

Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

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

ANÁLISE DO TIPO DE SUBSTRATO NA FABRICAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES BIFACIAIS FINAS

GRAZIELLA FERNANDES NASSAU COSTA

ENGENHEIRA ELETRÔNICA E DE TELECOMUNICAÇÃO

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

Porto Alegre

Janeiro, 2015



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

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

ANÁLISE DO TIPO DE SUBSTRATO NA FABRICAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES BIFACIAIS FINAS

GRAZIELLA FERNANDES NASSAU COSTA

Engenheira Eletrônica e de Telecomunicação

ORIENTADOR: Prof. Dr. ADRIANO MOEHLECKE CO-ORIENTADORA: Profa. Dra. IZETE ZANESCO

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

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

Porto Alegre

Janeiro, 2015

"O cientista não é o homem que fornece as verdadeiras respostas; é quem faz as verdadeiras perguntas." (Claude Lévi-Strauss)

DEDICATÓRIA

À minha mãe Maria Nilma, ao meu pai Enio (*in memoriam*) e aos meus irmãos Emiliano e Mayara;

Aos meus filhos Lara e Bernardo;

Ao meu marido André em especial.

AGRADECIMENTOS

A minha família que com muito carinho me apoiou até aqui;

A toda equipe do NT-Solar que me recebeu e compartilhou o conhecimento necessário para meu desenvolvimento, em especial ao meu orientador Prof. Adriano e à minha co-orientadora Profa. Izete pelo apoio, compreensão, incentivo e disponibilidade na orientação;

A Companhia Estadual de Distribuição de Energia Elétrica, CEEE-D, pelo auxílio financeiro;

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, pela bolsa concedida;

A empresa Meyer Burger Technology S.A., na pessoa do senhor Tirso Diaz, Diretor de Desenvolvimento Comercial, pelo fornecimento de lâminas finas de silício monocristalino tipo p e tipo n;

Aos docentes do PGETEMA, que foram tão importantes na minha caminhada acadêmica e no desenvolvimento desta dissertação;

Aos funcionários do PGETEMA;

Enfim, a todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização do presente trabalho.

SUMÁRIO

| DEDICATÓRIA | 4 |
|--|-----|
| AGRADECIMENTOS | 5 |
| SUMÁRIO | 6 |
| LISTA DE FIGURAS | 8 |
| LISTA DE TABELAS | |
| LISTA DE SÍMBOLOS | |
| RESUMO | 13 |
| | 1.1 |
| | |
| 1. INTRODUÇAO E OBJETIVOS | |
| 2. CELULA SOLAR BIFACIAL | 18 |
| 2.1. Célula solar bifacial | 18 |
| 2.2. Evolução histórica | 21 |
| 2.3. Diferenças entre substratos tipo p e tipo n | 23 |
| 2.4. Células solares bifaciais finas | 25 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 29 |
| 3.1. Processo de fabricação | 29 |
| 3.1.1. Corte laser | 30 |
| 3.1.2. Texturação | 31 |
| 3.1.3. Limpeza RCA completa | 32 |
| 3.1.4. Difusão de boro | 32 |
| 3.1.5. Difusão de fósforo com POCl₃ | 33 |
| 3.1.6. Filme antirreflexo | 34 |
| 3.1.7. Metalização | 35 |
| 3.2. Caracterização das lâminas de silício e das células solares | 36 |
| 3.2.1. Resistência de folha | 36 |
| 3.2.2. Microscopia de superfície | 38 |
| 3.2.3. Tempo de vida dos portadores de carga minoritários | 38 |
| 3.2.4. Refletância | 39 |
| 3.2.5. Características elétricas | 40 |

| 3.2.5.1. Curva I-V | 40 |
|---|-------|
| 3.2.5.2. Resposta espectral | 41 |
| 4. RESULTADOS E ANÁLISE | 43 |
| 4.1. Análise da texturação das superfícies | 43 |
| 4.2. Avaliação da espessura e resistividade das lâminas Meyer Burger | 47 |
| 4.3. Avaliação do tempo de vida dos portadores de carga minoritários | 49 |
| 4.4. Otimização do processo de queima de pastas de serigrafia | 50 |
| 4.5. Características elétricas das células solares mais eficientes | 56 |
| 4.6. Comparação das células solares mais eficientes com as desenvolvida | is em |
| outros trabalhos com lâminas finas | 57 |
| 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE | 62 |
| 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 64 |

LISTA DE FIGURAS

| Figura 1.1. | Matriz energética mundial [2]16 |
|-------------|---|
| Figura 2.1. | Curva J-V de células solares bifaciais n ⁺ pp ⁺ e p ⁺ nn ⁺ com difusão simultânea dos dopantes a 950 °C durante 4 minutos em forno de esteira e metalização por serigrafia [10]20 |
| Figura 2.2. | Seção transversal da estrutura de uma célula solar bifacial com campo retrodifusor [27]26 |
| Figura 3.1. | Corte à laser das lâminas de 125 cm x 125 cm usando um laser Nd:YAG30 |
| Figura 3.2. | Célula solar com corte laser final31 |
| Figura 3.3. | Micrografiia de superfície de lâminas de silício texturadas |
| Figura 3.4. | Spinner e estufa utilizada na deposição de boro por spin-on |
| Figura 3.5. | Forno utilizado na difusão de fósforo |
| Figura 3.6. | Sistema de evaporação da marca Temescal modelo BJD200035 |
| Figura 3.7. | Equipamento de serigrafia utilizado no processo de deposição da malha metálica, denominado (a) <i>screen printer</i> e (b) o forno de queima das pastas serigráficas |
| Figura 3.8. | Equipamento "quatro pontas", da Signatone para medidas de resistência de folha |
| Figura 3.9. | Equipamento para medição do tempo de vida: WCT-100, da Sinton Consulting |
| Figura 3.10 |). Espectrofotômetro Lambda 950 Perkin-Elmer [®] utilizado neste trabalho para medição das refletâncias39 |
| Figura 3.11 | . Curva característica J-V de uma célula solar de silício com área de 61,58 cm ² [43]41 |
| Figura 3.12 | 2. Resposta espectral de uma célula solar em função do comprimento de onda [44] |

Figura 4.1. Pontos de medição da refletância espectral das lâminas finas texturadas.44

| Figura 4.2. Refletância de lâminas finas texturadas, com diferentes tempos de processo de ataque anisotrópico45 |
|--|
| Figura 4.3. Micrografia de superfície de lâminas de silício texturadas. Imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura com aumento de 2500x para altura das pirâmides e de 625x para distribuição das pirâmides46 |
| Figura 4.4. Tempo de vida dos portadores minoritários medido pela técnica do decaimento da fotocondutividade após as etapas do processo de fabricação de células solares |
| Figura 4.5. Voc, Jsc, FF e η médios de células solares bifaciais com substrato do tipo n e das melhores células solares bifaciais em função da temperatura de queima das pastas de metalização53 |
| Figura 4.6. V _{OC} , J _{SC} , FF e η médios de células solares bifaciais com substrato do tipo p e das melhores células solares bifaciais em função da temperatura de queima das pastas de metalização54 |
| Figura 4.7. Curvas características J-V de células solares bifaciais em (a) substrato p e (b) sbstrato n. Medidas realizadas sob irradiância de 100 mW/cm ² , espectro AM1,5G e temperatura de 25 °C56 |
| Figura 4.8. Resposta espectral das células solares processadas em substratos (a) tipo p (P6_1) e (b) tipo n (N2_3)58 |
| Figura 4.9. Refletância das células solares mais eficientes fabricadas em substratos (a) tipo p (P6_1) e (b) tipo n (N2_3) |
| Figura 4.10. Eficiência quântica interna das células solares mais eficientes processadas em substrato tipo p (P6_1) e tipo n (N2_3)60 |
| Figura 4.11. Eficiência quântica interna das células solares em substrato n61 |

LISTA DE TABELAS

| Eficiência de células solares bifaciais desenvolvidas [12], [14], [15], [16], [17], [18], [19] |
|--|
| Parâmetros elétricos das células bifaciais processadas em substrato Cz de diferentes espessuras [25]28 |
| Valor médio da refletância média ponderada para cada tempo de texturação de lâminas AMEX [®] afinadas quimicamente até 140 µm e Meyer Burger, fornecidas na espessura de 135 µm45 |
| Densidade de corrente de curto-circuito (em mA/cm ²) para tempos de texturação de 50 min e 60 min em lâminas de silício finas da marca Meyer Burger |
| Espessura, resistência de folha e resistividade de substratos tipo p e tipo n48 |
| Características elétricas das células solares bifaciais tipo n fabricadas com pasta PV381 (face p ⁺) e PV17A (face n ⁺), com diferentes temperaturas de queima (T _{Queima}) |
| Características elétricas das células solares bifaciais tipo p fabricadas com pasta PV381 (face p ⁺) e PV17A (face n ⁺), com diferentes temperaturas de queima (T _{Queima}) |
| Parâmetros elétricos das melhores células solares bifaciais fabricadas com a pasta PV381 (face p ⁺) e PV17A (face n ⁺), com diferentes temperaturas de queima das pastas de metalização (T _{Queima}) |
| |

Tabela 4.7. Comparação das características elétricas das melhores células solaresbifaciais finas produzidas no NT-Solar com tecnologia similar......60

LISTA DE SÍMBOLOS

| AM1,5G | Massa de ar 1,5 global | - |
|-----------------|--|--------------------|
| AR | Antirreflexo | - |
| BSF | Campo retrodifusor. (back surface field) | - |
| Cz | Czochralski | - |
| EQE | Eficiência quântica externa | - |
| EQI | Eficiência quântica interna | - |
| FF | Fator de forma | - |
| FSC | Fator de simetria de corrente elétrica | - |
| G | Irradiância | W/m ² |
| HIT | Heterojunction with intrinsic thin layer | - |
| I | Corrente elétrica | mA |
| I _{MP} | Corrente no ponto de máxima potência | mA |
| lsc | Corrente de curto-circuito | mA |
| I-V | Corrente elétrica em função da diferença de potencial aplicada | - |
| J | Densidade de corrente elétrica | mA/cm2 |
| JL | Densidade de corrente fotogerada | mA/cm2 |
| Jmp | Densidade de corrente no ponto de máxima potência | mA/cm2 |
| Jsc | Densidade de corrente de curto-circuito | mA/cm ² |
| J-V | Densidade de corrente em função da diferença de potencial apli | cada - |
| LID | Degradação induzida pela luz. (ligth induced degradation) | - |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura | - |
| Ρ | Potência | - |
| Рмр | Potência máxima | mW |
| PVD | Physical vapor deposition (deposição física de em fase vapor) | - |
| q | Carga do elétron | С |

| R_{\Box} | Resistência de folha | Ω/□ |
|-----------------|---|--------|
| RCA | Radio Corporation of America | - |
| RE | Resposta espectral | - |
| RF | Radiofrequência | - |
| Si-Cz | Silício monocristalino crescido pela técnica Czochralski | - |
| Si-FZ | Silício monocristalino crescido pela técnica de fusão zonal flutuante | - |
| Si-Mc | Silício multicristalino | - |
| V | Tensão elétrica | V |
| V _{MP} | Tensão no ponto de máxima potência | V |
| Voc | Tensão de circuito aberto | V |
| $	au_{efe}$ | Tempo de vida efetivo dos portadores de carga minoritário | μs |
| μ | Mobilidade dos portadores de carga cm | ¹²/V.s |
| τ | Tempo de vida dos portadores de carga minoritários | μs |
| λ_{min} | Comprimento de onda equivalente à mínima refletância | nm |
| ρ _w | Refletância média ponderada | % |
| η | Eficiência | % |
| ρ | Resistividade | Ωm |

RESUMO

FERNANDES NASSAU COSTA, Graziella. **Análise do Tipo de Substrato na Fabricação de Células Solares Bifaciais Finas.** Porto Alegre. 2015. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

As células solares bifaciais finas representam uma oportunidade promissora para reduzir os custos na fabricação de células solares ao aproveitar a radiação solar de maneira mais eficiente utilizando as duas faces do dispositivo para produzir energia elétrica. Este trabalho teve como objetivo a análise do tipo de base, n e p, para fabricação de células solares bifaciais finas com substrato de silício Czochralski (Si-Cz) com espessura da ordem de 130 µm obtidas após processo de corte a fios e fornecidas pela empresa Meyer Burguer. Foi realizada a avaliação da influência do tempo de processo de texturação, a otimização da temperatura de queima/difusão das pastas metálicas depositadas por serigrafia e, por fim, a comparação dos parâmetros elétricos das células solares com os obtidos em dispositivos bifaciais fabricados em lâminas finas obtidas por ataque químico. A partir de um processo de texturação padrão do NT-Solar dois tempos de imersão foram testados, 50 min e 60 min, sendo que o primeiro produziu a menor refletância média ponderada e os dispositivos com maior densidade de corrente de curto-circuito. A queima das pastas metálicas de Ag e Al foi otimizada considerando a temperatura do processo térmico no intervalo entre 850 °C e 890 °C. Observou-se que a maior eficiência média se encontra entre 860 °C e 870 °C. As células solares mais eficientes foram as fabricadas com a região frontal dopada com fósforo e a posterior dopada com boro, isto é, as estruturas n⁺np⁺ e n⁺pp⁺ com eficiências frontal de 12,8 % e 13,6 %, respectivamente, e eficiência posterior de 10,4 % e 9,0 %, respectivamente. Ao comparar estes resultados com células solares obtidas por processos similares e fabricadas com lâminas de outros fabricantes a estrutura n⁺np⁺ apresentou eficiência 1 % menor e a estrutura n⁺pp⁺ apresentou valores similares. Quanto ao tipo de substrato, as células solares fabricadas com o tipo n apresentaram melhor bifacialidade, mas as mais eficientes foram as fabricadas com silício tipo p.

Palavras-Chaves: células solares bifaciais; lâminas de Si finas; silício tipo p e tipo n.

ABSTRACT

FERNANDES NASSAU COSTA, Graziella. Analysis of the Substrate Type in the Fabrication Process of Thin Bifacial Solar Cells. Porto Alegre. 2015. Master Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The thin bifacial solar cells are a promising opportunity to reduce costs in manufacturing solar cells. These devices take advantage of solar radiation more efficiently by using the both sides of the solar cell to produce electricity. This study aimed to analyze the type of substrate, n and p, for the manufacture of thin bifacial solar cells with silicon substrate Czochralski (Cz-Si) with a thickness of 130 µm. The wafers, provided by the company Meyer Burger, were obtained by wire cutting process. The evaluation of the influence of texture processing time on the wafer, the diffusion/firing temperature optimization of metallic pastes deposited by screen printing and finally the comparison of the electrical parameters of solar cells with those from thin bifacial manufactured devices obtained by etching were performed. From a standard process of NT-Solar texture etch, two immersion times were tested, 50 min and 60 min, and the former showed the lowest weighted average reflectance and devices with higher short circuit density. The diffusion/firing of Ag and Al metallic pastes have been optimized considering the thermal processing temperature in the range between 850 ° C and 890 ° C. It was observed that the highest average efficiency were between 860 ° C and 870 ° C. The best performance were observed in the cells fabricated with phosphorous emitter in front and boron rear side, i.e., the structure n⁺np⁺ and n⁺pp⁺, and the efficiencies in front side was 12.8% and 13.6%, respectively and in the rear side 10.4 % and 9.0 %, respectively. By comparing these results with solar cells obtained by similar processes using chemical thinned wafers, the n⁺np⁺ structure had 1 % lower efficiency and the n⁺pp⁺ one presented similar efficiency values. Regarding the type of substrate, it can be concluded that the solar cells fabricated with the n-type substrate showed higher bifaciality, but the most efficient was manufactured with p-type silicon.

Key-words: bifacial solar cells; thin Si wafer; p-type and n-type Cz-Si.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Em 2012, a estrutura do consumo energético mundial está constituída da seguinte forma: 54% da energia consumida é proveniente dos hidrocarbonetos, em particular 33% do petróleo e 21% do gás natural [1].

De acordo com a Agência Internacional de Energia (AIE) durante os próximos anos não são esperadas grandes mudanças. O petróleo registrará queda de cinco pontos percentuais na matriz energética. Os preços altos incitam a tomar medidas de melhoramento e minoram a posição do petróleo onde existem alternativas disponíveis.

Com relação às energias renováveis, elas irão representar praticamente metade do aumento da geração de eletricidade em 2035 e, nestas, as fontes consideradas intermitentes – energia eólica, solar térmica e fotovoltaica – constituirão 45% da expansão das fontes renováveis [2].

A energia solar fotovoltaica, produção de energia elétrica a partir da conversão direta da energia solar, está entre as possibilidades dentro da categoria "outras renováveis" da Figura 1. É uma energia limpa, com potencial para suprir as necessidades energéticas mundiais. A célula solar é o principal dispositivo utilizado nesta tecnologia e estes, por sua vez, são conectados eletricamente para formar o módulo fotovoltaico, que possui resistência mecânica e durabilidade maior que 25 anos.

No período de 2000 a 2011 a energia solar fotovoltaica foi a tecnologia de energias renováveis que mais cresceu no mundo, principalmente na Europa. A capacidade mundial instalada alcançou 65 gigawatts ao final de 2011 comparado a apenas 1,5 gigawatt em 2000. Em 2011, a Alemanha e a Itália foram responsáveis

por metade desta capacidade, seguidas por Japão, Espanha, Estados Unidos e China [3].



Figura 1.1. Matriz energética mundial [2].

O Brasil possui um alto potencial para aproveitamento desta fonte de energia. É um país com grande incidência solar em todas as regiões e, além disso, precisa diversificar a sua matriz energética que atualmente é baseada nas hidroelétricas. Ele possui índices de radiação solar que variam de 1500 KWh/m²/ano a 2200 KWh/m²/ano. No entanto, a realidade atual do país ainda está distante de seu potencial. O custo da instalação de sistemas fotovoltaicos no Brasil é alto, além disso, faltam políticas que incentivem a inovação tecnológica, que reflitam no desenvolvimento de um parque industrial nacional e no aumento da oferta de equipamentos solares [4].

No Brasil, em 2002 a capacidade instalada em sistemas fotovoltaicos não passava de 7,5 MW [4]. Atualmente, a potência instalada não supera os 35 MW. Estima-se que exista em operação entre 20 MW e 30 MW de sistemas fotovoltaicos autônomos em locais sem acesso à rede elétrica e pouco mais de 3 MW em sistemas conectados à rede [5].

Historicamente, o efeito fotovoltaico foi observado em 1839 pelo francês Edmund Becquerel, quando mediu a tensão elétrica entre os eletrodos da célula eletroquímica iluminada. Efeito similar também foi observado em 1876 por dois cientistas britânicos, W. G. Adams e R. E. Day. Já as células solares de silício datam do início dos anos 40, antecipando o início da era dos dispositivos bipolares. Durante as décadas subsequentes ocorreram muitas mudanças e desenvolvimento nas estruturas e nos métodos de fabricação dos dispositivos [6].

As células solares podem ser monofaciais ou bifaciais. Células solares convencionais com estruturas de campo retrodifusor (BSF – *back surfasse field*) do tipo n⁺pp⁺ e p⁺nn⁺ podem ser usadas como bifaciais, isto é, projetadas para receber radiação solar nas duas faces [7].

O objetivo deste trabalho está centrado em analisar qual o melhor substrato para a fabricação de células solares finas bifaciais, com BSF e metalização por serigrafia em lâminas de silício monocristalino crescido pelo método Czochralski (Si-Cz). Foram comparados dispositivos com estrutura n⁺pp⁺ e p⁺nn⁺ com difusão de fósforo a partir de POCl₃ e difusão de boro, com o dopante depositado por *spin-on.* As lâminas finas, com espessura da ordem de 130 µm, foram obtidas diretamente do processo de corte e fornecidas pela empresa Meyer Burguer.

Este trabalho tem como objetivos específicos:

- avaliar a influência do tempo de processo de texturação na refletância medida, na altura das micropirâmides e na corrente de curto-circuito da célula solar;
- otimizar a temperatura de queima das pastas de Ag e Al nas células solares em substrato p e n;
- comparar as células solares bifaciais obtidas com lâminas finas e lâminas quimicamente afinadas.
- analisar o desempenho das células bifaciais com lâminas tipo n e tipo p;

2. CÉLULA SOLAR BIFACIAL

2.1. Célula solar bifacial

Células solares bifaciais convertem a radiação solar incidente nas duas faces da lâmina de silício em energia elétrica. Atualmente as células bifaciais têm atraído atenção devido à suas várias características, incluindo: aplicabilidade em lâminas de silício finas, performance superior em altas temperaturas, redução da deformação da lâmina, menor uso de metal, estrutura simétrica em substratos p e n e aumento na produção de energia devido a radiação de albedo [8].

A estrutura consiste basicamente em uma base p ou n, emissor, campo retrodifusor (BSF), camada antirreflexo (AR) e malha metálica nas duas faces. A difusão de fósforo (a partir de POCl₃ como dopante) e de boro (a partir de BBr₃) é o método mais usado para a formação da região n⁺ e p⁺, respectivamente [8].

A estrutura típica utilizada é a BSF. Estas células possuem duas faces dopadas, p⁺ e n⁺ em um substrato que pode ser do tipo n ou p. Para atingir uma elevada eficiência, este tipo de célula solar precisa ter grande comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários na base, para permitir que os portadores minoritários gerados pela radiação solar muito distantes da junção p-n sejam coletados pela mesma. São similares às monofaciais, mas possuem uma malha metálica e uma camada de filme antirreflexo nas duas faces [7].

Nas células solares bifaciais, geralmente a região com o emissor é denominada de face frontal e a região com campo retrodifusor de face posterior. A eficiência em uma face é medida sob condições padrão de medição enquanto a outra face não recebe irradiância solar, isto é, é mantida no escuro.

Células solares bifaciais, com BSF na face posterior, apresentaram uma razão entre a corrente de curto-circuito com iluminação na face posterior e frontal de 60 % para um comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários similar à espessura da base [9]. Esta razão é também denominada de bifacialidade da célula solar. O fator de simetria de corrente elétrica (FSC) ou bifacialidade é definido pela seguinte equação:

$$FSC = \frac{J_{SC-face \text{ posterior}}}{J_{SC-face \text{ frontal}}} = \frac{J_{SC-BSF}}{J_{SC-Emissor}}$$
(2.1)

onde J_{SC-face posterior} ou J_{SC-BSF} é a densidade de corrente de curto-circuito quando a célula solar é iluminada pela face com BSF e J_{SC-face frontal} ou J_{SC-Emissor} é densidade de corrente de curto-circuito quando a célula solar é iluminada pela face com emissor.

Porém, para um comprimento de difusão de portadores de carga minoritários maior que duas vezes a espessura da célula solar, a bifacialidade chega a 100 %. Este resultado pode ser facilmente alcançado em substratos finos tipo n e obtido pelo método CZ. Portanto, a redução da espessura da base, isto é, da lâmina de silício, é uma forma para aumentar a bifacialidade das células solares. A resistividade de base da lâmina de silício é outro parâmetro que afeta a bifacialidade. Ao usar substratos com maiores resistividades de base obtém-se maior bifacialidade [9].

As células solares bifaciais podem ser processadas em lâminas de Si-FZ, Si-Cz e Si-Mc, substrato tipo n e tipo p. A região n⁺ geralmente é formada pela difusão de fósforo a partir do dopante POCl₃. Para formar a região p⁺, na maioria dos casos, é usado boro em vez do alumínio, largamente usado em células solares monofaciais, pois este último, pelas formas de deposição atualmente usadas na indústria, produz uma região opaca à radiação solar. A técnica mais empregada é a difusão de boro a partir de BBr₃.

O processo de fabricação de células solares bifaciais com regiões altamente dopadas em substrato de Si-Cz, tipo n, formadas pela deposição dos dopantes por

serigrafia, difusão em forno de esteira, metalização e filme AR de TiO₂ em ambas as faces mostrou que a difusão de fósforo apresenta a capacidade de recuperar o tempo de vida dos portadores de carga minoritários. Em substratos de 0,8 Ω cm de resistividade de base, a difusão de fósforo após a difusão de boro, fez com que houvesse um aumento de 50 µs para 140 µs no tempo de vida dos portadores de carga minoritários. Já o tempo de vida dos minoritários, após difusão simultânea de fósforo e boro a 950 °C durante 4 minutos foi de 30 µs e 70 µs para Si-CZ tipo p e tipo n, respectivamente [10].

A codifusão do boro e do fósforo resultou em células solares, base n, com eficiência de 8,5 % e com bifacialidade de 43,4 %. Em substratos tipo p, a eficiência foi de 13,7 %, porém a bifacialidade foi de 18,5 %. Para iluminação no emissor, todos os parâmetros elétricos são menores para dispositivos em substrato tipo n, como mostra a Figura 2.1 [10].



Figura 2.1. Curva J-V de células solares bifaciais n⁺pp⁺ e p⁺nn⁺com difusão simultânea dos dopantes a 950 °C durante 4 minutos em forno de esteira e metalização por serigrafia [10].

Células solares bifaciais em substratos finos de 130 µm e Si-Cz tipo n foram desenvolvidas visando à redução do custo, por meio da redução da quantidade de silício em cada lâmina e, consequentemente, também se reduz a recombinação no volume da lâmina e aumenta a bifacialidade, o que é particularmente relevante em casos de baixa qualidade dos substratos. Os resultados obtidos foram uma eficiência

de 10,38 % e 13,62 % para um substrato tipo n com iluminação na face frontal e posterior, respectivamente [11]. O processo baseou-se na difusão simultânea de boro e fósforo para formar o emissor e o campo retrodifusor respectivamente, depositados por serigrafia e difusão em forno de esteira com lâmpadas que emitem no infravermelho e metalização por serigrafia [9].

Yang et al. apresentaram um processo industrial para fabricação de células solares bifaciais, para lâminas de Si-Cz, tipo p de 2 Ω cm, com difusão dos dopantes a partir de BBr₃ e POCl₃, filme AR de SiN_x e metalização por serigrafia. A difusão de fósforo e de boro foi implementada a 950 °C e 1020 °C, respectivamente. A eficiência na face frontal e posterior foi de 16,6 % e 12,8 %, respectivamente e apresentou uma razão entre as correntes de curto-circuito de 76,8 %. O tempo de vida dos portadores minoritários ao final dos processos de difusão foi de 45 μ s. A tensão de circuito aberto foi de 618 mV medida com iluminação frontal [12].

2.2. Evolução histórica

As primeiras células bifaciais datam do ano de 1960. Elas contribuíram para o avanço das pesquisas em células solares usando silício, pois apresentaram dois desafios na área de projetos: evitar a recombinação na superfície distante da região coletora (junção pn) e assegurar o transporte dos portadores de carga minoritários através da espessura do substrato.

A partir dos anos 70 muitas configurações foram implementadas e testadas e as que alcançaram maior desempenho foram as estruturas normalmente usadas nas células monofaciais p⁺nn⁺ e n⁺pp⁺, com malha metálica e filme antirreflexo em ambas as faces [13]. Nos primeiros experimentos, foram alcançadas eficiências da ordem de 7 % [14].

A Tabela 2.1 resume a eficiência de células solares desenvolvidas com diferentes tecnologias de fabricação e áreas, entre 1994 e 2012, todas em ambiente de laboratório. As melhores células solares bifaciais apresentam eficiência da ordem de 20 % em cada face, mas apresentam processo de fabricação complexo e de alto custo devido ao excessivo número de passos de fotolitografia.

As células solares com características e aplicação na indústria apresentam menores valores de eficiência. Já as células solares que se destacaram com valores superiores a 20 % de eficiência possuem uma estrutura diferenciada e também um custo mais elevado. Estas estão representadas na Tabela 2.1 como de contato posterior e HIT (*heterojunction with intrinsic thin layer*). A de contato posteriores, como o nome propriamente coloca, não possui malha metálica na face frontal, eliminando o sombreamento proporcionada pela mesma. A célula HIT é composta por uma lâmina de silício monocristalina recoberta com silício amorfo em ambas as faces, compondo uma heteroestrutura. Inicialmente desenvolvida pela Sanyo, atualmente fabricada pela Panasonic [13].

| Estrutura | Autores | Frontal | Posterior | Ano |
|----------------------|---|---------|-----------|------|
| p*nn* | A. Moehlecke, I. Zanesco e A. Luque [14] | 18,1 % | 19,1 % | 1994 |
| n*pp* | A.Hübner, A.G.Aberle, R. Hezel [18] | 20,1 % | 17,2 % | 1997 |
| n*pp* | S.W.Glunz, J. Knobloch, D. Biro,W. Wettling [15] | 20,6 % | 20,2 % | 1997 |
| Contato posterior | C.Z.Zhou, P.J.Verlinden, R.A.Crane, R.M.Swanson, R.A.Sinton [13] | 21,9 % | 13,9 % | 1997 |
| Contato posterior | C.Z.Zhou, P.J.Verlinden, R.A.Crane, R.M.Swanson, R.A.Sinton [13] | 20,6 % | 15,2 % | 1997 |
| НІТ | H.Ohtsuka, M. Sakamoto, K.Tsutsui,Y.Yazawa [13] | 21,3 % | 19,8 % | 2000 |
| n*pp* | Barañano F. R. [16] | 14,3 % | 10,8 % | 2003 |
| n*pp* | A. Ebong, S. Ghozati, M. Taouk, F. Yun, Y. H. Tang [13] | 19 % | 14,5 % | 2004 |
| n*pp* | L. Yang, Q.H. Ye, A. Ebong, W.T. Song, G.J. Zhang, J.X. Wang and Y. Ma [11] | 16,6 % | 12,8 % | 2010 |
| n*pp* | V. Osório [17] | 14% | 10,4 % | 2012 |

Tabela 2.1. Eficiência de células solares bifaciais desenvolvidas [12], [14], [15], [16], [17], [18], [19].

Também foram desenvolvidas células solares bifaciais em substratos de 200 µm, Si-Cz tipo p com formação da região de BSF seletivamente formada pela

difusão de boro com radiação laser. O BSF seletivo é formado por uma maior dopagem embaixo dos contatos metálicos e uma menor dopagem entre as trilhas da malha dos contatos metálicos. O processo foi composto por difusão de boro com menor dopagem em forno convencional com tubo de quartzo em toda a face da lâmina de Si e, em seguida, a dopagem seletiva mais profunda, formada por radiação laser. As células com BSF seletivo, filme AR de SiN_x e SiO₂ + SiN_x obtiveram a eficiência na face frontal e posterior de 15,9 % e 14,1 %, respectivamente.

Com a técnica da formação da região de BSF seletivo, a eficiência na face frontal e posterior aumentou aproximadamente 1 % e 2 % em valores absolutos, respectivamente. Sem a formação do BSF seletivo, e com resistência de folha na face com boro de 55 Ω/\Box , as eficiências foram de 14,9 % e 11,8 % e a tensão de circuito aberto (V_{oc}) foi um pouco maior que 600 mV [20].

2.3. Diferenças entre substratos tipo p e tipo n

O uso de células solares com substrato tipo p não só é uma herança histórica do início da era espacial, mas também pelo fato de que os processos de fabricação disponíveis para lâminas tipo p são relativamente simples.

A formação do emissor tipo n, por exemplo, é realizada com difusão de fósforo a temperaturas moderadas (< 900 °C). Além disso, a formação do BSF usando a pasta de alumínio é ideal no processo de fabricação da célula solar com substrato do tipo p, pois o alumínio produz *gettering*. Quando a difusão ocorre, o alumínio se difunde dando lugar a uma camada líquida que contém AI depositado e uma quantidade de Si dissolvido. Neste ponto já há uma fase líquida de AI-Si formada e o Si começa a se difundir. Essa camada líquida é responsável pelo fenômeno de *gettering*. A solubilidade das impurezas contaminantes é maior no AI/Si do que no Si produzindo assim uma segregação das impurezas do Si para a camada AI-Si e as mantém aprisionadas nesta região após o resfriamento [18], [21]. No entanto, como o alumínio forma uma superfície opaca à radiação solar, não pode ser usado em células solares bifaciais.

Outro argumento para o uso de substrato do tipo p foi puramente baseado na mobilidade dos portadores de carga minoritários. Elétrons têm maior mobilidade que lacunas, por um fator de três vezes, e, para um mesmo valor de tempo de vida de portadores minoritários, eles apresentam um maior comprimento de difusão. Como o material tipo p tem elétrons como portadores minoritários e o comprimento de difusão é um parâmetro importante para determinar a corrente gerada pela radiação solar, está aí a explicação pela preferência do material tipo p.

Substratos de silício monocristalino tipo n crescidos pelo método Czochralski e de silício multicristalino como material para produção de células solares tem recebido uma atenção considerável devido às evidências de que permite a fabricação de dispositivos com alta eficiência [22].

Atualmente há um crescente interesse em substratos de silício tipo n, pois este apresenta uma maior tolerância às impurezas metálicas tais como Fe ou Ti, que o silício tipo p. Outra vantagem do silício tipo n, é que neste caso, não ocorre o fenômeno de degradação induzida pela luz (LID, *Light induced degradation*) devido aos complexos B-O [23].

Alguns pré-requisitos devem ser cumpridos para se usar silício tipo n: a eficiência dos dispositivos tipo n deve estar pelo menos no mesmo nível dos fabricados com Si tipo p; nas células solares tipo n, as lâminas devem ter eficiência estável e, por último, deve haver compatibilidade entre o processo de fabricação com os processos atualmente usados nas indústrias de células solares [21].

Uma vantagem da base n sobre a base p é a ausência dos complexos borooxigênio, a baixa variação do tempo de vida dos portadores minoritários nos lingotes e, o mais importante, o fato de que impurezas metálicas como Fe, Mo, Ni, Ti e Co serem menos eficazes para capturar lacunas que para elétrons, exceto para os átomos de Cr e Au. Embora o coeficiente de difusão dos elétrons seja três vezes maior que as das lacunas, o comprimento de difusão dos portadores minoritários em substratos n será maior que o em substratos p [24]. Moehlecke, Zanesco, Canizo e Luque [7] analisaram a influência das características da base no desempenho da célula bifacial. Os autores concluíram que com relação ao tempo de vida dos portadores de carga minoritários na base, para tempos de vida altos, a base n apresentou melhor resultado que a base p. Em quanto as faces n⁺p foram levemente mais eficientes em coletar portadores que as n⁺n, as faces p⁺n apresentaram uma grande diferença positiva quando comparada com as faces p⁺p. Apenas para baixos tempos de vida de portadores de carga, menores que 30 µs, é que substratos do tipo p foram mais eficientes.

Para comparar a qualidade eletrônica das lâminas de tipo p e tipo n, medidas específicas foram realizadas para determinar o comprimento de difusão. Com o intuito de esclarecer se o silício dopado com fósforo, tipo n, não apresenta degradação e se o comprimento de difusão (L_D) no silício puro é superior ao do tipo p dopado com boro, foram realizadas medidas antes e depois da degradação, aproximadamente após 50 horas de iluminação.

O silício dopado com fósforo não apresentou degradação significante no comprimento de difusão e o valor ficou aproximadamente em 440 µm. Por outro lado, as lâminas do tipo p dopadas com boro apresentaram degradação significativa, de 400 µm para 220 µm no comprimento de difusão. Levando em conta que a espessura da lâmina é sempre menor que 300 µm, o silício tipo n é mais adequado para fabricação de células solares com alta eficiência [21].

2.4. Células solares bifaciais finas

Uma das medidas mais eficientes para a redução de custos em células solares de silício é a melhor utilização do material e o uso de células finas bifaciais é um exemplo.

A indústria foi gradualmente diminuindo a espessura das lâminas de silício usadas na fabricação de células solares de aproximadamente 450 µm em meados dos anos 80 para 200 µm atualmente. A redução da espessura das lâminas até 150 µm produziria uma redução de custo entre 12 % e 21 % do total da célula [25].

As lâminas finas de silício, na faixa de 150 µm de espessura, mostraram uma boa resistência à flexão, isto é, uma boa habilidade do material em resistir à deformação. Para manter uma boa eficiência nas células solares bifaciais, o campo retrodifusor (BSF) deve ser usado [26].

Módulos com células solares bifaciais, se adequadamente instalados sobre superfícies de alta reflexão, podem produzir até 50 % a mais de potência elétrica de saída que módulos com células convencionais monofaciais [19].

Assim, apresentam maior razão entre potência e quantidade de material tornando as células bifaciais mais efetivas em relação ao custo e impulsionando o uso e os estudos para melhorar a eficiência [27].

O avanço no uso da face posterior da célula solar foi focado em dois objetivos principais: estabelecer um campo retrodifusor (BSF) mais efetivo para repelir os portadores de carga minoritários e assim reduzir recombinação na face posterior, e diminuir a recombinação de superfície estabelecendo uma boa passivação na face posterior [20].

Ambos os efeitos podem ser observados se a totalidade da metalização do alumínio na face posterior for trocada por uma camada de passivação dopada com boro com o intuito de formar o campo retrodifusor (BSF). Diferente do alumínio, a dopagem com boro não torna a superfície opaca a radiação solar, permitindo que esta entre nas duas faces, resultando em uma estrutura de célula bifacial conforme visto na Figura 2.2 [20], [28].



Figura 2.2. Seção transversal da estrutura de uma célula solar bifacial com campo retrodifusor [27].

O desempenho elétrico das células finas sem BSF diminui fortemente com a diminuição da espessura. Ao aplicar o BSF, a eficiência se manteve estável com a diminuição da espessura. A eficiência das células solares de 150 µm com filme antirreflexo chegou a 17 % [26].

Devido à baixa recombinação no volume e, portanto, a alta razão entre o comprimento de difusão e a espessura da lâmina, as células solares finas têm baixa fotodegradação. As células solares com BSF de boro com a malha metálica posterior otimizada apresentam um aumento da eficiência com o decréscimo da espessura quando iluminado a face posterior. Módulos fotovoltaicos foram fabricados com células solares de 150 µm de espessura, atingindo a eficiência de 16 % para iluminação pela face frontal e de 9 % para iluminação pela face posterior [26].

O uso de substratos finos incrementa a bifacialidade das células e ao mesmo tempo reduz consideravelmente os custos [29].

A influência da redução na espessura nas células solares bifaciais tem sido investigada usando o substrato Cz, tipo p, com espessura de 140 μm e 240 μm. Observou-se que a redução da espessura aumenta a performance da célula solar para os dois modos de iluminação, sendo que as células solares mais finas apresentam maior eficiência quando iluminadas pela região de BSF n⁺n. O aprisionamento da radiação solar foi eficaz e obteve-se baixa recombinação em superfícies, caso contrário, a eficiência diminuiria com a redução da espessura [27].

Com o intuito de verificar o efeito da redução na espessura das células solares bifaciais, Pan et al. usaram células solares bifaciais de 4 cm² com substrato dos tipos p e n, Cz, espessuras 140 μ m e 240 μ m, com resistividade de 1-10 Ω cm para o tipo n e 1-20 Ω .cm para tipo p, com tempos de vida inicial dos portadores minoritários da ordem de 10 μ s. As estruturas usadas foram p⁺nn⁺ e n⁺pp⁺ com emissores implementados com difusão de boro e fósforo com as fontes líquidas: BBr₃ e POCl₃, respectivamente.

Conforme mostra a Tabela 2.2, nota-se que os valores de eficiência nas células solares finas foram sempre superiores. O melhor resultado foi obtido na

célula fina tipo n, com 17 % de eficiência quando iluminada na face n⁺ e 14,9 % na face p⁺. A maior eficiência ocorreu quando a célula solar foi iluminada pela região de BSF n⁺n, pois foi obtida uma ótima passivação nas superfícies n⁺ [25].

| Espessura (µm) | Substrato/ | J _{SC} (mA/cm ²) | Voc | Fator | Eficiência (%) |
|----------------|------------|---------------------------------------|-------|----------|----------------|
| | lluminação | | (mV) | de Forma | |
| 140 | n/n+ | 36,3 | 0,612 | 0,764 | 17,0 |
| | n/p+ | 31,6 | 0,610 | 0,772 | 14,9 |
| 240 | n/n+ | 33,2 | 0,591 | 0,724 | 14,2 |
| | n/p+ | 32,6 | 0,590 | 0,775 | 14,9 |
| 140 | p/n+ | 35,0 | 0,587 | 0,779 | 16,0 |
| | p/p+ | 30,0 | 0,571 | 0,762 | 13,0 |
| 240 | p/n+ | 32,6 | 0,588 | 0,723 | 13,8 |
| | p/p+ | 33,0 | 0,583 | 0,704 | 13,7 |

Tabela 2.2. Parâmetros elétricos das células bifaciais processadas em substrato Cz de diferentes espessuras [25].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia de pesquisa foi focada no desenvolvimento e análise de um processo industrial para fabricação de células solares finas bifaciais em Si-CZ de base n e base p para comparação de desempenho das células solares. Durante o desenvolvimento, o processo e as células solares foram caracterizadas. Foram analisados o tempo de vida dos portadores de carga minoritários, a resistência de folha, a refletância espectral, a altura das micropirâmides com o MEV (microscópio eletrônico de varredura) e os parâmetros elétricos obtidos a partir da curva J-V. Assim, foram coletadas informações relacionadas aos processos para comparação das células solares com diferentes tipos de substratos e fabricantes.

As lâminas finas da fabricante Meyer Burguer serão caracterizadas e dados como resistividade, espessura antes e depois da texturação, tempo de vida dos portadores de carga minoritários foram avaliados.

3.1. Processo de fabricação

O processo industrial para fabricação de células solares p⁺nn⁺ e n⁺pp⁺ com o dopante PBF20 resume-se nas seguintes etapas [30], [31]:

- corte laser;
- texturação;
- limpeza química RCA completa;
- deposição por spin-on do dopante PBF20;
- difusão de boro e oxidação;
- deposição de resina, ataque de óxido em HF tampão, limpeza da resina e limpeza química RCA2;
- difusão de fósforo;

- retirada do óxido e limpeza RCA;
- deposição do filme antirreflexo;
- metalização por serigrafia;
- deposição do filme antirreflexo;
- corte das bordas com radiação laser.

3.1.1. Corte laser

Utiliza-se o sistema laser para executar o corte das lâminas nas dimensões requeridas bem como o isolamento das regiões dopadas.

Inicialmente a lâmina Meyer Burguer de 140 µm de espessura e com dimensões de 125 cm x 125 cm foi cortada no formato circular com *flat* para que possa se adequar aos equipamentos do NT-Solar, conforme mostra a Figura 3.1. O número de passagens do feixe do laser para ser efetivado o corte e a potência utilizada foi regulada conforme o necessário.



Figura 3.1. Corte à laser das lâminas de 125 cm x 125 cm usando um laser Nd:YAG.

O corte laser foi realizado novamente ao final do processo para isolar as regiões dopadas. A célula solar com o corte final está ilustrada na Figura 3.2.

3.1.2. Texturação

Um fator importante na obtenção de uma célula solar de alta eficiência é o controle da refletância da célula, pois se sabe que uma lâmina de silício polido reflete em média 33% da radiação solar. A texturação da superfície de silício tem sido utilizada para diminuir a refletância da célula solar de 33% para 11%.



Figura 3.2. Célula solar com corte laser final.

A texturação da superfície de uma lâmina de silício com planos {100} é obtida pela imersão da célula solar de silício em solução de KOH, que ataca de forma anisotrópica as superfícies das lâminas de silício. A superfície da lâmina texturada pode ser observada na Figura 3.3.



Figura 3.3. Micrografiia de superfície de lâminas de silício texturadas.

Para a escolha dos melhores parâmetros para a texturação, foram realizados testes a partir do padrão já utilizado pelo Núcleo de Tecnologia em Energia Solar (NT-Solar/PUCRS) e apresentado por Campos [33] e Osório [18] que consiste em 1600 ml de H₂O-DI, 80 g de KOH e 180 ml de IPA a 90 °C, para lâminas Meyer Burger de Si-Cz, com orientação cristalina {100} e espessura da ordem de 140 µm

[18], [32] e a partir daí avaliado o tempo de imersão na solução para ataque anisotrópico. Os tempos testados foram 60 min e 50 min. A escolha foi baseada nos valores de refletância medidos, na análise da micrografia de superfície e valores de corrente de curto circuito [33].

3.1.3. Limpeza RCA completa

A superfície do silício é a região do dispositivo que entra em contato com as mais distintas fontes contaminantes, como ferramentas de corte das lâminas, processos químicos e térmicos, ferramentas de transporte, dentre muitas outras. A contaminação da superfície do silício pode causar problemas nos dispositivos que serão fabricados. Dependendo do nível de contaminação de uma lâmina ou de um lote de lâminas é possível, até, interditar um equipamento. Um reflexo direto do excesso de contaminantes em lâminas é uma redução no tempo de vida dos portadores minoritários. O agente oxidante tipicamente utilizado é o peróxido de hidrogênio (H₂O₂). A limpeza RCA (Radio Corporation of America) completa é composta de duas partes. A primeira remove orgânicos e alguns metais enquanto a segunda é voltada apenas a remoção metálica, como, por exemplo, íons de K⁺ e de Na⁺ [34]. Dessa forma, a superfície exposta é, tecnicamente, mais limpa e livre de contaminantes que a anterior. Resumidamente, o objetivo de uma limpeza é remover as impurezas sem danificar ou modificar demasiadamente a superfície.

3.1.4. Difusão de boro

A difusão de boro (B) é usada para formar a região p⁺ da célula solar de silício tipo p, chamado campo retrodifusor em substratos tipo p. O campo retrodifusor, denominado em inglês de Back Surface Field – BSF, tem como objetivo minimizar a recombinação de portadores minoritários no contato posterior. Este efeito é obtido por meio de uma difusão com boro ou alumínio em lâminas tipo p. Desse modo, se forma um campo elétrico que rejeita os portadores minoritários que se aproximam do contato posterior e impede que se recombinem. As células com BSF apresentam tensão elétrica superior às células sem BSF. Em substratos tipo n, a difusão de boro forma a junção pn.

Normalmente, para formar a região p⁺ com difusão de boro é empregado o dopante BBr₃ e são necessários processos de oxidação. A oxidação também é utilizada no processo de fabricação de células solares para a proteção de uma das faces da lâmina de silício. Este óxido de silício deve ter uma espessura adequada para proteger determinadas regiões da lâmina dos ataques anisotrópicos e das difusões de dopantes. As temperaturas de oxidação de proteção variam de 850 °C a 1200 °C.

Existe também a deposição de boro por meio da técnica *spin-on* e dopantes líquidos onde as lâminas são submetidas a altas rotações para obter um filme homogêneo deste dopante. Geralmente, o dopante PBF20 (dopante de boro) é utilizado para difusões em fornos de processamento térmico rápido. O método que será usado no trabalho é a técnica de *spin-on* com o dopante PBF20 e a difusão foi realizada em forno elétrico convencional com tubo de quartzo [30], [35].

O processo de deposição de *spin-on* consiste em colocar uma pequena quantidade de solução líquida do dopante no centro do substrato. O substrato é rapidamente colocado em alta rotação. Ao girar faz com que o dopante se espalhe uniformemente sobre o substrato, criando um filme fino do fluido na superfície. A secagem é feita em estufa a 200 °C por 20 minutos. A difusão foi realizada em forno convencional e considerando os tempos de abertura e fechamento do forno, tempos de rampa de variação de temperatura e de difusão, o processo completo levará em torno de 2 h e 05 min. A temperatura de difusão foi de 975 °C [30], [32]. A Figura 3.4 mostra os equipamentos que foram utilizados para deposição do dopante.

3.1.5. Difusão de fósforo com POCI₃

A difusão de fósforo em quantidade controlada tem por objetivo formar a junção pn (em lâminas tipo p) ou, também, o campo retrodifusor (em lâminas tipo n) e, desta forma, modificar as propriedades elétricas do material semicondutor. O fósforo é o dopante tipo n mais utilizado na fabricação de células solares.



Figura 3.4. Spinner e estufa utilizada na deposição de boro por spin-on.

Neste trabalho, levando-se em conta os tempos de abertura e fechamento do forno, tempos de rampa de variação de temperatura e de difusão, todo o processo levou em torno de 2 h e 30 min. A temperatura de difusão foi de 855 °C [30]. O forno utilizado foi da marca Bruce e está ilustrado na Figura 3.5.



Figura 3.5. Forno utilizado na difusão de fósforo.

3.1.6. Filme antirreflexo

Um fator importante na obtenção de uma célula solar de alta eficiência é o controle da refletância da célula. Para evitar a alta refletância, a lâmina de silício é texturada, mas também deve ser revestida com filmes finos antirreflexo. Após a deposição do filme AR, a refletância de uma lâmina texturada pode diminuir de 11% para 2% [36].

O PVD (*physical vapor deposition*), ou deposição física em fase de vapor, é bastante usado na fabricação de células solares de alta eficiência porque gera um filme com maior adesão, há um maior controle da estrutura do filme, a deposição é realizada a baixas temperaturas e pode-se obter multicamadas com gradiente de composição.

No processo de fabricação deste trabalho, o filme antirreflexo de TiO₂ foi depositado na face com fósforo com uma espessura de 70 nm e o filme na face do boro com uma espessura de 80 nm de espessura [36]. A diferença deve-se ao fato que o filme de 80 nm foi depositado antes que a malha metálica passe por processo térmico de queima das pastas de serigrafia, diminuindo a sua espessura [37]. O filme de 80 nm foi depositado sobre a malha metálica de Al porque esta não perfura o filme durante o processo de queima, conforme observado por Campos [32]. O sistema de evaporação utilizado foi da marca Temescal modelo BJD2000 conforme a Figura 3.6.



Figura 3.6. Sistema de evaporação da marca Temescal modelo BJD2000.

3.1.7. Metalização

A metalização tem por objetivo depositar uma camada de metal sobre a lâmina para permitir, não só um contato elétrico ideal, mas coletar as cargas elétricas produzidas na célula. O processo de metalização mais usado é o de metalização serigráfica. A Figura 3.7 mostra o equipamento utilizado nesta etapa.

Usando uma tela de serigrafia se define a imagem a ser reproduzida na célula solar, de acordo com o seu prévio dimensionamento. No lado n⁺ das células solares foi usada uma pasta a base de prata e no lado p⁺ foi usada uma pasta de alumínio.



Figura 3.7. Equipamento de serigrafia utilizado no processo de deposição da malha metálica, denominado (a) *screen printer* e (b) o forno de queima das pastas serigráficas.

As pastas de serigrafia utilizadas foram: Ag PV17A e Al PV381 da Dupont. As temperaturas de queima foram otimizadas visando obter a melhor eficiência nas células solares e as temperaturas testadas ficarão entre 850 °C e 890 °C. Estes valores foram escolhidos baseado em trabalhos anteriores do NT-Solar [30]. A Figura 3.7 mostra o equipamento *screen printer* para deposição das pastas e forno que foi utilizado na queima das pastas de serigrafia.

3.2. Caracterização das lâminas de silício e das células solares

3.2.1. Resistência de folha

A resistência de folha (R_{\Box}) é normalmente expressa em Ω/\Box e é medida por meio da técnica de quatro pontas. A resistência de folha de uma região altamente dopada depende da espessura da camada e da concentração do dopante:

$$R_{\Box} = \frac{\rho}{e} \tag{3.1}$$

onde ρ é a resistividade e "e" é a espessura da camada.

A técnica de medida de quatro pontas é um método não destrutivo. No sistema de medição tem quatro eletrodos conectados a uma fonte de corrente elétrica [38], [39], [40]. Duas pontas aplicam uma corrente elétrica (I), que circula na lâmina de silício e duas outras medem a tensão elétrica (V). A Figura 3.8 mostra o equipamento da marca Signatone utilizado para esta medida.



Figura 3.8. Equipamento "quatro pontas", da Signatone para medidas de resistência de folha.

Para uma lâmina de silício onde a espessura (e) é muito menor que o seu diâmetro, a resistividade é dada por:

$$\rho = V \times I^{-1} \times e \times k \tag{3.2}$$

onde k é um fator de correção determinado pela razão entre o diâmetro da lâmina e a distância das ponteiras.

Para difusões rasas, a resistência de folha é dada pela equação simplificada:

$$R_{\Box} = 4,532V \times I^{-1} \tag{3.3}$$

3.2.2. Microscopia de superfície

Para a microscopia de superfície, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura da PUCRS. O objetivo é visualizar a qualidade da texturação por meio da altura das micropirâmides e da homogeneidade da distribuição na lâmina.

3.2.3. Tempo de vida dos portadores de carga minoritários

Os processos de difusão de fósforo e boro e também de oxidação podem introduzir defeitos/impurezas na lamina, mas, ao mesmo tempo, também podem realizar mecanismos de *gettering*. As características elétricas das células solares são uma boa indicação do grau de contaminação existente no substrato ao final do processo, porém não indicam em que etapas ocorrem os processos de contaminação.

A qualidade de uma célula solar pode ser quantificada por meio do tempo de vida dos portadores minoritários (τ), que é uma magnitude de caráter estatístico e que fornece quanto tempo tarda em se recombinar um portador minoritário, a partir do momento que se gera um par elétron-lacuna.

O tempo de vida dos portadores minoritários inicial nas lâminas de silício após os processos de oxidação, difusão de fósforo e difusão de boro foi medido utilizando a técnica do decaimento da fotocondutividade, com o equipamento WCT-100, da Sinton Consulting conforme Figura 3.9.



Figura 3.9. Equipamento para medição do tempo de vida: WCT-100, da Sinton Consulting.

Neste equipamento, a lâmina é colocada sobre uma bobina que está conectada a um circuito-ponte de radiofrequência (RF). Então, ilumina-se a lâmina com luz pulsada que, ao gerar portadores, produz uma alteração na condutividade do material semicondutor, o que gera uma diferença de potencial. Ao retirar a luz, a ponte retorna ao equilíbrio em uma taxa proporcional ao número de portadores que se recombinam na amostra.

A medida do tempo de vida está influenciada pelos efeitos no volume e na superfície. Assim, mede-se um tempo de vida efetivo τ_{ef} que engloba a superfície e o volume da lâmina. Para reduzir ao mínimo a recombinação em superfície e poder medir um tempo de vida o mais próximo possível daquele que caracteriza o interior do semicondutor, submerge-se a amostra em líquidos passivantes tais como ácido fluorídrico (HF 40 % - 49 %)

3.2.4. Refletância

Para medir a refletância espectral hemisférica em lâminas texturadas com e sem filme antirreflexo, foi utilizado o espectrofotômetro Lambda 950 Perkin-Elmer representado na Figura 3.10, com esfera integradora de 150 mm de diâmetro revestida internamente por um material (sulfeto de barro: BaSO₄) que tem refletância de 99,8%.



Figura 3.10. Espectrofotômetro Lambda 950 Perkin-Elmer[®] utilizado neste trabalho para medição das refletâncias.

A radiação incide diretamente sobre a lâmina e se dispersa dentro da esfera. O detector recebe a radiação de uma zona da esfera com uma intensidade proporcional à reflexão da lâmina.

A medida da refletância foi realizada em 5 pontos da lâmina e em ambos os lados da lâmina. O cálculo da refletância média ponderada foi feito para comprimentos de onda de 350 nm a 1200 nm utilizando o passo de 10 nm. Este intervalo corresponde à maior sensibilidade da célula solar à radiação incidente. O cálculo da média ponderada considerando o espectro solar e a resposta espectral também foi feito e este foi o valor utilizado para comparações [41].

3.2.5. Características elétricas

3.2.5.1. Curva I-V

A característica corrente-tensão de uma célula solar é a superposição da curva corrente - tensão elétrica (I-V) ou densidade de corrente-tensão elétrica (J-V) de um diodo no escuro com a corrente elétrica gerada pela radiação solar. Para caracterizar uma célula solar é necessário medir a curva da corrente elétrica gerada em função da diferença de potencial aplicada, quando a célula está exposta a uma irradiância de 1000 W/m² com espectro solar AM1,5G e a célula solar é mantida na temperatura de 25 °C. O controle da temperatura é um parâmetro importante na medição da eficiência de células solares. Portanto, durante a medição da curva I-V deve-se manter a temperatura constante, sendo necessário refrigerar a célula solar, pois a mesma é aquecida pela irradiância incidente [42].

A partir da curva I-V ou J-V conforme a Figura 3.11, determinam-se os parâmetros elétricos característicos de uma célula solar: a) tensão de circuito aberto (V_{oc}), b) corrente de curto-circuito (I_{Sc}) e densidade de corrente de curto-circuito (J_{Sc}), fator de forma (FF) e eficiência (η).



Figura 3.11. Curva característica J-V de uma célula solar de silício com área de 61,58 cm² [43].

3.2.5.2. Resposta espectral

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

$$\mathsf{RE}(\lambda) = \frac{\mathsf{J}_{\mathsf{L}}(\lambda)}{\mathsf{G}(\lambda)} \tag{3.4}$$

A resposta espectral é dada em A/W.

A Figura 3.12 apresenta uma curva típica de resposta espectral, observandose um intervalo de comprimentos de onda em que a célula solar absorve a radiação para produzir portadores de carga (elétrons-lacunas) e a junção pn coleta estes portadores. O limite quântico indica a situação em que para cada fóton teria gerado um par elétron-lacuna e estes portadores seriam coletados pela junção. A partir da resposta espectral pode-se calcular a eficiência quântica externa (EQE), definida como o quociente entre o número de pares elétron-lacuna coletados pela junção pn e o número de fótons incidentes:

$$EQE(\lambda) = \frac{hc}{\lambda q} RE(\lambda) = 1,24 \frac{RE(\lambda)}{\lambda(\mu m)}$$
(3.5)

onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, λ é o comprimento de onda da radiação incidente e q é a carga do elétron.



Figura 3.12. Resposta espectral de uma célula solar em função do comprimento de onda [44].

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

$$EQ(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{1 - \rho(\lambda)}$$
(3.6)

onde $\rho(\lambda)$ é a refletância da superfície pela qual a célula é iluminada. Se todos os fótons de um determinado comprimento de onda são absorvidos e os portadores minoritários resultantes são coletados, então a eficiência quântica interna é igual a unidade.

4. RESULTADOS E ANÁLISE

4.1. Análise da texturação das superfícies

Na etapa de texturação de lâminas finas implementada, selecionou-se o tempo de imersão no banho e a concentração dos produtos químicos baseando-se em trabalhos anteriores realizados no NT-Solar, especificamente desenvolvidos por Osório [18] e Campos [32].

Osório usou lâminas de silício monocristalino Cz, tipo p, com espessura de 535 µm a 585 µm, da marca Silicon Quest, sendo afinadas para espessuras da ordem de 150 µm em um banho com KOH [18]. A solução de texturação usada por Osório foi desenvolvida para lâminas Silicon Quest, sendo usados 1600 ml de água deionizada (H₂O_{DI}), 85 g de KOH e 146 ml de álcool isopropílico (IPA), mantidos a 90 °C. Observou-se que os tempos de imersão na solução de 40 min, 50 min e 60 min produziram lâminas com os menores valores de refletância média ponderada.

Campos [32] utilizou lâminas de silício monocristalino Cz, tipo n, com espessura de 180 µm a 200 µm, da empresa Amex, que também foram afinadas em solução básica com KOH. Neste caso, a solução que havia sido previamente otimizada para lâminas Amex usava uma solução diferente da otimizada para lâminas da empresa Silicon Quest: 1400 ml de água deionizada (H₂O_{DI}), 180 ml de IPA e 80g de KOH, a 90 °C. No seu trabalho, Campos [32] concluiu que o tempo de imersão na solução de 40 min era suficiente para obtenção de uma baixa refletância média ponderada. No entanto, ao usar o banho com as mesmas concentrações para lâminas de silício monocristalino Cz, tipo n, finas e fornecidas pela empresa Meyer Burger, o tempo necessário para obtenção de refletância equivalente foi de 50 min a 60 min.

Nesta dissertação, foram testados dois tempos de imersão: 50 min e 60 min. Foram processadas 36 lâminas de silício da empresa Meyer Burger, sendo 18 de tipo n e 18 de tipo p. Para cada tempo de processo, foram utilizadas 9 lâminas tipo n e 9 lâminas tipo p. Após a texturação, foi medida a refletância no espectrofotômetro Lambda 950 em quatro lâminas que não sofreram quebra. Foram realizadas 10 medidas em cada lâmina, 5 pontos de cada lado, conforme mostra a Figura 4.1. O cálculo da refletância média ponderada foi feito para comprimentos de onda de 350 nm a 1200 nm utilizando o passo de 10 nm.



Figura 4.1. Pontos de medição da refletância espectral das lâminas finas texturadas.

A Figura 4.2 e a Tabela 4.1 resumem os resultados obtidos. Também são apresentados os resultados de Campos [33] para lâminas finas tipo n. Pode-se observar que o tempo de 50 min foi o que produziu a menor refletância para as lâminas Meyer Burger, sendo que a maior diferença foi nas lâminas de tipo p. Ao comparar com os resultados de Campos [33], observa-se que os resultados não foram similares, pois Campos verificou que o tempo de 60 min produziu a menor refletância em lâminas tipo n. No entanto, cabe comentar que o valor médio da refletância média ponderada apresentou um desvio padrão elevado para as lâminas processadas a 50 min, o que poderia induzir a erro na seleção do tempo de imersão ótimo.

Além de analisar a refletância, um ponto importante é a altura e a distribuição das micropirâmides. Pirâmides muito altas (maiores de 15 µm) podem ser rompidas

no processamento, gerando pontos de fuga de corrente elétrica. A homogeneidade da altura das pirâmides também é um fator relevante na obtenção de superfícies refletoras uniformes.

Usou-se o microscópio eletrônico de varredura – Philips[®] XL30 para avaliação das micropirâmides. A Figura 4.3 apresenta o valor médio da refletância, a micrografia da altura das pirâmides e a distribuição das pirâmides.



Figura 4.2. Refletância de lâminas finas texturadas, com diferentes tempos de processo de ataque anisotrópico.

Tabela 4.1. Valor médio da refletância média ponderada para cada tempo de texturação de lâminas AMEX[®] afinadas quimicamente até 140 µm e Meyer Burger, fornecidas na espessura de 135 µm.

| | Refletância média ponderada (%) | | |
|----------------------------------|------------------------------------|--------------|--|
| Lâmina/tempo (min) | 50 | 60 | |
| Meyer Burger: tipo P | 11,85 ± 0,08 | 12,4 ± 0,3 | |
| Meyer Burger: tipo N | $13,0 \pm 0,2$ | 12,98 ± 0,09 | |
| Campos [33]: Amex afinada tipo N | 11,27 ± 0,04 | 11,24 ± 0,07 | |
| Campos [33]: Meyer Burger tipo N | $12,5 \pm 0,4$ | 11,63 ± 0,03 | |



Figura 4.3. Micrografia de superfície de lâminas de silício texturadas. Imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura com aumento de 2500x para altura das pirâmides e de 625x para distribuição das pirâmides.

Após a análise da média aritmética do valor da refletância, da altura das pirâmides, homogeneidade das micropirâmides e, considerando o tempo de imersão na solução, o melhor processo de texturação para lâminas finas consiste em banho a temperatura de 90 °C, 1600 mL de H₂O-DI, 180 mL de IPA e 80 g de KOH durante 50 min. Esses parâmetros obtiveram um valor baixo para refletância e uma altura de micropirâmide compatível com o processo de metalização por serigrafia.

Para confirmar a escolha do tempo de imersão da etapa de texturação foi realizado um processo de fabricação completo de células solares com tempos de 50 min e 60 min de texturação em lâminas finas do tipo p e tipo n. A Tabela 4.2 apresenta os valores da corrente de curto-circuito, parâmetro mais afetado pela refletância da lâmina, para os dois tempos de texturação e para ambos os modos de iluminação de células solares bifaciais. Confirma-se o tempo de 50 min como o tempo adequado para texturação das lâminas finas Meyer Burger, sendo o que permitiu a produção das células solares com as densidades de corrente de curto-circuito mais altas.

| Lâmina | Tempo (min) | J _{SC} (mA/cm ²) - Face iluminada | | |
|--------|-------------|--|--------------|--|
| | | Boro – p+ | Fósforo – n⁺ | |
| Ν | 50 | 27,3 ± 0,2 | 29,8 ± 0,1 | |
| | 60 | 27,1 ± 0,2 | 29,1 ± 0,5 | |
| Р | 50 | $20,3 \pm 0,3$ | 33,0 ± 0,1 | |
| | 60 | 19,3 ± 0,6 | 32,4 ± 1,3 | |

Tabela 4.2. Densidade de corrente de curto-circuito (em mA/cm²) para tempos de texturação de 50 min e 60 min em lâminas de silício finas da marca Meyer Burger.

4.2. Avaliação da espessura e resistividade das lâminas Meyer Burger

Foi medida a espessura e a resistência de folha das lâminas após o processo de texturação a fim de determinar a resistividade das lâminas. A Tabela 4.3 resume todos os resultados. A resistência de folha foi medida em 13 pontos distribuídos sobre a lâmina de silício. A resistividade de base em torno de 2 Ω .cm corresponde a

uma concentração de átomos dopantes de aproximadamente $2,4x10^{15}$ cm⁻³ para o substrato tipo n e de $7,2x10^{15}$ cm⁻³ para o substrato tipo p.

| | Meyer Burger fina tipo N | | | |
|---------------------------------|--------------------------|--------------|--------------|-------|
| | N1 | N2 | N3 | N4 |
| | | espess | ura mm | |
| Espessura (mm) | 0,139 | 0,138 | 0,141 | 0,137 |
| | r | esistência d | de folha Ω/i | |
| | 136,8 | 134,6 | 146,9 | 143,8 |
| | 142 | 135 | 143,3 | 146,5 |
| | 134,4 | 136,9 | 141,5 | 141,3 |
| | 131,6 | 131,6 | 135,8 | 139,3 |
| | 129 | 136,7 | 133,2 | 136,2 |
| | 143,8 | 137,6 | 146,5 | 146 |
| | 125,4 | 123,9 | 133,2 | 131,8 |
| | 127,7 | 137,9 | 141,5 | 138,9 |
| | 129,7 | 127,9 | 132,4 | 133,5 |
| | 129,2 | 129,9 | 130,12 | 131,1 |
| | 138,7 | 131,7 | 131,15 | 129,9 |
| | 133,5 | 140,4 | 136,8 | 137,6 |
| | 129,6 | 134,8 | 133,7 | 131,8 |
| Média resistência de folha | 133 | 134 | 137 | 138 |
| Desvio padrão da resistência de | | | | |
| folha | 6 | 5 | 6 | 6 |
| Resistividade da lâmina | 1,85 | 1,85 | 1,94 | 1,88 |

Tabela 4.3. Espessura, resistência de folha e resistividade de substratos tipo p e tipo n.

| | Meyer Burger fina tipo P | | | | | | | |
|--|--------------------------|--------------|-------------|--------|--|--|--|--|
| | P1 | P2 | P3 | P4 | | | | |
| | | espess | ura mm | | | | | |
| Espessura (mm) | 0,159 | 0,154 | 0,141 | 0,142 | | | | |
| | r | esistência o | de folha Ω/ | | | | | |
| | 136,62 | 142,68 | 145,66 | 143,57 | | | | |
| | 138,7 | 136,81 | 137,09 | 141,23 | | | | |
| | 130,67 | 136,85 | 134,46 | 138,84 | | | | |
| | 131,18 | 137,94 | 137,78 | 142,56 | | | | |
| | 131,17 | 136,06 | 132,05 | 137,91 | | | | |
| | 134,76 | 133,49 | 141,96 | 140,05 | | | | |
| | 135,84 | 132,31 | 140,96 | 139,55 | | | | |
| | 135,36 | 134,71 | 145,4 | 135,84 | | | | |
| | 136,84 | 132,85 | 127,95 | 138,95 | | | | |
| | 134,1 | 133,78 | 152,5 | 135,79 | | | | |
| | 133,38 | 134,65 | 132,62 | 141,77 | | | | |
| | 138,04 | 136,31 | 143,57 | 137,09 | | | | |
| | 131,81 | 135,22 | 141,48 | 138,95 | | | | |
| Média resistência de folha | 135 | 136 | 140 | 139 | | | | |
| Desvio padrão da resistência de folha | 3 | 3 | 7 | 2 | | | | |
| Resistividade da lâmina | 2,14 | 2,09 | 1,97 | 1,98 | | | | |

4.3. Avaliação do tempo de vida dos portadores de carga minoritários

A análise do tempo de vida dos portadores de carga minoritários foi realizada a fim de verificar o comportamento das lâminas em cada etapa do processo e, se os passos a alta temperatura degradam ou incrementam este parâmetro. Foram utilizadas doze lâminas e ao término de cada etapa do processo, duas lâminas de cada tipo foram retiradas para medida do tempo de vida dos portadores de carga minoritários. As medições foram realizadas utilizando a técnica de decaimento da fotocondutividade com o equipamento WCT100, para o nível de injeção de $5x10^{15}$ cm⁻³, valor típico quando as células solares fabricadas em lâminas de 2 Ω .cm estão no ponto de máxima potência. As lâminas foram imersas em HF 40% com o objetivo de passivar as superfícies e obter uma medida do tempo de vida dos portadores minoritários em volume.

O primeiro passo foi medir, pela técnica de decaimento da fotocondutividade, tempo de vida após a etapa de texturação para duas lâminas tipo p e duas lâminas tipo n. Após a deposição de boro, difusão e oxidação a 975 °C, novamente duas lâminas de cada tipo foram retiradas do processo. O próximo ponto de medida do tempo de vida dos portadores de carga minoritários foi após a difusão de fósforo a 855 °C.

Todas as lâminas passaram por um banho com HF 40% e RCA2 para retirar o óxido antes das medidas. Em seguida foi feito um ataque de CP4 (1093 ml HNO₃, 364 ml de CH₃COOH e 143 ml de HF) em todas as lâminas por 5 minutos para retirar as regiões dopadas. Desta forma foi medido o valor do tempo de vida na base do dispositivo, que pode ser comparado com o valor obtido antes da formação da junção pn, permitindo analisar a influência dos passos térmicos nas propriedades das lâminas processadas.

Na Figura 4.4 apresentam-se os resultados das medidas do tempo de vida dos portadores minoritários após cada etapa. Após a texturação, apresenta-se o valor médio de seis amostras. O tempo de vida inicial, antes de qualquer processo, não foi medido porque a superfície da lâmina contém muitas imperfeições e impurezas provenientes do corte. Ao passar pelo processo de texturação, alguns micrômetros são retirados e deste modo, as impurezas e defeitos superficiais.



Figura 4.4. Tempo de vida dos portadores minoritários medido pela técnica do decaimento da fotocondutividade após as etapas do processo de fabricação de células solares.

Pode-se observar na Figura 4.4, que o tempo de vida dos portadores minoritários após a texturação é de aproximadamente 30 μ s para ambos os tipos de lâmina de silício. Após a difusão de boro a 975 °C, em uma das lâminas tipo p observou-se um aumento no τ para 80 μ s. A outra lâmina p permaneceu com o τ similar ao inicial, pois a diferença de 10 μ s é menor que incerteza na medida deste parâmetro. Por outro lado, nas lâminas tipo n, o τ decaiu para um valor médio de 5 μ s, demonstrando um forte efeito do processo térmico a alta temperatura. A difusão de fósforo em condições de supersaturação geralmente produz mecanismos de *gettering*, mas neste caso, não conseguiu incrementar o τ das lâminas tipo n. No caso das lâminas tipo p, em uma delas foi observado que a difusão de fósforo não produziu *gettering*.

4.4. Otimização do processo de queima de pastas de serigrafia

O processo de queima de pastas de serigrafia, PV17A na face n⁺ e PV381 na face p⁺ foi otimizado considerando os parâmetros elétricos das células solares e a temperatura de queima em forno de esteira. Foram fabricadas células solares com

os mesmos processos de difusão comentados na seção 3.1, isto é, difusão de B a 975 °C e difusão de fósforo a 855 °C. Foram produzidos três lotes para obtenção de dados relativos ao intervalo de temperaturas de queima de 850 °C a 890 °C.

Nos diferentes lotes, após a finalização de todas as etapas de fabricação, a resistência de folha da região n⁺ na base tipo p manteve-se da ordem de 45 Ω/\Box , mas a região p⁺ variou de 30 Ω/\Box a 40 Ω/\Box , devido provavelmente ao processo de dopagem por *spin-on*. Já o substrato tipo n apresentou uma resistência de folha mais elevada. Na região n⁺ manteve-se na ordem de 50 Ω/\Box e na região p⁺ manteve-se na ordem de 45 Ω/\Box .

Sobre a face n⁺ foi depositado um filme de TiO₂ com espessura de 70 nm e o mesmo passou pelo processo de queima de pastas de serigrafia. O mesmo filme foi depositado sobre a face p⁺, mas com espessura de 80 nm, depois da queima de pastas. As Tabelas 4.4 e 4.5 e as Figuras 4.5 e 4.6 resumem os resultados obtidos.

Para determinar a célula solar bifacial mais eficiente para análise subsequente, considerou-se a aplicação da célula solar em módulos fotovoltaicos que utilizam a radiação de albedo ou de estruturas com refletores difusos [45], [46]. Tomou-se como face frontal aquela com maior eficiência (ou maior potência). Usou-se a potência da célula iluminada pela face frontal (PmF) e somou-se a 25 % da potência quando a célula solar foi iluminada pela face posterior (PmP) em condições padrão, 100 mW/cm². A célula solar que apresentou a maior potência total (PmT) nesta situação foi a selecionada para análise e considerada a melhor célula bifacial produzida para cada temperatura de queima de pastas.

Pelos resultados obtidos, tanto as células solares com substrato tipo n quanto do tipo p, quando iluminadas pela face n⁺, dopada com fósforo, apresentaram as eficiências mais altas com a T_{Queima} de 870 °C, mas com pequenas variações no intervalo de 870 °C a 880 °C. Para este modo de iluminação, a eficiência média das células solares em substratos p atinge valores da ordem de 13,3 % e em substrato n atinge 12,4 %.

Considerando a iluminação nas faces n⁺ e p⁺ e ambas as estruturas

estudadas, a T_{Queima} pode ser definida no intervalo de 860 °C a 880 °C. Com as mesmas pastas metálicas, mas usando substrato n de outro fabricante que o utilizando nesta dissertação, Campos [32] relatou que a temperatura de queima deveria estar no intervalo de 870 °C a 890 °C.

| Estrutura / Iluminação | T _{Queima} (°C) | Nº de Células | Voc (mV) | Jsc (mA/cm²) | FF | η(%) |
|---------------------------|-----------------------------|------------------|-------------|-----------------|-------------------|----------------|
| | 850 | 01 | 574,5 | 28,5 | 0,73 | 11,8 |
| n*nn* | 860 | 02 | 571 ± 2 | $28,4 \pm 0,5$ | 0,739 ± 0,003 | 11,7 ± 0,1 |
| Pini | 870 | 06 | 572 ± 4 | 27,0 ± 1,5 | 0,75 ± 0,01 | 11,3 ± 0,5 |
| Boro | 880 | 03 | 566,5 ± 1,8 | 25,3 ± 1,6 | 0,71 ± 0,08 | 10,1 ± 1,5 |
| | 890 | 02 | 560,3 ± 1,1 | 27,1 ± 0,01 | $0,743 \pm 0,004$ | 11,13 ± 0,07 |
| | 850 | 01 | 575,28 | 29,01 | 0,69 | 11,25 |
| n*np* | 860 | 02 | 572 ± 2 | $28,4 \pm 0,2$ | 0,73 ± 0,03 | 11,5 ± 0,3 |
| - / . | 870 | 06 | 575 ± 4 | $29,0 \pm 0,9$ | $0,744 \pm 0,007$ | $12,4 \pm 0,4$ |
| Fosforo | 880 | 03 | 572,1 ± 0,6 | 28,5 ± 0,5 | 0,695 ± 0,09 | 11,2 ± 1,2 |
| | 890 | 02 | 561,5 ± 1,3 | $26,8 \pm 0,3$ | 0,733 ± 0,004 | 11,05 ± 0,04 |

Tabela 4.4. Características elétricas das células solares bifaciais tipo n fabricadas com pasta PV381 (face p⁺) e PV17A (face n⁺), com diferentes temperaturas de queima (T_{Queima}).

Tabela 4.5. Características elétricas das células solares bifaciais tipo p fabricadas com pasta PV381 (face p⁺) e PV17A (face n⁺), com diferentes temperaturas de queima (T_{Queima}).

| Estrutura / Iluminação | T _{Queima} (°C) | Nº de células | Voc (mV) | Jsc (mA/cm²) | FF | η(%) |
|---------------------------|-----------------------------|------------------|-------------|-----------------|-----------------|---------------|
| | 850 | 02 | 571,3 ± 0,6 | 21,3 ± 0,9 | $0,67 \pm 0,05$ | $7,9 \pm 0,3$ |
| ntant | 860 | 06 | 571 ± 3 | $20,7 \pm 0,6$ | $0,70 \pm 0,02$ | 8,2 ± 0,5 |
| p pn | 870 | 04 | 567 ± 11 | 20,2 ± 1,1 | $0,69 \pm 0,04$ | 7,7 ± 1,0 |
| Boro | 880 | 03 | 577 ± 2 | 21,8 ± 0,6 | 0,72 ± 0,01 | 8,9 ± 0,2 |
| | 890 | 03 | 571 ± 8 | 20 ± 3 | 0,68 ± 0,04 | 7,9 ± 1,5 |
| | 850 | 02 | 583 ± 2 | 31,0 ± 1,2 | 0,64 ± 0,06 | 11,4 ± 1,8 |
| n⁺pp⁺ | 860 | 06 | 585 ± 2 | $32,5 \pm 0,6$ | $0,69 \pm 0,02$ | 12,9 ± 0,6 |
| Fósforo | 870 | 03 | 587 ± 3 | $32,3 \pm 0,2$ | 0,717 ± 0,009 | 13,3 ± 0,2 |
| 1031010 | 880 | 03 | 588,4 ± 1,2 | 32,09 ± 0,05 | 0,70 ± 0,01 | 13,1 ± 0,3 |
| | 890 | 03 | 585 ± 3 | 31,54 ± 0,23 | 0,67 ± 0,02 | 12,4 ± 0,5 |



Figura 4.5. V_{oc}, J_{sc}, FF e η médios de células solares bifaciais com substrato do tipo n e das melhores células solares bifaciais em função da temperatura de queima das pastas de metalização.



Figura 4.6. V_{oc}, J_{sc}, FF e η médios de células solares bifaciais com substrato do tipo p e das melhores células solares bifaciais em função da temperatura de queima das pastas de metalização.

Com iluminação pela face p⁺, as células apresentaram as menores eficiências. Para o caso das células solares em base n, observou-se uma diminuição da Voc, Jsc e da η.

A Voc das células solares tipo p e iluminadas pela face dopada com fósforo alcançou valores da ordem de 10 mV acima das células solares em substratos n. A menor eficiência e Voc das células solares são indicativos de baixo tempo de vida dos portadores minoritários, corroborando com o resultado de τ apresentado na seção anterior.

Conforme se pode observar nas Figuras 4.5 e 4.6, de uma forma geral, os parâmetros elétricos das melhores células bifaciais selecionadas e descritas na Tabela 4.6 seguem o comportamento dos valores médios destes parâmetros.

| l abela | 4.6. | Para | metro | s elei | ricos | das | melho | res | celulas | solares | bifaci | lais | fabricada | as co | m a pa | asta |
|----------|-------|---------------------|-------|--------|-------|------|-------|------|---------|---------|--------|------|-----------|-------|--------|------|
| PV381 | (face | e p+) | e P\ | /17A | (face | n+), | com | dife | erentes | tempera | turas | de | queima | das | pastas | de |
| metaliza | ação | (T _{Queir} | ma). | | | | | | | | | | | | | |

| Estrutura n ⁺ np ⁺ | T _{Queima} (°C) | Célula | V _{oc} (mV) | J _{sc} (mA /cm²) | P _m (mW) | FF | η(%) |
|---|---|--|--|---|---|--|---|
| | 850 | N17_2 | 575,3 | 29,0 | 705 | 0,69 | 11,3 |
| | 860 | N3_1 | 575,7 | 29,5 | 760 | 0,72 | 12,1 |
| Iluminação Frontal | 870 | N2_3 | 567,5 | 27,8 | 728 | 0,75 | 12,8 |
| Fósforo | 880 | N3_3 | 571,5 | 28,0 | 749 | 0,76 | 12,3 |
| | 890 | N8_3 | 560,6 | 26,7 | 677 | 0,73 | 11,0 |
| | 850 | N17_2 | 574,5 | 28,1 | 739 | 0,73 | 11,8 |
| Iluminação Posterior | 860 | N3_1 | 572,1 | 27,2 | 698 | 0,73 | 11,2 |
| , Poro | 870 | N2_3 | 563,4 | 24,0 | 639 | 0,77 | 10,4 |
| BUIU | 880 | N3_3 | 565,2 | 24,3 | 648 | 0,76 | 10,4 |
| | 890 | N8_3 | 559,5 | 27,1 | 696 | 0,74 | 11,2 |
| | | | | | | | |
| Estrutura n ⁺ pp ⁺ | T _{Queima} (°C) | Célula | V _{oc} (mV) | J _{sc} (mA /cm²) | P _m (mW) | FF | η(%) |
| Estrutura n⁺pp⁺ | T _{Queima} (° C) 850 | Célula P2_2 | V_{oc} (mV) 585,0 | J _{sc} (mA /cm²) 31,9 | P _m (mW) 780 | FF 0,68 | η(%) 12,6 |
| Estrutura n ⁺ pp ⁺ | T _{Queima} (° C) 850 860 | Célula P2_2 P5_2 | V _{oc} (mV) 585,0 588,1 | J _{sc} (mA /cm²) 31,9 32,4 | P _m (mW) 780 856 | FF 0,68 0,73 | η(%) 12,6 13,6 |
| Estrutura n ⁺ pp ⁺ Iluminação Frontal | T _{Queima} (°C) 850 860 870 | Célula P2_2 P5_2 P8_2 | V _{oc} (mV) 585,0 588,1 589,4 | J _{sc} (mA /cm²) 31,9 32,4 32,5 | Pm (mW) 780 856 856 | FF 0,68 0,73 0,73 | η(%) 12,6 13,6 13,5 |
| Estrutura n ⁺ pp ⁺ Iluminação Frontal Fósforo | T _{Queima} (°C) 850 860 870 880 | Célula P2_2 P5_2 P8_2 P13_3 | V _{oc} (mV) 585,0 588,1 589,4 587,0 | J _{sc} (mA /cm²) 31,9 32,4 32,5 32,1 | Pm (mW) 780 856 856 830 | FF 0,68 0,73 0,73 0,72 | η(%) 12,6 13,6 13,5 13,4 |
| Estrutura n ⁺ pp ⁺ Iluminação Frontal Fósforo | T _{Queima} (°C) 850 860 870 880 880 | Célula P2_2 P5_2 P8_2 P13_3 P16_3 | V _{oc} (mV) 585,0 588,1 589,4 587,0 585,2 | J _{sc} (mA /cm²) 31,9 32,4 32,5 32,1 31,6 | Pm (mW) 780 856 856 830 774 | FF 0,68 0,73 0,73 0,72 0,68 | η(%) 12,6 13,6 13,5 13,4 12,7 |
| Estrutura n⁺pp⁺ Iluminação Frontal Fósforo | T _{Queima} (°C) 850 860 870 880 880 890 850 | Célula P2_2 P5_2 P8_2 P13_3 P16_3 P2_2 | V _{oc} (mV) 585,0 588,1 589,4 587,0 585,2 571,7 | J _{sc} (mA /cm²) 31,9 32,4 32,5 32,1 31,6 20,6 | Pm (mW) 780 856 856 830 774 507 | FF 0,68 0,73 0,73 0,72 0,68 0,70 | η(%) 12,6 13,6 13,5 13,4 12,7 8,1 |
| Estrutura n ⁺ pp ⁺ Iluminação Frontal Fósforo | Toueima (°C) 850 860 870 880 880 890 850 860 | Célula P2_2 P5_2 P8_2 P13_3 P16_3 P2_2 P5_2 | V _{oc} (mV) 585,0 588,1 589,4 587,0 585,2 571,7 576,1 | J _{sc} (mA /cm²) 31,9 32,4 32,5 32,1 31,6 20,6 21,5 | Pm (mW) 780 856 856 830 774 507 558 | FF 0,68 0,73 0,73 0,72 0,68 0,70 0,73 | n(%) 12,6 13,6 13,5 13,4 12,7 8,1 9,0 |
| Estrutura n ⁺ pp ⁺ Iluminação Frontal Fósforo Iluminação Posterior | Toueima (°C) 850 860 870 880 880 890 850 860 870 | Célula P2_2 P5_2 P8_2 P13_3 P16_3 P2_2 P5_2 P8_2 | V _{oc} (mV) 585,0 588,1 589,4 587,0 585,2 571,7 576,1 576,1 | J _{sc} (mA /cm²) 31,9 32,4 32,5 32,1 31,6 20,6 21,5 21,6 | Pm (mW) 780 856 856 830 774 507 558 569 | FF 0,68 0,73 0,73 0,72 0,68 0,70 0,73 0,74 | n(%) 12,6 13,6 13,5 13,4 12,7 8,1 9,0 9,0 |
| Estrutura n ⁺ pp ⁺ Iluminação Frontal Fósforo Iluminação Posterior Boro | Toueima (°C) 850 860 870 880 890 850 850 860 870 880 | Célula P2_2 P5_2 P8_2 P13_3 P16_3 P16_3 P2_2 P5_2 P8_2 P13_3 | V _{oc} (mV) 585,0 588,1 589,4 587,0 585,2 571,7 576,1 578,1 578,1 574,6 | J _{sc} (mA /cm ²) 31,9 32,4 32,5 32,1 31,6 20,6 21,5 21,6 21,2 | Pm (mW) 780 856 856 830 774 507 558 569 541 | FF 0,68 0,73 0,73 0,72 0,68 0,70 0,73 0,74 0,72 | n(%) 12,6 13,6 13,5 13,4 12,7 8,1 9,0 9,0 8,6 |

4.5. Características elétricas das células solares mais eficientes

As características J-V das melhores células solares produzidas em substrato de Si-Cz tipo p e tipo n são ilustradas na Figura 4.7. Para o caso da estrutura n⁺pp⁺, foram colocadas também as curvas J-V da célula solar bifacial com maior eficiência frontal. Nota-se que quando iluminada pela face n⁺, a célula solar apresentou os parâmetros elétricos maiores em ambos os substratos.



Figura 4.7. Curvas características J-V de células solares bifaciais em (a) substrato p e (b) sbstrato n. Medidas realizadas sob irradiância de 100 mW/cm², espectro AM1,5G e temperatura de 25 °C.

Considerando que a face posterior contribui com 25 % da potência total da célula solar sob iluminação padrão, conforme apresentado anteriormente, o dispositivo que apresentou a maior potência foi o fabricado em substrato tipo p, como seguem: P5_2 - P_{mT} = 996 mW, P6_1 - P_{mT} = 987 mW e N2_3 - P_{mT} = 888 mW.

A resposta espectral das células fotovoltaicas mais eficientes foi determinada bem como a refletância espectral das mesmas. Com estes dados, calculou-se a eficiência quântica interna. As Figuras 4.8, 4.9 e 4.10 apresentam os resultados obtidos.

As diferenças em refletância observadas na Figura 4.9 entre as faces dopadas com boro e fósforo devem-se a diferentes espessuras depositadas e que um dos filmes, o depositado sobre a face n⁺, passou por processo de queima das pastas e a refletância espectral foi modificada, com um deslocamento do comprimento de onda correspondente à mínima refletância ($\lambda_{mín}$) para menores valores, conforme previsto na literatura [37].

Os resultados apresentados na Figura 4.10 mostram que a eficiência quântica interna na faixa de menores comprimentos de onda, isto é, de 300 nm a 600 nm foi mais baixa para as células solares iluminadas pela face p⁺, indicando uma alta recombinação em superfície que reduz a densidade de corrente de curto-circuito e a eficiência das células solares.

4.6. Comparação das células solares mais eficientes com as desenvolvidas em outros trabalhos com lâminas finas

A Tabela 4.7 compara os parâmetros elétricos das células solares mais eficientes produzidas no âmbito desta dissertação com os resultados obtidos por Osório [18] e Campos [32].

Ao comparar os resultados obtidos neste trabalho com os obtidos por Osório [18], que usou lâminas de silício tipo p afinadas quimicamente, constata-se que as eficiências são iguais para iluminação pela face n⁺. No entanto, a Voc apresentada pelos dispositivos de Osório [18] foi da ordem de 10 mV superiores, indicando uma melhor qualidade do substrato.



Figura 4.8. Resposta espectral das células solares processadas em substratos (a) tipo p (P6_1) e (b) tipo n (N2_3).



(b)

Figura 4.9. Refletância das células solares mais eficientes fabricadas em substratos (a) tipo p (P6_1) e (b) tipo n (N2_3).



Figura 4.10. Eficiência quântica interna das células solares mais eficientes processadas em substrato tipo p (P6_1) e tipo n (N2_3).

| Tabela 4.7 | . Comparação | das | características | elétricas | das | melhores | células | solares | bifaciais | finas |
|------------|----------------|-------|------------------|-----------|-----|----------|---------|---------|-----------|-------|
| produzidas | no NT-Solar co | om te | cnologia similar | | | | | | | |

| Ref. | Estrutura / Amostra | Espessura (µm) | llum. | Voc (mV) | Jsc (mA/cm²) | FF | η (%) |
|---|----------------------------|-------------------|-------|----------|-----------------|------|-------|
| Osório [17] | n⁺pp⁺ Lâmina Silicon | 1/6 + / | n+ | 596,5 | 31,2 | 0,73 | 13,7 |
| | Quest afinada | 140 ± 4 | p+ | 588,2 | 20,3 | 0,74 | 8,9 |
| Este n ⁺ pp ⁺ trabalho, 2015 n ⁺ pp ⁺ P5_2 | n⁺pp⁺ | 120 + 4 | n+ | 585,7 | 33,1 | 0,72 | 13,7 |
| | 130 ± 4 | p+ | 571,7 | 20,2 | 0,72 | 8,1 | |
| | n⁺pp⁺ P5_2 | 120 + 4 | n+ | 588,1 | 32,4 | 0,73 | 13,6 |
| | | 130 ± 4 | p+ | 576,1 | 21,5 | 0,73 | 9,0 |
| p⁺nn⁺ Campos Lâmina | p⁺nn⁺ Lâmina | 135 - 140 | n+ | 580,0 | 32,0 | 0,76 | 13,8 |
| [32] | Amex afinada | | p+ | 589,0 | 28,7 | 0,78 | 13,2 |
| Este | p+nn+ | 120 + 4 | n+ | 567,5 | 27,8 | 0,75 | 12,8 |
| 2015 | N2_3 | 130 ± 4 | p+ | 562,4 | 24,2 | 0,76 | 10,4 |

Por outro lado, as células solares em substrato do tipo n da Meyer Burger apresentaram resultados inferiores aos obtidos com lâminas de outro fornecedor, o que se atribuí ao baixo tempo de vida dos portadores minoritários apresentado. Na Figura 4.11 são mostradas a EQI das células solares produzidas por Campos [32], onde nota-se claramente que a EQI é mais alta na faixa do infravermelho para a iluminação na face p⁺ na estrutura p⁺nn⁺ e para praticamente todo o intervalo analisado para a iluminação pela face n⁺, indicando um menor tempo de vida dos portadores minoritários no substrato utilizado nesta dissertação.



Figura 4.11. Eficiência quântica interna das células solares em substrato n.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE

Neste trabalho foi analisado o tipo de base, n e p, para fabricação de células solares bifaciais finas com substrato de silício Czochralski com espessura da ordem de 130 µm obtidas após processo de corte a fios fornecidas pela empresa Meyer Burguer assim como a avaliação da influência do tempo de processo de texturação na lâmina, a otimização da temperatura de queima das pastas metálicas depositadas por serigrafia e por fim a comparação dos parâmetros elétricos das células solares com os obtidos em dispositivos bifaciais fabricados em lâminas finas obtidas por ataque químico.

O tempo do processo de texturação das lâminas finas foi otimizado considerando a menor refletância média ponderada e a altura das micropirâmides obtendo-se que com a solução padrão do NT-Solar são necessários 50 min de ataque para produzir uma ρ_w da ordem de 11 %.

Verificou-se que a melhor temperatura de queima simultânea das pastas de Al (PV381) e de Ag (PV17A), depositadas sobre a face p⁺ e n⁺, respectivamente, está na faixa de 860 °C a 880 °C. Pelos resultados obtidos, tanto as células solares com substrato tipo n quanto as do tipo p, quando iluminadas pela face n⁺, dopada com fósforo, apresentaram as eficiências mais altas com a T_{Queima} de 870 °C, mas com pequenas variações no intervalo citado anteriormente. Para este modo de iluminação, a eficiência média das células solares em substratos p atinge valores da ordem de 13,3 % e em substrato n atinge 12,4 %.

Ao comparar estes resultados com os de células solares obtidas por processos similares e fabricadas com lâminas de outros fabricantes e quimicamente afinadas, a estrutura n⁺np⁺ apresentou eficiência 1 % mais baixa, mostrando assim uma qualidade inferior do substrato. Já a estrutura n⁺pp⁺ apresentou os mesmos

valores de eficiência máxima, 13,7 %.

Quanto ao tipo de substrato, pôde-se concluir que as células solares fabricadas com o substrato tipo n do fabricante avaliado apresentaram bifacialidade mais alta. No entanto, se as células solares forem aplicadas em módulos fotovoltaicos que aproveitem a radiação refletida pelo solo ou arredores, a maior eficiência frontal da estrutura n⁺pp⁺ define esta estrutura como a mais conveniente.

Para dar continuidade a este trabalho, sugere-se: 1) aquisição de lâminas finas de outro fornecedor para comparação da qualidade do substrato; 2) realização de uma análise mais profunda da qualidade do substrato; 3) otimização da metalização para os dispositivos com passivação de superfícies; 4) avaliação da estabilidade a longo prazo das células solares desenvolvidas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Balanço energético Anual. Ano base 2012. Disponível em: <<u>http://www.repsol.com/pt_pt/corporacion/conocer-repsol/contexto-energetico/matriz-energetica-mundial/</u>>Acesso em: junho 2014.

[2] World Energy Outlook. Disponível em: <<u>http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2013.pdf</u>>Aces so em: junho 2014.

[3] Solar (PV and CSP). Disponível em: <<u>http://www.iea.org/topics/solarpvandcsp/</u>> Acesso em: junho 2014.

[4] Balanço energético Anual. Relatório Síntese. Ano base 2012. Disponível em: <<u>HTTPS://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2013.pdf</u>> Acesso em: junho 2014.

[5] MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I. In: Câmara dos Deputados, Conselho de Altos Estudos e Avaliação Tecnológica. Energias renováveis: riqueza sustentável ao alcance da sociedade. Brasília, 2012, Série cadernos de altos estudos, n. 10, p. 193-212.

[6] S. R., Wenham; M. A., Green. Silicon Solar Cells. **Progress in Photovoltaics Research and Applications**, vol. 4, p. 3-33, 1996.

[7] MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I.; DEL CAÑIZO, C.; LUQUE, A. Experimental comparison between p and n bases for bifacial solar cells. In: **13th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition.**1995, Nice. p. 1242-1245.

[8] SEPEAI, S.; CHEOW, S.L.; SULAIMAN, M.Y.; SOPIAN, K.; ZAIDI, S.H., Fabrication and characterization of AI-BSF bifacial solar cell. Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2013 IEEE 39th, vol., no., pp.2664,2668, 16-21 June 2013.

[9] JIMENO, J. C.; BUENO, G.; LAGO, R.; FREIRE, I.; PÉREZ, L.; RECART, F.; HOCES, I.; AZKONA, N.; ALONSO, J.; SÁNCHEZ-FRIERA, P.; GLUNZ, S. W.; EMANUEL, G.; RUIZ, R.; POHL, A.; WOLKE, W.; SCHUBERT, M.; GAVILANES, I.; EZKER, M.; ZUGASTI, E.; TURUMBAY, A.; SATO, H.; BRAGAGNOLO, J.; NASCH, P. M.; OSTAPENKO, S.; BELYAEV, A.; DALLAS, W.; POLUPAN, O.; ALBERTSEN, K.; SHAIKH, A.; KERP, H.; SALAMI, J. Low cost using ultra-thin bifacial cells. In: 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference. 2007, Milan, p. 1-4.

[10] BUENO, G.; FREIRE, I.; VARNER, K.; PÉREZ, L.; LAGO, R.; JIMENO, J. C.; SALAMI, J.; KERP, H.; ALBERTSEN, K.; SHAIKH, A. Simultaneous diffusion of screen printed boron and phosphorus paste for bifacial silicon solar cells. In: 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference. 2005, Barcelona. Anais. Barcelona, 2008, p. 1-4.

[11] RECART, F.; HOCES, I.; AZKONA, N.; FREIRE, I.; PÉREZ, L.; FANO, V.; LAGO, R.; JIMENO, J. C. Bifacial thin solar cells, with screen printed emitters and metallizations. In: **23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference.** 2008, Valencia. p. 1893-1896.

[12] YANG, L.; YE, Q. H.; EBONG, A.; SONG, W. T.; ZHANG, G. J.; WANG, J. X.; MA, Y. High efficiency screen printed bifacial solar cells on monocrystalline CZ silicon. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications.** p. 275-279, June 2010.

[13] MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I.; MALLMANN, A.; CECCHINI, T.; PAN, A.; SEVERO, T. Comparação entre tecnologias de fabricação de células solares

bifaciais. **Coletânea de Artigos: Energia Solar e Eólica.**vol. 2, p. 59-65, Rio de Janeiro, CRESESB, 2005.

[14] CUEVAS, A. The early history of bifacial solar cells, In: Proceedings of the twenty European Photovoltaic Solar Energy Conference. **Conference Twenty European Photovoltaic Solar Energy.** p. 1-5, Australia, 2005.

[15] MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I.; LUQUE, A., Practical high efficiency bifacial solar cells. In: First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 1, 1994.
 Proceedings of the Twenty Fourth IEEE Photovoltaic Specialists Conference. p. 1663- 1666, Hawai - Waikoloa, 1994.

[16] COELHO, J.; CAÑIZO, C.; LUQUE, A. Review on bifacial solar cells structures for industrialization, In: Proceedings of the twenty one Conference on Photovoltaic Solar Energy, 21. **Proceedings of the twenty one Photovoltaic Solar Energy Conference:** 2006, Germany, p. 1358-1361.

[17] BARAÑANO, F. R. Evaluación de la Serigrafia como Técnica de **Metalización para Células Solares Eficientes.** Bilbao, 2001. Tese (Doutorado Escuela Superior de Ingenieros de Bilbao), Universidad Del País Vasco, Espanha, 2001.

[18] OSÓRIO, Vanessa. Células solares bifaciais finas com campo retrodifusor localizado de alumínio e seletivo de boro e alumínio. Porto Alegre. 2012. 255. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). PGETEMA, PUCRS, Brasil.

[19] HUBNER, A.; ARBELE, A. G.; HEZEL, R. 20 % efficient bifacial silicon solar cells. In: 14thEuropeanPhotovoltaic Solar Energy Conference. 1997, Barcelona. p. 92-95. [20] DURAN, C.; EISELE, S. J.; BUCK, T.; KOPECEK, R.; KÖHLER, J. R.; WERNER, J. H. Bifacial solar cells with selective B-BSF by laser doping. In: **24**th **European Photovoltaic Solar Energy Conference.** 2009, Hamburg. p. 1-4.

[21] 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. **20th European Photovoltaic Solar Energy Conference**.2005, Barcelona. p. 594-599.

[22] COTTER, J. E.; GUO, J. H.; COUSINS, P. J.; ABBOTT, M. D.; CHEN, F. W.; FISHER, K. C. P-type versus n-type silicon wafers: prospects for high-efficiency commercial silicon solar cells. **IEEE Transaction on Electron Devices**, vol. 53, no. 8, Agosto, 2006.

[23] SCHUTZ-KUCHLY, T.; SANZONE, V.; VESCHETTI, Y. N-type solar-grade silicon purified via the metallurgical route: characterisation and fabrication of solar cells. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**. March, 2012. p. 1214–1221, March 2012.

[24] MARTINUZZI, S.; I. PERICHAUD, I.; C. TRASSY, C.; DEGOULANGE, J. n-Type Multicrystalline Silicon wafers prepared from plasma torch refined upgraded metallurgical feedstock. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications.**March, 2009, p. 297–305.

[25] PAN, A. C.; DEL CAÑIZO, C.; LUQUE, A. Effect of thickness on bifacial silicon solar cells. **Electron Devices, 2007 Spanish Conference**, 2007, p. 234-237.

[26] MÜNZER, K.; HOLDERMANN, K.; SCHLOSSER, R.; STERK, S. Thin monocrystalline silicon solar cells. **IEEE Transaction on Electron Devices**, vol. 46, no. 10, October, 1999.

[27] S. SAHA, R. A. RAO, L. MATHEW, M. AINOM, S. K. Banerjee. A novel low-Cost method for fabricating bifacial solar cells. **IEEE.**2013.

[28] DURAN, C.; BUCK, T.; KOPECEK, R.; J. LIBAL; TRAVERSO, T. Bifacial solar cells with boron back surface field. In: **25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition.** 2010, Valencia. p. 2248-2352.

[29] PÉREZ, L.; COELLO, J.; FREIRE, I.; VARNER, K.; LAGO, R.; BUENO,G.; DEL CÃNIZO, C.; LUQUE, A. Global processes for the fabrication of low cost bifacial solar cells. **20thEuropeanPhotovoltaic Solar Energy Conference**. 2005, Barcelona. p. 6-10.

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

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

[32] CAMPOS, R. Desenvolvimento e comparação de células solares finas com estruturas p⁺nn⁺ e n⁺np⁺. Porto Alegre. 2014. 65p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). PGETEMA, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

[33] CAMPOS, R.C.; LY, M.; MOEHLECKE, A. Otimização do processo de ataque anisotrópicos em lâminas finas. **Relatório Técnico**. NT-Solar/PUCRS, 2013. 6p.

[34] KERN, W., 1998. Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology. New Jersey, Estados Unidos, Noyes Publications, 623p. [35] COSTA. R.C. Desenvolvimento de processos industriais de fabricação de células solares bifaciais em silício CZ. Porto Alegre. 2009. 100p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). PGETEMA, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

[36] LY, M.; ZANESCO, I.; MOEHLECKE, A.; FAGUNDES, R. S.; CENCI, A. S.; LOPES, N. F.; GONÇALVES, V. A.; SILVA, D. C.. Influência da espessura do filme antirreflexo de TiO₂ nos parâmetros elétricos de células solares com base n. In: IV Congresso Brasileiro de Energia Solar (IV CBENS) e V Conferência Latino Americana da ISES, 2012, São Paulo. IV Congresso Brasileiro de Energia Solar (IV CBENS) e V Conferência Latino Americana da ISES. 2012. p. 1-8.

[37] LY, M. et al. Impact of metal grid firing on antireflection coatings. In: 22th European Photovoltaic Solar Energy Conference: 2007, Milão, Itália. Proceeding. Munique: WIP, 2007, p. 1532-1534.

[38] CLARK, J. C. Calculating Ohms-cm, Ohms-per-square, or Sample Thickness When Two of the Three are Known and What Constitutes a Thin Film as Opposed to a Bulk Material. **Founder of Jandel Engineering Ltd**., 2012.Disponívelem: http://www.four-point-probes.com/ohms-cm.html. Acesso em: julho 2014.

 [39] OKA, M. M. Método das Quatro Pontas, Fundamentos. DMI - Divisão de Microssistemas Integrados, Universidade de São Paulo - USP, São Paulo, 2010.
 V.10, 6p. (Apostila).

[40] HONSBERG, C.; BOWDEN, S. Photovoltaics CDROM. Disponível em: http://pveducation.org/pvcdrom>. Acesso em: agosto 2014.

[41] ZHAO, J.; GREEN, M. Optimized antireflection coatings for high-efficiency silicon solar cells. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 38, n. 8, p. 1925-1934, 1991.

[42] COSTA, R., C. Desenvolvimento e comparação de células solares bifaciais industriais com deposição de dopante com boro por spin-on. Porto Alegre.
2013. 119. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). PGETEMA, PUCRS, Brasil.

[43] MOEHLECKE, A. Silicon solar cells. Tutorial. In: **22st International Symposium on Microelectronics Technology and Devices**: 2006, Ouro Preto, MG.

[44] GREEN, M. Solar Cells: Operating Principles, Technology and System Applications. Sydney, UNSW, 1992. 274p.

[45] KRENZINGER, A., LORENZO, E.. Estimation of radiation incident on bifacial albedo-collecting panels, **International Journal of Solar Energy**, v.4, n. 5, 1986, pp. 297-319.

[46] MOEHLECKE, A., FEBRAS, F.S., ZANESCO, I..Electrical performance analysis of PV modules with bifacial silicon solar cells and white diffuse reflector. **Solar Energy**, v. 96, 2013, pp. 253-262.