela 4-5. Superfície das lâminas de Si-FZ e valores da refletância para análise da influência do volume de IPA no banho de texturação considerando lâminas que passaram por ataque químico prévio em CP4.

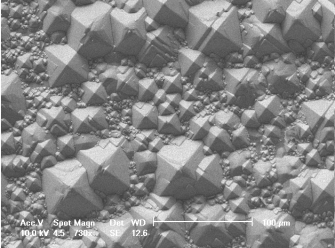
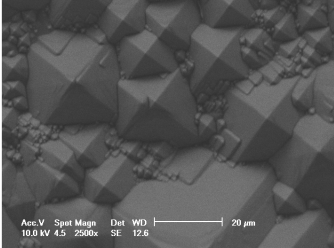
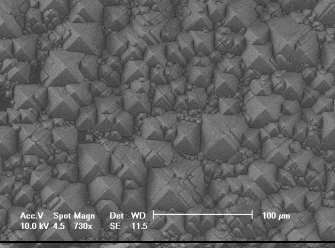
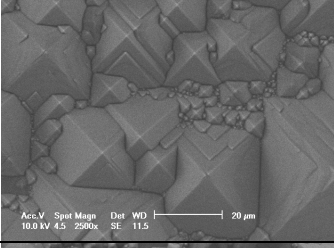
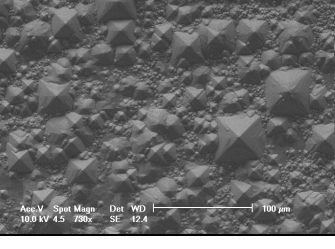
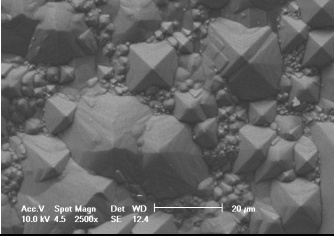
Volume de IPA (ml)	Aumento de 730 vezes	Aumento de 2500 vezes	ρ (%)
115			18,0
120			13,2
125			20,9

Tabela 4-6. Parâmetros obtidos experimentalmente para a solução para texturação de 3 lâminas de silício com ataque prévio em CP4.

Parâmetro	Valor
Limpeza prévia	CP4 8 min + Isopropanol 1
Tempo de imersão (min)	90
Volume de H ₂ O (ml)	1600
Volume de isopropanol (ml)	120
Massa de KOH (g)	25

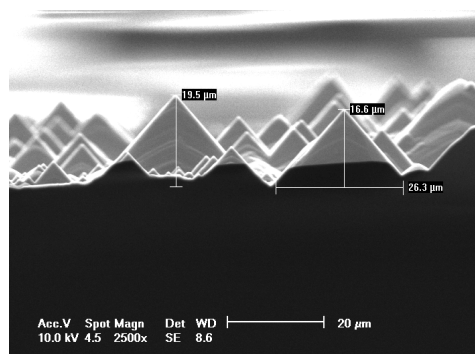


Figura 4-6. Altura das pirâmides formadas para o volume de IPA igual a 120 ml.

4.3.2.2. Sem Ataque Químico Prévio

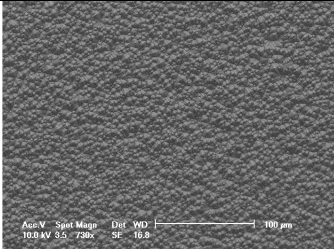
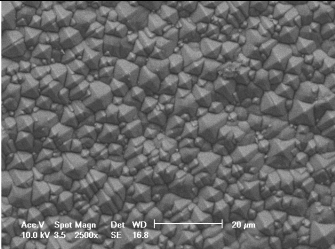
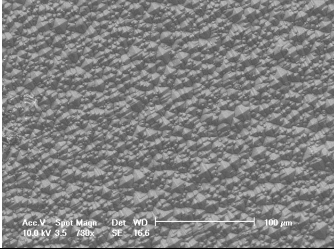
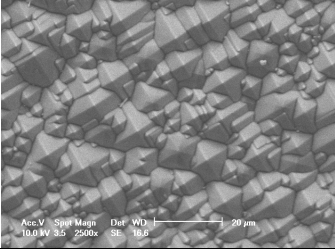
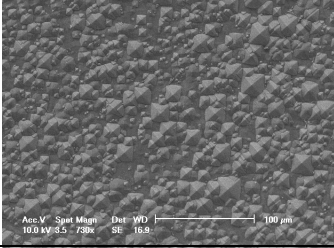
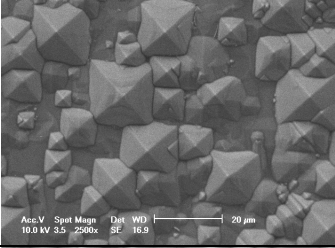
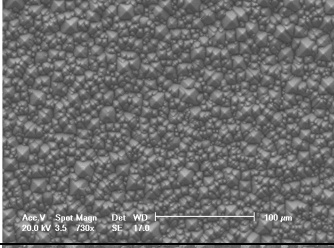
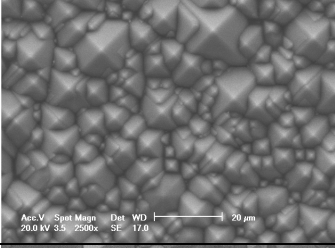
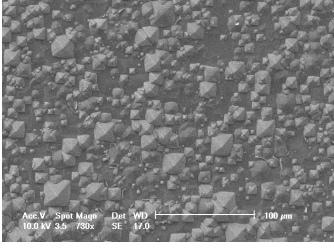
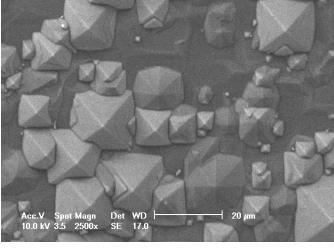
A análise experimental realizada para a texturação das superfícies das lâminas de silício sem ataque químico prévio foi implementada variando-se as proporções dos produtos químicos no banho de texturação e do tempo de imersão e mantendo o número de 5 lâminas por processo. Da mesma forma que para o processo com ataque químico em CP4, o processo de texturação resumiu-se em: (i) imersão das lâminas em álcool isopropílico e (ii) imersão no banho de texturação. Inicialmente foi utilizado o processo de texturação do NT-Solar e variada a massa de KOH na solução química. O processo foi aplicado para conjuntos de cinco lâminas e está resumido na Tabela 4-7. Na Tabela 4-8 apresenta-se a massa de KOH em cada processo, a refletância média aritmética no intervalo entre 400 nm e 1050 nm, bem como a avaliação da superfície da lâmina no MEV.

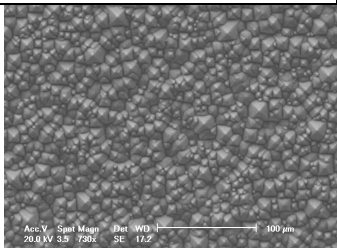
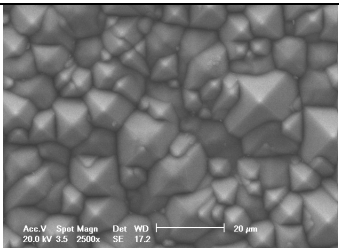
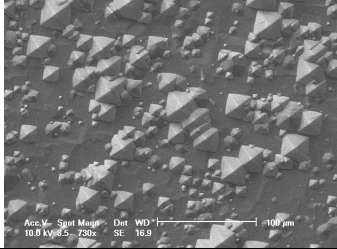
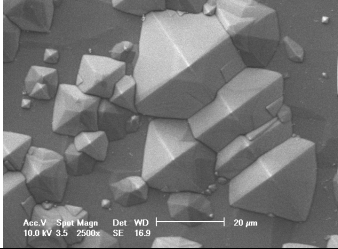
Tabela 4-7. Parâmetros do processo de texturação sem ataque químico inicial para otimização da variação da massa de KOH.

Parâmetro	Valor
Banho prévio	Isopropílico 1 + Isopropílico 2
Volume de H ₂ O (ml)	1600
Volume de álcool isopropílico (ml)	146

Conforme pode ser observado na Tabela 4-8, a refletância mínima é de 13,6 %. No entanto, os processos com 35 g, 45 g e 60 g de KOH resultam nas maiores refletâncias. Este fato ocorre porque provavelmente a superfície das lâminas apresenta alguma alteração e verificou-se que a superfície ficou parcialmente texturada. Devido ao baixo valor da refletância média e à boa uniformidade das micropirâmides, a massa de KOH de 40 g foi utilizada para dar sequência à otimização da texturação.

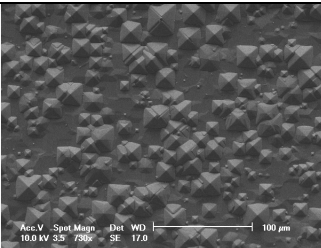
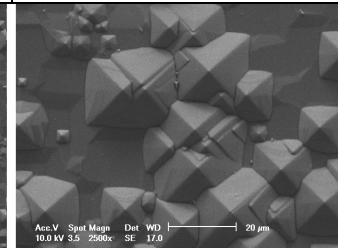
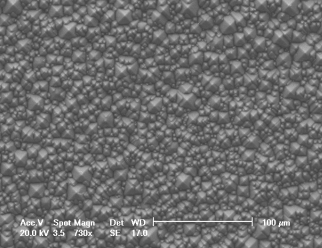
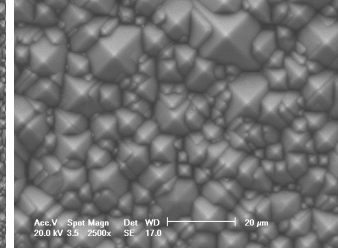
Tabela 4-8. Superfície das lâminas de Si-FZ e valores da refletância para análise da influência da massa de KOH no banho de texturação considerando lâminas que não passaram por ataque químico prévio.

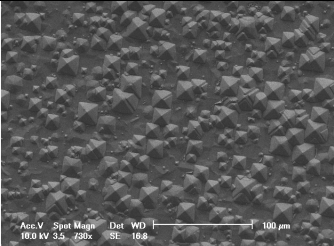
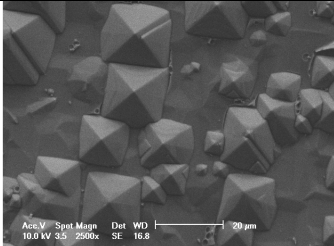
Massa (g)	Aumento de 730 vezes	Aumento de 2500 vezes	ρ (%)
20			15,7
30			13,6
35			24,0
40			14,3
45			25,6

Massa (g)	Aumento de 730 vezes	Aumento de 2500 vezes	ρ (%)
50			14,6
60			28,4

Para analisar a influência do volume de IPA foi fixada a massa de KOH em 40 g, o volume de H₂O D.I. em 1600 ml, o tempo de imersão em 30 min e foi variado o volume de IPA. Os resultados da refletância média e a superfície das lâminas são apresentados na Tabela 4-9. A variação do volume de IPA na solução química não diminuiu o valor da refletância das lâminas. O melhor resultado ocorreu para 146 ml de IPA, que corresponde à refletância de 14,3 %. Um problema identificado na texturação de lâminas de Si-FZ sem ataque químico prévio foi a presença de regiões com texturação não uniforme, além das manchas características das lâminas *as cut* que são mais evidenciadas após a aplicação do filme AR.

Tabela 4-9. Superfície das lâminas de Si-FZ e valores da refletância para análise da influência do volume de IPA no banho de texturação considerando lâminas que não passaram por ataque químico prévio.

Volume de isopropanol (ml)	Aumento de 730 vezes	Aumento de 2500 vezes	ρ (%)
140			19,7
146			14,3

Volume de isopropanol (ml)	Aumento de 730 vezes	Aumento de 2500 vezes	ρ (%)
150			21,8

Na Tabela 4-10 apresenta-se um resumo do processo de texturação sem ataque químico prévio. A refletância mínima foi de 14,3 % e a altura das pirâmides chega a 13 μm , conforme pode ser observado na Figura 4-7.

Tabela 4-10. Parâmetros do processo de texturação sem ataque químico prévio.

Parâmetro	Valor
Banho prévio	Isopropílico 1 + Isopropílico 2
Volume de H ₂ O (ml)	1600
Massa de KOH (g)	40
Volume de álcool isopropílico (ml)	146

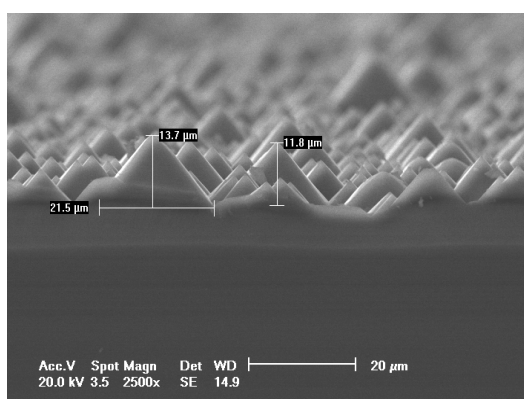


Figura 4-7. Altura das pirâmides formadas para o volume de IPA igual a 146 ml.

4.3.2.3. Comparação da Texturação com e sem Ataque Químico Prévio

Considerando os processos de texturação com e sem ataque químico prévio das lâminas de silício em CP4, verificou-se que o ataque químico em CP4 prévio à texturação da superfície da lâmina melhora a formação das micropirâmides. Com ataque em CP4 a refletância mínima obtida foi de 13,2 % com altura das micropirâmides de até 18 μm . Para a texturação sem ataque da superfície antes da imersão na solução a uniformidade das micropirâmides e a altura são menores, com refletância maior, de 14,3 %. Devido a menor refletância obtida com o processo com

ataque prévio em CP4, a texturação com ataque superficial foi otimizada para conjuntos de 10 lâminas.

4.3.2.4. *Texturação para Lotes de 10 Lâminas com Ataque Químico Prévio*

O processo de texturação foi otimizado experimentalmente para um conjunto de 3 a 5 lâminas. Esta etapa foi focada em estabelecer um processo para conjuntos de 10 lâminas, o que facilita o passo de texturação pois mais lâminas são processadas. Variou-se a massa de KOH e o tempo de imersão das lâminas e os demais parâmetros de processo foram apresentados na Tabela 4-6.

Com a variação da massa de KOH no banho de texturação para conjuntos de 10 lâminas a menor refletância, de 13,6 %, ocorreu para a massa de 45 g. Um segundo valor mínimo ocorreu para a massa de 25 g, como mostra a Tabela 4-11. A uniformidade das micropirâmides para a massa de KOH de 45 g foi similar ao resultado apresentado na Tabela 4-5, para 120 ml de isopropanol.

Variou-se o tempo de imersão para o volume de IPA igual a 120 ml e 45 g de KOH para um conjunto de 10 lâminas. Os valores da refletância média para o tempo de imersão das amostras de 30, 45 e 60 minutos são apresentados na Tabela 4-12. O menor valor de refletância obtido foi de 11,8 % para 45 minutos de imersão no banho, podendo-se constatar que este tempo é suficiente para o processo de texturação. Para este processo, a altura das micropirâmides é da ordem de 16 μm , com texturação relativamente uniforme.

Após a análise experimental das superfícies das lâminas por meio da microscopia eletrônica de varredura e da medição da refletância, conclui-se que para um conjunto de 10 amostras de Si-FZ, os melhores resultados do processo de texturação ocorrem para a solução química com 45 g de massa de KOH e 120 ml de IPA e tempo de imersão de 45 minutos. Neste processo, há formação de micropirâmides mais uniformes e melhor distribuídas em comparação com os resultados dos outros processos. Os parâmetros de processo para a texturação de lâminas de silício FZ em conjuntos de 10 amostras são apresentados na Tabela

4-13. Este processo foi utilizado para o desenvolvimento do processo de fabricação das células solares.

Tabela 4-11. Superfície das lâminas de Si-FZ e valores da refletância para análise da influência da massa de KOH no banho de texturação considerando um conjunto de 10 lâminas que não passaram por ataque químico prévio.

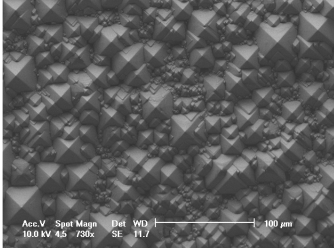
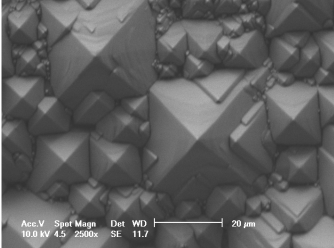
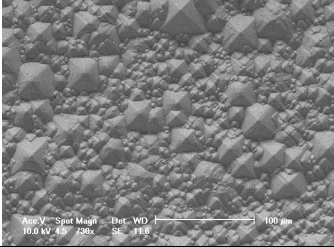
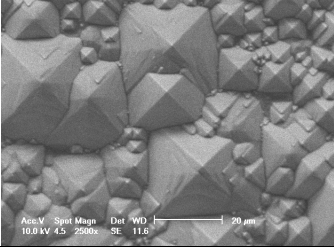
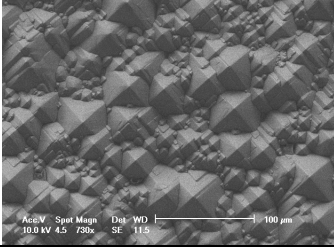
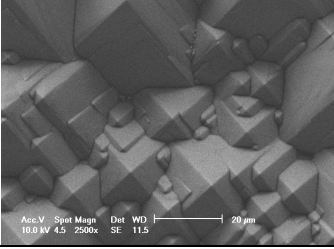
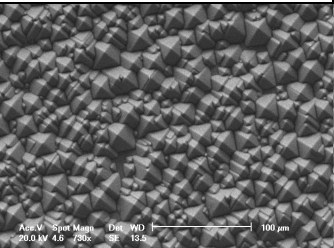
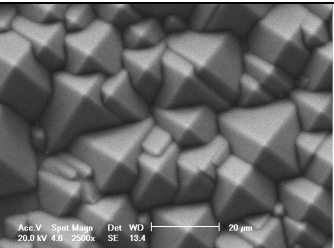
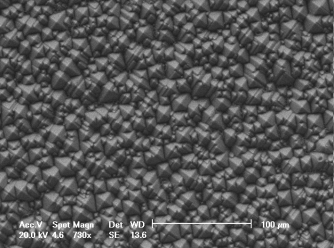
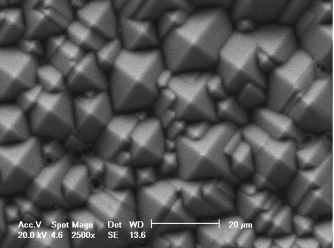
Massa de KOH (g)	Aumento de 730 vezes	Aumento de 2500 vezes	ρ (%)
25			13,8
30			14,6
45			13,6

Tabela 4-12. Superfície das lâminas de Si-FZ e valores da refletância para análise da influência do tempo de imersão no banho de texturação considerando um conjunto de 10 lâminas que passaram por ataque químico prévio.

Tempo (min)	Aumento de 730 vezes	Aumento de 2500 vezes	ρ (%)
30			12,0
45			11,8

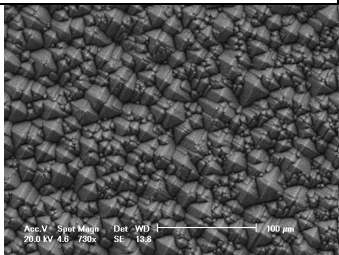
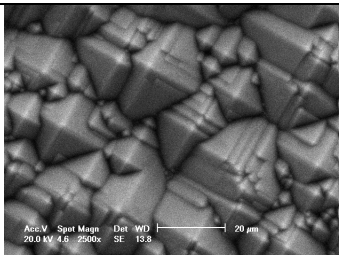
Tempo (min)	Aumento de 730 vezes	Aumento de 2500 vezes	ρ (%)
60			12,0

Tabela 4-13. Parâmetros obtidos experimentalmente para o processo de texturação com ataque químico prévio de 10 lâminas de Si-FZ.

Parâmetro	Valor
Limpeza prévia	CP4 8 min + Isopropanol 1
Tempo de imersão (min)	45
Volume de H ₂ O (ml)	1600
Volume de isopropanol (ml)	120
Massa de KOH (g)	45

Após o passo de texturação, realizaram-se as limpezas químicas RCA para eliminar impurezas evitando, assim, sua difusão nas lâminas de silício durante o passo térmico subsequente [26].

4.4. Difusão de Dopantes e *Gettering*

Para a formação da região n^+ foi utilizado um forno convencional, onde foi realizada a difusão de fósforo nas lâminas de silício. O forno é constituído por espiras resistivas e um tubo de quartzo de alta pureza no seu interior. A temperatura é controlada pela corrente elétrica aplicada nas espiras resistivas. No interior do tubo de quartzo são introduzidas as lâminas de silício. A quantidade de impurezas dopantes introduzidas é controlada pela temperatura, tempo de difusão e mistura gasosa. Esta é composta por um gás inerte (N₂) com pequenas quantidades de POCl₃ introduzido a partir de uma fonte líquida com um borbulhador e em um ambiente ligeiramente oxidante (O₂). Dentro do tubo, o POCl₃ reage com o oxigênio presente, dando lugar à autêntica fonte de dopante (P₂O₅) e a um agente de *gettering* (Cl₂) [67]. A adição de compostos clorados nos processos de oxidação e limpeza de tubos é uma tecnologia padrão na microeletrônica. O cloro presente no ambiente permite a formação de cloretos voláteis das impurezas metálicas, que desta forma são extraídas do tubo [26]. A quantidade de pentóxido de fósforo

formada pode também ser controlada ajustando-se o fluxo de N_2 que é introduzido no tubo e a temperatura do borbulhador. As condições do processo permitem a não formação de camada com excesso de dopante na superfície [67].

O processo de difusão em forno convencional caracteriza-se em seis etapas [84]: (i) prévio: passagem do fluxo de gás inicial tendo como objetivo a retirada de impurezas e a homogeneização da temperatura no interior do tubo; (ii) entrada: este passo evita uma rampa brusca de temperatura, na entrada das lâminas no forno; (iii) rampa de subida: variação de temperatura dentro do intervalo de tempo necessário para atingir a temperatura desejada para realizar o processo de difusão; (iv) difusão: tempo necessário para ocorrer o transporte do dopante para dentro da lâmina de silício, ou seja, difusão do dopante; (v) rampa de descida: variação da temperatura dentro do intervalo de tempo necessário para atingir a temperatura para retirada das lâminas do forno; (vi) saída: este passo evita uma rampa brusca de temperatura durante a saída das lâminas do forno.

Os fornos convencionais possuem maior consumo de energia elétrica e seus processos são mais demorados em relação a fornos de processamento térmico rápido (RTP). Porém, são os mais utilizados na indústria por causa da qualidade e a quantidade de lâminas processadas.

4.4.1. Metodologia Aplicada à Difusão de Fósforo

A partir dos resultados das simulações computacionais apresentadas no Capítulo 3, foi otimizada experimentalmente a resistência de folha e verificada a ocorrência ou não de *gettering* no passo de alta temperatura. Portanto, nesta etapa foi otimizada experimentalmente a resistência de folha e analisada a influência da difusão no tempo de vida dos portadores minoritários das lâminas de silício.

Inicialmente foi realizado um ataque químico CP4 nas lâminas, durante 8 minutos. Após enxágue em água deionizada, as amostras foram imersas em HF 48 % para a medição do tempo de vida inicial dos minoritários ($\tau_{inicial}$), com o equipamento WCT100 destinado para esta medição, ilustrado na Figura 4-8. A seguir foi realizada uma limpeza superficial RCA completa: $RCA_1 + RCA_2$.

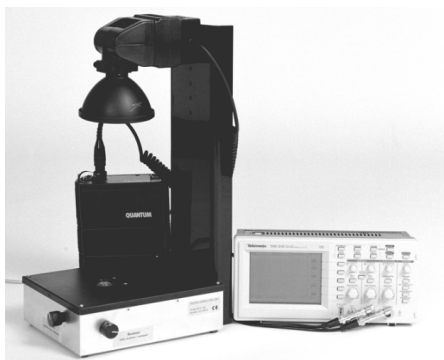


Figura 4-8. Equipamento WCT100 para medição do tempo de vidas dos portadores minoritários instalado no Laboratório de Células Solares do NT-Solar.

As variáveis do processo de difusão foram o tempo e a temperatura, para a concentração de POCl_3 no ambiente de 0,21 %. Trabalhos anteriores desenvolvidos no NT-Solar demonstraram que a utilização de uma concentração maior de POCl_3 no ambiente do forno resulta em menor dispersão dos valores de resistência de folha, quando comparados a concentrações de 0,05 % e 0,17 %, frequentemente utilizadas em laboratório. Nas difusões a 800 °C foram implementados processos por um tempo de 15 minutos, 30 minutos, 45 minutos, 60 minutos e 75 minutos. Para a temperatura de 850 °C, o tempo de difusão máximo foi de 60 minutos e para a temperatura de 900 °C o tempo de difusão máximo foi de 45 minutos. Processos com tempo de difusão maior formariam uma resistência de folha muito baixa. Para cada processo foram utilizadas quatro amostras.

As lâminas de Si-FZ foram processadas no forno Bruce e no forno Tystar, para comparar os resultados. O forno Bruce está ilustrado na Figura 4-9 e na Figura 4-10 mostra-se o forno Tystar.



Figura 4-9. Forno de difusão convencional marca Bruce.



Figura 4-10. Forno de difusão convencional marca Tystar.

Após a difusão, as lâminas foram submersas em HF para a retirada dos óxidos e silicatos formados durante a difusão e medida a resistência de folha em 33 regiões de cada face da lâmina de silício, utilizando uma máscara padrão do NT-Solar e calculada a média para cada face e o respectivo desvio padrão.

4.4.2. Resultados da Resistência de Folha

Para a medição da resistência de folha da região frontal n^+ foi utilizada uma estação de quatro pontas apresentada na Figura 4-11. A técnica consiste na aplicação de uma corrente fixa nos terminais externos e medição da tensão resultante entre os terminais internos. Desta forma, mede-se o valor da resistência de folha em diferentes pontos da lâmina. Valores de resistência de folha elevados demonstram a existência de regiões menos dopadas e vice-versa.



Figura 4-11. Equipamento com 4 pontas utilizado para o mapeamento da resistência de folha em lâminas de silício.

Na Figura 4-12 e na Figura 4-13 mostra-se a resistência de folha em função do tempo e da temperatura de processo para a difusão nos fornos Bruce e Tystar,

respectivamente. Observa-se que este parâmetro não é afetado pelo tipo de forno, pois a concentração dos gases durante o processo foi a mesma. Os gráficos das Figuras 4-12 e 4-13 são apresentados em escala logarítmica no eixo das ordenadas, pois, desta forma, o comportamento da resistência de folha é linear. Na Tabela 4-14 e na Tabela 4-15 apresentam-se os valores médios da resistência de folha e o desvio padrão das quatro amostras e o desvio padrão das trinta e três medidas em cada lâmina. Pela análise do desvio padrão em cada lâmina, observa-se a tendência da uniformidade da dopagem em uma única amostra ao aumentar a temperatura e tempo de difusão. Para o tempo de 15 minutos o desvio padrão percentual médio é de 6 % e para o tempo de difusão de 75 minutos é de 3,6 %. A comparação do desvio padrão da resistência de folha para 30 minutos de difusão e temperaturas de 800 °C, 850 °C e 900 °C, revela a tendência do aumento da uniformidade da dopagem na amostra em função do aumento da temperatura, com valores de 3,2 %, 4,5 % e 2,8 %, respectivamente. Na Tabela 4-14 são também apresentados os resultados para a temperatura de 875 °C e o tempo de 25 minutos, obtidos em trabalhos anteriores desenvolvidos no NT-Solar. Comparando com os valores de resistência de folha da otimização por simulação, esta última combinação de temperatura e tempo no forno Tystar se mostra a melhor dentre as analisadas.

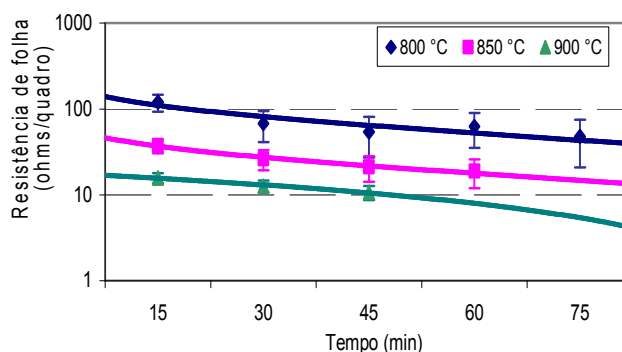


Figura 4-12. Resistência de folha em lâminas de Si-FZ após difusão no forno Bruce, em função do tempo e da temperatura de difusão.

Segundo os resultados das simulações, para a metalização por serigrafia com L_F e L_P de 100 μm , o intervalo de resistência de folha na região de FSF n^+ é de 134 Ω/\square a 49 Ω/\square . Considerando que a C_S otimizada para esta região de 1×10^{19} átomos/ cm^3 pode ser baixa, provocando um aumento da resistência série e que em outros processos desenvolvidos no NT-Solar [85] obtiveram-se células solares de

15,4 % de eficiência com valores de R_{\square} da ordem de $35 \Omega/\square$, optou-se pelo processo de 875°C , com R_{\square} média de $(36 \pm 4) \Omega/\square$.

Tabela 4-14. Resistência de folha após a difusão com 0,21 % de POCl_3 no ambiente do forno Bruce em função do tempo e da temperatura do processo para lâminas de Si-FZ.

T (°C)	Tempo (min)	Lâmina	R_{\square} (Ω/\square)	T (°C)	Tempo (min)	Lâmina	R_{\square} (Ω/\square)	T (°C)	Tempo (min)	Lâmina	R_{\square} (Ω/\square)
800	15	51	117 ± 12	850	15	35	37,0 ± 2,6	900	15	63	16,2 ± 0,5
		52	151 ± 6			36	38 ± 3			64	16,1 ± 0,6
		53	124 ± 5			37	38,7 ± 2,1			65	15,7 ± 0,7
		54	119 ± 7			38	37,1 ± 2,0			66	15,0 ± 0,3
		Média	130 ± 16			Média	37,7 ± 0,8			Média	15,8 ± 0,5
	30	55	72,3 ± 2,2		30	39	26,7 ± 1,1		30	79	12,9 ± 0,5
		56	68,2 ± 1,8			40	26,6 ± 1,6			80	13,0 ± 0,5
		57	66,8 ± 2,6			41	26,1 ± 1,1			81	13,0 ± 0,1
		58	64,6 ± 2,2			42	25,3 ± 0,9			82	12,2 ± 0,4
		Média	68 ± 3			Média	26,2 ± 0,6			Média	12,8 ± 0,4
	45	59	57,3 ± 1,3		45	43	21,6 ± 0,6		45	75	10,9 ± 0,3
		60	54,7 ± 1,4			44	21,3 ± 0,6			76	11,0 ± 0,3
		61	53,6 ± 1,5			45	21,3 ± 0,7			77	10,8 ± 0,3
		62	50,7 ± 1,4			46	20,4 ± 0,6			78	10,1 ± 0,3
		Média	54,1 ± 2,7			Média	21,2 ± 0,5			Média	10,7 ± 0,4
	60	71	65,8 ± 2,0		60	47	19,8 ± 0,5				
		72	62,9 ± 1,7			48	19,1 ± 0,4				
		73	60,0 ± 2,7			49	18,8 ± 0,4				
		74	59,1 ± 1,7			50	18,1 ± 0,7				
		Média	62 ± 3			Média	19,0 ± 0,7				
75	67	50,9 ± 2,2									
	68	49,1 ± 2,0									
	69	47,1 ± 1,6									
	70	44,4 ± 1,3									
	Média	47,9 ± 2,8									

Tabela 4-15. Resistência de folha após a difusão com 0,21 % de POCl_3 no ambiente do forno Tystar em função do tempo e da temperatura do processo para lâminas de Si-FZ.

T (°C)	Tempo (min)	Lâmina	R_{\square} (Ω/\square)	T (°C)	Tempo (min)	Lâmina	R_{\square} (Ω/\square)	T (°C)	Tempo (min)	Lâmina	R_{\square} (Ω/\square)		
800	15	83	126 ± 6	850	15	91	32,5 ± 0,9	900	15	99	15,0 ± 0,2		
		84	130 ± 7			92	34,0 ± 0,8			100	15,6 ± 0,5		
		85	132 ± 6			93	33,4 ± 0,7			101	15,4 ± 0,5		
		86	132 ± 5			94	33,3 ± 0,8			102	15,2 ± 0,4		
		Média	130,0 ± 2,8			Média	33,3 ± 0,6			Média	15,3 ± 0,3		
	30	87	65,4 ± 2,6		30	95	25,4 ± 0,8						
		88	66,6 ± 2,8			96	25,9 ± 0,9						
		89	67,0 ± 1,4			97	26,2 ± 0,7						
		90	64,8 ± 1,7			98	25,5 ± 0,6						
		Média	66,0 ± 1,0			Média	25,8 ± 0,4						
					875	25	P1L01		32,5 ± 0,9				
							L01		36,6 ± 1,2				
					L02	37 ± 4							
					L03	38 ± 3							
					L04	32 ± 3							
					Média	36 ± 4							

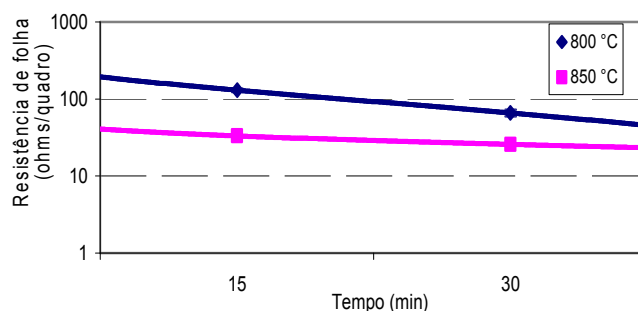


Figura 4-13. Resistência de folha em lâminas de Si-FZ após difusão no forno Tystar, em função do tempo e da temperatura de difusão.

4.4.3. Formação do Emissor com Alumínio

A deposição de alumínio para formar o emissor posterior p^+ pode ser realizada com pastas de serigrafia, pela técnica de *spin-on* ou por evaporação em vácuo. A utilização de serigrafia para deposição de alumínio na parte posterior da célula solar para formar o emissor posterior vem sendo utilizada devido ao custo reduzido e a rapidez do processo. A Figura 4-14 apresenta a sequência de processamento para a deposição de pastas metálicas por serigrafia.

O processo de difusão de alumínio utilizando pastas e o método por serigrafia é similar ao processo para a formação da malha de metalização. Um rodo distribui a pasta metálica sobre a tela, cuja malha foi previamente definida [86], [87], permitindo a passagem desta através das aberturas da tela quando, então, chega até o substrato. Estes passos do processo estão esquematizados na Figura 4-15. Os fatores que afetam a aderência da pasta são a viscosidade, a área de serigrafia, a tensão na tela, a velocidade do rodo e a distância entre a lâmina e a tela.

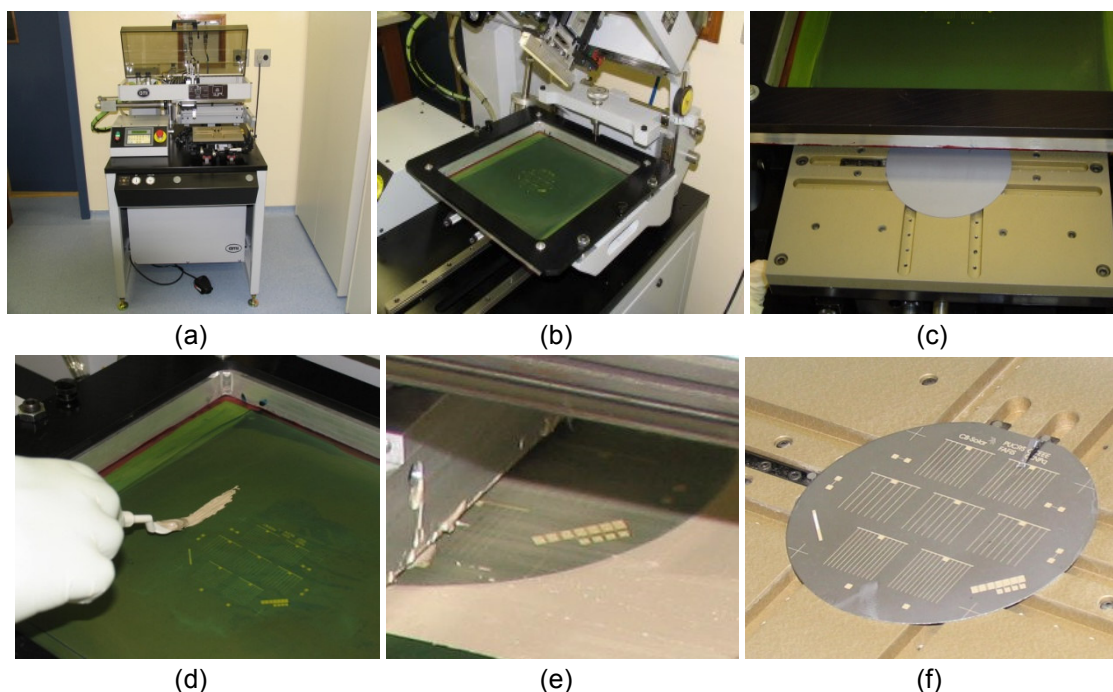


Figura 4-14. (a) Equipamento para serigrafia de precisão, marca AMI, modelo MSP485, (b) máscara, (c) lâmina sendo introduzida sob a máscara, (d) colocação da pasta sobre a máscara, (e) distribuição da pasta com o rodo e (f) lâmina com a pasta depositada.

A tela é confeccionada com fios de nylon entrelaçados de diâmetro da ordem de micrometros mantidos sob tensão, com uma camada de emulsão orgânica que define a área por onde a pasta não irá passar. Os principais parâmetros de uma máscara serigráfica são apresentados a seguir e ilustrados na Figura 4-16: (i) *mesh*: número de fios por unidade de comprimento, geralmente em fios/cm ou fios/polegada; (ii) abertura da malha: é a distância entre os fios da trama, sendo da ordem de micrometros; (iii) superfície livre: quantidade em percentual da abertura da malha em relação à superfície total da malha.

A Figura 4-17 mostra uma tela de fios de nylon confeccionada para uso no NT-Solar.

O passo posterior à deposição da pasta de alumínio é a difusão em um forno de esteira sob alta temperatura, fazendo com que os átomos de alumínio sejam incorporados à estrutura do silício e formem uma liga alumínio-silício.

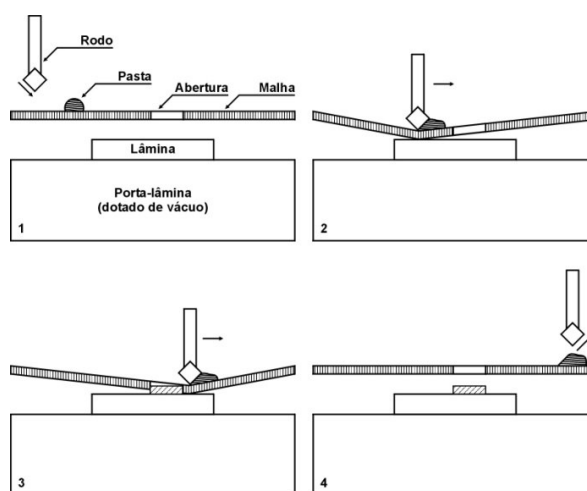


Figura 4-15. Esquema do processo serigráfico para deposição da pasta metálica sobre a lâmina de silício.

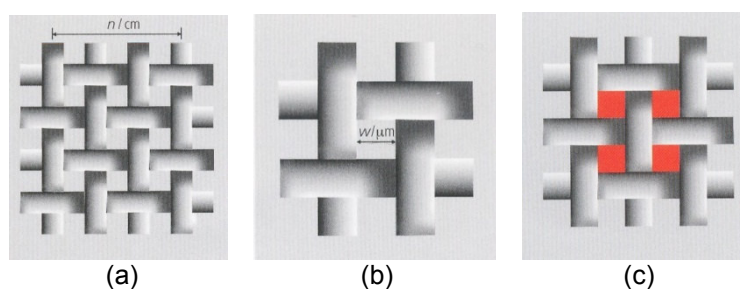


Figura 4-16. Parâmetros de uma máscara serigráfica: (a) *mesh*, (b) abertura da malha e (c) superfície livre.

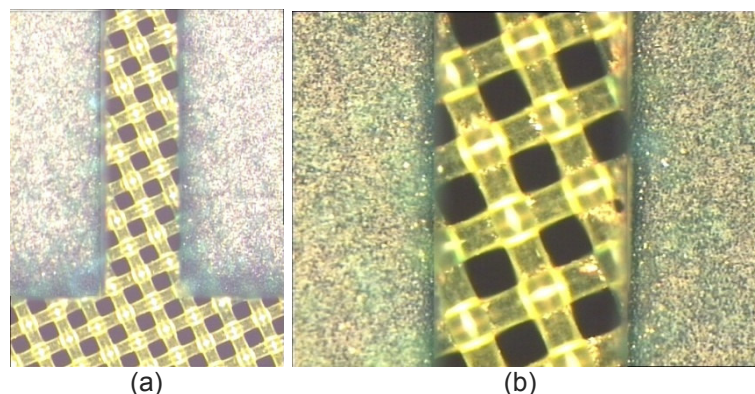


Figura 4-17. (a) Tela de fios de nylon cobertos com emulsão nas regiões por onde a pasta não deve passar e (b) detalhe dos fios entrelaçados.

Estudos sobre fatores que limitam a deposição uniforme da pasta de alumínio por serigrafia mostram que existe uma temperatura de difusão crítica para cada espessura de Al depositado por serigrafia [88]. Acima de uma determinada temperatura a camada começa a se degradar devido a uma não uniformidade ocorrendo, assim, uma aglomeração do Al-Si. Esta temperatura crítica diminui com o aumento da espessura do alumínio. Os autores verificaram que existe uma temperatura crítica para a formação da liga de alumínio-silício com Al depositado por serigrafia que acima da qual a camada não é uniforme e a célula solar começa a degradar, reduzindo-se a V_{oc} . Na Figura 4-18 é possível verificar a variação da temperatura crítica em função da espessura.

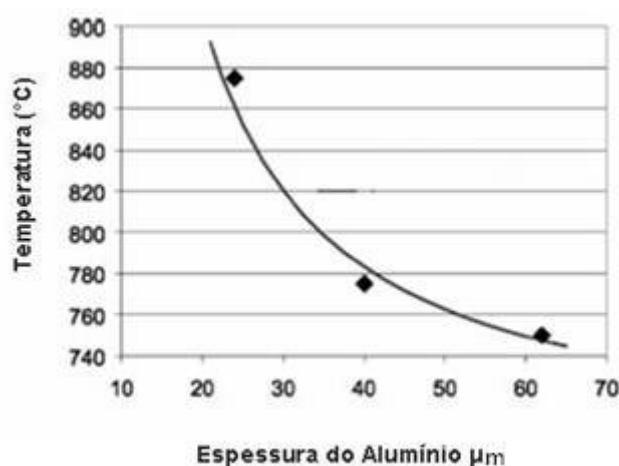


Figura 4-18. Temperatura crítica para cada espessura da camada de alumínio [1049].

Um possível problema da utilização de pasta de Al e deposição por serigrafia é a contaminação das lâminas durante a formação da liga em alta temperatura no forno de esteira.

Uma das formas de introduzir o processamento térmico rápido em linhas de produção é por meio do uso de fornos de esteira. Os fornos de esteira utilizados atualmente são providos de lâmpadas com emissão de radiação no infravermelho e no visível. Estas são agrupadas por três zonas controladas de maneira independente [89]. A Figura 4-19 mostra uma fotografia de um forno de queima de pastas e a Figura 4-20 um esquema do mesmo. Neste tipo de forno é necessário estabelecer um fluxo de ar seco com o objetivo de criar uma atmosfera adequada para a queima dos ligantes [87], [89]. O sentido que se dá o fluxo de ar seco é inverso à direção do processo, de tal forma que se possam extrair os gases procedentes da combustão e evitar que estes fluam até a zona de máxima temperatura, já que podem modificar a características finais da malha de metalização [89].

O forno de esteira pode ser utilizado para difusão de dopantes e suas principais vantagens focam-se no tempo de processamento reduzido, facilidade de automação do processo de carga e descarga das lâminas e obtenção de perfis de dopantes compatíveis com a metalização por serigrafia. Um dos problemas do uso deste tipo de forno é a possível contaminação pela esteira a altas temperaturas, que geralmente é fabricada com ligas metálicas resistentes.



Figura 4-19. Foto do forno de difusão/queima de pastas de serigrafia.

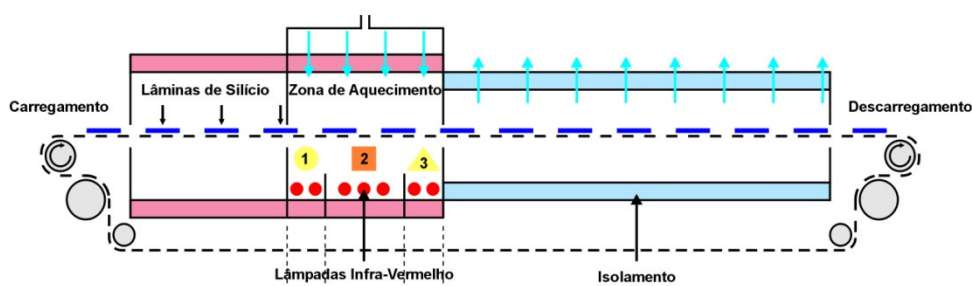


Figura 4-20. Esquema do forno de difusão/queima de pastas de serigrafia.

Devido à simplicidade e à alta qualidade, o emissor homogêneo é muito utilizado nos processos industriais. Mesmo utilizando diferentes tecnologias, como substratos de baixa qualidade e contatos produzidos por serigrafia da pasta de prata, a perda obtida em células solares industriais com emissor homogêneo é muito pequena. Eficiências de 16,4 % são obtidas em células solares de grande área em Si-FZ, tipo n, com emissor de alumínio. Esta eficiência é somente 0,4 % menor que a eficiência apresentada pelos dispositivos com emissor localizado que alcançaram 17 % de eficiência. Para dispositivos de grande área (12,5 cm x 12,5 cm) uma eficiência acima de 16 % é atingida utilizando queima das pastas de metalização simples em substratos mono e multicristalinos com estrutura n^+np^+ [17].

Uma vez que um dos principais problemas na formação de emissores homogêneos posteriores de alumínio está associado ao abaulamento da célula solar resultando em alto índice de quebra, neste trabalho foi desenvolvido um processo de fabricação de células solares com emissor localizado. Ao final ambos, células solares com emissor posterior localizado e emissor posterior homogêneo, foram comparados.

4.4.4. Análise do Tempo de Vida dos Portadores Minoritários

Uma das técnicas utilizadas para estimar o valor do tempo de vida dos portadores minoritários é a PCD (decaimento da fotocondutividade). Uma lâmpada estroboscópica é utilizada para disparar a radiação incidente na lâmina, medindo-se a variação da tensão elétrica em circuito de radiofrequência (RF). Existem vários métodos de passivação das superfícies da lâmina a ser medida, tais como crescimento do óxido ou imersão em soluções químicas. O método mais utilizado é a imersão da lâmina em um líquido passivador como HF (48 %). Neste equipamento, a lâmina é colocada sobre uma bobina que está conectada a um circuito-ponte de radiofrequência. Então, irradia-se a lâmina com luz pulsada que, ao gerar portadores, produz uma alteração na condutividade do material semiconductor, gerando uma diferença de potencial medida em um osciloscópio. Ao retirar a luz, a ponte retorna ao equilíbrio em uma taxa proporcional ao número de portadores que se recombinam na amostra. A Figura 4-6 apresenta o equipamento para medição do tempo de vida WCT100 e a Figura 4-21 mostra o esquema do mesmo. A curva de

decaimento da fotocondutividade é obtida pela soma de uma série de curvas e modos exponenciais com distintos tempos de relaxação.

Outro equipamento disponível para a medição do tempo de vida utilizando a mesma técnica foi o WT-2000PV, da Semilab, que permite obter mapas de tempo de vida dos portadores minoritários e de comprimento de difusão utilizando radiação no intervalo de micro-ondas, chamado de μ -PCD (*microwave induced photoconductivity decay*). O equipamento possui um dispositivo para medida de corrente de curto-circuito induzida por feixe de radiação monocromática denominado de LBIC (*light beam induced current*), e comprimento de difusão, possibilitando o cálculo da eficiência quântica externa e interna de células solares para quatro diferentes comprimentos de onda.

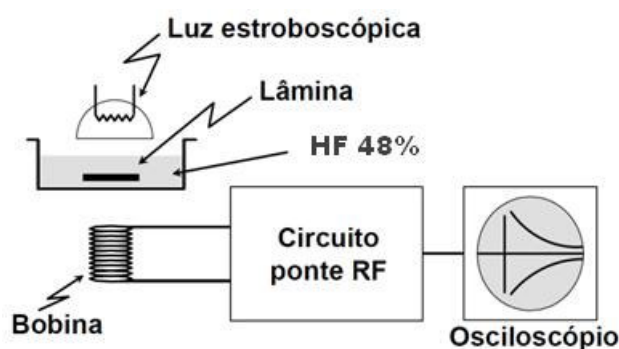


Figura 4-21. Esquema do circuito de radiofrequência adotado na técnica da medição do decaimento da fotocondutividade.

A técnica μ -PCD é bastante utilizada na caracterização de lâminas de silício usadas em processos de fabricação de células solares. Nesta técnica, um laser de InGaAs pulsado, de comprimento de onda de 905 nm, muda a condutividade da lâmina de silício, o que altera a refletância para micro-ondas. Ao interromper a incidência do feixe laser sobre a lâmina, a refletância de micro-ondas decai em função do tempo de forma exponencial e a constante de tempo desta curva será o tempo de vida dos portadores minoritários. Um ponto importante a destacar é que esta técnica é dependente da recombinação em superfície, principalmente quando o tempo de vida dos minoritários no interior da lâmina é elevado. Nesta situação, deve-se passivar a superfície com líquidos tais como uma solução de iodo com etanol. Esta técnica foi utilizada para caracterizar as lâminas de Si-FZ durante o desenvolvimento do processo.

A primeira análise do tempo de vida dos portadores minoritários foi realizada para a difusão de fósforo para formar a região de FSF da célula solar. O objetivo foi verificar a ocorrência ou não de *gettering* com este passo do processo, ou seja, constatar se o passo de alta temperatura influencia no tempo de vida dos minoritários. Para a medição do tempo de vida dos minoritários após a difusão (τ_{final}) a região dopada com fósforo foi removida em ataque CP4 durante 10 minutos. Desta forma é medido o valor do tempo de vida na base do dispositivo, que pode ser comparado com o valor obtido antes da formação da região de FSF, permitindo analisar a influência dos passos térmicos nas propriedades do dispositivo.

Na Tabela 4-16 apresentam-se os resultados da medição do tempo de vida dos portadores minoritários utilizando-se a técnica do decaimento da fotocondutividade com o equipamento WCT100 para o nível de injeção de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, após difusão de fósforo no forno Bruce com 0,21 % de POCl_3 no ambiente. Especificamente, comparou-se o tempo de vida das amostras com o valor inicial. Constatou-se que para a temperatura de 850 °C o τ_{final} aumenta para todos os processos. Para esta temperatura e tempo de difusão de 30 minutos, o τ_{final} é o maior, com aumento da ordem de 70 %. O maior valor absoluto ocorre para 15 minutos de difusão, como mostra a Figura 4-22. Para as temperaturas de 800 °C e 900 °C, nota-se que para tempos de difusão curtos ou muito longos, o tempo de vida das amostras diminuiu, como ilustram as Figuras 4-23 e 4-24.

Tabela 4-16. Tempo de vida dos portadores minoritários inicial (τ_{inicial}) e final (τ_{final}) sem dopagem em função do tempo e da temperatura do processo para lâminas de Si-FZ, processadas no forno Bruce com 0,21 % de POCl_3 no ambiente.

T (°C)	Tempo (min)	Si-FZ		
		τ_{inicial} (μs)	τ_{final} (μs)	Variação (%)
800	15	400 ± 400	280 ± 70	-35
	30	400 ± 300	500 ± 300	29
	45	290 ± 110	420 ± 70	45
	60	220 ± 70	370 ± 130	73
	75	540 ± 150	370 ± 110	-32
850	15	600 ± 400	820 ± 220	31
	30	290 ± 90	700 ± 300	135
	45	440 ± 160	600 ± 300	43
	60	480 ± 260	680 ± 120	40
900	15	440 ± 60	380 ± 70	-13
	30	250 ± 110	-	-
	45	410 ± 160	180 ± 80	-55

A mesma análise experimental foi implementada para lâminas de Si-FZ difundidas no forno Tystar. Os resultados são mostrados na Tabela 4-17. Constatase que o maior aumento do tempo de vida dos minoritários ocorre para a temperatura de 850 °C e 30 minutos de difusão, com aumento percentual de 135 %. Para os demais processos o tempo de vida dos minoritários após a difusão diminuiu em relação ao valor inicial, como ilustra a Figura 4-25. Cabe destacar que nos processos realizados no forno Bruce para a temperatura de 800 °C e de 900 °C e tempo de 15 minutos também houve uma diminuição deste parâmetro.

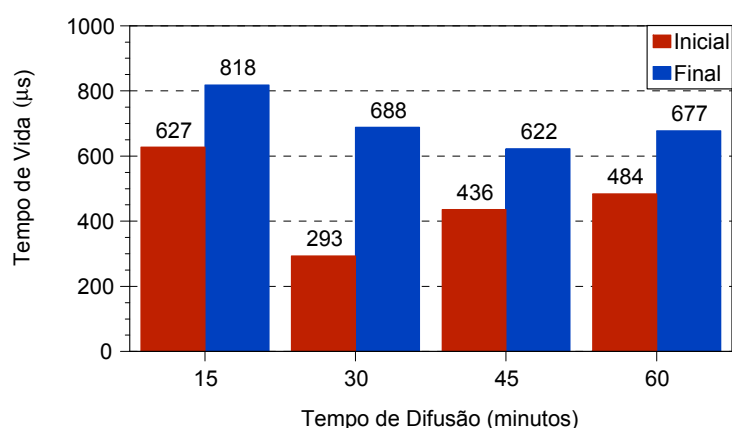


Figura 4-22. Tempo de vida dos portadores minoritários inicial e final médios das quatro amostras de Si-FZ processadas na temperatura de 850 °C no forno de difusão Bruce.

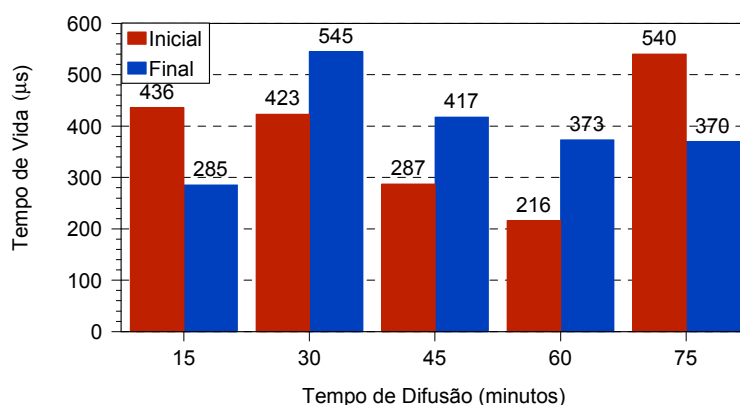


Figura 4-23. Tempo de vida dos portadores minoritários inicial e final médios das quatro amostras de Si-FZ processadas na temperatura de 800 °C no forno de difusão Bruce.

Os processos de difusão de fósforo foram repetidos para as temperaturas de 850 °C e 900 °C a fim de comparar o tempo de vida dos minoritários para a concentração de 0,17 % de POCl_3 no ambiente. Os valores iniciais e finais medidos deste parâmetro são apresentados na Tabela 4-18. Nota-se que o maior aumento percentual e absoluto ocorre para a temperatura de 850 °C e menor tempo de

difusão, com valor médio de 900 μs . O valor médio para os demais tempos e temperaturas está entre 650 μs e 760 μs e, em alguns processos, ocorre uma redução do tempo de vida após a difusão, quando o tempo de vida inicial é elevado.

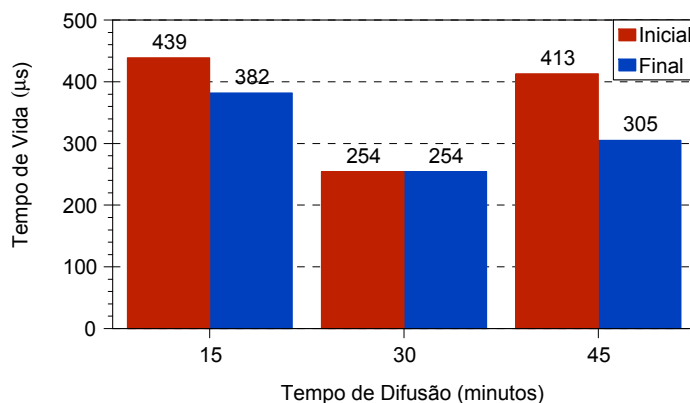


Figura 4-24. Tempo de vida dos portadores minoritários inicial e final médios das quatro amostras de Si-FZ processadas na temperatura de 900 °C no forno de difusão Bruce.

Tabela 4-17. Tempo de vida dos portadores minoritários inicial (τ_{inicial}) e final (τ_{final}) sem dopagem em função do tempo e da temperatura do processo para lâminas de Si-FZ, processadas no forno Tystar com 0,21 % de POCl_3 no ambiente.

T (°C)	Tempo (min)	Si-FZ		
		τ_{inicial} (μs)	τ_{final} (μs)	Variação (%)
800	15	620 ± 250	200 ± 70	-68
	30	520 ± 190	210 ± 30	-59
850	15	400 ± 300	310 ± 130	-17
	30	340 ± 30	560 ± 270	66
900	15	300 ± 70	300 ± 60	-1

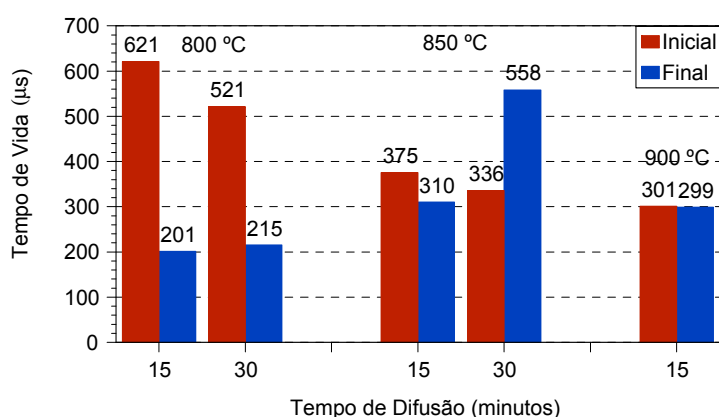


Figura 4-25. Tempo de vida dos portadores minoritários inicial e final médios das quatro amostras de Si-FZ processadas no forno de difusão Tystar, em função da temperatura e tempo de difusão.

Na Tabela 4-19 comparam-se os resultados para a difusão de fósforo a 850 °C durante 30 minutos para a concentração de POCl_3 no ambiente de 0,21 %, 0,17 % e 0,05 %. Verifica-se que há uma tendência de aumento do tempo de vida dos minoritários com a diminuição da concentração de fósforo no ambiente.

Tabela 4-18. Tempo de vida dos portadores minoritários inicial (τ_{inicial}) e após a difusão com 0,17 % de POCl_3 no ambiente (τ_{final}) em função do tempo e da temperatura do processo para lâminas de Si-FZ, processadas no forno Tystar.

T (°C)	Tempo (in)	Lâmina	τ_{inicial} (μs)	τ_{final} (μs)	Variação (%)
850	15	P4-2	353	164	-53
		P4-4	288	310	8
		P5-1	145	1604	1006
		P5-2	301	1592	412
		Média	270 \pm 90	900 \pm 800	-
	30	P2-1	1645	432	-74
		P2-2	1030	670	-35
		P4-2	596	874	47
		P4-4	690	773	12
		P4-6	631	481	-24
		Média	900 \pm 400	650 \pm 190	-
900	15	P4-4	319	920	188
		P4-6	1498	604	-60
		Média	900 \pm 800	760 \pm 220	-
	30	P2-2	695	401	-42
		P2-4	1315	969	-42
		Média	1000 \pm 400	700 \pm 400	-

Tabela 4-19. Tempo de vida dos portadores minoritários inicial (τ_{inicial}) e após a difusão em função da concentração de POCl_3 no ambiente (τ_{final}) para lâminas de Si-FZ, processadas no forno Tystar.

POCl_3 (%)	Lâmina	τ_0 (μs)	τ_{final} (μs)	Variação (%)
0,21	Média	340 \pm 30	560 \pm 270	65
0,17	Média	1000 \pm 400	620 \pm 170	-38
0,05	P1-1	145	1600	1006
	P1-2	300	1590	429
	Média	220	1600	617

A segunda etapa de medições do tempo de vida dos portadores minoritários consistiu em verificar se ocorre contaminação no forno de esteira nas lâminas de silício, refletindo diretamente neste parâmetro. Na Tabela 4-20 são apresentados os processos realizados em cada uma das lâminas. Neste caso, as amostras possuíam a região de FSF formada por difusão de fósforo com e sem passivação das superfícies, obtida com um passo térmico de oxidação seca. As lâminas passaram pelo procedimento completo de fabricação das células solares, porém não

receberam a deposição do alumínio para formar o emissor nem as malhas metálicas para coleta dos portadores gerados.

Como estas lâminas possuíam filme AR, as medições do tempo de vida dos portadores minoritários após a passagem das lâminas pelo forno de esteira foram realizadas sem passivação em superfície utilizando a técnica μ PCD no equipamento Semilab. As mesmas medições foram realizadas tanto para a face frontal quanto para a face posterior de cada lâmina e os resultados são apresentados na Tabela 4-20.

Tabela 4-20. Valores do tempo de vida dos portadores minoritários medidos após a passagem das lâminas pelo forno de esteira para lâminas com filme AR com e sem passivação com óxido de silício.

	Óxido	Posição do filme AR na esteira	Frontal	Posterior
			τ_{inicial} (μs)	τ_{final} (μs)
P2L25	Sim	para baixo	12	12
P2L26			14	14
P2L27	Sim	para cima	11	4
P2L28			15	15
P2L29	Não	para baixo	10	14
P2L30			14	14
P2L31	Não	para cima	14	14
P2L32			15	14

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4-20, verifica-se que a passivação da superfície obtida por processamento térmico em ambiente com oxigênio não melhora o tempo de vida efetivo dos portadores minoritários, ou seja, esta camada de SiO_2 não melhora a passivação das superfícies da lâmina de silício.

Por não haver diferença nos valores do tempo de vida para lâminas apoiadas na esteira do forno com e sem proteção de óxido ou com uma face com filme AR voltada para a esteira ou para cima, pode-se concluir que estes fatores não interferem no comportamento final da célula solar. Porém, observa-se que o tempo de vida é muito baixo, provavelmente devido à falta de passivação.

O mesmo tipo de análise foi realizada para lâminas sem filme AR. As condições de processamento de cada lâmina no forno de esteira e os resultados são apresentadas na Tabela 4-21. A passivação para a medição foi realizada com solução de iodo e etanol.

Os resultados das medições com a técnica μ PCD indicam que o óxido formado nas superfícies, tanto por oxidação térmica seca quanto por formação espontânea

durante a secagem e queima no forno de esteira não é adequado para passivar a superfície, uma vez que os valores do tempo de vida dos portadores minoritários em lâminas sem passivação com uma solução de iodo e etanol, são muito menores que com passivação líquida. Este fato demonstra que a recombinação na superfície é elevada e, conseqüentemente, o tempo de vida efetivo é baixo. Comparando os resultados de medições de lâminas passivadas em iodo e etanol com e sem dopagem frontal de fósforo, verifica-se que os valores de tempo de vida são maiores sem a dopagem frontal. Isto se deve ao fato de que uma região com maior concentração de átomos de fósforo apresentar centros de recombinação que resultam em tempos de vida efetivos menores. Com a remoção da região dopada, o valor do tempo de vida medido refere-se à base do dispositivo. Neste caso, o tempo de vida inicial das lâminas de Si-FZ é da ordem de 300 μs e após os passos de difusão da região de FSF e dos processos térmicos no forno de esteira aumenta para valores maiores que 400 μs , evidenciando que após todo o processamento o tempo de vida é maior que o inicial.

Novamente, constata-se que não há variação significativa entre os resultados do tempo de vida para amostras posicionadas com a face frontal com FSF de fósforo diretamente em contato com a esteira do forno ou voltada para cima. Portanto, conclui-se que não há alteração no tempo de vida dos portadores minoritários nas diferentes possibilidades de processamento das lâminas nas etapas de secagem e queima dos metais.

Tabela 4-21. Valores do tempo de vida dos portadores minoritários medidos após a passagem das lâminas pelo forno de esteira para lâminas sem filme AR.

	Óxido	Posição da face frontal na esteira	τ com óxido (μs)	τ com FSF (μs)	τ sem FSF (μs)
			Sem passivação	Com passivação	Com passivação
P2L40	Sim	para baixo	16	260	560
P2L41		para cima	17	260	470
P2L42	Não	para baixo	16	240	30
P2L43		para cima	16	240	430

Uma terceira análise em relação ao tempo de vida dos portadores minoritários foi realizada para comparar o tempo de vida dos minoritários após cada processo térmico a alta temperatura. Os resultados são apresentados na Tabela 4-22. Na Figura 4-26 são apresentados mapas do tempo de vida dos portadores minoritários resultantes da medição após diferentes passos do processamento das lâminas de silício. Estes mapas foram obtidos pela técnica μPCD utilizando passivação da

superfície com uma solução de iodo e etanol. No caso das lâminas passivadas na superfície, observa-se que o valor do tempo de vida dos portadores minoritários não diminui após os passos térmicos em alta temperatura, inclusive aumentando após o passo de passivação por oxidação térmica seca. Este resultado demonstra que ocorrem processos de gettering no dispositivo, mesmo que pouco relevantes, por haver um aumento pequeno no valor do tempo de vida dos portadores minoritários ao longo do processamento. O fato de maior importância é que este valor não diminui. Os valores obtidos sem passivação são menores devido ao fato da superfície ser altamente recombinante devido às ligações atômicas rompidas.

Tabela 4-22. Valores do tempo de vida dos portadores minoritários medidos após cada passo do processamento dos dispositivos, antes da metalização.

	τ com óxido (μs) Sem passivação	τ com FSF (μs) Com passivação	τ sem FSF (μs) Com passivação
Após limpeza – P2L36	5	---	710
Após oxidação – P2L37	150	---	570
Após POCl_3 – P2L38	70	140	710
Após passivação – P2L39	25	280	880

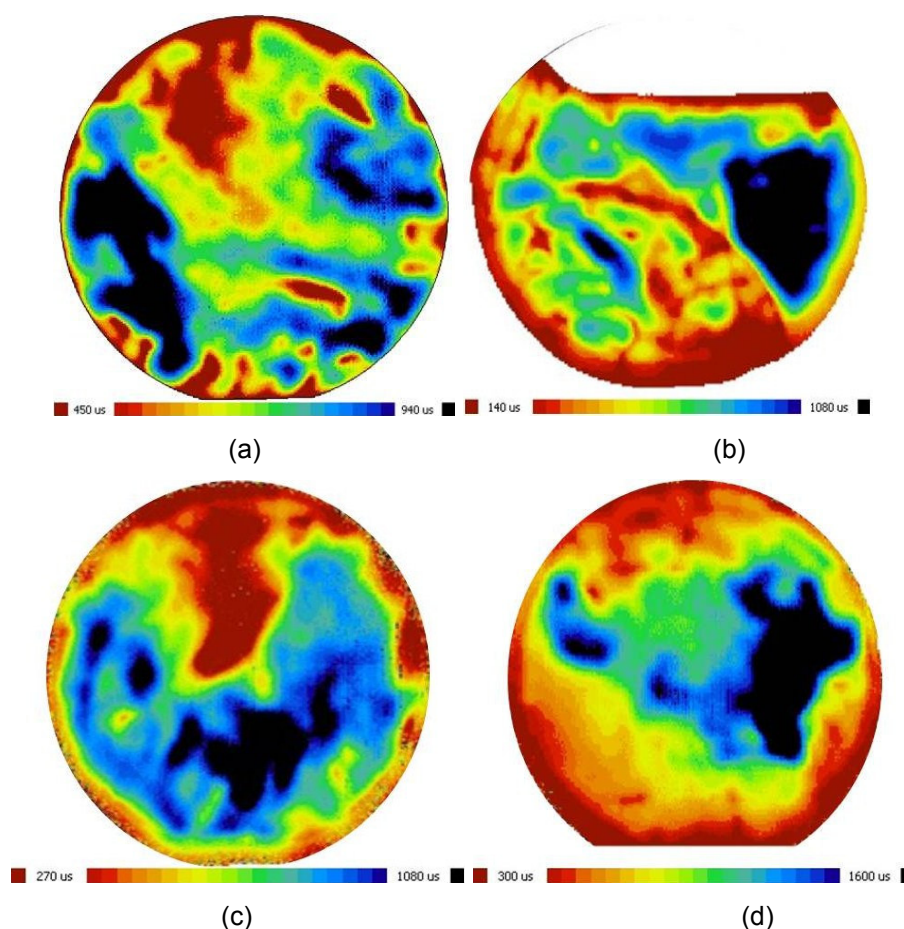


Figura 4-26. Mapas do tempo de vida dos portadores minoritários obtidos pela técnica μPCD medidas após os passos de processamento das lâminas: (a) limpeza química, (b) oxidação, (c) difusão de fósforo e (d) passivação.

Comparando os valores de tempo de vida nota-se que o valor final (880 μs), sem a região de FSF, é ligeiramente maior que o inicial (700 μs). Portanto, a oxidação, a difusão e a passivação melhoram e/ou mantêm a qualidade do substrato. Após a difusão, o valor do tempo de vida com a região de FSF é menor que o inicial devido à existência da região de FSF. Também se observa que após a passivação não há uma melhora significativa nos valores. Isto indica que a realização de um passo térmico adicional, que agrega maior custo de produção e tempo de processamento, não acarreta em uma melhora significativa no tempo de vida. O tempo de vida efetivo medido com o óxido de passivação é da ordem de 25 μs , muito menor que o valor medido, de 280 μs com a região de FSF e passivação com soluções químicas. Portanto, identifica-se que a passivação com SiO_2 ou TiO_2 somente na face frontal não é efetiva.

4.5. Filme AR e Metalização

Com o objetivo de reduzir a quantidade de radiação solar refletida na superfície da célula solar, é depositado um filme antirreflexo (AR) na superfície frontal. Este é um dos fatores que colabora com o aumento da eficiência da célula solar. O equipamento adotado foi a evaporadora modelo BJD2000, da marca Temescal, que submete as lâminas a alto vácuo e em temperatura ambiente.

A camada antirreflexo consiste de um filme fino dielétrico que visa diminuir a reflexão da radiação incidente. A reflexão é mínima quando a espessura da camada é igual ou múltipla da Equação 4-1.

$$\frac{n_{\text{AR}}\lambda_0}{4} \quad (4-1)$$

onde n_{AR} é o índice de refração do filme e λ_0 é o comprimento de onda, que corresponde à mínima refletância. A camada AR geralmente apresenta um mínimo em torno de 560 nm, onde o fluxo de fótons é máximo no espectro solar [7].

Portanto, neste trabalho o filme antirreflexo de TiO_2 foi depositado sobre as lâminas durante o processamento de células solares. Conforme trabalho anterior [90] a espessura do filme de TiO_2 é de 68 nm.

Um passo importante para melhorar a relação entre eficiência e custo das células solares é a formação das malhas metálicas frontal e posterior, responsáveis por coletar os portadores de carga gerados pelo dispositivo. Esta é uma etapa complexa na produção de células solares em larga escala. A fotolitografia, a metalização por contatos enterrados e o *electroless* são processos relativamente mais caros e de alto consumo de tempo para aplicação em larga escala. Ao contrário, a serigrafia é uma técnica mais simples, de formação da malha de metalização com custo efetivo e consistente com as exigências para produção em alto volume. Entretanto, os resultados atingidos com a metalização por serigrafia geralmente apresentam perda na eficiência do dispositivo [91], [92], [93].

Bons contatos elétricos exigem baixa resistência de trilha e de contato. Uma alta resistência de contato metal-semicondutor aumenta a perda de potência e aumenta a resistência série, resultando em um fator de forma reduzido e, então, em uma eficiência mais baixa. Assim, exigências industriais devem ser satisfeitas para assegurar a resistência de contato metal-semicondutor baixa [59].

A metalização por serigrafia está baseada em dois equipamentos: o *screen-printer* (Figura 4-12) e o forno de esteira (Figura 4-17). Primeiramente é depositada sobre a lâmina de silício uma pasta contendo prata ou alumínio, da mesma forma que a deposição da pasta de alumínio para difusão no forno de esteira. Depois as lâminas são colocadas em um forno de esteira para secagem da pasta a uma temperatura de 150 °C a 250 °C. Este processo é realizado em ambas faces. Então as lâminas retornam ao forno para a queima das pastas, com temperaturas entre 700 °C e 1000 °C, para estabelecer o contato elétrico com o silício. O processo produz pouco desperdício de material e pouco impacto ambiental e, por ser modular, facilita a produção. A composição da pasta deve ser suficientemente densa para produzir linhas contínuas e sua viscosidade deve ser baixa durante a serigrafia. Isto assegura que a pasta seja propriamente transferida para o substrato através das aberturas da tela [87].

A pasta serigráfica para metalização constitui-se de: porção metálica, vidro (óxidos) e modificadores, solventes e polímeros não-voláteis ou resinas, que são misturados. Estes são descritos a seguir [71], [87]: (i) fase funcional, que consiste da porção metálica (prata e/ou alumínio no caso das pastas condutivas para serigrafia), responsável pela condução da corrente; (ii) fase de união, que adere a pasta ao substrato durante a queima a altas temperaturas. Também é chamado de *glass frit*, que é uma mistura de óxidos metálicos e dióxido de silício fundidos para formar uma parte vítrea uniforme. Geralmente, o óxido de chumbo é um integrante importante, adicionado em porções de 2 % a 5 % para a ação da sinterização; (iii) resinas ou ligantes, que atuam como um portador do metal e consiste em solventes voláteis e polímeros não-voláteis. Estas substâncias evaporam durante os passos de secagem e pré-queima, sendo também responsáveis pela adesão da pasta no substrato durante a impressão; (iv) modificadores, que são pequenas porções de aditivos específicos de cada fabricante. Estes controlam o comportamento da pasta antes e depois do processamento. Os modificadores podem incluir combinações de elementos, tais como Ge, Bi, Pb, Li, Cd, In e Zn.

As resinas ou ligantes facilitam a aderência e, portanto, a manipulação das lâminas após a secagem, durante o armazenamento ou, simplesmente, durante a serigrafia e a secagem da malha posterior. Estes compostos geralmente despolimerizam-se a 225°C e são eliminados completamente a 400°C porque no processo de secagem podem começar a degradar-se [89].

Os fatores que afetam a qualidade da malha de metalização relativo ao processo de serigrafia são: a viscosidade da pasta, a área de serigrafia, a tensão na tela, a velocidade do rodo e a distância entre a lâmina e a tela. A malha de metalização em uma célula solar deve apresentar certas características, tais como: ter baixa resistência de contato com o silício, boa resolução da trilha, boa soldabilidade e baixo custo. Uma das desvantagens da serigrafia é o elevado custo das pastas metálicas [94]. Durante a queima a altas temperaturas, os componentes da pasta interagem com a superfície da lâmina. O óxido, a camada antirreflexo ou outras películas presentes na superfície podem dissolver-se em alguns componentes da pasta, o que permite realizar o contato com a lâmina de silício através dos mesmos [60], [95]. Na queima, sob altas temperaturas, os vidros dissolvem os

óxidos presentes na superfície da lâmina e permitem o transporte dos metais até o silício.

O forno utilizado para secagem e queima das pastas foi o mesmo forno de esteira utilizado para a formação do emissor.

As bordas das células solares compreendem fortes centros de recombinação, além de ser possível haver regiões de curto-circuito, comprometendo o funcionamento do dispositivo. Para evitar este efeito, foram separadas as regiões n^+ e p^+ com feixe de radiação *laser*, utilizando o equipamento *4000 Series YAG Laser Systems*, da empresa *US Laser Corporation*. Este método já vem sendo utilizado no NT-Solar de forma eficaz. As Figuras 4-27-a e 4-27-b apresentam o equipamento de corte com radiação *laser*.



Figura 4-27. (a) Equipamento destinado à separação da região n^+ da p^+ nas bordas das células solares de silício e (b) detalhe interno do equipamento.

4.6. Influência dos Passos Finais do Processo

Para a fabricação de células solares com estrutura n^+np^+ com o processo desenvolvido neste trabalho, foram considerados os resultados analisados anteriormente: texturação das superfícies, medição do tempo de vida dos portadores minoritários na base do dispositivo e da resistência de folha da região de FSF.

4.6.1. Medição das Curvas J-V

A caracterização de células solares é importante para a análise do processo. As células solares podem ser eletricamente caracterizadas pela medida da curva característica da densidade de corrente em função da diferença de potencial aplicada (J-V). Da curva J-V, grandezas físicas podem ser conhecidas, tais como a I_{SC} , a V_{OC} , a P_M (potência máxima), o FF e a η . A curva J-V é determinada sob condições padrão de medição.

Para comparar células solares há um padrão mundial das condições de medição. A irradiância é de 1000 W/m^2 , o espectro da massa de ar é 1,5G e a temperatura da célula é $25 \text{ }^\circ\text{C}$. A performance de uma célula solar depende destes parâmetros.

Para a medição da curva J-V das células solares desenvolvidas, foi utilizado o simulador solar mostrado na Figura 4-28, desenvolvido pela equipe do NT-Solar [96]. Trata-se de um sistema de medição composto por lâmpadas halógenas que produzem a potência necessária para a medição com espectro solar correspondente, base metálica refrigerada a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e sistema de aquisição de dados automatizado.



Figura 4-28. Simulador solar usado para medição das características J-V.

4.6.2. Influência da Ordem de Deposição e Queima das Malhas Metálicas

A sequência de processamento para formação da região do emissor posterior de alumínio e dos contatos metálicos frontal e posterior é um dos fatores chave que

define o processo a ser utilizado. Este parâmetro foi o primeiro a ser analisado neste trabalho. Três procedimentos para a formação do emissor localizado e das malhas metálicas frontal e posterior foram comparados. A sequência de etapas do processo e os resultados são apresentados na Tabela 4-23 e na Tabela 4-24, respectivamente. No processo A-2 e A-3 a temperatura de queima (T_Q) da pasta de prata (PV156) na face frontal foi de 870 °C.

No processo A-1 é apresentada uma sequência de passos em que a difusão da região do emissor de alumínio foi realizada simultaneamente com a metalização posterior. Para isto, foi depositada a camada de pasta de alumínio (PV322) utilizando o equipamento *screen-printer*, conforme o desenho previsto para a malha metálica posterior. A queima da pasta na face posterior e a formação do emissor de alumínio foram realizadas em um único passo de alta temperatura, no forno de esteira com temperatura de 850 °C, 870 °C e 890 °C. Observa-se que as características elétricas dos dispositivos são semelhantes, porém a eficiência é inferior a 8,5 %, devido, principalmente, ao baixo valor da V_{OC} .

No processo A-2, a difusão do alumínio para formação do emissor foi realizada antes da queima da pasta na face frontal. Neste processo a temperatura de difusão e queima (T_{D-Q}) da pasta de alumínio (PV322) foi de 800 °C. O resultado é semelhante ao do processo A-1. Os baixos valores de V_{OC} se devem à possibilidade de ter sido formado um emissor pouco profundo ou a falta de passivação das superfícies da lâmina.

No processo A-3 foi invertida a sequência de deposição das pastas, sendo a malha frontal de prata formada primeiro, seguida da secagem e da difusão/queima em alta temperatura no forno de esteira da pasta de alumínio na face posterior. A T_{D-Q} foi de 800 °C, 850 °C e 900 °C. Como pode ser visto na Tabela 4-23, as curvas J-V não correspondem a uma célula solar. Uma das hipóteses é que a malha frontal possa ter sido degradada com a exposição a dois passos de alta temperatura ou a profundidade atingida pela prata seja maior que a região de FSF.

Tabela 4-23. Comparação entre três diferentes sequências de processamento de células solares com estrutura n^+np^+ e emissor posterior localizado e curvas J-V. T_{D-Q} é a temperatura de difusão/queima da pasta de alumínio na face posterior.

Processo A-1	<ol style="list-style-type: none"> Al posterior Secagem Ag frontal Secagem Difusão/queima 	T_{D-Q} P1L02 = 850 °C P1L03 = 870 °C P1L04 = 870 °C P1L05 = 890 °C P1L06 = 890 °C	
Processo A-2	<ol style="list-style-type: none"> Al posterior Secagem Difusão/queima Ag frontal Secagem Queima 	T_{D-Q} P1L08 = 800 °C	
Processo A-3	<ol style="list-style-type: none"> Ag frontal Secagem Queima Al posterior Secagem Difusão/queima 	T_{D-Q} P1L13 = 800 °C P1L14 = 800 °C P1L15 = 850 °C P1L16 = 850 °C P1L17 = 900 °C P1L18 = 900 °C	

Tabela 4-24. Características elétricas das células solares fabricadas para diferentes sequências de processamento.

Processo			V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)
A-1	P1L02	$T_{D-Q} = 850$ °C	448	30,0	0,524	7,0
	P1L03	$T_{D-Q} = 870$ °C	463	29,8	0,603	8,3
	P1L04		464	29,9	0,601	8,3
	P1L05	$T_{D-Q} = 890$ °C	467	29,7	0,605	8,4
	P1L06		482	28,0	0,632	8,5
A-2	P1L08	$T_D = 800$ °C	484	27,9	0,642	8,7

Com base nos resultados obtidos desta análise, foi padronizado o processo A-2 como o processo base para o desenvolvimento de células solares com estrutura n^+np^+ : deposição por serigrafia, secagem e difusão/queima do alumínio na face

posterior seguido de deposição por serigrafia, secagem e queima da pasta de prata que forma a malha metálica frontal.

4.6.3. Influência da Passivação da Superfície

A segunda análise realizada no processamento das células solares está relacionada com a passivação com uma camada de SiO_2 nas faces frontal e posterior dos dispositivos antes do passo de metalização. No processo B-1 não foi implementada a camada passivadora e no processo B-2 foi crescida uma camada fina de óxido de silício em um passo de alta temperatura em um forno convencional sob atmosfera de oxigênio. Os resultados são apresentados nas Tabelas 4-25 e 4-26.

Observa-se que a formação de uma camada de SiO_2 para passivação das superfícies da célula solar resulta em células solares com resistência paralela significativa. Uma das possibilidades é a de que o emissor posterior de alumínio não tenha sido formado uniformemente nas trilhas.

Tabela 4-25. Comparação entre células solares com estrutura n^+np^+ com e sem passivação com SiO_2 e curvas J-V correspondentes a cada temperatura de difusão/queima de alumínio.

<p>Processo B-1</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Filme AR 2. Al posterior 3. Secagem 4. Difusão e Queima 5. Ag frontal 6. Secagem 7. Queima 	<p style="text-align: center;">T_Q</p> <p>P2L05 = 880 °C P2L06 = 850 °C</p>	
<p>Processo B-2</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Passivação 2. Filme AR 3. Al posterior 4. Secagem 5. Difusão e Queima 6. Ag frontal 7. Secagem 8. Queima 	<p style="text-align: center;">T_Q</p> <p>P2L11 = 850 °C P2L12 = 850 °C</p>	

Tabela 4-26. Características elétricas das células solares fabricadas com e sem passivação com óxido de silício.

		SiO ₂	V _{OC} (mV)	J _{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)
B-1	P2L05	Não	498	30,5	0,582	8,8
	P2L06		469	29,7	0,542	7,6
B-2	P2L11	Sim	475	28,3	0,521	7,0
	P2L12		466	25,4	0,562	6,6

4.6.4. Influência do Fluxo de Ar Seco Durante a Difusão e/ou Queima das Pastas

O fluxo de ar seco durante os passos de secagem e difusão e/ou queima das pastas metálicas depositadas por serigrafia é uma das variáveis do processo. Para analisar este parâmetro foram fabricadas células solares sob duas condições de ambiente do forno de esteira: (i) com fluxo denominado de padrão (processo C-1), com alta vazão de ar nas três zonas de aquecimento e (ii) com fluxo denominado de reduzido (processo C-2), sendo a vazão de ar menor em relação à padrão. Os resultados são apresentados nas Tabelas 4-27 e 4-28.

Não há mudança significativa nos resultados obtidos para diferentes fluxos de ar nas zonas de aquecimento do forno de esteira para secagem e difusão da pasta de alumínio, porém o fluxo reduzido mostra-se levemente melhor. Por isso, foi padronizado o fluxo reduzido para o processamento das células solares.

Após a análise dos parâmetros, estabeleceu-se uma sequência de processamento de células solares com estrutura n⁺np⁺ e emissor posterior localizado formado por pasta de alumínio em forno de esteira. Na Figura 4-29 é apresentado o fluxograma do processo. O processo para fabricação de células solares desenvolvido neste trabalho consistiu em: texturação, limpeza química, oxidação, deposição de resina na face posterior e ataque do óxido na outra face, difusão de fósforo na face frontal, limpeza química, deposição do filme AR, deposição e difusão de alumínio na face posterior, metalização frontal e ataque de bordas. Até este passo todas as células foram processadas de forma padrão. Para avaliar a influência da deposição e difusão de alumínio para a formação do emissor posterior e a formação das malhas metálicas frontal e posterior por serigrafia, os parâmetros destes processos foram variados.

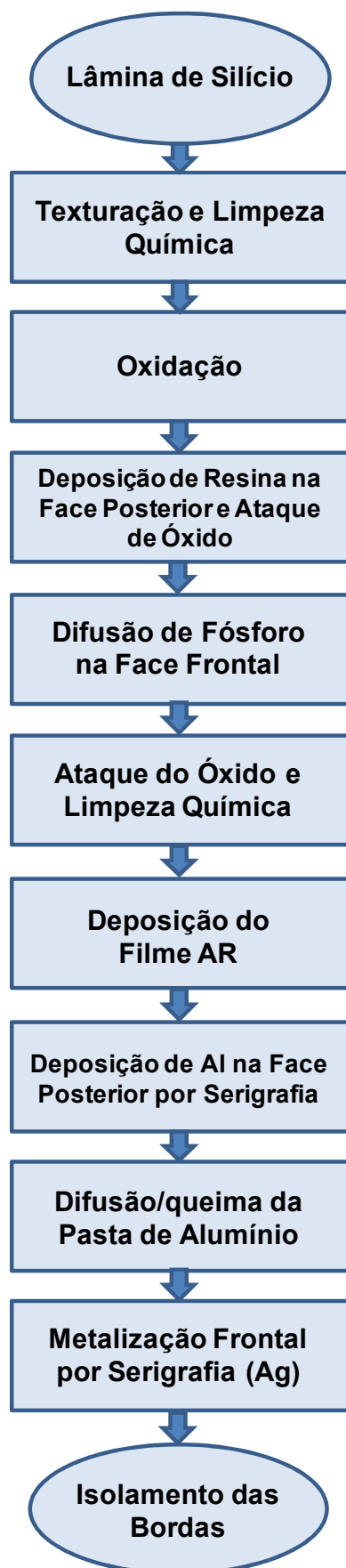


Figura 4-29. Fluxograma do processo desenvolvido para fabricação de células solares com emissor posterior localizado formado por pasta de alumínio.

Tabela 4-27. Comparação entre células solares com estrutura n^+np^+ com dois diferentes fluxos de ar seco nas zonas de aquecimento do forno de esteira e curvas J-V correspondentes a cada temperatura de difusão/queima.

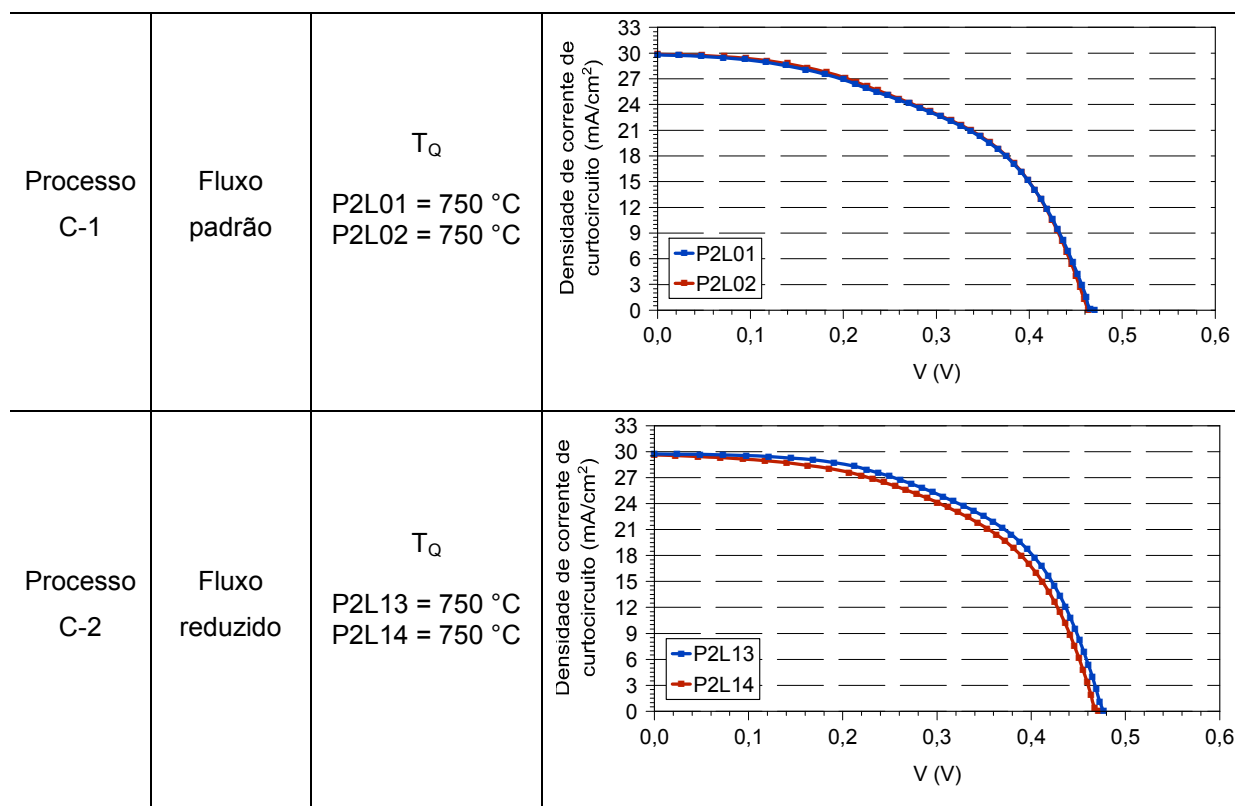


Tabela 4-28. Características elétricas das células solares fabricadas com fluxo padrão e fluxo reduzido de gases nas zonas de aquecimento do forno de esteira.

		Fluxo de ar seco	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)
C-1	P2L01	Padrão	466	29,8	0,507	7,0
	P2L02		463	29,9	0,511	7,1
C-2	P2L13	Reduzido	476	29,7	0,557	7,9
	P2L14		469	29,6	0,539	7,5

4.7. Otimização da Difusão/Queima da Pasta de Alumínio

Os parâmetros de processamento anteriores ao passo de obtenção do emissor posterior p^+ de alumínio foram estabelecidos. Esta etapa está focada na obtenção dos parâmetros de formação do emissor de alumínio e de formação da malha metálica para coleta dos portadores de carga gerados. A deposição de uma pasta metálica de alumínio por serigrafia seguido da secagem e difusão/queima em um forno de esteira a alta temperatura é o método típico utilizado pela indústria para a fabricação de células solares em Si-Cz, tipo p, com BSF de alumínio. Foi analisada

a influência da temperatura de difusão/queima da pasta de alumínio para formar o emissor p^+ e a velocidade da esteira, ou seja, o tempo de exposição das lâminas à alta temperatura. Também foram comparadas as diferenças entre células com emissor homogêneo e emissor localizado posterior.

4.7.1. Influência da Temperatura de Difusão/Queima da Pasta de Alumínio

A partir de trabalhos desenvolvidos anteriormente no NT-Solar, selecionou-se a velocidade de esteira igual a 180 cm/min para realizar a primeira análise da influência da temperatura de difusão/queima da pasta de alumínio para formar o emissor p^+ .

Para a deposição da pasta de alumínio na região posterior dos dispositivos por serigrafia foi utilizada uma máscara com fios de poliéster contendo o desenho pré-definido da malha metálica de acordo com os resultados obtidos por simulação no Capítulo 3. A razão para depositar a pasta metálica em forma de malha em células solares para difusão de alumínio na região posterior é formar o emissor localizado e evitar o abaulamento do dispositivo após o passo térmico de difusão. A pasta de alumínio geralmente é utilizada pela indústria de células solares para formar a região de BSF em substratos Si-Cz, tipo p. Um dos problemas é o abaulamento, provocado pela pasta de alumínio depositada em toda a superfície da célula solar durante o processo de difusão/queima da pasta. O abaulamento geralmente causa problemas, principalmente durante a soldagem das tiras de várias células solares interligadas eletricamente. O abaulamento induzido por diferentes coeficientes de dilatação térmica do alumínio e do silício pode extrapolar um limite e ocasionar rupturas [97].

Avaliaram-se temperaturas de difusão/queima da pasta de alumínio (T_{D-Q}) entre 750 °C e 950 °C. O limite inferior justifica-se por ser o limiar para formação do emissor e o limite superior respeita as condições de processamento do forno utilizado. Os resultados são apresentados Tabela 4-29 e na Figura 4-30. Observa-se que os valores médios de V_{OC} , FF e η e os parâmetros que correspondem à célula de maior eficiência para cada T_{D-Q} foram menores para a temperatura igual a 750 °C. Somente a J_{SC} não diminuiu em 750 °C. Os valores de V_{OC} foram maiores

para temperaturas acima de 850 °C. Porém destaca-se que o valor médio de 484 mV é baixo. Estes valores reduzidos da V_{OC} provavelmente justificam-se pela não obtenção de um emissor suficientemente profundo ou pela falta de passivação das superfícies.

Tabela 4-29. Características elétricas das células solares fabricadas para analisar a influência da temperatura de difusão/queima da pasta de alumínio para formação do emissor posterior. Destacam-se as maiores eficiências obtidas para cada T_{D-Q} .

T (°C)	Célula	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)
750	P2L01	466	29,8	0,507	7,0
	P2L02	463	29,9	0,511	7,1
	P2L13	476	29,7	0,557	7,9
	P2L14	469	29,6	0,539	7,5
	Média	468 ± 5	29,75 ± 0,11	0,528 ± 0,023	7,4 ± 0,4
800	P1L08	484	27,9	0,642	8,7
	P2L04	476	25,2	0,509	7,1
	P2L15	480	29,8	0,566	8,1
	P2L16	477	29,6	0,555	7,8
	Média	479 ± 4	28,1 ± 2,1	0,57 ± 0,05	7,9 ± 0,6
850	P2L05	498	30,5	0,582	8,8
	P2L06	469	29,7	0,542	7,6
	Média	484 ± 21	30,1 ± 0,6	0,562 ± 0,028	8,2 ± 0,9
900	P7L13	467	24,5	0,557	6,4
	P7L14	471	25,3	0,548	6,5
	P3L01A	490	30,7	0,633	9,5
	P5L05	484	30,1	0,579	8,5
	P5L06	493	30,6	0,577	8,7
	P5L07	467	29,2	0,438	6,0
	Média	479 ± 12	28,4 ± 2,8	0,55 ± 0,06	7,6 ± 1,5
950	P6L28	497	29,5	0,617	9,1
	P7L18	471	24,3	0,546	6,2
	Média	484 ± 18	27 ± 4	0,581 ± 0,050	7,6 ± 2,0

Os valores da J_{SC} são similares aos obtidos em células solares de Si-Cz, com processos industriais e são próximos para as diferentes temperaturas de difusão. Observa-se que para a maior T_{D-Q} a J_{SC} diminui. Os valores de FF deveriam ultrapassar 0,77 para a tecnologia da serigrafia empregada. Esta diferença pode resultar da qualidade do contato metal-semicondutor ou da formação do emissor de alumínio.

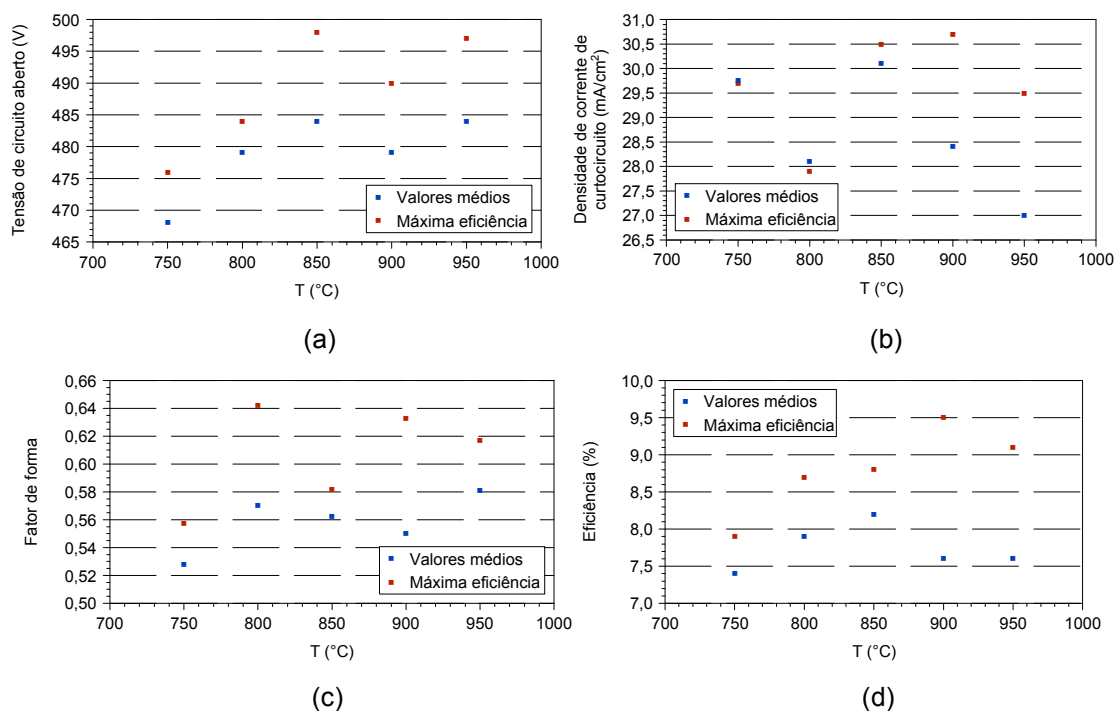


Figura 4-30. Características elétricas das células solares fabricadas em função da temperatura de difusão/queima da pasta de alumínio para formação do emissor posterior: (a) V_{OC} , (b) J_{SC} , (c) FF e (d) η .

A maior eficiência, de 9,5 %, foi obtida para a $T_{D-Q} = 900$ °C. Neste caso, a V_{OC} é de 490 mV, a J_{SC} de 30,7 mA/cm² e o FF = 0,63.

A resistência de folha da região de FSF é afetada pelo processo de difusão/queima da pasta de alumínio, conforme apresenta a Tabela 4-30. Foram realizadas 33 medições da resistência de folha em cada lâmina após a difusão/queima da pasta de alumínio no forno de esteira para T_{D-Q} de 850 °C, 900 °C e 950 °C. Verifica-se que a resistência de folha é alterada após a difusão/queima da pasta de alumínio, sofrendo uma redução de aproximadamente 36 %, independente do valor de T_{D-Q} . A partir do desvio padrão das medidas nota-se que a região frontal n^+ é uniforme.

Tabela 4-30. Resistência de folha da região de FSF de fósforo para analisar a influência da temperatura de difusão de alumínio na formação da região n^+ .

Após a difusão de fósforo	$(37,5 \pm 1,3) \Omega/\square$
Após passagem na esteira a 850 °C	$(23,0 \pm 0,4) \Omega/\square$
Após passagem na esteira a 900 °C	$(24,5 \pm 1,1) \Omega/\square$
Após passagem na esteira a 950 °C	$(25,4 \pm 1,4) \Omega/\square$

4.7.2. Influência da Velocidade da Esteira

Foi variada a velocidade da esteira (v_E) durante a difusão/queima da pasta de alumínio para T_{D-Q} de 850 °C, 900 °C e 950 °C. A velocidade da esteira do forno foi variada de 40 cm/min a 190 cm/min. Para cada combinação de temperatura de difusão do alumínio e velocidade da esteira foram fabricadas, em média, cinco células solares. A análise foi realizada a partir dos valores médios das características elétricas e dos parâmetros correspondentes à célula solar de maior eficiência.

4.7.2.1. Temperatura de 850 °C

Os resultados de células solares com temperatura de difusão/queima da pasta de alumínio igual a 850 °C e diferentes valores de velocidade da esteira são comparados na Tabela 4-32 e na Figura 4-31. Na Tabela 4-31 destacam-se os parâmetros elétricos das células solares com maior eficiência para cada velocidade de esteira. A melhor eficiência média, de 8,2 %, ocorreu para $v_E = 180$ cm/min. Novamente obtiveram-se baixos valores de V_{OC} e FF. O valor de V_{OC} em torno de 480 mV é inferior ao valor atingível para este substrato. Uma possível justificativa para valores de V_{OC} baixos é que a espessura do emissor obtido pode ser pouco profunda ou à falta de passivação. Porém, aprofundar a região do emissor para buscar maiores valores de V_{OC} pode acarretar na degradação da pasta metálica, onde age como malha de coleta dos portadores de carga. De qualquer forma, o FF da ordem de 0,5 também é baixo para as pastas utilizadas. A J_{SC} de 30 mA/cm² é o parâmetro elétrico que apresenta o resultado próximo ao esperado. A máxima eficiência, de 8,8 %, ocorre para $v_E = 180$ cm/min e $v_E = 80$ cm/min. Com base nos resultados experimentais, pode-se concluir que para $T_{D-Q} = 850$ °C, a melhor v_E é de 180 cm/min.

Tabela 4-31. Características elétricas das células solares fabricadas para analisar a influência da velocidade da esteira durante a difusão/queima da pasta de alumínio para formar o emissor posterior e T_{D-Q} de 850 °C. Destacam-se as maiores eficiências obtidas para cada T_{D-Q} .

V_E (cm/min)	Célula	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)
40	P6L29	448	25,4	0,508	5,8
	P6L30	460	26,4	0,527	6,4
	Média	454 ± 8	25,9 ± 0,7	0,517 ± 0,013	6,1 ± 0,4
60	P6L31	488	29,7	0,537	7,8
	P6L32	478	29,6	0,533	7,5
	Média	483 ± 8	29,64 ± 0,09	0,5348 ± 0,0026	7,65 ± 0,18
80	P6L33	493	30,0	0,598	8,8
	P7L01	458	25,2	0,546	6,3
	P7L02	453	20,6	0,419	3,9
	Média	468 ± 22	25 ± 5	0,52 ± 0,09	6,4 ± 2,5
100	P6L35	494	30,6	0,495	7,5
	P7L03	460	25,6	0,518	6,1
	P7L04	458	26,0	0,5164	6,1
	Média	471 ± 20	27,4 ± 2,8	0,510 ± 0,013	6,6 ± 0,9
120	P7L05	454	27,2	0,512	6,3
	P7L06	447	24,7	0,529	5,8
	Média	450 ± 5	26,0 ± 1,7	0,520 ± 0,012	6,1 ± 0,3
180	P2L05	498	30,5	0,582	8,8
	P2L06	469	29,7	0,542	7,6
	Média	484 ± 21	30,1 ± 0,6	0,562 ± 0,028	8,2 ± 0,9

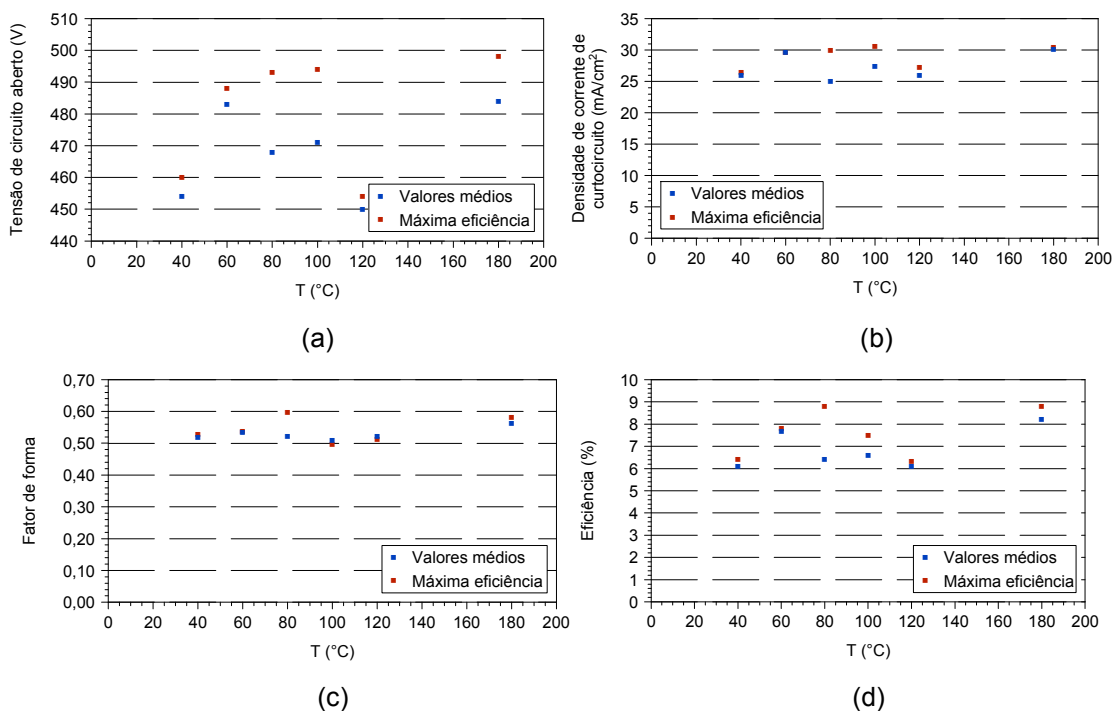


Figura 4-31. Características elétricas das células solares fabricadas para analisar a influência da velocidade da esteira do forno durante o processo de difusão/queima para formar o emissor posterior e T_{D-Q} de 850 °C: (a) V_{OC} , (b) J_{SC} , (c) FF e (d) η .

4.7.2.2. Temperatura de 900 °C

A influência da velocidade da esteira para a temperatura de difusão/queima da pasta de alumínio igual a 900 °C pode ser observada na Tabela 4-33 e na Figura 4-32. Da Tabela 4-32 verifica-se que a maior eficiência média ocorre para $v_E = 140$ cm/min, devido ao aumento na V_{OC} e no FF. A V_{OC} foi superior a 500 mV e o FF da ordem de 0,6. No entanto, a máxima eficiência, de 9,5 %, ocorre para $v_E = 140$ cm/min e $v_E = 180$ cm/min. Na Figura 4-32 observa-se que o FF praticamente independe de v_E . Porém, a V_{OC} e a J_{SC} apresentam uma tendência de aumento para v_E mais rápidas. Para $T_{D-Q} = 900$ °C, pode-se concluir que a melhor v_E é de 140 cm/min.

Tabela 4-32. Características elétricas das células solares fabricadas para analisar a influência da velocidade da esteira durante a difusão/queima da pasta de alumínio para formar o emissor posterior e T_{D-Q} de 900 °C. Destacam-se as maiores eficiências obtidas para cada T_{D-Q} .

v_E (cm/min)	Célula	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)
40	P6L01	458	19,9	0,590	5,4
	P6L02	455	21,3	0,597	5,8
	Média	456,3 ± 1,9	20,6 ± 1,0	0,594 ± 0,005	5,6 ± 0,3
60	P6L03	462	25,9	0,456	5,5
	P6L04	468	26,2	0,546	6,7
	Média	465 ± 4	26,07 ± 0,21	0,50 ± 0,06	6,1 ± 0,9
80	P6L05	481	28,9	0,470	6,5
	P6L06	480	28,8	0,473	6,5
	Média	480,3 ± 1,0	28,82 ± 0,08	0,4716 ± 0,0021	6,5
100	P6L07	493	30,2	0,536	8,0
	P7L08	460	24,4	0,533	6,0
	P7L09	465	23,4	0,541	5,9
	Média	473 ± 18	26 ± 4	0,537 ± 0,004	6,6 ± 1,2
120	P5L02	465	29,6	0,551	7,6
	P5L02	477	32,6	0,587	9,1
	Média	471 ± 8	31,1 ± 2,1	0,569 ± 0,025	8,3 ± 1,1
140	P6L09	508	30,8	0,610	9,5
	P6L10	502	30,6	0,564	8,7
	Média	505 ± 5	30,71 ± 0,13	0,59 ± 0,03	9,1 ± 0,6
160	P6L12	512	29,8	0,532	8,1
	P7L10	467	24,4	0,555	6,3
	P7L11	469	24,6	0,566	6,5
	Média	483 ± 25	26 ± 3	0,551 ± 0,017	7,0 ± 1,0
180	P7L13	467	24,5	0,557	6,4
	P7L14	471	25,3	0,548	6,5
	P3L01A	490	30,7	0,633	9,5
	P5L05	484	30,1	0,579	8,5
	P5L06	493	30,6	0,577	8,7
	P5L07	467	29,2	0,438	6,0
	Média	479 ± 12	28,4 ± 2,8	0,56 ± 0,06	7,6 ± 1,5

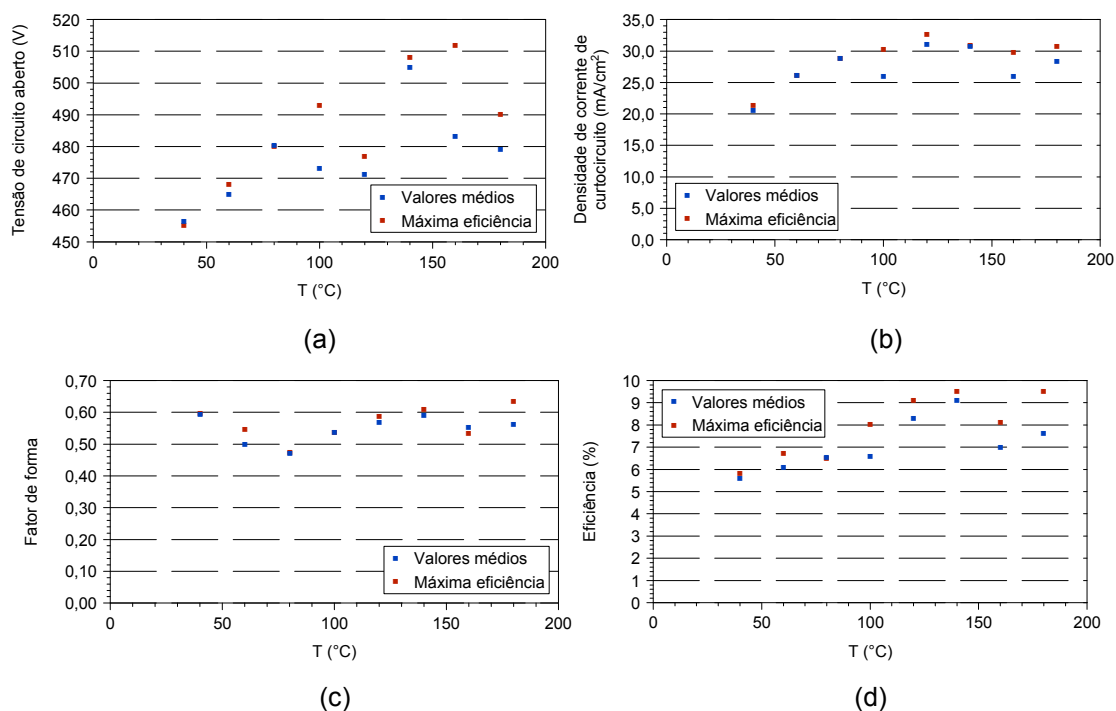


Figura 4-32. Características elétricas das células solares fabricadas para analisar a influência da velocidade da esteira do forno durante o processo de difusão/queima para formar o emissor posterior e T_{D-Q} de 900 °C: (a) V_{OC} , (b) J_{SC} , (c) FF e (d) η .

4.7.2.3. Temperatura de 950 °C

O comportamento das características elétricas dos dispositivos fabricados para a temperatura de difusão/queima da pasta de alumínio igual a 950 °C foi similar àquele para 900 °C, como ilustra a Figura 4-33. Da Tabela 4-33 nota-se que a maior eficiência média, de 8,8 %, foi alcançada para $v_E = 160$ cm/min. Os valores de V_{OC} são inferiores àqueles obtidos para $T_{D-Q} = 900$ °C. A máxima eficiência, de 9,1 %, ocorre para $v_E = 180$ cm/min, porém há uma variação importante entre a eficiência das células para esta v_E . Com base nestes resultados, pode-se concluir que para $T_{D-Q} = 950$ °C as melhores células solares são processadas com $v_E = 160$ cm/min.

Cabe comentar que não foi realizada uma passivação específica das superfícies das células solares. Uma alternativa é a utilização de uma camada passivadora de material alternativo ao SiO_2 , tal como o Al_2O_3 , constituindo uma camada isolante que resulta em menores valores de velocidade de recombinação em superfície [98], [99], [100]. Sabe-se que altos valores de velocidade de recombinação resultam em baixos valores de V_{OC} .

Tabela 4-33. Características elétricas das células solares fabricadas para analisar a influência da velocidade da esteira durante a difusão/queima da pasta de alumínio para formar o emissor posterior e T_{D-Q} de 950 °C. Destacam-se as maiores eficiências obtidas para cada T_{D-Q} .

v_E (cm/min)	Célula	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)
60	P6L15	409	23,3	0,482	4,6
	P6L16	418	22,7	0,518	4,9
	Média	414 ± 7	23,0 ± 0,4	0,500 ± 0,026	4,75 ± 0,24
80	P6L17	494	25,0	0,466	5,1
	P6L18	444	21,8	0,452	4,4
	Média	469 ± 40	23,4 ± 2,3	0,459 ± 0,01	4,7 ± 0,5
120	P6L21	476	28,8	0,504	6,9
	P6L22	469	28,7	0,546	7,3
	Média	473 ± 5	28,73 ± 0,11	0,53 ± 0,03	7,1 ± 0,3
140	P6L24	499	27,5	0,639	8,8
	P7L16	461	23,4	0,575	6,2
	Média	480 ± 27	25,5 ± 2,9	0,61 ± 0,05	7,5 ± 1,8
160	P6L25	500	29,1	0,604	8,8
	P6L26	482	28,2	0,585	8,0
	Média	491 ± 12	28,7 ± 0,6	0,594 ± 0,014	8,4 ± 0,6
180	P6L28	497	29,5	0,617	9,1
	P7L18	471	24,3	0,546	6,2
	Média	484 ± 18	27 ± 4	0,58 ± 0,05	7,6 ± 2,0
190	P7L20	469	24,4	0,585	6,7
	P7L21	469	21,0	0,591	5,8
	Média	469,150 ± 0,014	22,7 ± 2,5	0,588 ± 0,004	6,2 ± 0,6

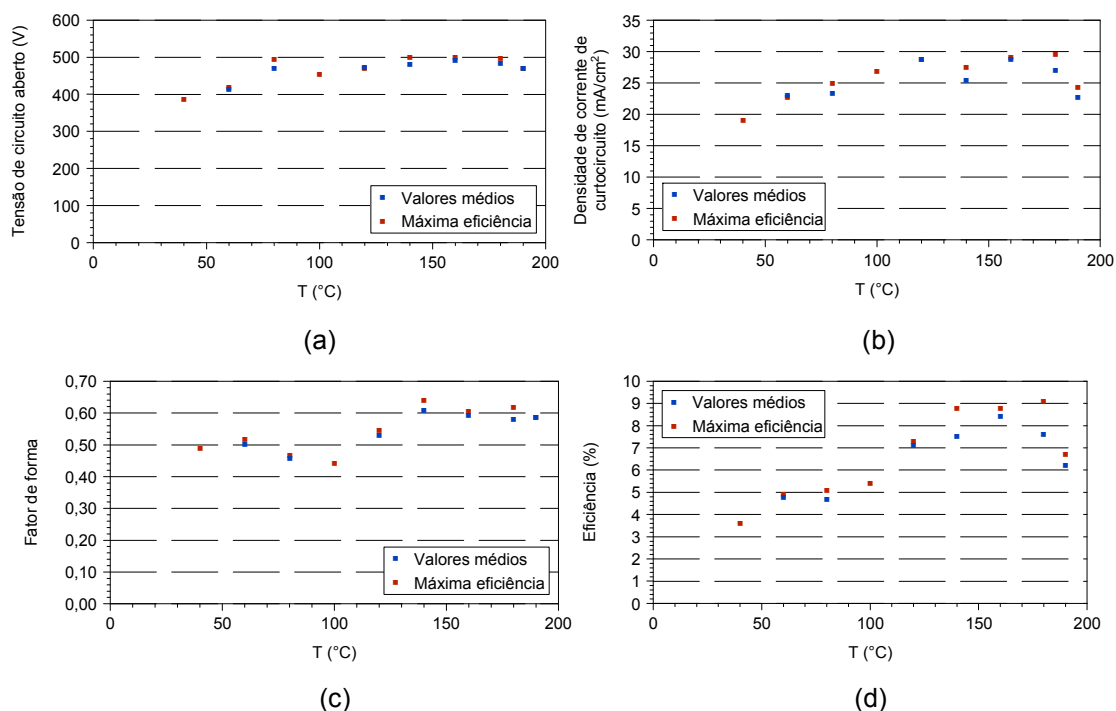


Figura 4-33. Características elétricas das células solares fabricadas para analisar a influência da velocidade da esteira do forno durante o processo de difusão/queima para formar o emissor posterior e T_{D-Q} de 950 °C: (a) V_{OC} , (b) J_{SC} , (c) FF e (d) η .

4.7.2.4. Análise dos Melhores Resultados

Na Figura 4-34 compararam-se as curvas J-V das melhores células solares para cada T_{D-Q} . Estas células solares foram processadas com emissor localizado posterior, isto é, somente ocorreu difusão de alumínio sob as trilhas metálicas, devido às características da pasta de alumínio utilizada. O emissor posterior localizado foi obtido pela deposição de uma malha na face posterior das células solares em vez de depositar a pasta em toda a superfície. Verificou-se que as células solares sofreram pouco abaulamento após a formação do emissor posterior localizado. A eficiência foi de 8,8 %, 9,5 % e 9,1 % para as temperaturas de queima/difusão da pasta de Al de 850 °C, 900 °C e 950 °C, respectivamente. O melhor fator de forma ocorreu para a temperatura e 900 °C e este parâmetro resultou na melhor eficiência para esta temperatura, apesar da V_{OC} ser aproximadamente 8 mV menor. Observa-se que para $T_{D-Q} = 950$ °C a J_{SC} diminuiu ligeiramente. A menor eficiência ocorreu para $T_{D-Q} = 850$ °C, devido principalmente ao fator de forma.

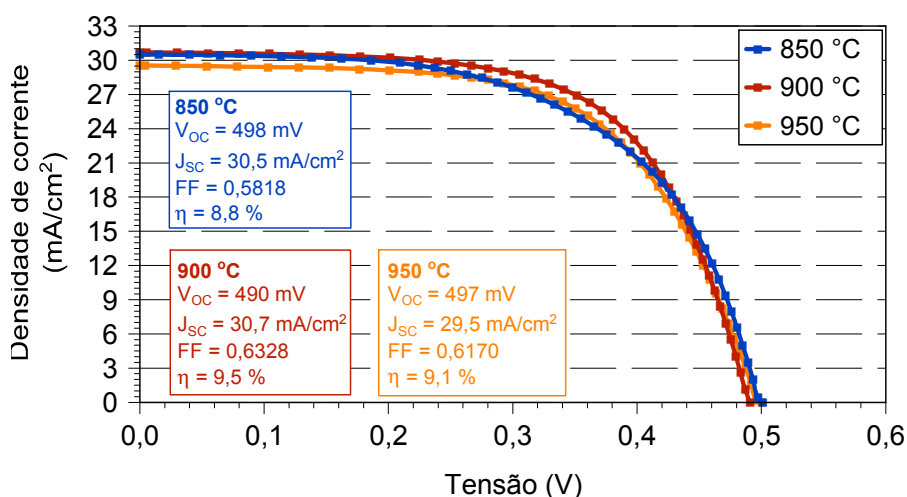


Figura 4-34. Curvas J-V das melhores células solares para T_{D-Q} de 850 °C, 900 °C e 950 °C. A velocidade da esteira foi de 180 cm/min.

Portanto, pode-se concluir que as melhores células solares foram processadas na T_{D-Q} de 900 °C e v_E de 140 cm/min. A eficiência das células solares está limitada pelos baixos valores de V_{OC} e FF. De acordo com a curva J-V, há resistência série elevada. Observou-se que os parâmetros elétricos apresentados pelos células solares fabricadas são inferiores aos resultados obtidos por simulação.

Apresentou-se anteriormente que células solares com emissor localizado posterior podem atingir a eficiência de 16,1 %, sendo este valor aproximadamente 70 % maior que o valor medido nas células solares. A J_{SC} obtida por simulação foi de 33,4 mA/cm², próxima ao valor experimental, de 30,7 mA/cm². Porém, a maior diferença ocorre na V_{OC} . As células solares fabricadas apresentaram V_{OC} de 490 mV, aproximadamente 160 mV inferior ao obtido por simulação (648 mV). Também se constatou que o FF medido, de 0,63, é menor que o resultado da simulação, de 0,74.

Da mesma forma, Sugianto et al. [101] constataram que a melhor temperatura para a difusão/queima de pasta de alumínio para formação de células n^+np^+ em forno de esteira foi de 900 °C. Baixos valores de V_{OC} também foram obtidos pelos autores. Verificaram que para o tempo de difusão/queima de 10 s e 20 s, a V_{OC} medida foi de 564 mV e 427 mV, respectivamente. Estes valores estão próximos ao valor obtido neste trabalho, de 490 mV. Constataram que neste tipo de células ocorrem descontinuidades da junção pn posterior devido ao processo de queima não otimizado, o que provavelmente ocorreu devido ao forno, similar ao utilizado neste trabalho. Neste caso, os dispositivos não são adequadamente simulados pelo programa PC-1D, que trata o dispositivo unidimensionalmente e não simula uma região dopada desuniformemente. Os autores [101] propuseram um modelo de dois diodos estendido, adicionando um diodo Schottky e uma resistência série ao circuito para simular células solares, que representam as regiões com descontinuidade de junção. A partir deste modelo, explicaram o reduzido valor de V_{OC} e FF.

4.8. Comparação do Emissor Localizado com o Emissor Homogêneo

Para comparar células solares com emissor posterior homogêneo e com emissor posterior localizado de alumínio foram fabricados dispositivos com o mesmo processo. No emissor homogêneo foi depositada pasta de alumínio em toda a superfície posterior. Avaliou-se a temperatura de difusão/queima de 900 °C e 950°C e v_E de 140 cm/min. Os resultados são apresentados na Tabela 4-34 e 4-35 para células solares com emissor homogêneo e localizado, respectivamente.

Tabela 4-34. Características elétricas das células solares fabricadas com emissor posterior homogêneo formado com pasta de alumínio.

T (°C)	Célula	V _{OC} (mV)	J _{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)
900	P8L03	448	27,0	0,386	4,7
	P8L04	497	27,4	0,480	6,5
	P8L05	445	31,3	0,514	7,2
	Média	463 ± 29	28,6 ± 2,4	0,460 ± 0,07	6,1 ± 1,3
950	P9L03	460	30,1	0,487	6,8
	P9L04	462	31,2	0,477	6,9
	Média	461,2 ± 1,1	30,6 ± 0,7	0,482 ± 0,007	6,81 ± 0,08

Tabela 4-35. Características elétricas das células solares fabricadas com emissor posterior localizado formado com pasta de alumínio.

T (°C)	Célula	V _{OC} (mV)	J _{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)
900	P6L09	508	30,8	0,610	9,5
	P6L10	502	30,6	0,564	8,7
	Média	505 ± 5	30,71 ± 0,13	0,59 ± 0,03	9,1 ± 0,6
950	P6L24	499	27,5	0,639	8,8
	P7L16	461	23,4	0,575	6,2
	Média	480 ± 27	25,5 ± 2,9	0,61 ± 0,05	7,5 ± 1,8

Analisando os valores médios obtidos para as características elétricas das células solares, verificaram-se melhores resultados das quatro características para o emissor localizado. A eficiência média das células com emissor posterior localizado é 3 % (absoluto) maior para a T_{D-Q} de 900 °C. Para esta temperatura e tipo de emissor observa-se que a eficiência diminui para T_{D-Q} de 950 °C. No caso do emissor homogêneo não se nota uma influência clara da T_{D-Q} na eficiência das células solares. A quantidade de células solares com emissor homogêneo que quebraram foi elevada, uma vez que o abaulamento ocorrido durante o passo térmico foi evidente. Como o passo seguinte à difusão/queima da pasta de alumínio é a deposição da malha frontal de metalização, inevitavelmente a lâmina sofre tensionamento mecânico no equipamento de serigrafia, podendo quebrar.

Analisando as Figuras 4-35 e 4-36, evidenciam-se os melhores resultados das características elétricas tanto para a temperatura de difusão de 900 °C quanto para 950 °C, para os dispositivos com emissor localizado. Os dispositivos com emissor homogêneo apresentam maior resistência série e menor V_{OC} para ambos valores de T_{D-Q}. Portanto, conclui-se que células solares com emissor posterior localizado apresentam maior eficiência.

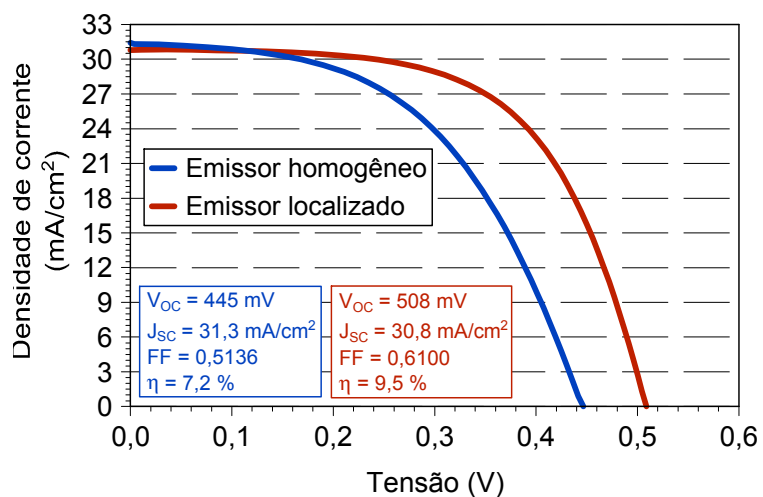


Figura 4-35. Curva J-V das células solares fabricadas com emissor posterior homogêneo e com emissor posterior localizado, considerando a temperatura de difusão/queima da pasta de alumínio de 900 °C.

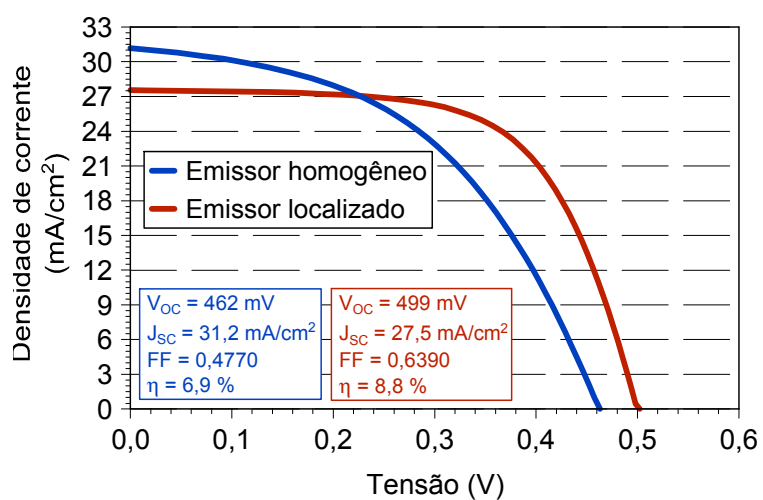


Figura 4-36. Curva J-V das células solares fabricadas com emissor posterior homogêneo e com emissor posterior localizado, considerando a temperatura de difusão/queima da pasta de alumínio de 950 °C.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE

Esta tese foi centrada na otimização, desenvolvimento e análise de células solares n^+np^+ em Si-FV-FZ, tipo n, com alumínio depositado por serigrafia para formar o emissor localizado posterior p^+ em forno de esteira.

Na primeira parte do trabalho, foi otimizada a célula solar n^+np^+ com emissor posterior formado por alumínio e região de FSF formado pela difusão de fósforo, encontrando o melhor par de concentração em superfície (C_s) e profundidade da região altamente dopada (x_j) para obter a resistência de folha adequada para a técnica de metalização implementada.

Para a metalização por evaporação de metais e trilhas na face posterior de 200 μm foram simuladas células solares com trilhas frontais de 10 μm , 30 μm e 100 μm . A eficiência das células solares chega a 17,6 % e 17,1 % para trilhas na face frontal de 30 μm e 100 μm , respectivamente. Também se considerou a largura das trilhas na região posterior de 500 μm e variou-se a largura das mesmas na face frontal de 30 μm , 150 μm e 500 μm . Neste caso, a eficiência obtida foi de 17,6 %, 16,8 % e 15,4 %, respectivamente.

Para a metalização por serigrafia foram simuladas células solares com trilhas no emissor posterior de 100 μm e 500 μm . Para ambos valores de largura de trilhas na face posterior, foi variada a largura na face frontal de 100 μm e 150 μm . A eficiência resultante da simulação foi de 16,1 %, considerando trilhas de 100 μm em ambas faces. Se as trilhas na face posterior forem de 500 μm , a eficiência praticamente não se altera, permanecendo em 16,0 %.

Considerando trilhas na face frontal e posterior de 150 μm e 500 μm , compararam-se as duas técnicas de metalização. Para a evaporação de metais, podem ser obtidos dispositivos com 16,8 % de eficiência e para a serigrafia 15,8 %, para o valor de C_S otimizado igual a 1×10^{19} átomos/ cm^3 . Este resultado se deve ao fato da melhor qualidade do contato que se estabelece entre o metal e o silício para a metalização por evaporação e é confirmado pelo fator de forma. Além do FF, a J_{SC} também diminui ligeiramente para a metalização por serigrafia. A C_S frontal e posterior pode ser a mesma para ambas as técnicas de metalização. Porém cabe destacar que na simulação das células solares com metalização por serigrafia não se considerou a redução da resistividade de contato para o menor valor da C_S na face frontal. Neste caso, os resultados para C_S igual a 5×10^{19} átomos/ cm^3 podem ser mais significativos. A junção, para ambos os tipos de metalização, é profunda na face posterior e na face frontal de FSF é similar, podendo ser um pouco menos profunda para a metalização por evaporação de metais. A utilização de uma técnica de metalização de menor custo resulta em uma perda de 1 % (absoluto) na eficiência dos dispositivos. Considerando a redução significativa no número de passos do processamento das células solares, possibilitando reduzir o custo de produção, a metalização por serigrafia vem a ser uma boa opção para deposição da malha metálica em células solares industriais, apesar da redução da eficiência. Como a metalização por serigrafia tem limitação da largura das trilhas em 100 μm , o processo de fabricação de células solares foi desenvolvido para a malha de metalização com trilhas na face frontal e posterior com largura de 100 μm .

Na segunda parte do trabalho, foi otimizado experimentalmente um processo de texturação em lâminas Si-FV-FZ, tipo n, formando micropirâmides na superfície destas lâminas para reduzir a refletância. Considerando os processos de texturação com e sem ataque químico prévio das lâminas de silício em CP4, verificou-se que o ataque químico em CP4 prévio à texturação da superfície da lâmina melhora a formação das micropirâmides. Com ataque em CP4 a refletância mínima foi de 13,2 % com altura das micropirâmides de até 18 μm . Sem ataque a uniformidade das micropirâmides e a altura são menores, com refletância maior, de 14,3 %. Para conjuntos de 10 lâminas, a composição da solução do banho de texturação foi constituída de 1600 ml de H_2O D.I., 120 ml de IPA, 45 g de KOH e tempo de imersão das lâminas de 45 min. A refletância foi de 11,8 %.

Para a formação da região n^+ foram utilizados dois fornos convencionais de difusão e os resultados foram analisados e comparados. A resistência de folha não é afetada pelo tipo de forno de difusão, pois a concentração de gases no ambiente dos fornos nos processos foi a mesma. Observou-se a tendência da uniformidade da dopagem em uma única amostra ao aumentar a temperatura e o tempo de difusão. A comparação do desvio padrão da resistência de folha para 30 minutos de difusão e temperatura de 800 °C, 850 °C e 900 °C revela a tendência do aumento da uniformidade da dopagem na amostra em função do aumento da temperatura.

Segundo os resultados das simulações, para a metalização por serigrafia com L_F e L_P de 100 μm , o intervalo de resistência de folha na região de FSF n^+ é de 134 Ω/\square a 49 Ω/\square . Considerando que a C_S otimizada para esta região foi de 1×10^{19} átomos/ cm^3 pode ser baixa, provocando um aumento da resistência série e que em outros processos industriais desenvolvidos no NT-Solar obtiveram-se células solares de 15,4 % de eficiência com valores de resistência de folha entre 34 Ω/\square e 40 Ω/\square , optou-se pelo processo de 875 °C, com resistência de folha média de (36 ± 4) Ω/\square .

Em relação à medição do tempo de vida dos portadores minoritários, constatou-se que, para ambos os fornos, para a temperatura de 850 °C houve aumento deste parâmetro após a difusão de fósforo em relação ao valor inicial da lâmina. Especificamente, para o tempo de 30 minutos o aumento foi de 135 %, com valor final de 700 μs . Para alguns processos o tempo de vida dos portadores minoritários após a difusão de fósforo diminuiu em relação ao valor inicial.

Também se verificou que não há alteração no tempo de vida dos portadores minoritários nas diferentes possibilidades de processamento das lâminas nas etapas de secagem e queima/difusão das pastas de Al e de Ag realizadas no forno de esteira.

Foi estabelecida a sequência de etapas finais do processamento de células solares com emissor posterior formado com pasta de alumínio depositado por serigrafia e difusão/queima em forno de esteira: deposição por serigrafia e

queima/difusão da pasta de alumínio para formar o emissor, seguida da deposição e queima da pasta de prata para formar a malha metálica frontal.

Foram otimizados experimentalmente os parâmetros de difusão/queima da pasta de alumínio em forno de esteira para formar o emissor posterior. Concluiu-se que para $T_{D-Q} = 850$ °C, a melhor eficiência é de 8,8 %. A eficiência de 9,1 % foi obtida para $T_{D-Q} = 900$ °C. As melhores células solares foram processadas para as seguintes condições de difusão/queima da pasta de alumínio no forno de esteira: $T_{D-Q} = 900$ °C e $v_E = 140$ cm/min. A eficiência de células solares de 61,58 cm², que chegou a 9,5 %, está limitada pelos baixos valores de V_{OC} e FF. Estes valores reduzidos da V_{OC} provavelmente justificam-se pela não obtenção de um emissor suficientemente profundo ou pela falta de passivação das superfícies.

No caso do emissor posterior homogêneo não se notou uma influência clara da T_{D-Q} na eficiência das células solares. A quantidade de células solares com emissor homogêneo que quebraram foi elevada, uma vez que o abaulamento ocorrido durante o passo térmico foi evidente.

Este trabalho pode ser complementado com o desenvolvimento de um processo para passivar ambas as faces do dispositivo para tentar reduzir a recombinação dos portadores em superfície. Também pode ser feita uma análise da região do emissor de alumínio obtido em cada processo para melhorar os parâmetros elétricos como V_{OC} e FF, bem como realizar nova simulação das células solares utilizando dados obtidos experimentalmente e novos modelos de simulação. Uma otimização experimental da região de FSF também poderia ser realizada.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Institute for Energy Research. Petroleum (Oil). Disponível em: <<http://www.instituteforenergyresearch.org/energy-overview/petroleum-oil>>. Acesso em: 27/07/2010.

[2] HILLSTROM, K.; HILLSTROM, L. C. Industrial Revolution in America. Disponível em: <http://books.google.com.br/books?id=erLF9L5gu34C&pg=PA263&lpg=PA263&dq=petroleum+oil+industrial+revoluion&source=bl&ots=U-C41HMauF&sig=BNTfr1GmcQwj2g03bR_UURdSJeY&hl=pt-BR&ei=1d-4SunWMuavtgeSxsHzDg&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=7#v=onepage&q=&f=false>. Acesso em: 27/07/2010.

[3] COMPAAN, A. D. Photovoltaics: clean power for the 21st century. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 90, p. 2170-2180, 2006.

[4] GREEN, M. A.; EMERY, K.; HISHIKAWA, Y.; WARTA, W. Solar Cell Efficiency Tables (Version 33). **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 17, p. 85-94, 2009.

[5] METZ, A.; HEZEL, R. Easy-to-fabricate 20% efficient large-area silicon solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 65, p. 325-330, 2001.

[6] ZHAO, J. Recent advances of high-efficiency single crystalline silicon solar cells in processing technologies and substrate materials. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 82, p. 53-64, 2004.

[7] LUQUE, A.; HEGEDUS, S. **Handbook of Photovoltaic Science and Engineering**. Chichester: Wiley, 2003. 1115p.

- [8] KUZNICKI, Z. T.; LEY, M. A near-IR IQE improvement obtained by Si structural modifications. In: **17th European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2001, Munique, P. 331-334.
- [9] GOETZBERGER, A.; HEBLING, C.; SCHOCK, H.-W. Photovoltaic materials, history, status and outlook. **Materials Science and Engineering**, v. 40, p. 1-46, 2003.
- [10] Photovoltaic Power Generation. Disponível em: <<http://www.tomzap.com/notes/TechCommunicationsEE333T/FinalReport-PhotovoltaicPowerGeneration.pdf>>. Acesso em 31/07/2010.
- [11] ALCÁNTARA, S. P. Fabricación de células solares sobre silicio multicristalino y silicio purificado por la via metalúrgica. Madri. 2007. 196p. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola Técnica Superior de Engenheiros de Telecomunicação, Universidade Politécnica de Madri, 2007.
- [12] HIRSHMAN, W. P. Surprise, surprise. Solar cell production for 2009 hits 12 GW, an incredible 56-percent increase over 2008. **Photon International**, 2010, p. 176-199.
- [13] ISTRATOV, A. A.; HIESLMAIR, H.; VYVENKO, O. F.; WEBER, E. R.; SCHINDLER, R. Defect recognition and impurity detection techniques in crystalline silicon for solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 72, p. 441-451, 2002.
- [14] HIRSHMAN, W. P. Little smiles on long faces. **Photon International**, p. 170-206, 2009.
- [15] MARKVART, T.; CATAÑER, L. **Solar cells - materials, manufacture and operation**. Amsterdam: Elsevier, 2005. 555p.

[16] PÉRICHAUD, I. Gettering of impurities in solar silicon. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 72, p. 315-326, 2002.

[17] KOPECEK, R.; BUCK, T.; LIBAL, J.; RÖVER, I.; WAMBACH, K.; GEERLIGS, L. J.; SÁNCHEZ-FRIERA, R.; ALONSO, J.; WEFRINGHAUS, E.; FATH, P. Large area screen printed n-type silicon solar cells with rear aluminium emitter efficiencies exceeding 16 %. In: **4th IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**: 2006, Waikoloa, p. 1044-1047.

[18] ZHAO, J.; WANG, A. High efficiency rear emitter PERT cells on Cz and FZ n-type silicon substrates. In: **4th IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**: 2006, Waikoloa, p. 996-999.

[19] CAÑIZO, C. del; CABALLERO, L. J.; LUQUE, A. Development of a process for local BSF solar cells. In: **16th European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2000, Glasgow, p. 1735-1738.

[20] WANG, A.; ZHAO, J.; GREEN, M. A. 24 % efficient silicon solar cells. **Applied on Physics Letters**, v. 57, p. 602, 1990.

[21] MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I.; LUQUE, A. Practical high efficiency bifacial solar cells. In: **First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**: 1994, Waikoloa, p. 1663-1666.

[22] MOEHLECKE, A.; CAÑIZO, C. del; ZANESCO, I.; LUQUE, A. Floating junction passivation of p⁺ emitters. In: **2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion**: 1998, Viena, p.1551-154.

[23] ZHAO, J.; WANG, A. Rear emitter n-type passivated emitter, rear totally diffused silicon solar cell structure. **Applied Physics Letters**, v. 88, 2006.

[24] HEZEL, R.; MEYER, R.; METZ, A. A new generation of crystalline silicon solar cells: simple processing and record efficiencies for industrial-size devices. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 65, p. 311-316, 2001.

- [25] EBONG, A.; BRODY, J.; ROHATGI, A.; WILLIAMS, T. Optimization of front metal contact firing scheme to achieve high fill factors on screen printed silicon solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 65, p. 613-619, 2001.
- [26] CAÑIZO, C. D. **Procesos de extracción de impurezas contaminantes y aplicacion a estructuras de células solares**. Madri. 2000. 200p. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola Técnica Superior de Engenheiros de Telecomunicação, Universidade Politécnica de Madri, 2000.
- [27] GREEN. M. A.; ZHAO, J.; WANG, A.; WENHAM, S. R. Very high efficiency silicon solar cells - science and technology. **IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES**, v. 46, n. 10, 1999.
- [28] ANGERMANN, H.; HENRION, W.; REBIEN, M.; RÖSELER, A. Wet-chemical passivation and characterization of silicon interfaces for solar cell applications. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 83, p. 331-346, 2004.
- [29] DHUNGEL, S. K.; YOO, J.; KIM, K.; GHOSH, S.; JUNG, S.; YI, J. Study of process induced variation in the minority carrier lifetime of silicon during solar cells fabrication. **Materials Science and Engineering B**, v. 134, p. 287-290, 2006.
- [30] KUHNKE, M. **Microscopic investigation on various silicon materials irradiated with different particles with the DLTS method**. Hamburgo. 2001. 177p. Faculdade de Física, Universidade de Hamburgo, Alemanha.
- [31] CISZEK, T. F.; WANG, T. F. Silicon defect and impurity studies using float-zone crystal growth as a tool. **Journal of Crystal Growth**, v. 237-239, p. 1685-1691, 2002.
- [32] GLUNZ, S. W. New concepts for high-efficiency silicon solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 90, p. 3276-3284, 2006.

[33] Topsil. Electrical impedance spectroscopy (EIS) – Characterisation of high purity float zone single crystal silicon. Disponível em: <http://akseli.tekes.fi/opencms/opencms/OhjelmaPortaali/ohjelmat/Materiaalit/fi/Dokumenttiarkisto/Viestinta_ja_aktivointi/Seminaarit/2009/Scientific_day_1_4/Scifi_Day_2009/3_Thomas_Claused.pdf>. Acesso em 31/07/2010.

[34] SHARMA, A. K.; AGARWAL, S. K.; SINGH, S. N. Determination of front surface recombination velocity of silicon solar cells using the short-wavelength spectral response. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 91, p. 1515-1520, 2007.

[35] SCHMIGA, C.; HERMLE, M.; GLUNZ, S. W. Towards 20% n-type silicon solar cells with screen-printed aluminium-alloyed rear emitter. In: **23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition**: 2008, Valência.

[36] Guest Editorial. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 82, p. 1-2, 2004.

[37] SCHMIGA, C.; NAGEL, H.; SCHMIDT, J. 19% efficient n-type czochralski silicon solar cells with screen-printed aluminium-alloyed rear emitter. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 14, p. 533-539, 2006.

[38] RAUER, M.; SCHMIGA, C.; HERMLE, M.; GLUNZ, S. W. Effectively surface-passivated aluminium-doped p^+ emitters for n-type silicon solar cells. **Physics Status Solidi A**, p. 1-3, 2009.

[39] HÖRTEIS, M.; GUTBERLET, T.; RELLER, A.; GLUNZ, S. W. High-temperature contact formation on n-type silicon: basic reactions and contact model for seed-layer contacts. **Advanced Functional Materials**, v. 20, p. 476-484, 2010.

[40] ZHAO, J.; WANG, A.; High efficiency rear emitter PERT solar cells on n-type FZ single crystalline silicon substrates. In: **20th European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2005, Barcelona, p. 806-809.

- [41] ZHAO, J.; SCHMIDT, J.; WANG, A.; ZHANG, G.; RICHARDS, B. S.; GREEN, M. A. Performance instability in n-type PERT silicon solar cells. In: **3rd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion**: 2003, Osaka, p. 923-926.
- [42] GUO, J.-H.; TJAHJONO, B. S.; COTTER, J. E. 19.2% efficiency n-type laser-grooved silicon solar cells. In: **31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference**: 2005, Lake Buena Vista, p. 983-986.
- [43] LIBAL, J.; PETRES, R.; KOPECEK, R.; HAHN, G.; WAMBACH, K.; FATH, P. N-type multicrystalline silicon solar cells with BBr₃-diffused front junction. In: **31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference**: 2005, Lake Buena Vista, p. 1209-1212.
- [44] FROITZHEIM, A.; MÜNZER, K. A.; EISENRITH, K.-H.; TÖLLE, R.; SCHLOSSER, R. E.; WINSTEL, M. G. N-type silicon solar cells based on industrial technology. In: **20th European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2005, Barcelona, p. 594-599.
- [45] CUEVAS, A.; SAMUNDSETT, C.; KERR, M. J.; MACDONALD, D. H.; MÄCKEL, H.; ALTERMATT, P. P. Back junction solar cells on n-type multicrystalline and Cz silicon wafers. In: **3rd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion**: 2003, Osaka, p. 963-966.
- [46] GLUNZ, S. W.; SCHNEIDERLÖCHNER, E.; KRAY, D.; GROHE, A.; HERMLE, M.; KAMPWERTH, H.; PREU, R.; WILLEKE, G. Laser-fired contact silicon solar cells on p- and n-substrates. In: **19th European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2004, Paris, p. 408-411.
- [47] HACKE, P.; MOSCHNER, J.; YAMANAKA, S.; MEIER, D. L.; Efficiency optimization of the n⁺/n/p⁺ PhosTop cell. In: **19th European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2004, Paris, p. 1292-1295.
- [48] BUCK, T.; LIBAL, J.; EISERT, S.; KOPECEK, R.; PETER, K.; FATH, P.; WAMBACH, K. Low cost p⁺nn⁺-type back junction solar cells by screen-printing

technique on Cz and mc Si material. In: **19th European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2004, Paris, p. 1255-1258.

[49] BUCK, T.; KOPECEK, R.; LIBAL, J.; RÖVER, I.; WAMBACH, K.; GEERLINGS, L. J.; SANCHEZ-FRIERA, P.; ALONSO, J.; FATH, P. 14.4% screen-printed n-type mc Si solar cells with Al back junction on thin large-area wafers. In: **15th International Photovoltaic Science and Engineering Conference**: 2005, Shanghai, p. 297-298.

[50] IRACE, A.; SIRLETO, L.; SPIRITO, P.; VITALE, G. F.; CUTOLO, A.; CAMPOPIANO, S.; ZENI, L. Optical characterization of the recombination. **Optics and Lasers in Engineering**, v. 39, p. 219-232, 2003.

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

[52] SINGH, S. N.; GANDOTRA, R.; SINGH, P. K.; CHAKRAVARTY, B. C. Application of photoconductivity decay and photocurrent generation methods for determination of minority carrier lifetime in silicon. **Bulletin of Materials Science**, v. 28, n. 4, p. 317-323, 2005.

[53] MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I.; SOUZA, J. P.; BOUDINOV, H.; CAÑIZO, C. del. Low cost silicon solar cell process based on gettering. In: **17th European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2001, Munique, p. 1873-1876.

[54] 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.

[55] VEDDE, J.; JENSEN, L.; LARSEN, T.; CLAUSEN, T. PV-FZ[®] - A cost effective route to high efficiency solar cells? In: **19th European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2004, Paris, p. 1075-1077.

[56] Topsil. Markeds – update. Disponível em: <http://topsil.cms123.com/files/pdf/Invest_okt-09.pdf>. Acesso em 31/07/2010.

[57] DIEZ, S.; VEDDE, J.; SHOULGA, Y. G.; VLASENKO, T. V.; GLUNZ, S. W.; WARTA, W.; WILLEKE, G. Alternatives to boron doped Czochralski for silicon solar cell processing. In: **19th European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2004, Paris, p. 504-507.

[58] Topsil. High energy efficiency group. Disponível em: <http://www.pv.unsw.edu.au/Research/heeg_Topsil.asp>. Acesso em 31/07/2010.

[59] STEM, N.; CID, M. Physical limitations for homogeneous and highly doped n-type emitter monocrystalline silicon solar cells. **Solid-State Electronics**, v. 48, p. 197-205, 2004.

[60] MALLMANN, A. P. **Metalização serigráfica de células solares bifaciais fabricadas por processos térmicos rápidos**. Porto Alegre. 2006. 94p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

[61] MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I.; MALLMANN, A. P.; EBERHARDT, D.; PEREIRA, G. F. Metalização serigráfica de células solares bifaciais. In: **XI Congresso Brasileiro de Energia**: 2006, Rio de Janeiro, p. 945-955.

[62] CUEVAS, A.; RUSSEL, D. A. Co-optimisation of the emitter region and the metal grid of silicon solar cells. **Progress in Photovoltaics**, v. 8, p. 603-616, 2000.

[63] BARAÑANO, F. R. **Evaluación de la serigrafía como técnica de etalización para células solares eficientes**. Bilbao. 2001. Tese de doutorado. Universidad del País Vasco, Espanha.

[64] LOU, Y.-S.; WU, C.-Y. A self-consistent characterization methodology for Schottky-barrier diodes and ohmic contacts. **IEEE Transactions and Electron Devices**, v. 41, n. 4, p. 558-566, 1994.

[65] DUERINCKX, F.; CHOULAT, P.; BEAUCARNE, G.; YOUNG, R. J. S.; ROSE, M.; RABY, J. A. Improved screen printing process for very thin multicrystalline silicon solar cells. In: **19th European Photovoltaic Solar Energy Conference: 2004**, Paris, p. 443-446.

[66] LUQUE, A. **Solar cells and optics for photovoltaic concentration**. 1989. Institute of Physics Publications Inc.

[67] RIVIEJO, J. A. **Contribuição a la mejora de las células solares de Silicio**. Madri. 1998. Tese de doutorado. Universidade Politécnica de Madri, Espanha.

[68] KERN, W. The evolution of silicon wafer cleaning technology. **J. Electrochemical Society**, v. 137(6), p. 1887-1891, 1990.

[69] FLAT, A.; MILNES, G. Optimisation of multi-layer front contact grid patterns for solar cells. **Solar Energy**, v. 23, p. 289-299, 1979.

[70] FLAMANT, G.; KURTCUOGLU, V.; MURRAY, J.; STEINFELD, A. Purification of metallurgical grade silicon by a solar process. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 91, p. 2099-2106, 2006.

[71] MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I. Implementação e otimização do processo de metalização de células solares bifaciais. Relatório técnico CEEE/AT/AD/2002070035. Porto Alegre: PUCRS.

[72] BOWDEN, S.; ROHATGI, A. Rapid and Accurate Determination of Series Resistance and Fill Factor Losses in Industrial Silicon Solar Cells. In: **17th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition: 2001**, Munique.

[73] SCHNEIDERLÖCHNER, E.; EMANUEL, G.; GRUPP, G.; LAUTENSCHLAGER, H.; LEIMENSTOLL, A.; GLUNZ, W.; PREU, R.; WILLEKE, G. Silicon solar cells with screen printed-front contact and dielectrically passivated, laser-fired rear electrode. In: **19th European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2004, Paris, p. 447-450.

[74] MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I.; MALLMANN, A. P.; CECCHINI, T.; PAN, A. C.; SEVERO, T. C. Comparação entre Tecnologias de Fabricação de Células Solares Bifaciais. In: **X Congresso Brasileiro de Energia**: 2004, Rio de Janeiro, p. 576-583.

[75] GANGOPADHYAY, U.; DHUNGEL, S. K.; MONDAL, A. K.; SAHA, H.; YI, J. Novel low-cost approach for removal of surface contamination before texturization of commercial monocrystalline silicon solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, p. 1147-1151, 2007.

[76] SCHMIGA, C.; FROITZHEIM, A.; GHOSH, M.; METZ, A.; SCHMIDT, J.; BRENDEL, R. Solar cells on n-type silicon materials with screen-printed rear aluminium-p⁺ emitter. In: **20th European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2005, Barcelona, p. 918-921.

[77] CAMPBELL, P.; GREEN, M. A. High performance light trapping textures for monocrystalline silicon solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 65, p. 369-375, 2001.

[78] XI, Z.; YANG, D.; QUE, D. Texturization of monocrystalline silicon with tribasic sodium phosphate. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 77, p. 255-263, 2003.

[79] GANGOPADHYAY, U.; KIM, K. H.; DHUNGEL, S. K.; MANNA, U.; BASU, P. K.; MANERJEE, M.; SAHA, H.; YI, J. A novel low cost texturization method for large area commercial mono-crystalline silicon solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 90, p. 3557-3567, 2006.

[80] KING, D.; Buck, E. Experimental optimization of an anisotropic etching process for random texturization of silicon solar cells. **IEEE Transactions and Electron Devices**, 1991.

[81] MÄCKEL, H.; CAMBRE, D. M.; ZALDO, C.; ALBELLA, J. M.; SÁNCHEZ, S.; VÁZQUEZ, C.; SÁNCHEZ, I.; VÁZQUEZ, M. A. Characterisation of monocrystalline Silicon texture using optical reflectance patterns. In: **23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2008, Valencia, p. 1161-1163.

[82] KRÜMBERG, J.; MELNYK, I.; SCHMIDT, M.; MICHEL, M.; FIDLER, T.; KAGERER, M.; FATH, P.; HEILIGER, L.; NUSSBAUMER, H. New innovative alkaline texturing process for CZ silicon wafers. In: **24th European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2009, Hamburg.

[83] SPARBER, W.; SCHULTZ, O.; BIROL, D.; EMANUEL, G.; PREU, R.; PODDEY, R.; BORCHERT, D. Comparison of texturing methods for monocrystalline silicon solar cells using KOH and Na₂CO₃. In: **3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**: 2003, Japão.

[84] PINTO, J. L. **Análise de *gettering* e do campo retrodifusor de células solares dopadas com boro**. Porto Alegre. 2008. 95p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

[85] MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I. Pilot production of n+pn+ and n+PP+ silicon solar cells: efficiency x Yield. In: **25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition and 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**: 2010, Valência.

[86] SERRANO, J. R. G. **Contribución al estudio de las características eléctricas de metalizaciones de células solares realizadas por técnicas serigráficas**. Bilbao. 2001. Tese de doutorado. Universidad del País Vasco, Espanha.

[87] HILALI, M. Understanding and development of manufactured screen-printed contacts on high sheet-resistance emitters for low-cost silicon solar cells. Georgia. 2005. Tese de doutorado. Georgia Institute of Technology, Estados Unidos.

[88] MEEMONGKOLKIAT, V.; NAKAYASHIKI, K.; SEOP K. D.; KOPECEK. R.; ROHATGIA, A. Factors limiting the formation of uniform and thick aluminum-backsurface field and its potential. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 153. 2006.

[89] BARAÑANO, F. R. **Evaluación de la serigrafía como técnica de metalización para células solares eficientes**. Bilbao. 2001. Tese de doutorado. Universidad del País Vasco, Espanha.

[90] LY, M. **Desenvolvimento e análise de filme anti-reflexo de sulfeto de zinco para células solares**. Porto Alegre. 2007. 66p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

[91] LEE, J. Y.; GLUNZ, S. W. Investigation of various surface passivation schemes for silicon solar cells. **Solar energy materials and solar cells**, v. 90, n. 1, p. 82-92, 2006.

[92] MASON, N.; SCHULTZ, O.; RUSSEL, R.; GLUNZ, S.; WARTA, W. 20.1% efficient large area cell on 140 micron thin silicon wafer. In: **21th European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2006, Dresden, p. 521-523.

[93] CAÑIZO, C. del; CABALLERO, L. J.; LUQUE, A.; RUSSEL, R.; ROBERTS, S.; GLEDHILL, S.; BRUTON, T.; VEDDE, J.; JENSEN, L.; SHOULGA, Y. G.; VLASENKO, T. V.; DIEZ, S.; GLUNZ, S.; WARTA, W. Towards 20% efficient industrial silicon solar cells. In: **19th European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2004, Paris, p. 536-539.

[94] LEE, E. J.; KIM, D. S.; LEE, S. H. Ni/Cu metallization for low-cost high-efficiency PERC cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 74, p. 65-70, 2002.

[95] SZLUFCHIK, J.; et. al. Simple integral screenprinting process for selective emitter polycrystalline silicon solar cells. **Applied Physics Letters**, v. 59, n. 13, p. 1583 – 1584, 1991.

[96] EBERHARDT, D. **Desenvolvimento de um sistema completo para caracterização de células solares**. Porto Alegre. 2005. 104p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

[97] BÄHR, M.; DAUWE, S.; LAWERENZ, A.; MITTELSTÄDT, L. Comparison of bow-avoiding Al-pastes for thin, large-area crystalline silicon solar cells. In: **20th European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2005, Barcelona, p. 926-929.

[98] BENICK, J.; HOEX, B.; SANDEN, M. C. M.; KESSELS, W. M. M.; SCHULTZ, O.; GLUNZ, S. W. High efficiency n-type Si solar cells on Al₂O₃-passivated boron emitter. **Applied Physics Letters**, v. 91, 2008.

[99] VERMANG, B.; LOOZEN, X.; ALLEBE, C.; JOHN, J.; KERSCHAUER, E. V.; POORTMANS, J.; MERTENS, R. Characterization and implementation of thermal and Al₂O₃ as surface passivation for industrial Si solar cells. In: **24th European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2009, Hamburg, p. 1051-1054.

[100] CHANG, W. I.; SUN, W. C.; LIN, C. H.; LAN, C. W. High performance monocrystalline silicon solar cells by using rear surface passivation of Al₂O₃/SiN_x stacks structure. In: **23th European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2008, Valencia, p. 1349-1351.

[101] SUGIANTO, A.; MAI, L.; EDWARDS, M. B.; TJAHJONO, B. S.; WENHAM, S. R. Investigation of Al-doped emitter on n-type rear junction solar cells. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 57, n. 2, p. 525 – 529, 2010.