



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**DESENVOLVIMENTO E COMPARAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES
P⁺NN⁺ COM EMISSOR SELETIVO E HOMOGÊNEO**

SÉRGIO BOSCATO GARCIA

ENGENHEIRO MECÂNICO

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

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

Porto Alegre

Março, 2016



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO E COMPARAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES P⁺NN⁺ COM EMISSOR SELETIVO E HOMOGÊNEO

SÉRGIO BOSCATO GARCIA

ENGENHEIRO MECÂNICO

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ORIENTADOR: Prof. Dr. ADRIANO MOEHLECKE

CO-ORIENTADORA: Profa. Dra. IZETE ZANESCO

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

Trabalho vinculado aos Projetos “Desenvolvimento de Células Solares Eficientes em Lâminas de Silício Tipo n”, Convênio FINEP 01.10.0020.00 - Ref. 2102/09 e “Processos de Fabricação de Células Solares em Lâminas Finas de Silício Cristalino Tipo n” Convênio CNPq 475239/2013-0.

**Porto Alegre
Março, 2016**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO E COMPARAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES P+NN+ COM EMISSOR SELETIVO E HOMOGÊNEO

CANDIDATO: SÉRGIO BOSCATO GARCIA

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

Adriano Moehlecke

DR. ADRIANO MOEHLECKE - ORIENTADOR

Izete Zanescow

DRA. IZETE ZANESCO - CO-ORIENTADORA

BANCA EXAMINADORA

Arno Krenzinger
DR. ARNO KRENZINGER - DA ESCOLA DE ENGENHARIA - UFRGS

Dario F. Guimarães de Azevedo
DR. DARIO F. GUIMARÃES DE AZEVEDO - DO PPGE/FENG - PUCRS

Carlos Alexandre dos Santos
DR. CARLOS ALEXANDRE DOS SANTOS - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

PUCRS

Campus Central

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

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

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

www.pucrs.br/feng

“...Sooner or later, we are all asked to compromise ourselves and the things we care about. We define ourselves by our actions. With each decision, we tell ourselves and the world who we are...”

Bill Watterson

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu pai, Darci Lago Garcia, que é para mim um exemplo em muitas coisas, inclusive na escolha da engenharia.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar eu gostaria de agradecer aos meus orientadores, Prof. Adriano Moehlecke e Profa. Izete Zanesco, pela oportunidade, pelos ensinamentos e pela confiança em mim depositada para o desenvolvimento desta tese.

Agradeço à CEEE pelo apoio financeiro e à PUCRS pela estrutura e também apoio financeiro do programa de incentivo à educação, obtido por meio de solicitação da Faculdade de Física e Faculdade de Engenharia.

Aos membros da banca avaliadora, por aceitarem o convite, pelo tempo dedicado à leitura desta tese e, principalmente, pelas valiosas contribuições.

Agradeço a todos os colegas do NT-Solar e do Centro de P&D em Física que estiveram presentes durante a realização desta tese e me auxiliaram nas diversas tarefas de processos de fabricação, caracterização, revisão de textos, enfim... Angélica Cenci, Vanessa Alves, Daniel Krieger, Graziella Nassau, Leonardo Kalikoski, Jéssica de Aquino, Thais Crestani, Ricardo Razera, José Model e Milena Pires: Muito obrigado!

Em especial agradeço ao meu amigo e colega Moussa Ly, com quem divido muitas das rotinas diárias dos laboratórios do NT-Solar e que muito me apoiou e participou das atividades de laboratório que resultaram nesta tese.

Agradeço também a toda a equipe do PGETEMA, em especial, à Cláudia, à Viviane e ao Anderson por todo auxílio prestado.

Eu não poderia deixar de agradecer aos meus familiares e amigos, especialmente aos meus pais, Darci Garcia e Rosane Boscato, à minha irmã Leila e à minha companheira Gésica Dornelles pelo apoio e, principalmente, compreensão pelos momentos de ausência.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	5
AGRADECIMENTOS.....	6
SUMÁRIO	7
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS.....	17
LISTA DE QUADROS	20
LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS.....	21
RESUMO.....	25
ABSTRACT.....	26
1. INTRODUÇÃO	27
2. OBJETIVOS	31
3. CÉLULAS SOLARES EM SUBSTRATOS DE SILÍCIO MONOCRISTALINO TIPO N	33
3.1. Substratos de Silício para Fabricação de Células Solares.....	34
3.2. Células Solares Fabricadas em Substratos de Si Tipo n.....	46
3.3. Deposição de Filmes Antirreflexo e Passivação em Emissores Formados pela Difusão de Boro	59
3.3.1. Propriedades de Superfície.....	59
3.3.2. Camadas Dielétricas Formadas por SiO ₂ , SiN _x , Al ₂ O ₃ e a-Si	61
3.3.3. Camadas Dielétricas Formadas por TiO ₂	65
3.4. Emissores Seletivos.....	69
4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO NO DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS SOLARES	80
4.1. Tempo de Vida dos Portadores de Carga Minoritários.....	80
4.2. Resistência de Folha.....	83
4.3. Perfil de Dopagem.....	85
4.4. Características Elétricas.....	86
4.5. Eficiência Quântica	91
4.6. Caracterização do Filme Antirreflexo	93
4.6.1. Elipsometria	93
4.6.2. Espectrofotometria	95

5. DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES COM ESTRUTURA P⁺NN⁺	98
5.1. Materiais, Métodos e Equipamentos	99
5.1.1. Texturação e Limpezas.....	99
5.1.2. Deposição e Difusão de Dopantes.....	100
5.1.3. Difusão por Radiação Laser.....	104
5.1.4. Deposição do Filme Antirreflexo	106
5.1.4.1. Evaporação.....	107
5.1.4.2. Deposição Química em Fase Vapor	108
5.1.5. Metalização por Serigrafia	110
5.2. Processos de Fabricação	111
5.2.1. Células Solares com Emissor p ⁺ Obtido a partir de BBr ₃	112
5.2.2. Células Solares com Emissores Seletivos	116
5.2.3. Células Solares com Emissor p ⁺ Obtido por <i>Spin-on</i>	123
5.2.4. Células Solares com Emissor p ⁺ Homogêneo e Filme Antirreflexo de TiO ₂ Obtido por Deposição Química em Fase Vapor	128
6. RESULTADOS E ANÁLISE	130
6.1. Resultados de Células Solares com Emissor p ⁺ Obtido a partir de BBr ₃ ..	130
6.2. Resultados de Células Solares com Emissores Seletivos	139
6.3. Resultados de Células Solares com Emissor p ⁺ Obtido por <i>Spin-on</i>	156
6.4. Resultados de Células Solares com Emissor p ⁺ Homogêneo e Filme de TiO ₂ Obtido por Deposição Química em Fase Vapor	167
7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE	175
7.1. Conclusões.....	175
7.2. Sugestões de Continuidade	178
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	179

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1. Processo de degradação por iluminação em lâminas de silício dopadas com boro. 36
- Figura 3.2. Degradação relativa na V_{OC} de células solares fabricadas em Si-Cz com diferentes resistividades de base e condições de degradação. Adaptado de Glunz et al. (1998). 1 sol refere-se a irradiância incidente sobre o dispositivo igual a 1000 W/m^2 , com espectro AM1,5G. 37
- Figura 3.3. Degradação relativa no tempo de vida dos portadores de carga minoritários em diferentes tipos de lâminas de silício expostas à irradiância de 500 W/m^2 . Adaptado de Glunz et al. (1998). 38
- Figura 3.4. Tempo de vida dos portadores de carga minoritários medidos antes e após a exposição à radiação para diferentes tipos de lâminas de silício. Adaptado de Schmidt e Hezel (2002). 39
- Figura 3.5. Variações medidas na (a) V_{OC} e J_{SC} e (b) FF e eficiência em uma célula solar fabricada em Si-mc em função da exposição à iluminação. Adaptado de Sopori et al. (2012). 41
- Figura 3.6. Evolução do tempo de vida efetivo dos portadores de carga minoritários para lâminas de referência (Si-Cz tipo n) e de silício compensado ($B:1,6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $P:2,1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e $\rho=0,25 \Omega \cdot \text{cm}$) expostas a irradiância de 2 sois a temperatura de $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Adaptado de Schtz-Kuchly et al. (2011). 43
- Figura 3.7. Tempo de vida efetivo dos portadores de carga minoritários em lâminas de Si tipo p e tipo n em função da concentração de Fe intersticial. Adaptado de Macdonald (2012). 44
- Figura 3.8. Estrutura da célula solar HIT produzida pela *Sanyo*. Adaptado de Song et al. (2011). 47
- Figura 3.9. Estrutura da célula solar IBC produzida pela *SunPower*. Adaptado de Song et al. (2011). 47
- Figura 3.10. Estrutura da célula solar PANDA produzida pela *Yingli Green Energy*. Adaptado de Song et al. (2011). 48
- Figura 3.11. (a) Estrutura p^+nn^+ e (b) estrutura n^+np^+ 49
- Figura 3.12. Estrutura PERT em substrato tipo n. Adaptado de Zhao et al. (2002). . 50

- Figura 3.13. Estrutura de célula solar fabricada em substrato tipo n com emissor de boro formado pela difusão de boro a partir de BCl_3 . Adaptado de Veschetti et al. (2011).50
- Figura 3.14. Mapa de resistência de folha do emissor p^+ formado pela difusão de boro em um substrato pseudoquadrado de 6" (Burgers et al., 2010).52
- Figura 3.15. Mapa do tempo de vida dos portadores de carga minoritários de lâminas tipo n e tipo p antes e após a difusão de boro (μ -PCD). Adaptado de Edler et al. (2010).54
- Figura 3.16. Esquema de célula solar fabricada com deposição de boro por serigrafia. Adaptado de Ryu et al. (2012).56
- Figura 3.17. EQI e refletância da célula fabricada com deposição de boro por serigrafia. Adaptado de Ryu et al. (2012).56
- Figura 3.18. (a) Estrutura n^+np^+ com malha metálica em ambas as faces (Schmiga et al., 2006) e (b) estrutura n^+np^+ com contatos metálicos interdigitados (Bock et al., 2010)^b. Adaptadas.56
- Figura 3.19. Ruptura da rede cristalina na superfície de um material semiconductor. Adaptado de Bowden e Honsberg.60
- Figura 3.20. Curvas de EQE, EQI e refletância para uma célula solar p^+nn^+ de área igual a 4 cm^2 com passivação por $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x$. Adaptado de Richter et al. (2010).64
- Figura 3.21. Estrutura n-EPF (emissor passivado por junção flutuante). Adaptado de Benick et al. (2008)^b.65
- Figura 3.22. (a) Interface TiO_2/Si antes do processo de oxidação e (b) camada interfacial de SiO_2 com espessura de 6 nm crescida por oxidação após a deposição do filme de TiO_2 (Richards et al., 2002).68
- Figura 3.23. Tempo de vida efetivo dos portadores de carga minoritários em função da concentração de portadores de carga minoritários em lâminas de silício (a) com emissor frontal e (b) sem emissor frontal com passivação por TiO_2 sob condições distintas. Adaptado de Thomson e McIntosh (2011).68
- Figura 3.24. Estrutura de uma célula solar com emissores seletivos. Adaptado de *Centrotherm Photovoltaics*.70
- Figura 3.25. Curvas de EQI de um emissor seletivo em comparação com dois emissores homogêneos com diferentes R_{\square} . Adaptado de Rudolph et al., (2011).72

Figura 3.26. Estruturas de células solares com contatos enterrados. Adaptado de McIntosh et al., (1997).....	72
Figura 3.27. (a) Estrutura <i>single-side LDSE</i> e (b) <i>double-sided LDSE</i> . Adaptado de Edwards (2012).....	75
Figura 3.28. Processo de dopagem por laser. Adaptado de Edwards (2012).	75
Figura 3.29. Processos de fabricação de dispositivos com emissor homogêneo e emissor seletivo formado por implantação iônica. Adaptado de Ali-oettinger (2012) e Low et al. (2010).	76
Figura 3.30. Estrutura composta por emissores seletivos obtidos pela aplicação de “tinta de silício”. Adaptado de Antoniadis et al. (2010).	77
Figura 3.31. Imagens obtidas por MEV de superfícies difundidas por radiação laser com diferentes intensidades de corrente elétrica do feixe. Adaptado de Hameiri et al., (2011).....	79
Figura 4.1. Equipamento WT-2000PV (<i>Semilab</i>).	82
Figura 4.2. Ilustração do método de medição da R_{\square} com quatro pontas (a) e com duas pontas (b).	83
Figura 4.3. Representação das dimensões de um corpo arbitrário.	84
Figura 4.4. (a) Equipamento para medição da R_{\square} pela técnica de quatro pontas e (b) detalhe do cabeçote com as quatro pontas.....	85
Figura 4.5. Equipamento <i>Wafer Profiler</i> CVP21, utilizado para a medição do perfil de dopagem.	86
Figura 4.6. Representação da curva I-V de uma célula solar a partir do comportamento de um diodo associado à uma corrente fotogerada. Adaptado de Bowden e Honsberg.....	87
Figura 4.7. Ilustração das curvas I-V e de potência de uma célula solar.	89
Figura 4.8. Simulador Solar CT150AAA (<i>PET - Photo Emission Tech., Inc</i>).	90
Figura 4.9. Representação da curva EQE de uma célula solar e indicação dos principais fatores de redução. Adaptado de Bowden e Honsberg.....	92
Figura 4.10. Equipamento <i>Bentham</i> PVE300, utilizado para medição da resposta espectral.....	92

Figura 4.11. Representação da polarização do feixe em medições por elipsometria. Adaptado de Bondaz (2011).....	93
Figura 4.12. Ilustração do mecanismo do elipsômetro GES – 5E (Bondaz, 2011)....	94
Figura 4.13. Elipsômetro GES – 5E instalado no Laboratório de Caracterização do NT-Solar/ PUCRS.	95
Figura 4.14. Perdas ópticas e fator de encapsulamento calculados. Adaptado de Grunow e Krauter (2006).....	97
Figura 5.1. Diagrama básico da metodologia para o desenvolvimento de processos de fabricação de células solares com estrutura p^+nn^+	98
Figura 5.2. Esquema da câmara de processamento e componentes de um forno convencional de difusão (Garcia, 2009).	102
Figura 5.3. Deposição do dopante por <i>spin-on</i> (a), secagem dos solventes (b) e difusão (c).....	104
Figura 5.4. Estrutura básica do sistema laser. Adaptado de Foba (2011).....	106
Figura 5.5. Sistema laser utilizado e principais componentes.	106
Figura 5.6. Esquema de funcionamento de uma evaporadora com sistema do tipo planetário.....	107
Figura 5.7. Equipamento de deposição de filmes AR por APCVD. Baseado em TiM, 2013.	108
Figura 5.8. Ilustração do método de metalização por serigrafia.	110
Figura 5.9. Ilustração do forno de esteira utilizado.....	111
Figura 5.10. Processos de fabricação EH1 (a) e EH2 (b).	114
Figura 5.11. Processos de fabricação EH3 (a) e EH4 (b).	114
Figura 5.12. Tela para a formação da malha metálica na face frontal das células solares. Números destacados em amarelo especificam a quantidade de trilhas.....	115
Figura 5.13. Ilustração da estrutura de células solares com área de 4,18 cm ² fabricadas a partir dos processos EH1 e EH2 (a) e EH3 e EH4 (b).	115

- Figura 5.14. Metodologia para o ajuste dos parâmetros de difusão de boro por radiação laser para a formação de emissores seletivos..... 116
- Figura 5.15. Ilustração da estrutura de células solares de área 4,18 cm² com emissores seletivos. 117
- Figura 5.16. Processos de fabricação ES1 (a), ES2 (b) e ES3 (c). 118
- Figura 5.17. Processo de fabricação de células solares com emissores seletivos ES4. 121
- Figura 5.18. Processo de fabricação de células solares com emissores seletivos ES5. 122
- Figura 5.19. Telas para a formação da malha metálica na face frontal das células solares com área de 4,18 cm² (a) e com área de 61,58 cm² (b)..... 123
- Figura 5.20. Ilustração da estrutura de células solares com emissor p⁺ homogêneo.123
- Figura 5.21. Processos de fabricação de células solares com emissor homogêneo obtido por *spin-on* EHS1 (a) e EHS2 (b). 125
- Figura 5.22. Processos de fabricação de células solares com emissor homogêneo obtido por *spin-on* EHS3 (a) e EHS4 (b). 126
- Figura 5.23. Processos de fabricação de células solares com emissor homogêneo obtido por *spin-on* EHS5. 127
- Figura 5.24. Processos de fabricação de células solares com emissor homogêneo obtido por *spin-on* EHS6. 128
- Figura 5.25. Processos de fabricação de células solares com emissor homogêneo obtido por *spin-on* e filme AR depositado por APCVD, denominado EH-CVD..... 129
- Figura 6.1. Curva J-V das melhores células solares fabricadas a partir do processo EH1 para oxidações pós difusão de boro em intervalos de tempo de 120 min e 180 min..... 131
- Figura 6.2. Curvas J-V das melhores células solares fabricadas a partir dos processos EH1 e EH2. 133
- Figura 6.3. Curvas J-V das melhores células solares fabricadas a partir dos processos EH2 e EH3. 134

- Figura 6.4. Curvas J-V das melhores células solares fabricadas com os processos EH2, EH3 e EH4. 136
- Figura 6.5. Curvas de EQI para células solares produzidas sem oxidação (EH2), com oxidação (EH3), com oxidação seguida de recozimento por 30 min e por 60 min (EH4) e curvas de outros dispositivos com estrutura p^+nn^+ 137
- Figura 6.6. Curvas de EQI para células solares produzidas sem oxidação (EH2), com oxidação (EH3) e com oxidação seguida de recozimento por 30 min e por 60 min (EH4) entre 400 nm e 700 nm. 138
- Figura 6.7. Lâminas de silício após a difusão por radiação laser (a), após a difusão em forno convencional (b) e após o ataque dos óxidos em solução de HF (c). 141
- Figura 6.8. Lâminas de silício após a difusão por radiação laser, (a) antes de ataque em solução de HF, (b) após ataque em solução de HF, (c) após difusão em forno convencional e antes de ataque em solução de HF e (d) após difusão em forno convencional e ataque em solução de HF. 142
- Figura 6.9. Superfície de uma lâmina de silício parcialmente fundida por radiação laser (esquerda) e parcialmente texturada (direita). 142
- Figura 6.10. Lâmina de silício após a difusão por radiação laser para a fabricação de células solares com área de 4,18 cm² e ampliação de 10X da trilha, barra coletora e região texturada entre trilhas. 143
- Figura 6.11. Célula solar de área 4,18 cm² com emissores seletivos e metalização da face frontal com a pasta de Ag/Al PV202. Escala 2:1. 144
- Figura 6.12. Imagem ampliada em 5X do alinhamento da malha metálica com a região p^{++} na barra coletora e trilhas em (a) e (b) e leve desalinhamento nas trilhas em (c). Pasta metálica de alumínio PV381. 144
- Figura 6.13. (a) Imagem ampliada em 20X do resultado do alinhamento da malha metálica com a região p^{++} na barra coletora em (a) e trilhas em (b). Pasta metálica de alumínio PV381. 145
- Figura 6.14. Imagens ampliadas em 20X do resultado do alinhamento da malha metálica com a região p^{++} nas trilhas de dispositivos com área de 4,18 cm². Pasta metálica de prata e alumínio PV202. 145
- Figura 6.15. Curva JxV das células solares de maior eficiência obtidas com o processo ES1. Neste processo foi utilizada a pasta metálica de prata e alumínio PV202. 147

- Figura 6.16. Curva JxV das células solares mais eficientes obtidas a partir dos processos ES1 (pasta metálica PV202), ES2 (pasta metálica PV381) e ES3 (pasta metálica PV381). 149
- Figura 6.17. Curva JxV das células solares mais eficientes com área de 4,18 cm² obtidas a partir dos processos ES2 e ES4. 150
- Figura 6.18. Curva JxV das células solares de maior eficiência com área de 61,58 cm² obtidas a partir do processo ES4. 151
- Figura 6.19. Perfil de difusão de emissores p⁺ e p⁺⁺ obtidos por diferentes métodos de processamento. 152
- Figura 6.20. Curva JxV das células solares de maior eficiência com área de 61,58 cm² obtidas a partir do processo ES5. 154
- Figura 6.21. V_{OC} média em processos de fabricação de dispositivos com emissores seletivos. 155
- Figura 6.22. Curva de EQI da célula solar mais eficiente produzida a partir do processo ES2 em comparação a células solares p⁺nn⁺ com emissores homogêneos. 156
- Figura 6.23. Curva JxV das células solares mais eficientes produzidas com o processo EHS1. 157
- Figura 6.24. Curva JxV das células solares mais eficientes dos processos EHS3-Cz e EHS4. 160
- Figura 6.25. Curva JxV das células solares de maior eficiência produzidas com o processo EHS5. 161
- Figura 6.26. Curva JxV da célula solar mais eficiente fabricada a partir do processos EHS6. 163
- Figura 6.27. Curva JxV de uma célula solar fabricada a partir do processo EHS6 antes e após a queima a temperatura de 840 °C. 164
- Figura 6.28. Curvas de refletância medidas em cinco pontos em uma célula solar do processo EHS6 antes da queima. 164
- Figura 6.29. Curvas de refletância medidas em cinco pontos em uma célula solar do processo EHS6 após a queima a 860 °C. 164

- Figura 6.30. Curvas de refletância medidas em uma célula solar do processo EHS6 antes e após a queima a 860 °C. Refletância média ponderada calculada entre 350 nm e 1100 nm. 165
- Figura 6.31. Mapa de comprimento de difusão obtido por LBIC da célula solar mais eficiente fabricada a partir do processo EHS6. 166
- Figura 6.32. Célula solar produzida a partir do processo EH-CVD com filme AR de TiO₂ depositado por APCVD. As regiões sem malha metálica foram utilizadas para medições da espessura do filme AR por elipsometria.. 168
- Figura 6.33. Refletância medida em quatro pontos distintos na superfície da célula solar ilustrada na Figura 6.32. 168
- Figura 6.34. Curvas JxV de uma célula solar fabricada a partir do processo EH-CVD antes e após a queima na temperatura de 840 °C. 169
- Figura 6.35. Curvas JxV de uma célula solar fabricada a partir do processo EH-CVD antes e após recozimento a temperatura de 350 °C. 170
- Figura 6.36. Refletância medida em dois pontos com tonalidades distintas na superfície da célula solar ilustrada na Figura 6.32 antes e após recozimento a 350 °C. Refletância média ponderada calculada entre 350 nm e 1100 nm. 170
- Figura 6.37. Curva de eficiência quântica interna da célula solar referida na Figura 6.35, antes e após recozimento a 350 °C. 171
- Figura 6.38. Mapa de comprimento de difusão obtido por LBIC da célula solar mais eficiente fabricada a partir do processo EH-CVD. 172
- Figura 6.39. EQI das células solares mais eficientes produzidas a partir dos processos ES2, EHS6, EH-CVD e EH4 em comparação a células solares p⁺nn⁺ com emissores homogêneos. 173

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Dispositivos de alta eficiência em substratos de silício tipo n (Zhao e Wang, 2006), (Bock et al., 2010) ^a , (Cousins et al., 2010), (Glunz et al., 2010), (Kinoshita et al., 2011), (Song et al., 2011), (Geerligts et al., 2012) ^a	51
Tabela 3.2. Valores de J_0 para emissores passivados com SiO_2	61
Tabela 3.3. Síntese de resultados obtidos para passivação por SiN_x de emissores formados pela difusão de boro.....	62
Tabela 3.4. Propriedades elétricas de dispositivos com emissores seletivos formados por diferentes tecnologias (Hahn, 2010).	78
Tabela 6.1. Valores médios das características elétricas de dispositivos fabricados a partir do processo EH1. CP é a quantidade de células produzidas e NT é o número de trilhas.....	130
Tabela 6.2. Valores médios das características elétricas de dispositivos fabricados a partir do processo EH2.....	132
Tabela 6.3. Valores médios das características elétricas de dispositivos fabricados a partir do processo EH3.....	134
Tabela 6.4. Valores médios das características elétricas de dispositivos fabricados a partir do processo EH4.....	135
Tabela 6.5. Comparação entre células solares com estrutura p^+nn^+ com emissor p^+ formado pela difusão de boro por BBr_3 , EH2 e EH4, e difusão de boro com <i>PBF20</i> depositado por <i>spin-on</i> (Bruschi, 2010), (Zanescio et al., 2012) ^a , (Campos, 2014), (Costa, 2015).....	138
Tabela 6.6. Valores médios de R_{\square} medidos em diferentes situações para distintas configurações dos parâmetros do equipamento laser.....	140
Tabela 6.7. Valores médios de R_{\square} medidos após difusão por radiação laser seguida de difusão em forno convencional.....	143
Tabela 6.8. Valores médios das características elétricas de dispositivos fabricados a partir do processo ES1.....	146
Tabela 6.9. Valores médios de R_{\square} correspondentes a uma amostra de cada um dos processos apresentados na Tabela 6.8.	146

Tabela 6.10. Valores médios das características elétricas de dispositivos fabricados a partir dos processos ES1-A, ES1-B e ES2.....	148
Tabela 6.11. Valores médios das características elétricas de dispositivos fabricados a partir dos processos ES1-C, ES2 e ES3.	148
Tabela 6.12. Valores médios das características elétricas de dispositivos com área de 4,18 cm ² fabricados a partir do processo ES4 e processo ES2.	150
Tabela 6.13. Valores médios das características elétricas de dispositivos com área de 61,58 cm ² fabricados a partir dos processos ES4.....	151
Tabela 6.14. Valores médios de R_{\square} para as lâminas de silício submetidas ao ataque por <i>etch back</i> após a difusão de fósforo no processo ES4.	153
Tabela 6.15. Valores médios das características elétricas de dispositivos com área de 61,58 cm ² fabricados a partir dos processos ES5.	154
Tabela 6.16. Valores médios das características elétricas de dispositivos fabricados a partir do processo EHS1.	157
Tabela 6.17. Valores médios das características elétricas de dispositivos fabricados a partir do processo EHS2, conforme grupos de variações nos parâmetros de fabricação (A, B, C), e conforme as diferentes temperaturas de queima aplicadas na etapa da metalização. T.Q. corresponde à temperatura de queima.	158
Tabela 6.18. Valores médios das características elétricas de dispositivos fabricados a partir do processo EHS3 e EHS1-C.	159
Tabela 6.19. Valores médios de R_{\square} correspondentes ao processo EHS3.....	159
Tabela 6.20. Valores médios das características elétricas de dispositivos fabricados a partir do processo EHS4 e EHS3-Cz.	160
Tabela 6.21. Valores médios das características elétricas de dispositivos fabricados a partir do processo EHS5.	161
Tabela 6.22. Valores médios das características elétricas de dispositivos fabricados a partir do processo EHS6.	162
Tabela 6.23. Valores médios das características elétricas de dispositivos fabricados a partir do processo EHS6-B. T é a temperatura de queima ou recozimento.....	163

- Tabela 6.24. Valores de espessura do filme AR medidos por elipsometria em uma célula solar fabricada a partir do processo EHS6 antes e após queima a temperatura de 860 °C. O n é o índice de refração e R^2 é o coeficiente de determinação, o qual varia entre 0 e 1 e representa o quanto o modelo se ajusta à curva medida..... 165
- Tabela 6.25. Comparação entre células solares, com emissor homogêneo e emissor seletivo, com filme AR de TiO_2 depositado por evaporação..... 166
- Tabela 6.26. Comparação entre células solares de área de 61,58 cm², com estrutura p^+nn^+ , com emissor p^+ formado com *PBF20* depositado por *spin-on*... 167
- Tabela 6.27. Valores médios das características elétricas de dispositivos fabricados a partir do processo EH-CVD. 168
- Tabela 6.28. Valores médios das características elétricas de dispositivos fabricados a partir do processo EH-CVD. 169
- Tabela 6.29. Valores de espessura do filme AR medidos por elipsometria em uma célula solar fabricada a partir do processo EH-CVD. O n é o índice de refração e R^2 é o coeficiente de determinação, o qual varia entre 0 e 1 e representa o quanto o modelo se ajusta à curva medida..... 171
- Tabela 6.30. Comparação entre células solares de área 61,58 cm², com estrutura p^+nn^+ , com emissor p^+ formado com *PBF20* depositado por *spin-on* e filmes AR formados a partir de diferentes materiais e métodos. 174

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1. Aspectos positivos e negativos em relação ao emprego do silício tipo p e tipo n para a fabricação de células solares.	34
--	----

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

A	Área	cm ²
ALD	Deposição de camadas atômicas (<i>atomic layer deposition</i>)	-
APCVD	Deposição química em fase vapor à pressão atmosférica (<i>atmospheric pressure chemical vapour deposition</i>)	-
AR	Antirreflexo	-
A _s	Área da secção	cm ²
BRL	Camada rica em boro (<i>boron rich layer</i>)	-
BSF	Campo retrodifusor (<i>back surface field</i>)	-
C	Comprimento	cm
c	Velocidade da luz	m/s
Cz	Czochralski	-
D	Coefficiente de difusão ou difusividade	cm ² /s
e	Espessura	µm
E _g	Banda proibida (<i>bandgap</i>)	eV
EQ	Eficiência quântica	-
EQE	Eficiência quântica externa	-
EQI	Eficiência quântica interna	-
EVA	Acetato de vinila (<i>ethylene vinyl acetate</i>)	-
F	Fluxo de fótons	m ⁻² ·s ⁻¹
FF	Fator de forma	%
FG	Mistura de gases: 5% de H ₂ e 95% de N ₂ (<i>forming gas</i>)	-
F _s	Fator de sombra	-
FSF	Campo retrodifusor frontal (<i>front surface field</i>)	-
FZ	Fusão zonal flutuante (<i>float zone</i>)	-

G_t	Taxa de geração	m^{-3}
G	Irradiância incidente	W/cm^2
GILD	Dopagem por laser com imersão em gás (<i>gas immersion laser doping</i>)	-
h	Constante de Planck	$J \cdot s$
HIT	Célula solar de heterojunção com fina camada intrínseca (<i>heterojunction solar cell with intrinsic thin layer</i>)	-
I	Corrente elétrica	A
IBC	Contato posterior interdigitado (<i>interdigitated back contact</i>)	-
I_L	Corrente fotogerada	mA
I_{MP}	Corrente no ponto de máxima potência	mA
I_0	Corrente de saturação	fA
I_{SC}	Corrente de curto-circuito	mA
J	Densidade da corrente elétrica	mA
J_0	Densidade de corrente de saturação	fA/cm ²
J_{0e}	Densidade de corrente de saturação do emissor	fA/cm ²
J_{SC}	Densidade de corrente de curto-circuito	mA/cm ²
k_s	Coeficiente de segregação	-
k_e	Coeficiente de extinção	-
k	Constante de Boltzmann	J/K
L	Largura	cm
LBIC	Corrente induzida por feixe de luz (<i>light beam induced current</i>)	-
L_D	Comprimento de difusão	μm
LDSE	Emissor seletivo dopado por laser (<i>laser-doped selective emitter</i>)	-
LID	Degradação por iluminação (<i>light-induced degradation</i>)	-

LIMPD	Dopagem de impurezas pré-depositadas por fusão induzida a laser (<i>laser induced melting of predeposited impurity doping</i>)	-
L_p	Comprimento de difusão das lacunas	μm
L_n	Comprimento de difusão dos elétrons	μm
MWT	Contato metálico através do volume (<i>metal-wrap-through</i>)	-
n	Índice de refração	-
n_i	Fator de idealidade	-
O_i	Concentração de oxigênio	ppma
PCD	Método do decaimento da fotocondutividade (<i>photocondutance decay method</i>)	-
PECVD	Deposição química em fase vapor aprimorada por plasma (<i>plasma enhanced chemical vapour deposition</i>)	-
PERL	Emissor passivado e com difusão posterior localizada (<i>passivated emitter rear locally-diffused</i>)	-
PERT	Emissor passivado e com difusão posterior em toda superfície (<i>passivated emitter rear totally-diffused</i>)	-
PID	Degradação induzida por diferença de potencial elétrico (<i>potencial induced degradation</i>)	-
q	Carga do elétron	C
QSSPC	Regime quase-estacionário da fotocondutância (<i>Quasi-steady-state photoconductance</i>)	-
R	Resistência elétrica	Ω
RE	Resposta espectral	A/W
R_p	Resistência em paralelo	Ω
R_s	Resistência em série	Ω
R_{\square}	Resistência de folha	Ω/\square

RTP	Processamento térmico rápido (<i>rapid thermal processing</i>)	-
SPD	Deposição química por <i>spray</i> (<i>spray pyrolysis deposition</i>)	-
SRH	Shockley-Read-Hall	-
SRV	Velocidade de recombinação em superfície (<i>surface recombination velocity</i>)	cm/s
T	Temperatura absoluta	K
TCO	Óxido condutivo transparente (<i>transparent conductive oxide</i>)	-
T_{dep}	Temperatura de deposição	°C
V	Tensão elétrica	V
V_{MP}	Tensão no ponto de máxima potência	mV
V_{OC}	Tensão de circuito aberto	mV
x_j	Profundidade da junção	μm
Δ	Ângulo elipsométrico delta	rad
Δn	Concentração de portadores de carga minoritários	cm^{-3}
η	Eficiência	%
λ	Comprimento de onda	nm
$\mu\text{-PCD}$	Detecção do decaimento da fotocondutividade por reflexão de micro-ondas (<i>microwave induced photoconductivity decay</i>)	-
ρ	Resistividade	$\Omega \cdot \text{cm}$
ρ_r	Refletância	%
ρ_w	Refletância ponderada	%
τ	Tempo de vida dos portadores de carga minoritários	μs
τ_{eff}	Tempo de vida efetivo dos portadores de carga minoritários	μs
τ_b	Tempo de vida dos portadores de carga minoritários no volume	μs
τ_s	Tempo de vida dos portadores de carga minoritários na superfície	μs
Ψ	Ângulo elipsométrico psi	rad

RESUMO

GARCIA, Sergio Boscato. **Desenvolvimento e Comparação de Células Solares p^+nn^+ com Emissor Seletivo e Homogêneo**. Porto Alegre. 2016. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A indústria de células solares está baseada na fabricação de dispositivos com estrutura n^+pp^+ , com emissor de fósforo e campo retrodifusor de alumínio. Estudos mostram que a exposição à radiação solar pode causar a degradação das características elétricas destes dispositivos, o que não ocorre em células solares fabricadas em silício tipo n. Além disto, o silício tipo n possui maior tempo de vida dos portadores de carga minoritários e é menos afetado pela presença de impurezas quando comparado ao silício tipo p. Com o objetivo de desenvolver células solares p^+nn^+ , processos experimentais de fabricação foram realizados para dispositivos com emissor homogêneo, obtido a partir de BBr_3 e dopantes depositados por *spin-on*, emissor seletivo formado por radiação laser e deposição de filmes antirreflexo (AR) por evaporação e deposição química em fase vapor (APCVD). Em células solares com emissor homogêneo formado por BBr_3 foi observado que a oxidação seguida de recozimento a 400 °C com *forming gas* proporciona uma mínima passivação de superfície. Observou-se que as características elétricas das células fabricadas em silício grau solar tipo n são altamente afetadas pelo número de passos térmicos de alta temperatura. A eficiência máxima obtida em dispositivos com emissor formado por BBr_3 foi de 12,7%. Os valores de tensão de circuito aberto das células com emissores seletivos foram inferiores a 560 mV, indicando uma deterioração na região fundida pela radiação laser, e a melhor célula solar atingiu 11,6% de eficiência. Em geral, os dispositivos com emissores homogêneos formados por *spin-on* apresentaram eficiências superiores em relação aos demais, atingindo 14,3% com metalização frontal com a pasta metálica PV3N1. Filmes AR de TiO_2 depositados por APCVD e submetidos ao recozimento em temperaturas da ordem de 400 °C passivam a superfície, aumentando a eficiência dos dispositivos em até 0,5% (absoluto), o que não ocorre em filmes AR depositados por evaporação.

Palavras-Chaves: células solares, emissor de boro, emissor seletivo.

ABSTRACT

GARCIA, Sergio Boscato. **Development and Comparison of p^+nn^+ Solar Cells with Homogeneous and Selective Emitter.** Porto Alegre. 2016. Doctor Dissertation. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The solar cell industry is based on manufacturing n^+pp^+ devices with phosphorus emitter and aluminum back surface field. Studies show that the exposure to solar radiation may cause the degradation of electrical characteristics of these devices, which does not occur in solar cells made with n-type silicon. Furthermore, n-type silicon has a highest minority carrier lifetime and it is less sensitive to the presence of impurities when compared to p-type substrates. With the goal of the development of p^+nn^+ solar cells, experimental manufacturing processes were carried out to produce devices with homogeneous emitter, obtained from BBr_3 and spin-on dopant, selective emitter formed by laser radiation and deposition of the anti-reflection coating (AR) by evaporation and atmospheric pressure chemical vapor deposition (APCVD). In solar cells with homogeneous emitter formed by BBr_3 and oxidation followed by annealing at 400 °C with forming gas provides a minimum surface passivation. It was observed that the electrical characteristics of the solar cells manufactured in n-type solar grade silicon are highly affected by the number of high-temperature thermal steps. The maximum efficiency of solar cells with emitter formed by BBr_3 was 12.7%. The open circuit voltage values of solar cells with selective emitter were less than 560 mV, indicating that deterioration of the melting region by the laser radiation occurs, and the best solar cell achieved 11.6% efficiency. In general, devices with homogeneous emitter formed by spin-on showed higher efficiencies compared to the others, reaching 14.3% for solar cells with front grid formed with the PV3N1 metal paste. The TiO_2 AR coatings deposited by APCVD and with the annealing at temperature of 400 °C results in surface passivation, increasing the efficiency of the devices to 0.5% (absolute), which does not occur in AR coatings deposited by evaporation.

Key-words: solar cells, boron emitter, selective emitter.

1. INTRODUÇÃO

Células solares são dispositivos desenvolvidos para converter a energia solar em energia elétrica. Esta é uma forma direta de aproveitamento da energia solar que pode ser explorada em diferentes escalas. O conjunto de células solares associadas eletricamente e encapsuladas constitui um módulo fotovoltaico, que por sua vez pode ser associado a outros módulos para formar painéis fotovoltaicos em sistemas de pequeno, médio ou grande porte. Em outras palavras, os módulos fotovoltaicos que atualmente possuem potências da ordem de centenas de watts podem compor sistemas fotovoltaicos com potências da ordem de kW ou MW.

A energia solar é uma fonte limpa e renovável de produção de energia elétrica que pode ser caracterizada como modular, de baixa manutenção e longa durabilidade. No cenário comercial, tem-se observado nas últimas décadas um crescente interesse na exploração deste tipo de energia, bem como a redução do custo do kW/h produzido. De forma paralela, o aumento da demanda implica no surgimento de novos materiais, métodos de fabricação e dispositivos com maiores eficiências.

A maior parcela da indústria de módulos fotovoltaicos está baseada na utilização de dispositivos fabricados a partir do silício cristalino. O silício do tipo n, com excesso de cargas negativas, é previamente dopado com fósforo e apresenta-se como uma alternativa ao uso do silício do tipo p, largamente utilizado pela indústria (Macdonald, 2012).

A utilização do silício tipo p na indústria de células solares é um fator historicamente consolidado, o que implica em uma estrutura já formada por equipamentos e consumíveis adequados aos processos de fabricação de dispositivos com estrutura n^+pp^+ . Com o domínio desta tecnologia, a indústria de

módulos fotovoltaicos possui elevada eficiência de produção e valores de eficiência da ordem de 12% a 14% para módulos fabricados com células solares produzidas por processos industriais e eficiências entre 15% e 17,5% para módulos produzidos com células solares de alta eficiência (Sinke, 2007). Além deste panorama, o silício tipo p possui como vantagens a utilização do fósforo para formação do emissor n^+ , com temperaturas de difusão e mecanismos de extração e captura de impurezas muito eficazes, e maiores comprimentos de difusão, uma vez que os portadores de carga minoritários (elétrons) possuem mobilidade maior do que as lacunas. Em contrapartida, dispositivos fabricados com silício tipo p apresentam degradação das características elétricas devido à exposição à radiação solar. Efeito que é atribuído à formação de centros de recombinação efetivos que se originam da presença de complexos de boro-oxigênio, principalmente em lâminas de silício Cz (silício monocristalino crescido pela técnica Czochralski) com resistividade da ordem de 1 Ω -cm, normalmente utilizadas pela indústria (Glunz et al., 1998), (Saitoh et al., 2000), (Sopori et al., 2012).

Células solares fabricadas em lâminas de silício tipo n não são suscetíveis aos efeitos de degradação por exposição à radiação solar, o que implica em uma maior estabilidade destes dispositivos. Além disto, as lâminas de silício tipo n apresentam maior tempo de vida dos portadores de carga minoritários e menor sensibilidade à presença de impurezas. Estas características tornam a eficiência dos dispositivos fabricados com silício tipo n potencialmente superior, bem como favorece o uso de silício de menor qualidade. Entretanto, a fabricação de células solares com lâminas de silício tipo n requer adaptações nos processos de fabricação e o aprimoramento das técnicas e materiais empregados, a fim de solucionar problemas como a passivação de superfície.

Processos de fabricação de dispositivos com estrutura p^+nn^+ , com emissor p^+ formado pela deposição de boro por *spin-on* seguida de difusão em forno convencional, foram desenvolvidos no NT-Solar/PUCRS e a passivação de superfície se mostrou o fator crítico para a obtenção de melhores características elétricas (Bruschi, 2010), (Zanescio, 2012)^a, (Campos, 2014). Bruschi (2010) demonstrou que a formação de uma camada de SiO_2 não foi eficaz para a redução da recombinação em superfície em dispositivos fabricados em silício FZ (silício

monocristalino crescido pela técnica de fusão zonal flutuante). Campos (2014) observou que dispositivos de estrutura e processo de fabricação similares fabricados em Si-Cz com espessuras da ordem de 140 μm apresentaram elevada recombinação em superfície e a eficiência máxima obtida foi de 13,2%. A passivação de superfície em dispositivos de estrutura p^+nn^+ pela formação de uma junção flutuante, formando a estrutura $(n^+)p^+nn^+$, foi demonstrada por Lopes (2013) e a eficiência máxima obtida foi de 9,6%. A baixa eficiência foi atribuída à correntes de fuga na região n^+ , reduzindo a resistência em paralelo das células solares. Fagundes (2012) demonstrou que dispositivos fabricados com filme antirreflexo (AR) de $\text{SiN}_x\text{:H}$ foram mais eficientes em comparação à células solares fabricadas com filme AR de TiO_2 . Foram observados menores valores de refletância e efeitos de passivação de superfície, com a aplicação de filmes AR de $\text{SiN}_x\text{:H}$, e dispositivos fabricados em Si-FZ apresentaram a eficiência máxima de 13,7%.

Células solares com estruturas p^+nn^+ podem ser obtidas por meio de diferentes métodos e, no estado da arte desta tecnologia, tópicos como a formação e passivação de superfície de emissores p^+ são um desafio para a obtenção de dispositivos com maiores eficiências. Deste modo, o objetivo desta tese está voltado ao desenvolvimento de processos de fabricação de células solares com estrutura p^+nn^+ com emissor seletivo e homogêneo bem como à análise comparativa dos resultados obtidos nestes dispositivos. O emissor seletivo foi formado por radiação laser e o emissor homogêneo foi formado a partir de *spin-on* e também BBr_3 . Também foram desenvolvidas células solares com filme AR de TiO_2 depositado por evaporação e APCVD.

A presente tese traz uma revisão sobre os substratos de silício cristalino utilizados para a fabricação de células solares com ênfase nos efeitos de degradação observados em dispositivos fabricados com silício do tipo p. As principais estruturas desenvolvidas para a fabricação de células solares em silício monocristalino do tipo n são apresentadas, bem como uma abordagem sobre a passivação e deposição de filmes antirreflexo em emissores formados pela difusão de boro (emissor p^+) e o conceito e formas de obtenção de emissores seletivos em células solares. Uma descrição das técnicas de caracterização para a medição da resistência de folha, medição do perfil de dopagem, medição das características

elétricas dos dispositivos, medição da eficiência quântica (EQ) e análise das propriedades do filme dielétrico é apresentada. A metodologia aplicada no desenvolvimento de processos de fabricação de células solares com estrutura p^+nn^+ está descrita com ênfase nos principais elementos da estrutura das células solares abordados: formação de emissores p^+ homogêneos e seletivos e a deposição de filmes dielétricos de TiO_2 . Os resultados obtidos neste estudo e a respectiva análise dos mesmos estão apresentados juntamente com a comparação dos resultados citados por outras pesquisas referenciadas. Por fim, as conclusões acerca dos métodos aplicados e dos resultados obtidos são expostas.

2. OBJETIVOS

Nesta tese foram fabricadas células solares com estrutura p^+nn^+ , com ênfase na formação do emissor p^+ formado pela difusão de boro, e realizadas análises comparativas entre resultados obtidos com os dispositivos produzidos por meio de diferentes métodos de processamento. Foram utilizadas lâminas de silício monocristalino grau solar tipo n, com espessura da ordem de $(200 \pm 20) \mu\text{m}$, obtidas de lingotes crescidos pelo método Czochralski.

O objetivo foi o desenvolvimento de processos de fabricação de células solares com emissor seletivo e homogêneo e a realização de uma análise comparativa dos resultados obtidos nestes dispositivos. Também foram desenvolvidos filmes AR de TiO_2 com as técnicas de deposição por evaporação e deposição química em fase vapor (APCVD - *atmospheric pressure chemical vapour deposition*). Três elementos da estrutura das células solares foram estudados para a elaboração dos processos de fabricação de dispositivos p^+nn^+ . O primeiro consistiu na formação do emissor frontal homogêneo por meio da difusão de boro utilizando BBr_3 como fonte de dopante e a técnica de *spin-on* para a deposição da solução líquida com boro *PBF20*, o segundo correspondeu à formação de emissores seletivos com difusão por radiação laser e o terceiro elemento analisado foi o filme antirreflexo de TiO_2 , depositado por evaporação e por APCVD.

Objetivos específicos:

- desenvolver experimentalmente métodos de fabricação de células solares com estrutura p^+nn^+ com emissor frontal homogêneo formado pela difusão de boro utilizando BBr_3 como dopante;

- desenvolver dispositivos com estrutura p^+nn^+ com emissores seletivos, obtidos com difusão por radiação laser e metalização com pasta de alumínio sobre o emissor p^+ ;

- desenvolver dispositivos com estrutura p^+nn^+ com emissor homogêneo utilizando *PBF20* depositado por *spin-on* como fonte de dopante avaliando as pastas metálicas convencionais de Ag/Al (PV202) e Al (PV381) e a pasta de Ag/Al (PV3N1), desenvolvida especificamente para emissores p^+ de boro;

- desenvolver células solares com filme antirreflexo de TiO_2 depositado sobre o emissor p^+ por meio das técnicas de evaporação e APCVD.

O aspecto inovador desta tese se direciona ao desenvolvimento de técnicas de difusão por radiação laser para a formação de emissores seletivos e testes com diferentes pastas metálicas e métodos de deposição do filme antirreflexo de TiO_2 sobre o emissor p^+ . A aplicação de procedimentos experimentais, a análise da formação e passivação de emissores p^+ de boro e a avaliação de diferentes configurações de processos de fabricação de células solar p^+nn^+ representam uma relevante contribuição no que diz respeito à utilização de lâminas de silício tipo n em processos industriais.

3. CÉLULAS SOLARES EM SUBSTRATOS DE SILÍCIO MONOCRISTALINO TIPO N

A utilização de substratos de silício tipo n, dopados com fósforo, encontra-se em crescimento frente a um mercado onde a tecnologia dominante se baseia em substratos do tipo p, dopados com boro. A justificativa para este cenário é a busca pela redução dos custos de produção de células solares e/ou o aumento da eficiência dos dispositivos, o que resulta na redução do custo do watt produzido. No custo de produção de módulos fotovoltaicos, a lâmina de silício representa da ordem de 50% do valor final (Rohatgi, 2003). Para reduzir os custos da produção de células solares baseadas em silício vem sendo proposto e estudado o uso de silício de menor qualidade e a redução das espessuras atuais de 200 μm – 250 μm para 150 μm (Rohatgi, 2003), (Willike, 2004), (Beaucarne et al., 2006), (Upadhyaya et al., 2006), (Mihailetchi et al., 2007). As lâminas de silício tipo n permitem a fabricação de células solares mais eficientes do que as de tipo p, principalmente devido ao maior tempo de vida dos portadores de carga minoritários. Além disto, apresentam menor sensibilidade à presença de impurezas como o Fe, O, Ti, entre outras, o que é uma vantagem ainda maior no uso de silício de menor qualidade, e não sofrem os efeitos de degradação das características elétricas por radiação solar observados em lâminas tipo p utilizadas na indústria com resistividade da ordem de 1 $\Omega\cdot\text{cm}$, resultando em uma maior estabilidade em longo prazo. O Quadro 3.1 apresenta um comparativo dos principais aspectos positivos e negativos em relação ao emprego do silício tipo p e tipo n na fabricação de células solares.

As empresas *Sanyo* e *SunPower* tem sido, por muitos anos, uma exceção no mercado produzindo células solares e módulos fotovoltaicos utilizando substratos de silício tipo n (Geerligts et al., 2012)^a. Em 2009, a *Yingli Green Energy*, a *ECN Solar Energy* e a *Amtech Systems* iniciaram um projeto que resultou no desenvolvimento da célula solar denominada PANDA. A célula PANDA desenvolvida em substrato de

silício tipo n obteve eficiências da ordem de 19% a 20% (Song et al., 2011). Empresas como a *Suniva* e diversos centros de pesquisa ao redor do mundo vêm reportando o desenvolvimento de células solares em substratos de silício tipo n. O maior desafio na fabricação de células solares em substratos dopados com fósforo é a passivação do emissor frontal, formado pela difusão de boro. Materiais como o SiN_x , TiO_2 e Al_2O_3 têm sido utilizados para formar o filme AR e passivar as superfícies do tipo p^+ . Outra forma estudada para reduzir a recombinação na face frontal das células solares é o uso de emissores seletivos.

Quadro 3.1. Aspectos positivos e negativos em relação ao emprego do silício tipo p e tipo n para a fabricação de células solares.

	Silício Tipo P	Silício Tipo N
ASPECTOS POSITIVOS	<ul style="list-style-type: none"> - Maior uniformidade na resistividade ao longo dos lingotes de Si; - Necessidade de menores temperaturas para a difusão de fósforo; - Efeitos de <i>gettering</i> associados à formação do emissor; - Larga experiência obtida pela indústria de células solares. 	<ul style="list-style-type: none"> - Maior tempo de vida dos portadores de carga minoritários; - Menor sensibilidade à presença de impurezas; - Células solares não apresentam degradação por iluminação.
ASPECTOS NEGATIVOS	<ul style="list-style-type: none"> - As células solares são suscetíveis à efeitos de degradação que afetam as características elétricas. 	<ul style="list-style-type: none"> - A fabricação de células solares requer adaptações nos processos de fabricação e o aprimoramento das técnicas e materiais empregados.

3.1. Substratos de Silício para Fabricação de Células Solares

O silício cristalino utilizado na forma de lâminas é a principal matéria-prima da indústria de células solares. De acordo com Schmidt e Hezel (2002), no início da década de 2000 aproximadamente 90% da produção mundial de células solares estava baseada na utilização de lâminas de silício cristalino dopadas com boro. Deste total, cerca de 40% era atribuída ao Si-Cz e 50% ao Si-mc (silício multicristalino). Após cerca de uma década, aproximadamente 88% da produção de módulos fotovoltaicos continua baseada na utilização de células solares fabricadas com silício cristalino. Dados de 2012 indicam que 84% desta produção se deve à

utilização do silício tipo p e uma parcela de 4% corresponde à utilização do silício monocristalino tipo n (Kopecek et al., 2012).

Os substratos de silício cristalino são classificados a partir de diferentes parâmetros como a estrutura cristalina, a técnica de fabricação e o tipo de dopante. Além destes, são relevantes outras especificações como a resistividade, o tempo de vida dos portadores de carga minoritários e o acabamento superficial. Conforme o elemento dopante utilizado na dopagem inicial, o silício é definido como tipo p ou tipo n em função do excesso de portadores de cargas positivas ou negativas, respectivamente. O boro e o fósforo são os elementos dopantes mais utilizados para a obtenção de silício tipo p e tipo n, respectivamente.

Devido às vantagens da utilização do silício na fabricação de células solares, nenhum outro material introduzido na indústria conseguiu substituí-lo. Dentre estas vantagens, pode-se salientar a larga experiência alcançada pela indústria, a existência abundante deste material na crosta terrestre e a obtenção de dispositivos de alta eficiência e durabilidade com a produção de baixos índices de contaminação durante o processamento.

A preferência na utilização de lâminas de silício tipo p, dopadas com boro, na indústria de células fotovoltaicas existe desde o início da denominada corrida espacial, no final da década de 50. Embora a primeira estrutura utilizada na fabricação de uma célula solar tenha sido baseada em substratos de silício tipo n, com emissor p^+ dopado com boro, fatores como a maior resistência à radiação de partículas de alta energia presentes no ambiente espacial (Cappelletti et al., 2013) foram relevantes para tornar o silício tipo p dominante na fabricação de células solares para aplicações espaciais, ocasionando a mudança das estruturas pn para np. De acordo com Bailey e Raffaele (2003), a principal consequência dos defeitos devido à radiação é a degradação do tempo de vida dos portadores de carga minoritários. Deste modo, o uso do silício tipo p se tornou predominante devido a sua maior tolerância aos defeitos causados por radiação em aplicações espaciais.

O emprego do silício tipo p na indústria de células solares foi favorecido também por outras vantagens associadas aos processos de fabricação. Dentre estas

se destacam a maior uniformidade na resistividade ao longo dos lingotes de silício do tipo p, a necessidade de menores temperaturas para a difusão de fósforo no processo de formação da junção pn em comparação à difusão de boro em substratos tipo n, os efeitos de *gettering* associados à formação do emissor n⁺ com a difusão de fósforo e a formação de BSF (*back surface field*) de Al por serigrafia. Como consequência, a indústria de células solares encontra-se atualmente em um cenário de larga experiência na fabricação de dispositivos em substratos de silício do tipo p (Macdonald, 2012). Apesar das vantagens apresentadas para a utilização do silício tipo p, estudos mostram que este material é suscetível à efeitos de degradação que afetam as características elétricas das células solares, causando a redução da eficiência dos dispositivos.

O efeito de degradação por iluminação em lâminas de silício dopadas com boro foi observado pela primeira vez em 1973 por Fischer e Pschunder e a partir de então diversas pesquisas foram realizadas para determinar as causas e formas de evitá-lo (Saitoh et al., 2000), (Schmidt e Hezel, 2002). Conhecido como LID (*light-induced degradation*), a degradação das características elétricas das células solares é atribuída à formação de complexos de boro-oxigênio (B-O) acompanhada da redução do tempo de vida dos portadores de carga minoritários no volume da lâmina (Sopori et al., 2012). A Figura 3.1 descreve este processo no qual complexos compostos por um átomo de boro substitucional e um par de átomos de oxigênio intersticial são formados com a injeção de portadores de carga, que também ocorre durante a iluminação, e causam a formação de centros de recombinação. Como resultado da formação dos centros de recombinação tem-se a redução do tempo de vida dos portadores de carga minoritários (Macdonald et al., 2009), (Herguth e Hahn, 2010).

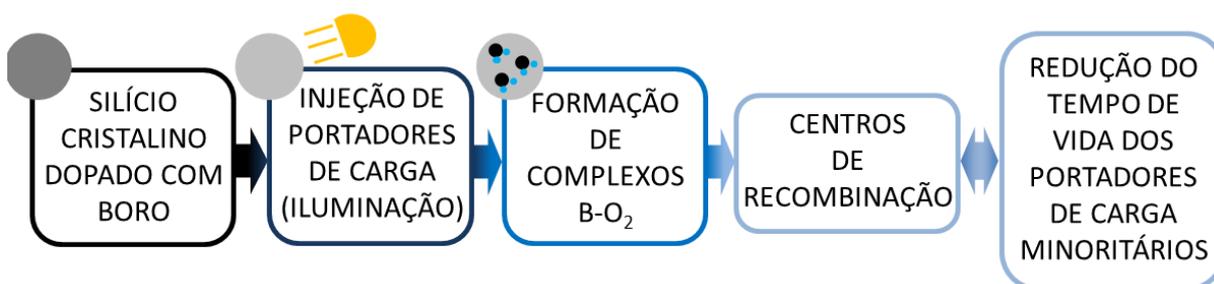


Figura 3.1. Processo de degradação por iluminação em lâminas de silício dopadas com boro.

De acordo com os experimentos de Fischer e Pschunder é possível reverter o efeito da degradação com processos de recozimento em temperaturas acima de 200 °C, causando a dissociação dos complexos B-O (Saito et al., 2000), (Schmidt e Hezel, 2002), (Sopori et al., 2012). A partir de sua descoberta, o LID tem sido um dos principais fatores utilizados para justificar o desenvolvimento de células solares em silício tipo n.

Glunz et al. (1998) demonstraram que tanto a iluminação como a aplicação de polarização reversa resulta em degradação do tempo de vida dos portadores de carga minoritários em células solares fabricadas com Si-Cz base p e, deste modo, a formação de defeitos não é causada pelos fótons mas sim pelo excesso de carga. A Figura 3.2 mostra que a degradação na tensão de circuito aberto (V_{OC}) é observada apenas para as células fabricadas com silício de baixa resistividade, tanto para exposição à radiação como para a aplicação de polarização reversa, sendo que a degradação ocorrida na célula não iluminada foi causada pelas sucessivas medições da curva I-V (sob iluminação).

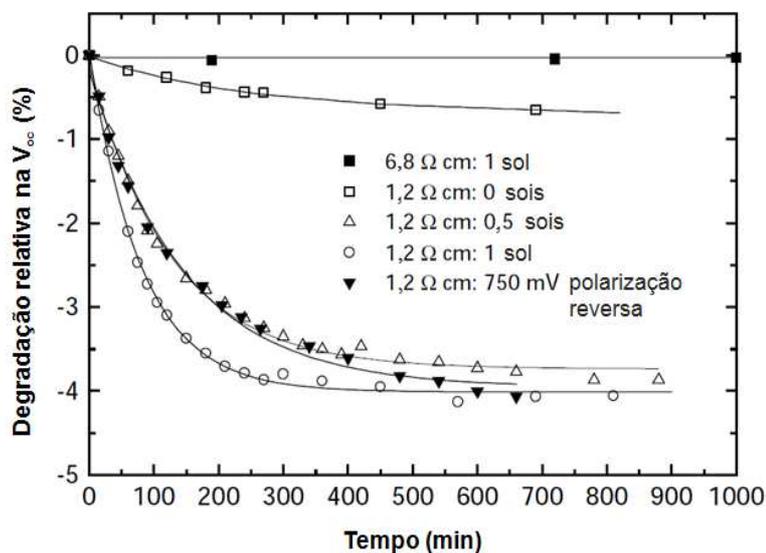


Figura 3.2. Degradação relativa na V_{OC} de células solares fabricadas em Si-Cz com diferentes resistividades de base e condições de degradação. Adaptado de Glunz et al. (1998). 1 sol refere-se a irradiância incidente sobre o dispositivo igual a 1000 W/m², com espectro AM1,5G.

Glunz et al. (1998) também demonstraram a influência direta do boro e do oxigênio na degradação de células solares expostas à radiação. A Figura 3.3 mostra a degradação relativa no tempo de vida dos portadores de carga minoritários de uma

célula de Si-Cz dopada com boro e contaminada com oxigênio devido à exposição à “luz branca” de intensidade 500 W/m^2 (os autores não especificaram o espectro utilizado). No mesmo gráfico, se observa que uma célula de Si-FZ dopada com boro e com oxigênio também sofre degradação no tempo de vida dos portadores de carga minoritários, porém de menor intensidade. Entretanto, para uma célula solar de Si-FZ dopada com fósforo e com oxigênio e para uma célula solar de Si-FZ dopada com boro e “livre de oxigênio” não foram observados efeitos de degradação no tempo de vida dos portadores de carga minoritários.

De acordo com Saitoh et al. (2000), para eliminar os efeitos de LID deve-se reduzir a concentração de boro ou oxigênio em lâminas Si-Cz tipo p. Assim, algumas possíveis soluções poderiam ser consideradas: a) redução da concentração de oxigênio no Si-Cz pela aplicação de técnicas de crescimento do lingote com controle magnético (MCz) e b) substituição do boro por gálio como dopante tipo p. Com base em resultados experimentais os autores concluíram que o Si-Cz dopado com boro e crescido por MCz e o Si-Cz dopado com gálio, ambos de baixa resistividade, são materiais que poderiam permitir a produção de células solares de alta eficiência e baixo custo com a supressão dos efeitos de LID em lâminas de Si tipo p.

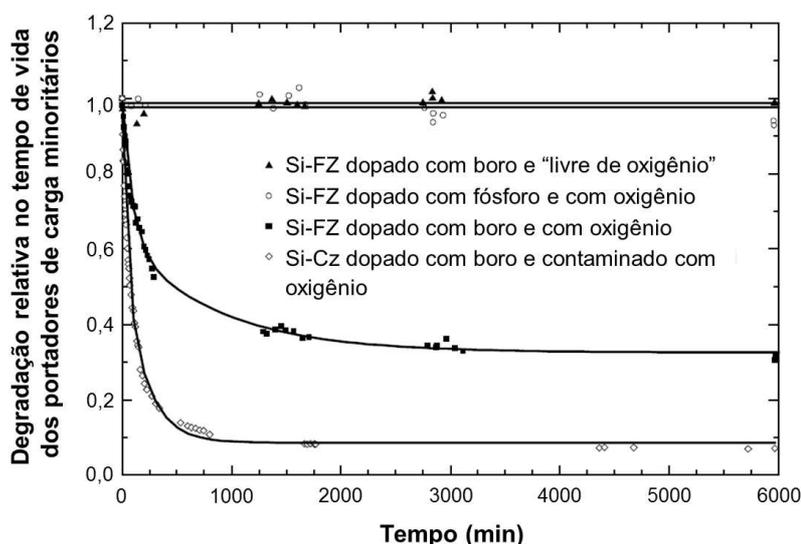


Figura 3.3. Degradação relativa no tempo de vida dos portadores de carga minoritários em diferentes tipos de lâminas de silício expostas à irradiância de 500 W/m^2 . Adaptado de Glunz et al. (1998).

Para Schmidt e Hezel (2002), a substituição do boro por outro elemento dopante, como o gálio ou o fósforo, e a redução da concentração de oxigênio no

silício Cz são soluções para a fabricação de células solares não suscetíveis aos efeitos de LID. A Figura 3.4 demonstra que o Si-Cz tipo p dopado com gálio, o Si-Cz tipo n dopado com fósforo e o Si-MCz tipo p dopado com boro não apresentaram efeitos de degradação do tempo de vida dos portadores de carga minoritários por LID, diferente do observado para o convencional Si-Cz tipo p dopado com boro. Os autores não especificaram a irradiância e o período de exposição para o comparativo apresentado na Figura 3.4. Porém, de acordo Schmidt et al. (1997) o Si-Cz tipo p dopado com boro e o Si-Cz tipo n dopado com fósforo foram expostos à irradiância de 3500 W/m^2 , com a utilização de lâmpada do tipo halógena por um intervalo de tempo mínimo de 16 horas.

Glunz et. al. (1999) demonstraram o potencial da utilização de Si-Cz “livre” de boro ou de oxigênio com a obtenção de células solares de alta eficiência. Foram obtidas eficiências de 22,7% para células fabricadas com Si-MCz dopado com boro e “livre de oxigênio” (resistividade, ρ , de $1,2 \Omega \cdot \text{cm}$ e concentração de oxigênio, O_i , de 0,54 ppma) e 22,5% para células fabricadas com Si-Cz dopado com gálio e “livre” de boro ($\rho = 5,2 \Omega \cdot \text{cm}$ e $O_i = 13,68 \text{ ppma}$). Além das altas eficiências obtidas, as características elétricas das células fabricadas não demonstraram degradação por efeitos de LID, apesar da relativa alta concentração de oxigênio observada na lâmina de Si-Cz dopado com gálio.

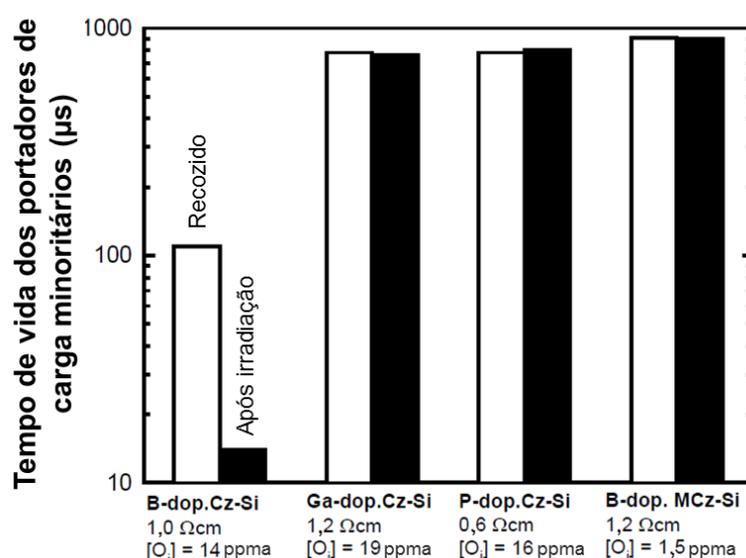


Figura 3.4. Tempo de vida dos portadores de carga minoritários medidos antes e após a exposição à radiação para diferentes tipos de lâminas de silício. Adaptado de Schmidt e Hezel (2002).

A substituição direta do boro por gálio para a eliminação dos efeitos de degradação por LID em lâminas de Si-Cz tipo p apresenta vantagens ao se observar que minimizam-se as modificações na estrutura da célula solar. Os aspectos negativos na utilização do gálio remetem aos cuidados necessários para o seu manuseio e ao baixo coeficiente de segregação (k_s) do gálio no silício ($k_s=0,008$) que resulta em uma alta variação da resistividade ao longo do lingote (Meemongkolkiat et al., 2006). Meemongkolkiat et al. (2006) demonstraram que, apesar da alta variação da resistividade ao longo de um lingote de 925 mm de comprimento (ρ : 0,57 $\Omega \cdot \text{cm}$ - 2,54 $\Omega \cdot \text{cm}$), a variação na eficiência absoluta em células solares com metalização por serigrafia e BSF de Al foi inferior a 0,5%. Além disto, não foram observados efeitos de degradação por LID no tempo de vida dos portadores de carga minoritários, que variou de 100 μs à 1000 μs do topo à base do lingote. Em contrapartida, lâminas de Si-Cz dopadas com boro com resistividade de 1 $\Omega \cdot \text{cm}$ apresentaram redução no tempo de vida dos portadores de carga minoritários de 400 μs para 20 μs e em lâminas de Si-Cz dopadas com boro com resistividade de 4,3 $\Omega \cdot \text{cm}$ essa redução foi de 500 μs para 170 μs , devido aos efeitos de degradação por LID.

A utilização de Si-Cz dopado com gálio proporciona elevados e estáveis valores de tempo de vida dos portadores de carga minoritários (Glunz et al., 2001). De acordo com Glunz et al. (2001), para o uso do Si-Cz dopado com boro se faz necessária a otimização de etapas de processamento térmico, reduzindo assim de forma permanente a concentração de defeitos. Esta redução de defeitos é atribuída a diminuição da concentração de oxigênio intersticial pela realização de processos térmicos em fornos convencionais (tubo de quartzo ou SiC) ou fornos de processamento térmico rápido (RTP).

Para o silício tipo p multicristalino, os principais problemas estão associados aos defeitos existentes em sua rede cristalina, como discordâncias e contornos de grão, além da presença de impurezas metálicas como Fe, Cu e Ni que podem afetar a eficiência final dos dispositivos de diferentes formas (recombinação no volume, aumento da corrente de fuga entre outros) (Buonassisi et al., 2006).

De acordo com Schmidt e Hezel (2002), as células solares fabricadas com Si-mc são estáveis sob iluminação, ou seja, não sofrem os efeitos de degradação por LID. Em decorrência disto, apesar das maiores eficiências iniciais obtidas em células fabricadas em Si-Cz tipo p dopadas com boro, os valores finais de eficiência de células fabricadas com silício monocristalino e com silício multicristalino podem se apresentar muito próximos após algumas horas sob iluminação. A Figura 3.5 demonstra o comportamento dos parâmetros elétricos de células solares fabricadas com Si-mc após a exposição à radiação (Sopori et al., 2012). A Figura 3.5(a) mostra que a V_{OC} é constante e que ocorre uma redução de $0,2 \text{ mA/cm}^2$ na densidade de corrente de curto-circuito (J_{SC}) e a Figura 3.5(b) mostra as variações do fator de forma (FF) e da eficiência, ambas com uma redução inferior a 0,1%. Estes resultados correspondem a um período de 86 h de exposição à irradiância de 1 sol. O silício multicristalino possui baixa concentração de oxigênio, cerca de 10^{17} cm^{-3} , o que dificulta a formação de complexos B-O e reduz as possibilidades das células solares fabricadas com Si-mc sofrerem efeitos de degradação por LID (Sopori et al., 2012).

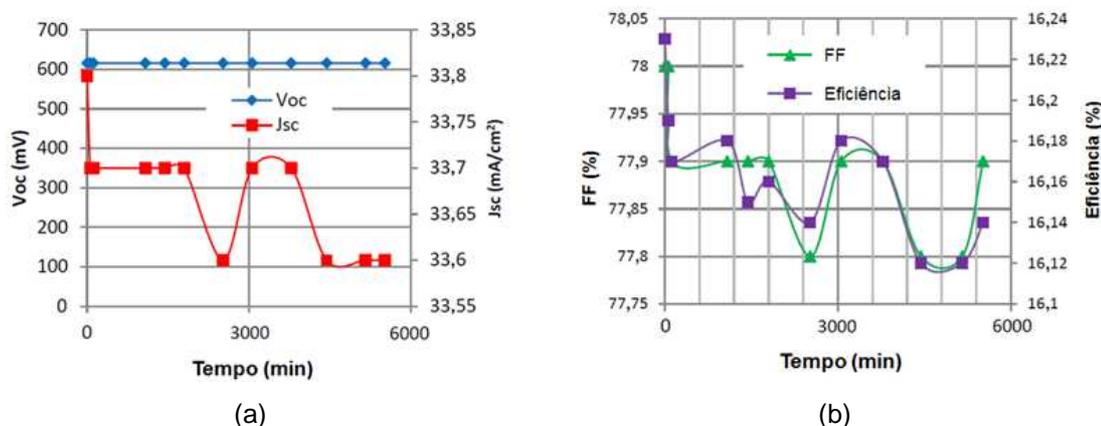


Figura 3.5. Variações medidas na (a) V_{OC} e J_{SC} e (b) FF e eficiência em uma célula solar fabricada em Si-mc em função da exposição à iluminação. Adaptado de Sopori et al. (2012).

Outro tipo de silício que pode ser caracterizado como tipo p ou tipo n pela adição de dopantes como o boro e o fósforo é o silício com dopagem compensada. A utilização de silício com dopagem compensada para a fabricação de células solares consiste na aplicação de métodos baseados na melhoria da pureza do silício metalúrgico. Isto pode envolver significativas reduções no consumo de energia para a produção do silício destinado à indústria de células fotovoltaicas. Conforme Cuevas et al. (2012), a utilização do Si-UMG (*upgrade metallurgical grade silicon*),

silício com dopagem compensada com grandes quantidades de dopantes, como boro e fósforo, já é uma realidade para a indústria, particularmente com o Si-mc. A dopagem intencional com estes dopantes tem como objetivo manipular as propriedades do material, porém as altas concentrações de dopantes causam uma forte redução da mobilidade dos portadores de carga minoritários. Esta redução na mobilidade não apresenta grande impacto sobre a eficiência dos dispositivos, embora possa vir a ser bastante significativa em conjunto com baixos valores de tempos de vida dos portadores de carga minoritários. Desta forma, o oxigênio precisa ser evitado em ambos os tipos de silício com dopagem compensada, tipo p e tipo n, com o objetivo de obter altos e estáveis tempos de vida dos portadores de carga minoritários. Ainda assim, outras impurezas e defeitos além do oxigênio podem influenciar na diferença entre as eficiências obtidas com silício tipo p e tipo n.

O Si-Cz tipo n com dopagem compensada (boro e fósforo) é sensível à degradação por LID e este efeito foi observado em medições do tempo de vida dos portadores de carga minoritários e atribuído à formação de complexos B-O (Schutz-Kuchly et al., 2011). Esta redução no tempo de vida efetivo dos portadores de carga minoritários em lâminas de Si-Cz tipo n compensado é observada na Figura 3.6, na qual são comparadas duas lâminas de Si-Cz dopadas com fósforo em diferentes concentrações e uma lâmina de Si com dopagem compensada com boro. O gráfico da Figura 3.6 mostra que a degradação no tempo de vida efetivo dos portadores de carga minoritários, observada na lâmina de Si compensado, não ocorre por efeitos de redução da passivação de superfície, uma vez que as lâminas não compensadas permaneceram estáveis sob radiação. Schutz-Kuchly et al. (2011) concluíram que a degradação observada está relacionada com a introdução de boro na amostra, onde a concentração de oxigênio intersticial é da ordem de 10^{18} cm^{-3} .

Conforme Schutz-Kuchly et al. (2011), a eficiência dos dispositivos depende da posição da lâmina ao longo do lingote para o Si-Cz com dopagem compensada. Esta dependência está relacionada com as variações do tempo de vida dos portadores de carga minoritários ao longo do lingote e não está associada diretamente com as diferenças de concentração entre boro e fósforo. Da mesma forma, os efeitos de degradações por LID estão associados com a posição no lingote. Contudo, estas degradações em termos de eficiência são relativamente

baixas em relação às observadas em células fabricadas com Si-Cz dopado com boro.

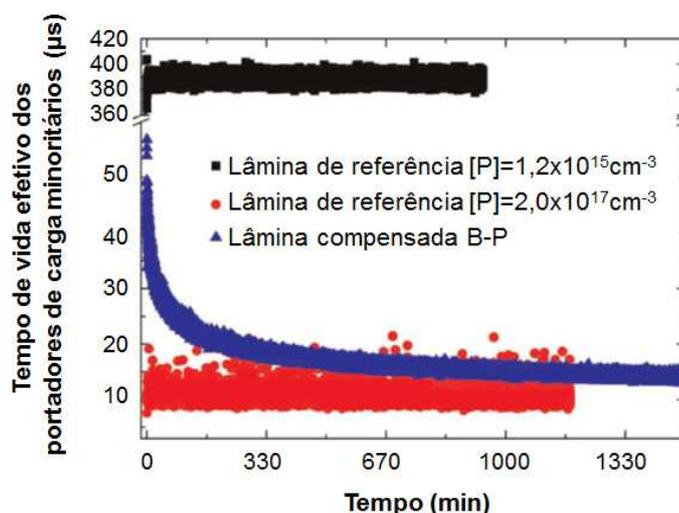


Figura 3.6. Evolução do tempo de vida efetivo dos portadores de carga minoritários para lâminas de referência (Si-Cz tipo n) e de silício compensado (B: $1,6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, P: $2,1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e $\rho = 0,25 \Omega \cdot \text{cm}$) expostas a irradiância de 2 sois a temperatura de 50 °C. Adaptado de Schtz-Kuchly et al. (2011).

De acordo com Geilker et al. (2011), a concentração normalizada de defeitos para o silício compensado, tanto tipo p como tipo n, é descrita por uma exponencial da relação de compensação ao invés da concentração de dopante na rede. No silício não compensado, a densidade de defeitos devido à formação do complexo boro-oxigênio depende linearmente da concentração de boro. No silício compensado, a concentração de defeitos é função apenas da relação de compensação entre as concentrações de boro e fósforo.

Schutz-Kuchly et al. (2012) afirmaram que para a utilização do Si-SoG_M (silício de grau solar purificado por processos metalúrgicos) na fabricação de células solares, este necessita ser compensado com a adição de elevadas concentrações de boro e fósforo. Neste contexto, foram descritas algumas importantes razões para a utilização do silício tipo n: a) o silício tipo n apresenta menor sensibilidade à impurezas como o Fe e o Ti devido à assimetria na seção de captura de elétrons e lacunas, b) esta assimetria tem efeito sobre o complexo B-O e, desta forma, o silício compensado com boro e fósforo tipo n é menos suscetível aos efeitos de degradação por LID em relação ao mesmo silício tipo p. Os autores demonstraram que células solares fabricadas com Si-SoG_M multicristalino tipo n não apresentaram

variações significativas na eficiência após iluminação por 110 horas a 60 °C, o que representa que os dispositivos são estáveis sob iluminação.

Embora estudos acerca da redução dos efeitos do LID sobre as células solares fabricadas com substrato Si-Cz tipo p dopado com boro e de novas técnicas de crescimento de lingotes a partir de silício metalúrgico venham sendo realizados, o silício tipo n possui elevado potencial para aplicações em larga escala na indústria de células fotovoltaicas. Sua relativa tolerância a impurezas comuns, como o Fe, resulta em comprimentos de difusão dos portadores de carga minoritários superiores se comparados aos substratos tipo p com concentração de impurezas similar (Benick et al., 2008)^{a,b}. O Fe intersticial é o exemplo mais importante de que impurezas dissolvidas na rede cristalina do silício são menos prejudiciais ao Si tipo n do que ao Si tipo p (Macdonald, 2012), como mostra a Figura 3.7.

Uma desvantagem do fósforo como dopante é o baixo coeficiente de segregação ($k_s=0,35$) quando comparado ao boro ($k_s=0,7$). Como consequência, a alta variação da resistividade no lingote limita a região do mesmo para a fabricação de células solares. Uma forma de evitar o baixo aproveitamento do lingote é o desenvolvimento de processos com tolerância às variações na resistividade (Macdonald, 2012). A vantagem mais importante do silício tipo n sobre o silício tipo p descrita por Macdonald (2012) é o superior tempo de vida dos portadores de carga minoritários, razão fundamental para que os módulos mais eficientes disponíveis no mercado sejam fabricados com células solares de silício base n.

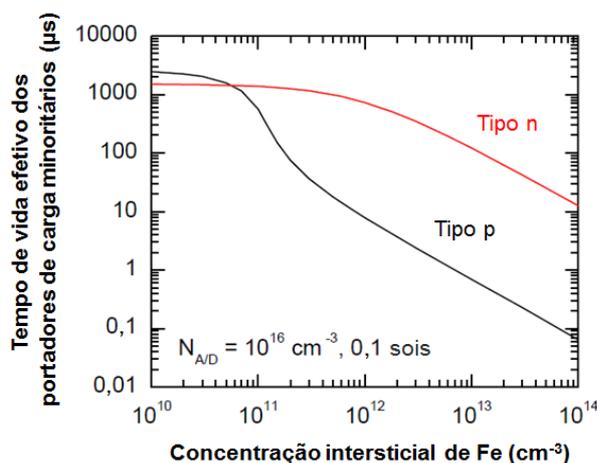


Figura 3.7. Tempo de vida efetivo dos portadores de carga minoritários em lâminas de Si tipo p e tipo n em função da concentração de Fe intersticial. Adaptado de Macdonald (2012).

Na fabricação de células solares com substratos do tipo n, a formação da junção pn é obtida com a difusão de boro, substituindo o fósforo utilizado em substratos do tipo p. Estudos recentes (Phang e Macdonald, 2011) mostraram que difusões de boro podem proporcionar excelentes efeitos de *gettering*, inclusive melhores que o fósforo sob certas condições. Outro tópico fundamental para permitir o avanço do desenvolvimento do Si tipo n para aplicações em escala industrial é a passivação de superfície. A recente utilização de filmes de óxido de alumínio com cargas negativas, que podem ser depositados por diferentes métodos a baixas temperaturas, é uma opção para a passivação de baixo custo em superfícies difundidas com boro (Hoex et al., 2007). Em estruturas típicas de células solares fabricadas em Si tipo p utiliza-se uma região dopada com Al na face posterior (BSF) para reduzir a recombinação de superfície e formar um bom contato. Este BSF é formado com a difusão de fósforo em substratos do tipo n, proporcionando melhor qualidade da região dopada, e a passivação desta superfície pode ser realizada com a deposição de um filme de SiN_x que pode ser perfurado pela malha metálica resultando em um bom contato elétrico (Macdonald, 2012).

De acordo com Chen (2008), os substratos de silício do tipo n são mais adequados, se comparados aos do tipo p, para a fabricação de células solares de alta eficiência, principalmente considerando o tempo de vida dos portadores de carga minoritários. O autor também destaca que em relação à recombinação o silício do tipo n apresenta vantagens sobre o tipo p devido à presença de impurezas metálicas no silício. Tais qualidades observadas nos substratos de silício tipo n justificam o crescimento, nos campos da pesquisa e do desenvolvimento, da fabricação de células solares de base n.

A degradação por LID verificada em células solares fabricadas em lâminas de silício tipo p, dopadas com boro, corresponde a uma degradação distinta daquela geralmente observada nos módulos fotovoltaicos. Excluindo o fato de que módulos fotovoltaicos compostos por células solares fabricadas com silício tipo p são conseqüentemente suscetíveis à degradação por LID, o tipo de degradação geralmente analisada em módulos fotovoltaicos é a denominada PID (*potential induced degradation*). Esta degradação ocorre quando há fuga de corrente elétrica do material semiconductor para outros elementos do módulo como o vidro e a

moldura e, assim, ocasionando a perda de potência do dispositivo. As causas da degradação podem ser determinadas por meio da análise da medição dos parâmetros elétricos dos dispositivos (Smith et al., 2012) e podem estar associadas a fatores como tecnologia, período de uso ou fabricação, materiais empregados, processo de fabricação, fabricantes e até mesmo localização geográfica das instalações. Smith et al. (2012) relataram uma taxa de degradação inferior a 0,5% por ano na potência de módulos fotovoltaicos instalados no NREL (*National Renewable Energy Laboratory*), nos Estados Unidos. Entretanto, observa-se que uma grande variedade de taxas de degradação de módulos fotovoltaicos quando são consideradas diferentes condições de dispositivos, instalação e condições climáticas. Com a predição de um período de operação, tempo de vida do módulo fotovoltaico, de pelo menos 25 anos, módulos fabricados pela *SunPower* apresentam taxas de degradação inferiores a 0,25% por ano (SunPower, 2013). Os módulos fotovoltaicos denominados de PANDA 60, fabricados pela empresa *Yingli Solar*, tem a garantia de 98% da potência nominal no primeiro ano de operação, 92% por 10 anos de operação e 82% por um período de 25 anos de operação (Yingli Green Energy Americas). De acordo com Vera et al. (2006), em seis anos de operação a potência de saída de módulos fotovoltaicos pode ser reduzida em uma faixa que varia entre 1,8% e 11,8%, indicando um valor médio de perda de potência da ordem de 6%. Para o mesmo período de exposição, reduções de 5% na I_{SC} e 4% na potência máxima, devido ao acúmulo de sujeira, podem ampliar a média observada na redução da potência para valores da ordem de 10%.

3.2. Células Solares Fabricadas em Substratos de Si Tipo n

Em 1997 a empresa Sanyo lançou no mercado a célula solar denominada HIT (*heterojunction solar cell with intrinsic thin layer*). Na estrutura da célula HIT tanto o emissor como o campo retrodifusor são formados pela deposição de uma fina camada de silício amorfo dopado em um substrato do tipo n. Para a passivação da superfície, camadas de silício amorfo intrínseco são adicionadas e uma camada de óxido transparente condutivo (TCO – *transparent conductive oxide*) é depositada em ambas as superfícies seguida da metalização. A maior eficiência obtida em laboratório com esta estrutura foi de 23,7% em uma célula de área igual a 100,7 cm²

e espessura de 98 μm (Song et al., 2011). A estrutura da célula HIT é ilustrada na Figura 3.8.

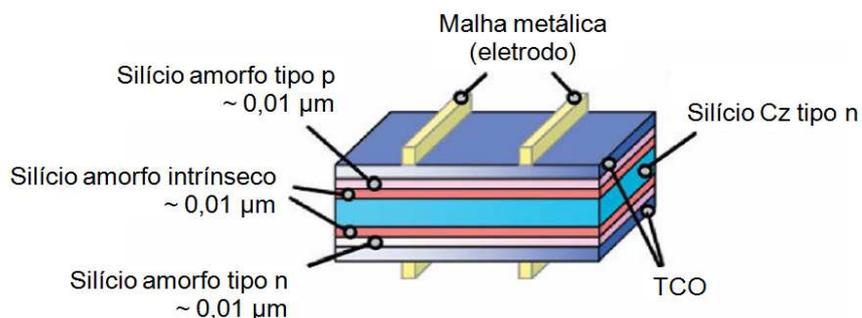


Figura 3.8. Estrutura da célula solar HIT produzida pela *Sanyo*. Adaptado de Song et al. (2011).

A célula solar originalmente desenvolvida pela Universidade de *Stanford* e comercializada pela *SunPower* tem como principal característica a ausência de malha metálica na face frontal. Esta estrutura, denominada IBC (*interdigitated back contact*), possui a junção pn na face posterior assim como os contatos p e n da malha metálica que são interdigitados, como mostra a Figura 3.9. A eficiência recorde obtida com esta estrutura foi de 24,2% em uma célula de área igual a 155,1 cm^2 (Song et al., 2011).

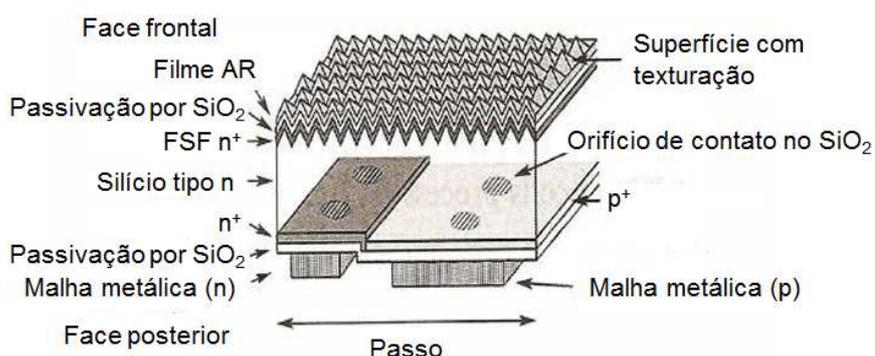


Figura 3.9. Estrutura da célula solar IBC produzida pela *SunPower*. Adaptado de Song et al. (2011).

As células HIT e IBC representam as duas estruturas fabricadas em silício tipo n consolidadas no mercado, com eficiências da ordem de 3% a 4% acima das células solares típicas fabricadas em silício monocristalino Cz tipo p (Song et al., 2011). Entretanto, são utilizados substratos de silício monocristalino de alta qualidade (Burgers et al., 2010) e o custo destas células é da ordem de 40% superior (Song et al., 2011).

Outro tipo de célula solar fabricada em substrato de silício tipo n presente a pouco tempo no mercado é a célula PANDA, fabricada pela *Yingli Green Energy*. A célula PANDA foi desenvolvida para ter baixo custo de produção com emissor de boro, BSF de fósforo e metalização por serigrafia. A formação do emissor e do BSF é realizada por co-difusão e a passivação de superfície é realizada com uma camada de nitreto de silício (Song et al., 2011). A Figura 3.10 apresenta a estrutura da célula PANDA.

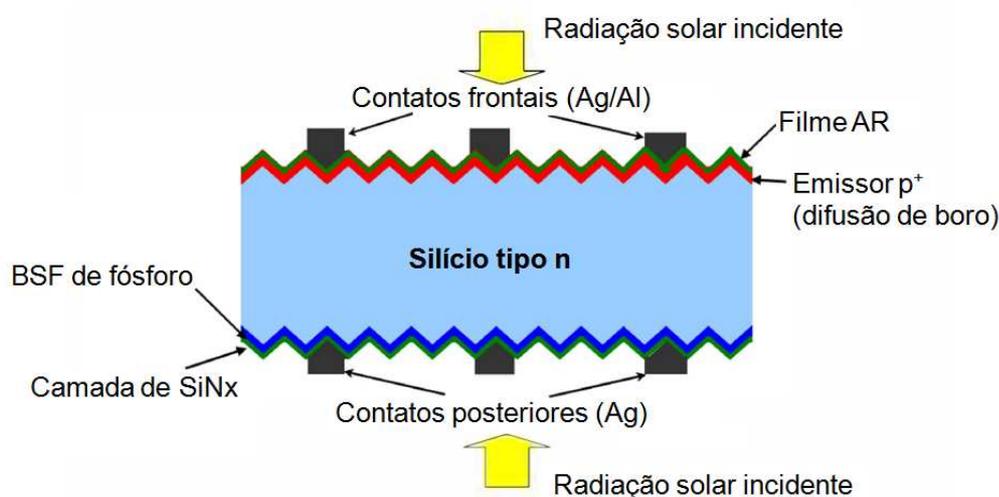


Figura 3.10. Estrutura da célula solar PANDA produzida pela *Yingli Green Energy*.

Adaptado de Song et al. (2011).

Os processos industriais de fabricação de células solares, tanto em substratos de silício monocristalino como em silício multicristalino, estão atualmente baseados na utilização de técnicas de serigrafia para a deposição das malhas metálicas (processo de metalização). A razão disto é a alta produtividade e os baixos custos envolvidos neste tipo de processamento. Os conceitos básicos de células solares de baixo custo com processos industriais de metalização utilizando silício tipo n baseiam-se nas estruturas p^+nn^+ e n^+np^+ . A estrutura p^+nn^+ é constituída por um emissor na face frontal e um campo retrodifusor (BSF) na face posterior e, geralmente, o emissor frontal é formado pela difusão de boro e o BSF pela difusão de fósforo. A estrutura n^+np^+ está baseada na formação de um emissor de Al na face posterior e um campo retrodifusor é aplicado na face frontal (FSF – *front surface field*), normalmente formado pela difusão de fósforo. Um esquema básico das estruturas mencionadas é ilustrado na Figura 3.11.

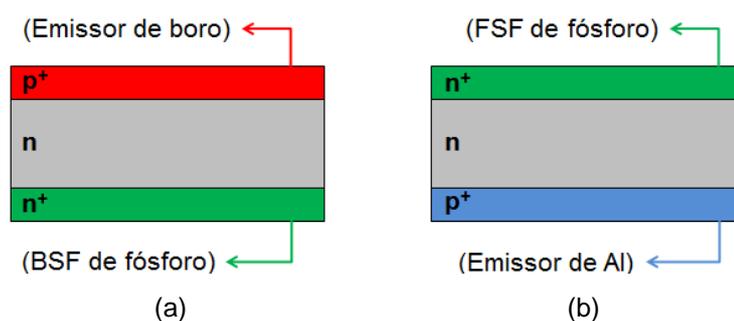


Figura 3.11. (a) Estrutura p^+nn^+ e (b) estrutura n^+np^+ .

De acordo com Kopecek et al. (2006), a utilização da estrutura p^+nn^+ apresenta vantagens como a adequação à materiais de baixa qualidade e a possibilidade de iluminação bifacial ao passo que são dificuldades a passivação da região p^+ e a formação do emissor dopado com boro. Quanto a estrutura n^+np^+ , a similaridade aos processos com metalização por serigrafia empregados em substratos tipo p e a fácil implementação em linhas de processo existentes são vantagens observadas, porém a utilização de substratos de alta qualidade com baixa dopagem se faz necessária.

Muitas variações destas estruturas têm sido desenvolvidas e publicadas utilizando técnicas para a obtenção de altas eficiências, bem como a aplicação de processos industriais de produção. Algumas destas estruturas apresentando altas eficiências (η) e as respectivas descrições são destacadas na Tabela 3.1.

Silard et al. (1987) apresentaram um estudo sobre células solares de alta eficiência utilizando a estrutura p^+nn^+ obtendo valores de densidade de corrente de curto-circuito entre $38,37 \text{ mA/cm}^2$ e $39,68 \text{ mA/cm}^2$. Os autores alcançaram eficiências superiores a 17% em células solares de área igual a $17,2 \text{ cm}^2$ fabricadas em ambiente industrial e sem o uso de superfície texturada e duplo filme AR, e utilizando lâminas Si-Cz tipo n com resistividade inicial de $1\text{-}2 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$. É relevante mencionar que neste estudo dois fatores foram ressaltados: a) a profundidade da junção p^+n de $x_j = 0,15 - 0,25 \text{ }\mu\text{m}$ e b) a otimização da malha de metalização. Zhao et al. (2002) apresentaram eficiências de 21,1% e 21,9% em células solares fabricadas em substratos de silício monocristalino tipo n Cz e FZ, respectivamente. Estes resultados foram obtidos utilizando a estrutura PERT (*passivated emitter rear totally-diffused*) que consiste em uma estrutura para obtenção de altas eficiências e

requer processos mais complexos do que os utilizados na indústria. Uma ilustração da estrutura PERT é apresentada na Figura 3.12.

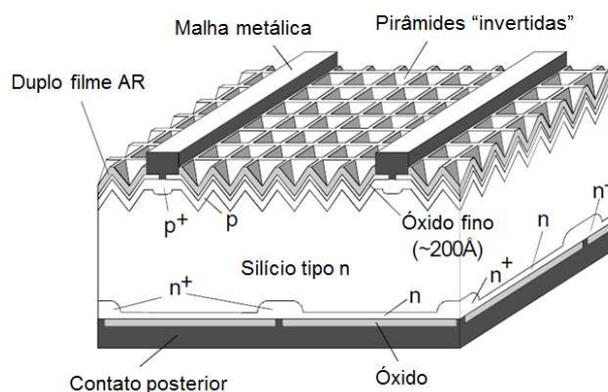


Figura 3.12. Estrutura PERT em substrato tipo n. Adaptado de Zhao et al. (2002).

A obtenção de 19,1% de eficiência em células solares fabricadas em substratos de Si-Cz tipo n com área de 148,6 cm² (lâmina pseudoquadrada de 125 mm x 125 mm) foi publicada por Veschetti et al. (2011). Os autores fabricaram células solares utilizando a estrutura apresentada na Figura 3.13, que inclui a formação de um emissor de boro na face frontal, pela difusão de BCl₃, e BSF formado pela difusão de fósforo na face posterior. No referido estudo, a tensão de circuito aberto dos dispositivos foi limitada a 632 mV devido à metalização. Isto, de acordo com os autores, ressalta a importância do desenvolvimento de estruturas de células solares com emissores seletivos e também BSF seletivos para a obtenção de maiores eficiências.

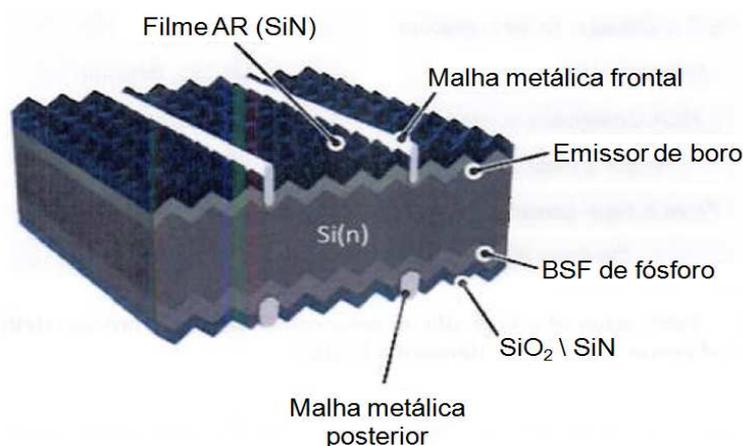


Figura 3.13. Estrutura de célula solar fabricada em substrato tipo n com emissor de boro formado pela difusão de boro a partir de BCl₃. Adaptado de Veschetti et al. (2011).

Tabela 3.1. Dispositivos de alta eficiência em substratos de silício tipo n (Zhao e Wang, 2006), (Bock et al., 2010)^a, (Cousins et al., 2010), (Glunz et al., 2010), (Kinoshita et al., 2011), (Song et al., 2011), (Geerligs et al., 2012)^a.

Estrutura	Principais Características	η
Bifacial com BSF	Emissor frontal homogêneo e BSF em toda a face posterior. Filmes dielétricos para passivação depositados nas faces frontal e posterior. Formação dos contatos metálicos por serigrafia em ambas as faces. Área da célula solar igual a 239 cm ² .	19,89%
PERT <i>(passivated emitter rear totally-diffused)</i>	Emissor de boro na face posterior formado por difusão a partir de BBr ₃ . FSF na face frontal formado pela difusão de fósforo. Camadas de SiO ₂ para passivação em ambas superfícies. Pirâmides invertidas e dupla camada de filmes AR na face frontal. Trilhas metálicas na face frontal e área posterior totalmente metalizada, em ambas as faces os contatos são feitos em pequenas aberturas existentes na camada do óxido. Substratos FZ tipo n com 170 μ m de espessura e células solares com área igual a 22 cm ² .	22,7%
PERL <i>(passivated emitter rear locally-diffused)</i>	Emissor p ⁺ homogêneo formado pela difusão de boro na face frontal e BSF local formado pela difusão de fósforo na face posterior. Camadas dielétricas para passivação na face posterior (SiO ₂) e na face frontal (Al ₂ O ₃). Filme AR de SiN _x na face frontal e trilhas metálicas de Al/Ti/Pd/Ag. Área posterior totalmente metalizada (Al). Célula solar com área igual a 4 cm ² .	23,9%
IBC <i>(interdigitated back contact)</i>	Possui a junção pn e os contatos interdigitados na face posterior. Na face frontal possui um FSF com difusão otimizada e filme AR de SiN _x . Com a utilização de contatos passivados os perfis de difusão são próximos ao ideal tanto para os contatos quanto para o emissor. Substratos Cz tipo n e células solares com área igual a 155,1 cm ² .	24,2%
HIT <i>(heterojunction solar cell with intrinsic thin layer)</i>	Emissor e BSF formados pela deposição de camadas de silício amorfo tipo p e tipo n, respectivamente, com espessuras da ordem de 0,01 μ m. Camadas de óxido condutivo transparente (TCO) são depositadas sobre ambas as regiões dopadas, seguidas de malha de prata. Substratos de Si-Cz com 98 μ m de espessura e células solares com área igual a 100,7 cm ² .	23,7%
PANDA	Dispositivos fabricados com processos industriais compatíveis aos aplicados na fabricação de células solares em substratos de silício tipo p. Emissor frontal de boro, BSF de fósforo e malhas metálicas formadas por serigrafia. Filme AR de SiN _x em ambas as faces. Substratos pseudoquadrados de Si-Cz tipo n com dimensões da ordem de 150 mm x 150 mm.	20%
n ⁺ np ⁺	Emissor posterior de Al e FSF seletivo, metalização por serigrafia e substratos de Si-Cz tipo n de 6" (\approx 150 mm).	18,5%
n ⁺ np ⁺	Emissor posterior de Al passivado por uma camada de Al ₂ O ₃ /SiN _x . Área posterior totalmente metalizada por evaporação com contatos locais. Substratos de Si-FZ com espessura de 180 μ m e células solares com área igual a 4 cm ² .	19,8%

Da mesma forma, Mihailetchi et al. (2008)^{a,b} obtiveram eficiência superior a 18% utilizando substratos de Si-Cz na fabricação de células solares por processos industriais envolvendo a difusão simultânea do BSF de fósforo e do emissor por BBr_3 , metalização por serigrafia e passivação do emissor p^+ por SiN_x depositado por PECVD (*plasma enhanced chemical vapour deposition*). A passivação do emissor formado pela difusão de boro é um dos principais parâmetros a ser otimizado na obtenção de altas eficiências, tanto na manutenção da V_{OC} como da J_{SC} (Moehlecke, 1996). A passivação de emissores p^+ altamente dopados não pode ser realizada apenas com a deposição do filme de SiN_x , isto devido às cargas positivas fixadas nesta camada que resultam no aumento da recombinação efetiva (Burgers et al., 2010). De acordo com Mihailetchi et al. (2008)^{a,b}, uma boa passivação do emissor p^+ pode ser obtida em emissores com alta dopagem, da ordem de $60 \Omega/\square$, com uma camada ultrafina de óxido de silício entre o emissor e o SiN_x . Uma camada de SiO_2 entre o emissor e o filme de SiN_x para a passivação do emissor p^+ permitiu a obtenção de eficiências de 15,9% em Si-FZ e 17,1% em Si-Cz em processos industriais com metalização por serigrafia e deposição do filme AR de SiN_x por PECVD (Buck et al., 2013).

Burgers et al. (2010) apresentaram emissores dopados com boro com resistência de folha da ordem de $60 \Omega/\square$ e desvio padrão de $1,5 \Omega/\square$, conforme mostra a Figura 3.14, aplicados no desenvolvimento de células solares que viriam a dar origem à célula PANDA. Neste processo de fabricação desenvolvido pela empresa ECN, SiN_x foi depositado por PECVD para formar o filme AR e passivar a superfície.

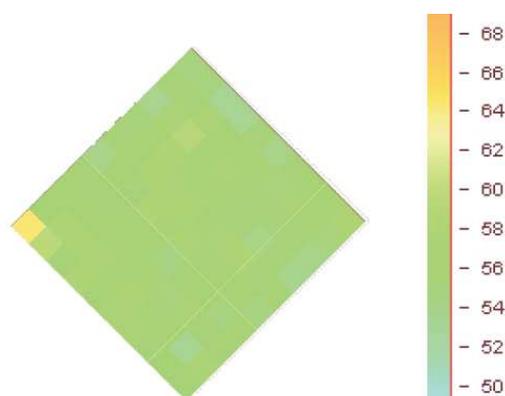


Figura 3.14. Mapa de resistência de folha do emissor p^+ formado pela difusão de boro em um substrato pseudoquadrado de 6'' (Burgers et al., 2010).

De acordo com Burgers et al. (2010), as principais características para a aplicação em escala industrial das células solares fabricadas com o processo desenvolvido pela empresa *ECN* são:

- A célula é bifacial, ou seja, a estrutura pode ser explorada em módulos bifaciais para a obtenção de potência adicional;
- Há BSF. O BSF proporciona menor resistividade de contato na face posterior, resultando em um bom fator de forma;
- Não há BSF de Al. Isto reduz as tensões mecânicas e o abaulamento das lâminas, vantagem no processamento de lâminas finas;
- Substratos tipo n possuem elevado comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários em relação ao Si tipo p, o que aumenta a eficiência dos dispositivos;
- Há uma boa passivação das faces frontal e posterior;
- As etapas de processamento podem ser executadas em escala industrial;
- Uso de processos de metalização compatíveis com as tecnologias atuais de fabricação.

A eficiência média obtida nas linhas de produção das células PANDA é de 19% e os custos de produção se apresentam próximos dos envolvidos na fabricação de células solares em substratos de silício monocristalino tipo p (Geerligts et al., 2012)^b. De acordo com Geerligts et al. (2012)^{a,b}, um dos meios para aumentar a eficiência destes dispositivos é a redução da recombinação nos contatos na face frontal e/ou posterior e um dos mecanismos possíveis é a utilização da tecnologia MWT (*metal-wrap-through*). A tecnologia MWT consiste na formação de pontos de interconexão entre as faces frontal e posterior, aumentando a eficiência do módulo pela redução da perda por efeitos de sombra (~ 2% - 3%), redução da resistência em série (~ 3%) e redução da área inativa do módulo.

De acordo com Edler et al. (2010), não ocorre degradação do tempo de vida dos portadores de carga minoritários no volume de lâminas do tipo n (Si-Cz) após a difusão de boro ou recozimento em atmosfera com N₂, ocorrendo inclusive um aumento em relação aos valores medidos inicialmente. Esta melhoria não é atribuída a efeitos de *gettering* pela difusão de boro, pois lâminas submetidas apenas a

processos térmicos apresentaram o mesmo comportamento. Em relação às lâminas do tipo p (Si-Cz), que apresentam menores valores de tempo de vida dos portadores de carga minoritários, etapas de processamento térmico a elevadas temperaturas afetam de forma negativa esta propriedade. Desta forma, afirma-se que substratos do tipo n possuem maiores comprimentos de difusão dos portadores de carga minoritários após a realização de processos térmicos a elevadas temperaturas. Mapas do tempo de vida dos portadores de carga minoritários obtidos por μ -PCD (*microwave detected photoconductance decay*) são apresentados na Figura 3.15, onde esta propriedade do material é comparada antes e após a realização da difusão de boro em substratos tipo n e tipo p.

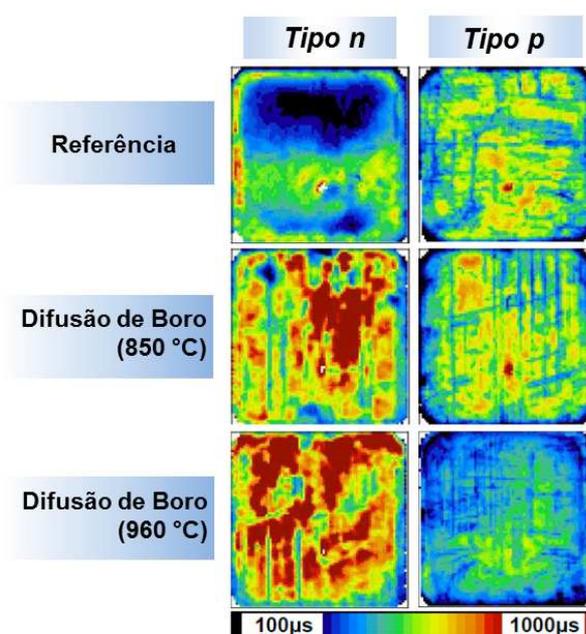


Figura 3.15. Mapa do tempo de vida dos portadores de carga minoritários de lâminas tipo n e tipo p antes e após a difusão de boro (μ -PCD). Adaptado de Edler et al. (2010).

Uma das principais características da estrutura das células fabricadas em Si-Cz tipo p é a utilização de campo retrodifusor de alumínio (Al-BSF) depositado por serigrafia. Em um estudo recente, Zanesco et al. (2012)^a apresentaram o desenvolvimento e comparação de células solares dopadas com boro utilizando substratos do tipo p e do tipo n. A difusão de boro tem por objetivo formar o emissor frontal em substratos tipo n (estrutura p^+nn^+) e o BSF em substratos tipo p. A dopagem por boro depositado por *spin-on* resultou em células solares com eficiências similares, independente do tipo de substrato (Zanesco et al., 2012)^a. A

deposição de boro por *spin-on* difere das técnicas que utilizam fonte líquida de dopante constante durante a difusão uma vez que o boro é depositado e espalhado na superfície da lâmina por centrifugação e esta é posteriormente levada ao forno para difusão. Em processos que utilizam fonte líquida, como por exemplo o BBr_3 , o dopante é inserido na câmara de processamento do forno durante a difusão mediante o carregamento de suas partículas por um gás, como o N_2 .

Substratos finos de silício, com 105 μm de espessura, foram utilizados por Recart et al. (2012) no desenvolvimento de um processo baseado na formação de emissores por serigrafia para produzir células solares em substratos do tipo n e do tipo p. Para obtenção de estruturas p^+pn^+ e n^+np^+ , foram utilizados como dopantes pastas de boro e de fósforo depositadas por serigrafia e posterior co-difusão a temperaturas da ordem de 875 $^{\circ}C$ a 975 $^{\circ}C$ por um período de 10 a 30 minutos. A resistência de folha observada no emissor de boro foi da ordem de 180–150 Ω/\square , com profundidade de junção de 0,3 μm . A região dopada com fósforo apresentou a resistência de folha da ordem de 60–25 Ω/\square e uma profundidade estimada de 0,25 – 0,5 μm . Ambos emissores foram formados em processos de difusão a temperatura de 900 $^{\circ}C$ a 950 $^{\circ}C$, por 15 minutos.

Ryu et al. (2012) apresentaram o desenvolvimento de uma técnica para a formação do emissor de boro para processos de fabricação envolvendo metalização por serigrafia. Os autores obtiveram a eficiência de 19,3% em células de área igual a 239 cm^2 , V_{OC} de 653 mV, J_{sc} de 37,7 mA/cm^2 e FF de 78,3% em um processo envolvendo implantação iônica do BSF de fósforo e deposição de boro por serigrafia (*Honeywell's – ACCUPRINTTM B dopant*). A estrutura da célula desenvolvida é apresentada na Figura 3.16 e a eficiência quântica interna (EQI) e a refletância são apresentadas na Figura 3.17.

Eficiências da ordem de 18% e 19% têm sido obtidas em estruturas n^+np^+ , com emissor formado por Al na face posterior (Schmiga et al., 2006) (Bock et al., 2010)^b, (Veschetti et al., 2010), e diferentes estruturas têm sido desenvolvidas conforme mostra a Figura 3.18. A Figura 3.18(a) apresenta uma estrutura com contatos formados por serigrafia nas faces frontal e posterior e a Figura 3.18(b)

mostra uma estrutura com contatos metálicos interdigitados, onde não há a presença de malha metálica na face frontal.

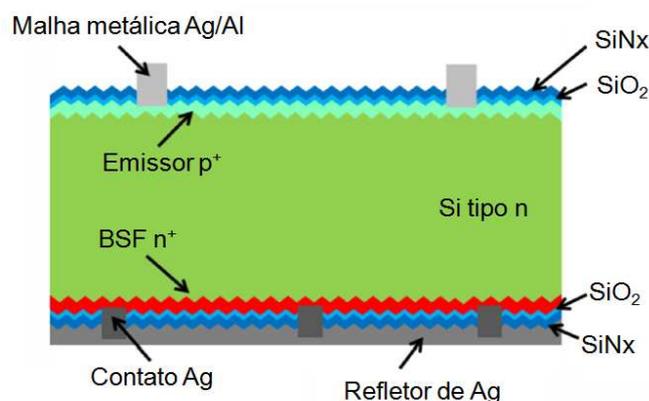


Figura 3.16. Esquema de célula solar fabricada com deposição de boro por serigrafia. Adaptado de Ryu et al. (2012).

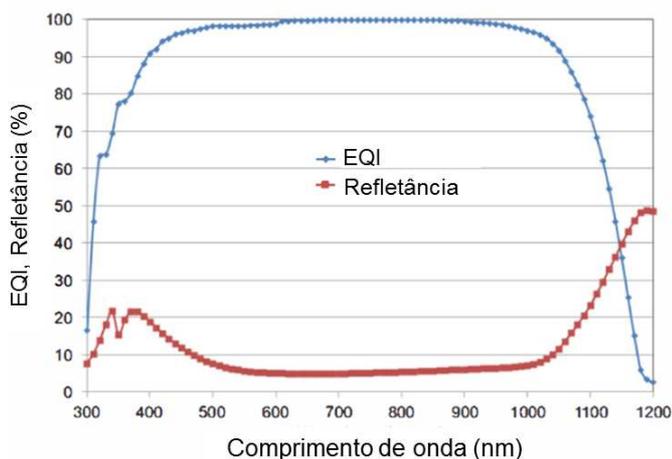


Figura 3.17. EQI e refletância da célula fabricada com deposição de boro por serigrafia. Adaptado de Ryu et al. (2012).

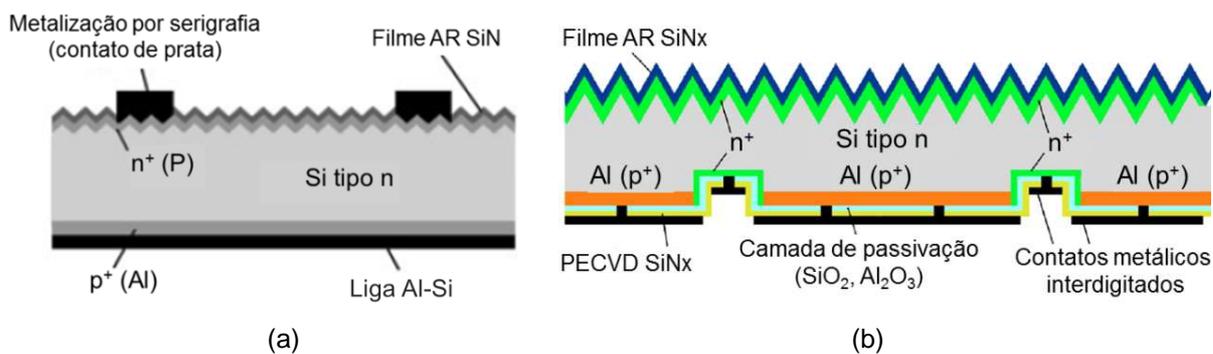


Figura 3.18. (a) Estrutura n⁺np⁺ com malha metálica em ambas as faces (Schmiga et al., 2006) e (b) estrutura n⁺np⁺ com contatos metálicos interdigitados (Bock et al., 2010)^b. Adaptadas.

Bruschi (2010) desenvolveu um processo de fabricação de células solares com estrutura p^+nn^+ e metalização por serigrafia. Foram produzidas células solares pseudoquadradas com dimensões de 80 mm x 80 mm utilizando substratos de Si-FZ. Para a formação do emissor p^+ foi utilizada solução alcoólica de boro (*PBF20*) depositada por *spin-on* e a difusão foi realizada em forno convencional. A dopagem da região p^+ foi otimizada com a variação da temperatura e tempo de difusão. Os melhores resultados foram obtidos com difusões a 1000 °C por 30 min, produzindo emissores com R_{\square} da ordem de 20 Ω/\square e dispositivos com eficiências de até 14,6%. Testes de passivação de superfície utilizando SiO_2 foram realizados e concluiu-se que este método não foi eficaz na redução da recombinação de superfície.

Fagundes (2012) realizou um comparativo entre células solares de estrutura p^+nn^+ com filmes AR de TiO_2 depositados por evaporação e também por APCVD. A refletância média ponderada obtida foi da ordem de 2,6% para ambos os métodos de deposição utilizados. Nestes dispositivos foram utilizados emissores homogêneos formados pela deposição de *PBF20* por *spin-on* seguida de difusão em forno convencional e metalização por serigrafia. A célula solar de melhor eficiência com filme AR de TiO_2 depositado por evaporação apresentou J_{SC} de 31,2 mA/cm², V_{OC} de 600 mV, FF de 70,5% e eficiência de 13,2%. A célula solar de melhor eficiência obtida com filme AR de TiO_2 depositado por CVD apresentou J_{SC} igual a 30,2 mA/cm², V_{OC} de 597 mV, FF de 71,4% e eficiência de 12,9%. Foram fabricados dispositivos com área de 61,58 cm².

Lopes (2013) desenvolveu um método simplificado para a implementação de junção flutuante em células solares com estrutura p^+nn^+ . Com o objetivo de passivar a superfície do emissor p^+ , formado pela deposição de solução alcoólica de boro (*PBF20*) por *spin-on* e difusão em forno convencional, regiões do tipo n^+ foram realizadas formando uma estrutura $(n^+)p^+nn^+$. Para a formação da região n^+ flutuante foram usadas soluções líquidas de dopante depositadas por *spin-on* e posteriormente foi realizada a difusão em forno de esteira. A melhor célula solar fabricada com este método apresentou J_{SC} de 33,4 mA/cm², V_{OC} de 573 mV, FF de 51% e eficiência de 9,6%. Estes resultados foram atribuídos à baixa resistência em paralelo devido às correntes de fuga na região n^+ . Nos dispositivos fabricados sem junção flutuante foram observadas as seguintes características elétricas: J_{SC} de 34,3

mA/cm^2 , V_{OC} de 600 mV, FF de 74% e eficiência de 15,1%. Células solares com área de $4,18 \text{ cm}^2$ foram fabricadas neste experimento.

Células solares bifaciais em substratos de Si-Cz tipo n foram desenvolvidas por Costa (2013) utilizando o dopante *PBF-20* para a formação do emissor. Realizando a difusão de boro antes da difusão de fósforo e metalização por serigrafia (temperatura de queima de $840 \text{ }^\circ\text{C}$ e velocidade da esteira de 200 cm/min), eficiências superiores a 13% foram obtidas, em dispositivos com área igual a $61,58 \text{ cm}^2$.

Campos (2014) apresentou o desenvolvimento de células solares com estrutura p^+nn^+ fabricadas em lâminas finas de Si-Cz com formação do emissor a partir de deposição por *spin-on*, utilizando a solução *PBF20* como dopante, e difusão em forno convencional. Utilizando metalização por serigrafia, um comparativo entre a utilização de pastas de Ag, Ag/Al e Al demonstrou que a aplicação de pastas de Al permitiu a fabricação de células solares com maiores eficiências. Contudo, a pasta de Al não é capaz de perfurar o filme AR de TiO_2 , sendo necessária a sua aplicação antes da deposição do filme AR. Com a otimização da queima das pastas, eficiências próximas de 13% foram obtidas e resultados de eficiência quântica interna demonstraram alta recombinação em superfície. Foram fabricados dispositivos pseudoquadrados com dimensões de $80 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$, com área resultante igual a $61,58 \text{ cm}^2$.

Outro aspecto relevante ao considerar processos de fabricação baseados em metalização por serigrafia é o desenvolvimento das pastas metálicas. Lago et al. (2010) analisaram a influência da composição das pastas de metal de alumínio (Ferro 3398), de prata (Ferro 3347) e pastas de alumínio com diferentes concentrações de silício na formação de contatos em emissores dopados com boro para células solares com estrutura p^+nn^+ . Concluíram que a adição de alumínio é essencial para a obtenção de baixos valores de resistência de contato e a adição de silício em altas concentrações reduz os efeitos de resistência em paralelo e recombinação.

3.3. Deposição de Filmes Antirreflexo e Passivação em Emissores Formados pela Difusão de Boro

Em dispositivos fabricados com silício tipo p, os quais correspondem ao padrão atual da indústria de células fotovoltaicas, o emissor frontal é formado pela difusão de fósforo e os materiais e técnicas para passivação de superfície e deposição de filmes AR estão desenvolvidos e são aplicados em linhas industriais de produção. Entretanto, a eficiência máxima que pode ser obtida com estes dispositivos é da ordem de 20% e, em contrapartida, dispositivos fabricados em substratos de silício tipo n comercializados atualmente apresentam eficiências superiores a este valor (Glunz et al., 2010).

Nas células solares fabricadas em substratos de silício tipo n, com estrutura p^+nn^+ , o emissor frontal p^+ é formado pela difusão de boro e, dentre os métodos utilizados para a formação deste emissor, destacam-se a deposição química em fase vapor sob pressão atmosférica (APCVD), o processamento térmico rápido (RTP) e a difusão a partir de fontes dopantes líquidas como o BBr_3 e o BCl_3 (Chen, 2008), (Schtz-Kuchly, 2011). O método mais utilizado para a formação do emissor p^+ é a difusão de boro a partir do dopante BBr_3 em fornos convencionais (Chen, 2008). Conseqüentemente, dentre os avanços necessários para a obtenção de altas eficiências em células solares fabricadas com esta estrutura, é relevante o aprimoramento de materiais e métodos para a passivação do emissor frontal e deposição de filmes AR que sejam passíveis de transferência para a indústria.

3.3.1. Propriedades de Superfície

Os defeitos e impurezas no volume ou na superfície de materiais semicondutores promovem a ocorrência de mecanismos de recombinação. As superfícies das células solares são naturalmente regiões de alta recombinação devido à ruptura da rede cristalina do material base, o silício (Bowden e Honsberg). A Figura 3.19 ilustra as ligações abertas na rede cristalina de um material semicondutor e representa a superfície de uma lâmina de silício após o corte do lingote em diversos substratos.

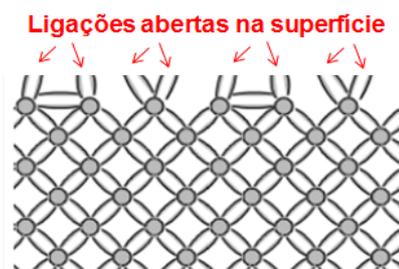


Figura 3.19. Ruptura da rede cristalina na superfície de um material semiconductor. Adaptado de Bowden e Honsberg.

A redução dos defeitos de superfície pela passivação do emissor frontal reduz a corrente de saturação (I_0) e, por consequência, permite a obtenção de eficiências mais elevadas (Chen, 2008). A caracterização da recombinação em um dispositivo é realizada pela medição da I_0 ou da densidade de corrente de saturação (J_0). Para a caracterização da recombinação na superfície o parâmetro utilizado é a velocidade de recombinação na superfície (SRV), medida em cm/s (Bowden e Honsberg). A qualidade da passivação na superfície pode também ser quantificada por meio da medição do tempo de vida dos portadores de carga minoritários ou pela análise da V_{OC} do dispositivo.

Para reduzir a refletância de uma lâmina de silício que é da ordem de 30%, são formadas micropirâmides na superfície das lâminas pelo processo de texturação, o que reduz a refletância para valores próximos a 11%. A combinação da texturação com filmes AR permite uma redução ainda maior desta refletância para valores de aproximadamente 2%. Contudo, no desenvolvimento de células solares o filme AR deve ser dimensionado para que o mínimo da refletância se encontre em um intervalo específico de comprimento de onda. Além disto, as propriedades dos materiais utilizados estão sujeitas à alterações devido aos processos térmicos na fabricação das células solares, como a queima de pastas metálicas na formação das malhas de contato elétrico.

Processos para melhorar as propriedades da superfície frontal das células solares são relevantes para a obtenção de altas eficiências. A redução de defeitos superficiais e da refletância pode ser obtida com a formação de uma camada dielétrica sobre o emissor frontal.

3.3.2. Camadas Dielétricas Formadas por SiO₂, SiN_x, Al₂O₃ e a-Si

O SiN_x e o SiO₂ são os materiais mais utilizados na formação de camadas dielétricas para a passivação de superfície em células solares fabricadas em substratos de silício (Chen, 2008), (Schmidt et al., 2012). A combinação da camada de SiO₂ com SiN_x depositado por PECVD, formando a estrutura SiO₂/SiN_x, resultou em uma SRV inferior a 2,4 cm/s em lâminas de Si-Cz tipo n com resistividade de 2,5 Ω·cm, conforme demonstraram Larionova et al. (2010). A Tabela 3.2 destaca alguns resultados de J₀ obtidos por diferentes pesquisadores citados por Chen (2008) com relação a passivação por SiO₂ de emissores formados pela difusão de boro com diferentes R_□. Observa-se que o fator J₀ é dependente da resistência de folha do emissor (Kane e Swanson, 1985), (Chen, 2008). O valor de J₀ superior a 100 fA/cm² apresentado por Slade et al. (2000) foi reduzido para 25 fA/cm² após a realização de recozimento com *forming gas* (FG) a 400 °C.

Tabela 3.2. Valores de J₀ para emissores passivados com SiO₂.

J ₀ (fA/cm ²)	R _□ (Ω/□)	Método de formação do emissor	Referência
480	90	RTP	Narasimha et al. (1997)
>100	150	BBr ₃	Slade et al. (2000)
42	100	BBr ₃	Guo (2004)
70	183	BBr ₃	Guo (2004)
54	220	BBr ₃	Guo (2004)

A formação de camadas de SiO₂ para a passivação de superfície pode também ser obtida com a aplicação de solução de ácido nítrico a temperatura ambiente (Mihailetchi et al., 2008)^c. Mihailetchi et al. (2008)^c apresentaram esta técnica para a formação de uma camada ultra fina de SiO₂ (~1,5 nm) formada entre o emissor e o filme AR de nitreto de silício obtendo um aumento superior a 2% na eficiência de dispositivos fabricados em silício tipo n.

Experimentos utilizando SiN_x depositado por PECVD para a passivação de emissores formados pela difusão de boro denotam que este método não resulta em uma boa passivação de superfície, apresentando resultados inferiores a passivação por SiO₂ (Chen, 2008). A Tabela 3.3 apresenta uma síntese de resultados obtidos experimentalmente por diversos autores. A caracterização de camadas de SiN_x

depositadas por PECVD é realizada com a medição da V_{OC} devido ao comportamento não linear do J_0 sob altos níveis de injeção na medição do tempo de vida dos portadores minoritários.

A formação de uma camada dielétrica utilizando silício amorfo em combinação com o SiN_x permite a obtenção de valores de densidade de corrente de saturação próximos aos obtidos com SiO_2 e, além de permitir uma boa passivação de superfície, esta camada pode ser formada por PECVD a baixas temperaturas (Chen, 2008). Valores de densidade de corrente de saturação entre 10^1 e 10^2 fA/cm² foram obtidos por Altermatt et al. (2006) para emissores formados pela difusão de boro passivados com SiO_2 e com a-Si e, em contrapartida, emissores similares passivados com SiN_x apresentaram J_0 da ordem de 10^3 fA/cm².

Tabela 3.3. Síntese de resultados obtidos para passivação por SiN_x de emissores formados pela difusão de boro.

ρ ($\Omega \cdot cm$)	e^* (μm)	Tipo de Si	R_{\square} (Ω/\square)	V_{OC} (mV)	Referência
20 e 90	260	FZ	40	613	Kerr (2001)
			65	606	
			100	600	
			150	595	
			200	600	
			400	637	
			500	648	
2,8	260-280	Cz	90	589 575	Petres et al. (2006)
1	240	FZ	45	652	Chen (2008)
			60	650	
			100	663	
			140	687	
			215	718	
3,8	Não disponível	FZ	50-65	670	Mihailetchi et al. (2007)
			80	660	

* e : espessura do substrato

De acordo com Schmidt et al. (2012), a introdução do Al_2O_3 como material dielétrico para a passivação de superfície em células solares de silício representa o avanço mais importante dos últimos anos. A principal diferença entre a camada dielétrica formada com Al_2O_3 em relação à maioria dos materiais em uso atualmente,

como o SiN_x , é a elevada densidade de cargas fixas negativas. Esta característica associada à uma baixa densidade de defeitos na interface permite a obtenção de excelentes passivações em superfícies de silício (Hoex et al., 2006), (Dingmans et al., 2009). As propriedades de passivação de superfície das camadas dielétricas são função da densidade de cargas fixas na própria camada dielétrica ou na interface, sendo que em camadas Al_2O_3 depositadas em silício as cargas são localizadas extremamente próximas da interface (Schmidt et al., 2012).

O desenvolvimento de materiais e métodos para a passivação de emissores formados pela difusão de boro para aplicações industriais baseia-se em processos que não requerem elevadas temperaturas e favoreçam a redução dos custos de produção, como por exemplo, a deposição química em fase vapor aprimorada por plasma (PECVD) e a deposição de camadas atômicas (ALD) (Chen, 2008).

Hoex et al. (2007) demonstraram que filmes de Al_2O_3 , depositados por ALD e com alta densidade de cargas fixas negativas, promovem excelentes níveis de passivação de superfície em emissores p^+ , formados pela difusão de boro, com concentração de superfície entre $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ e $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ limitando a densidade de corrente de saturação do emissor a valores da ordem de 30 fA/cm^2 para emissores com R_{\square} da ordem de $50 \text{ } \Omega/\square$. A deposição atômica convencional tem sido muito utilizada por permitir um elevado controle da espessura do filme e elevada homogeneidade, porém a produtividade desta técnica é inferior ao necessário para aplicações em escala industrial (Black e McIntosh, 2012). Black e McIntosh (2012) obtiveram resultados de passivação de superfícies de silício cristalino com Al_2O_3 depositado por APCVD comparáveis aos melhores resultados obtidos com PECVD e ALD. Esta técnica, com características favoráveis para a aplicação industrial, foi a primeira utilizada para a passivação de superfície com Al_2O_3 em 1989.

É relevante observar que a passivação apresenta maior dependência da região de interface do que das propriedades do volume do filme. Porém, o método de deposição do filme tem papel fundamental para as propriedades de ambos os parâmetros. As características das técnicas de deposição de filmes se diferenciam quanto ao método de ativação, regime de deposição e reações químicas (Black e McIntosh, 2012).

Richter et al. (2010) obtiveram eficiências de 20,8% e 19,6% em células solares com estrutura p^+nn^+ com áreas de 4 cm² e 140,5 cm², respectivamente. Para passivar o emissor de boro e formar o filme AR, uma camada de Al₂O₃/ SiN_x foi depositada. O Al₂O₃ foi depositado por ALD e o SiN_x por PECVD. Pontos relevantes neste estudo foram a obtenção de elevados valores de V_{OC} (~700 mV) e FF (~81%), assim como, elevados valores de eficiência quântica interna para radiação de menor comprimento de onda, como mostra a Figura 3.20. Nesta são apresentadas as curvas de eficiência quântica externa (EQE), EQI e refletância (ρ_r) entre os comprimentos de onda de 300 nm a 1200 nm para a célula solar com camada dielétrica de Al₂O₃/SiN_x e eficiência igual a 20,8%.

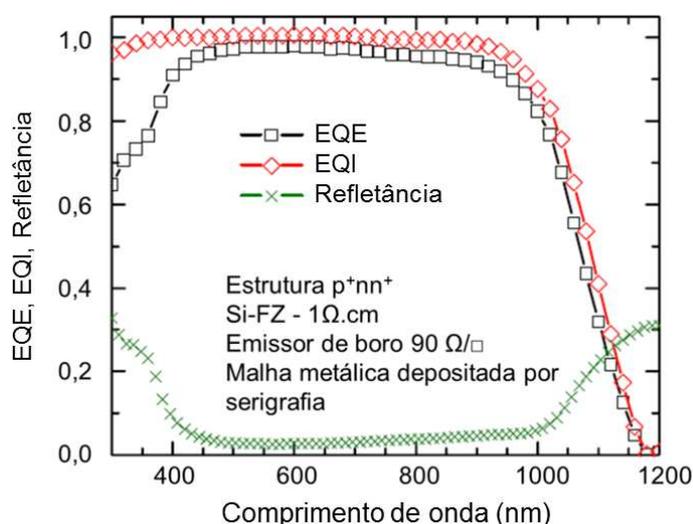


Figura 3.20. Curvas de EQE, EQI e refletância para uma célula solar p^+nn^+ de área igual a 4 cm² com passivação por Al₂O₃/SiN_x. Adaptado de Richter et al. (2010).

Diversas pesquisas afirmam que os filmes de passivação comumente aplicados em emissores tipo n altamente dopados, como o SiO₂ e o SiN_x, não apresentam os mesmos níveis de passivação quando aplicados em emissores tipo p (Cuevas et al., 1997), (Altermatt et al., 2006). Uma alternativa apresentada por Moehlecke (1996) e posteriormente reproduzida por Benick et al. (2008)^b é a difusão de uma camada de fósforo sobre o emissor p^+ e, deste modo, torna-se possível a utilização dos métodos convencionais de passivação de emissores tipo n em emissores tipo p. Moehlecke (1996) demonstrou pela primeira vez a utilidade das junções flutuantes para reduzir a recombinação superficial e obter elevados V_{OC} e J_{SC} em células p^+nn^+ . O resultado é uma estrutura do tipo $(n^+)p^+nn^+$ onde a interface

$(n^+)p^+$ se comporta como uma junção iluminada em condições de circuito aberto, por ser uma junção não contatada. A redução da velocidade de recombinação em superfície devido à introdução de uma junção flutuante ocorre porque quando esta é iluminada há um fluxo de elétrons da região p^+ para a região n^+ , que é polarizada atingindo o equilíbrio, e os elétrons são reinjetados na região p^+ , evitando a recombinação (Moehlecke, 1996), (Lopes et al., 2014).

A Figura 3.21 ilustra uma estrutura onde a passivação do emissor formado pela difusão de boro é obtido pela difusão superficial de fósforo sobreposta por uma camada de SiO_2 crescido termicamente e SiN_x . Com esta estrutura, a eficiência e a V_{OC} obtidas em dispositivos fabricados foram de 21,7% e 676 mV, respectivamente (Benick et al., 2008)^b.

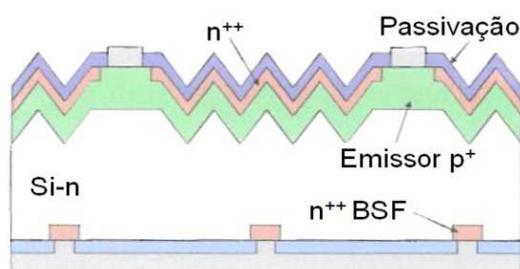


Figura 3.21. Estrutura n-EPF (emissor passivado por junção flutuante).

Adaptado de Benick et al. (2008)^b.

3.3.3. Camadas Dielétricas Formadas por TiO_2

Os filmes AR de TiO_2 têm sido utilizados na fabricação de células solares de silício desde 1970 (McIntosh et al., 2009)^a, (Richards, 2004). Entre o início da década de 80 até meados da década de 90 a indústria de células fotovoltaicas utilizou amplamente o TiO_2 até o surgimento do SiN_x depositado por PECVD. A utilização do SiN_x superou o uso TiO_2 não devido às características ópticas, mas devido às propriedades de passivação de superfície e de volume, aumentando o tempo de vida dos portadores de carga minoritários em lâminas de silício multicristalino pela injeção de H (Thomson et al., 2010).

A utilização do TiO_2 como filme AR na fabricação de células solares apresenta vantagens como: aumento da absorção da radiação solar no silício cristalino,

deposição à baixas temperaturas e sob pressão atmosférica, materiais precursores não tóxicos e não corrosivos, elevada resistência química e elevado índice de refração (adequado para o encapsulamento de células solares) (Richards et al., 2002), (Richards, 2004), (Thomson et al., 2010). Os filmes finos de TiO_2 apresentam alta transparência para os comprimentos de onda na faixa visível da radiação solar e elevada estabilidade térmica (Pérez-sánchez et al., 2005). Filmes AR de TiO_2 podem ser depositados a partir de diferentes materiais precursores e por meio de técnicas como a evaporação, APCVD, deposição química por *spray* (SPD) e *sputtering*.

Como camada dielétrica aplicada na superfície de lâminas de silício, os filmes de TiO_2 não proporcionam uma boa passivação. Contudo, esta condição pode ser modificada quando as características destes filmes não são estequiométricas (Richards et al., 2002), (Thomson et al., 2010). Em filmes não estequiométricos as cargas fixas deslocam as bandas de energia em direção à superfície das lâminas melhorando a passivação efetiva da superfície (Richards et al., 2002). Técnicas de deposição de filmes de TiO_2 utilizadas pela indústria de células fotovoltaicas, como APCVD e SPD, resultam na formação de filmes estequiométricos (Pérez-sánchez et al., 2005). De acordo com McIntosh et al. (2009)^a, a taxa de recombinação na interface entre o semicondutor e a camada dielétrica está fortemente associada à densidade de cargas no filme e, embora muitas vezes não considerada, esta densidade de cargas tem influência na eficiência das células solares. A densidade de cargas é elevada e positiva em filmes de SiN_x e Si_3N_4 ($\sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) e elevada e negativa em compostos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ($\sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$). Entretanto, a densidade de cargas de filmes de TiO_2 ou de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ não foi ainda precisamente determinada apesar do longo tempo de utilização deste material. McIntosh et al. (2009)^a concluíram que filmes de TiO_2 depositados por APCVD sobre uma camada de SiO_2 crescido termicamente possuem densidade de cargas entre $-8,5$ e $-1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ após a deposição e de -10 a $+1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ após subsequente oxidação à $800 \text{ }^\circ\text{C}$ e esta densidade de cargas não resulta em melhorias significativas para as células solares. De acordo com Thomson et al. (2010), a passivação de superfície pela deposição de filmes finos de TiO_2 em dispositivos com emissor formado pela difusão de boro é, em parte, resultado da presença de cargas fixas negativas com densidade de até $-3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

A passivação na superfície é extremamente importante para o desenvolvimento de células solares de alta eficiência, principalmente na superfície frontal onde há a maior absorção da radiação solar (Richards et al., 2002) e, da mesma forma, é relevante a utilização de filmes AR. Assim, um dos métodos aplicados para a formação de uma camada dielétrica para passivar a superfície e reduzir a refletância é a combinação de TiO_2 e SiO_2 . Thompson et al. (2010) concluíram que os mecanismos de passivação de superfície devido a deposição de TiO_2 com cargas fixas requerem a formação de uma interface TiO_2/Si , pois não foram observadas mudanças significativas na passivação utilizando filmes de TiO_2 sobre o SiO_2 .

Richards et al. (2002) obtiveram excelentes resultados de passivação em superfície (J_0 igual a $4,7 \times 10^{-14} \text{ A/cm}^2$) em emissores n^+ , dopados com fósforo, com a formação de uma camada de SiO_2 na interface TiO_2/Si em um processo posterior à deposição do filme AR de TiO_2 . A formação de uma camada de SiO_2 após a deposição do filme de TiO_2 é possível devido à capacidade do oxigênio ser difundido através do filme de TiO_2 . Esta técnica possui vantagens no processamento de células solares como: a elevada resistência química do TiO_2 facilita a realização de processos químicos, o filme de TiO_2 pode atuar como barreira de difusão durante processos térmicos, a estequiometria do filme é assegurada com a difusão de O_2 através do mesmo removendo quaisquer deficiências do oxigênio, contaminações por carbono são reduzidas após a realização de processos térmicos, o índice de refração pode ser ajustado com o controle das temperaturas de deposição e recozimento, as propriedades de passivação não degradam com exposição à radiação solar concentrada e este método pode ser aplicado à qualquer filme de TiO_2 que possa ser submetido à processos de oxidação à elevadas temperaturas (Richards et al., 2002). A Figura 3.22 apresenta imagens obtidas por microscópio eletrônico de varredura (SEM) da interface TiO_2/Si antes e após a oxidação para o crescimento de uma camada de SiO_2 com espessura de 6 nm entre o TiO_2 e o Si.

Conforme Thomson e McIntosh (2011), os filmes de TiO_2 proporcionam uma boa passivação em superfícies de lâminas de silício e em superfícies de lâminas de silício com emissores p^+ formados pela difusão de boro, a qual é atribuída aos significantes níveis de cargas negativas presentes no filme. Para estas superfícies, o

tempo de vida efetivo dos portadores de carga minoritários também aumenta após processos de recozimento à baixas temperaturas, o que indica que esta etapa melhora a passivação na superfície, como mostra a Figura 3.23. Nesta figura são apresentados gráficos do tempo de vida efetivo dos portadores de carga minoritários (τ_{eff}) em função da concentração de portadores de carga minoritários (Δn) para lâminas de silício tipo n com resistividade de $5 \Omega \cdot \text{cm}$, após a deposição do filme de TiO_2 , após recozimento a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ e após exposição à radiação. A Figura 3.23(a) corresponde a uma lâmina de silício com emissor formado pela difusão de boro ($200 \Omega/\square$) e a Figura 3.23(b) corresponde a uma lâmina de silício sem a difusão de dopantes para a formação de emissores.

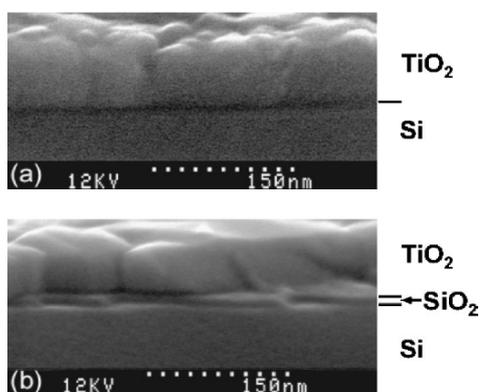


Figura 3.22. (a) Interface TiO_2/Si antes do processo de oxidação e (b) camada interfacial de SiO_2 com espessura de 6 nm crescida por oxidação após a deposição do filme de TiO_2 (Richards et al., 2002).

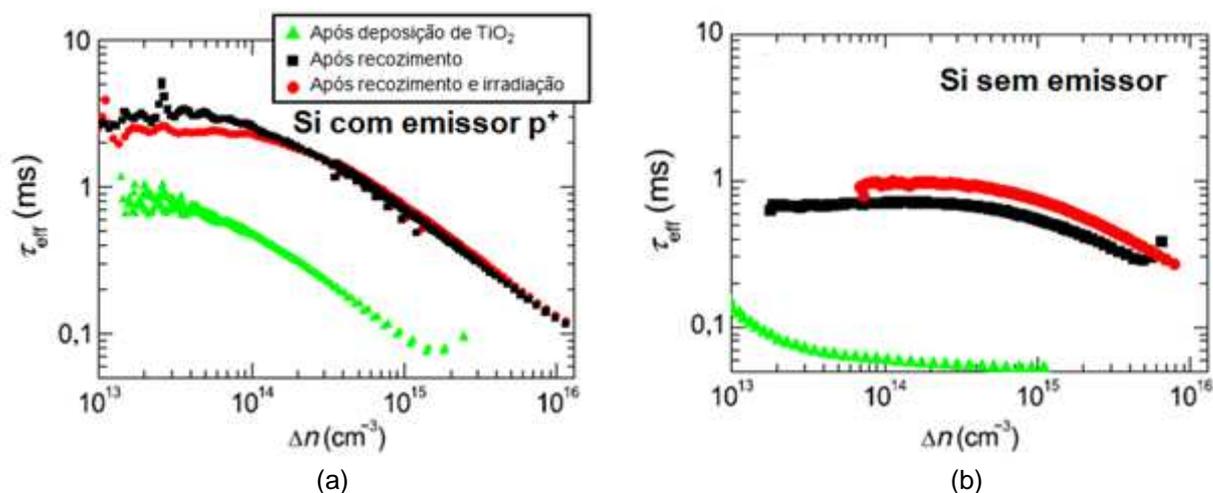


Figura 3.23. Tempo de vida efetivo dos portadores de carga minoritários em função da concentração de portadores de carga minoritários em lâminas de silício (a) com emissor frontal e (b) sem emissor frontal com passivação por TiO_2 sob condições distintas. Adaptado de Thomson e McIntosh (2011).

Os valores de SRV e densidade de corrente de saturação para a lâmina de silício correspondente ao gráfico da Figura 3.23(a), com deposição do filme de TiO_2 por APCVD a temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$, foram iguais a $3,0\text{ cm/s}$ e 90 fA/cm^2 , respectivamente. Com esta passivação de superfície, uma V_{OC} de 685 mV pode ser obtida na fabricação de células solares em silício cristalino (Thomson e McIntosh, 2011).

A passivação na superfície resultante de filmes de TiO_2 depositados por APCVD é similar ou melhor para lâminas de silício sem emissor ou com emissor formado pela difusão de boro quando comparada à passivação por SiO_2 . Para lâminas de silício com emissores formados pela difusão de boro com características similares, a densidade de corrente de saturação do emissor (J_{0e}) resultante da deposição de filmes de TiO_2 é aproximadamente o dobro em relação ao a-Si/H e ao SiO_2 e uma ordem de magnitude inferior ao SiN_x (Thomson e McIntosh, 2011).

3.4. Emissores Seletivos

O conceito de emissores seletivos consiste na formação de regiões altamente dopadas e profundas sob a área metalizada e regiões pouco dopadas e rasas na área iluminada do dispositivo. Em emissores convencionais os valores de R_{\square} devem estar adequados para otimizar a performance do emissor e minimizar a resistência de contato. Contudo, parâmetros como os elevados valores de J_{0e} limitam a eficiência dos dispositivos. Com a aplicação de emissores seletivos se torna possível a otimização distinta das áreas metalizadas e não metalizadas. Esta condição proporciona a redução da resistência de contato assim como das recombinações Auger e SRH (*Shockley-Read-Hall*), e por consequência, o aumento da V_{OC} e uma melhor resposta para comprimentos de onda na faixa de 440 nm a 490 nm (Hahn, 2010), (Rahman, 2012). De acordo com Rahman (2012), as células solares industriais produzidas atualmente com Si-Cz monocristalino baseadas em metalização por serigrafia e com emissor convencional possuem uma eficiência de $18,4\%$. Dentre as diversas técnicas existentes para formação de emissores seletivos, os melhores resultados podem proporcionar um aumento de até $0,6\%$ absolutos, elevando a eficiência potencial para 19% (Hahn, 2010). A Figura 3.24,

ilustra uma estrutura típica de célula solar industrial com a implementação de emissores seletivos.

A primeira forma de utilização de emissores seletivos em um processo industrial foi por meio da formação de contatos enterrados. Dispositivos com esta tecnologia foram comercializados pela BP Solar, contudo frente às relativamente altas eficiências obtidas em processos convencionais e a complexidade para a formação dos emissores seletivos inviabilizaram este tipo processo (Hahn, 2010).

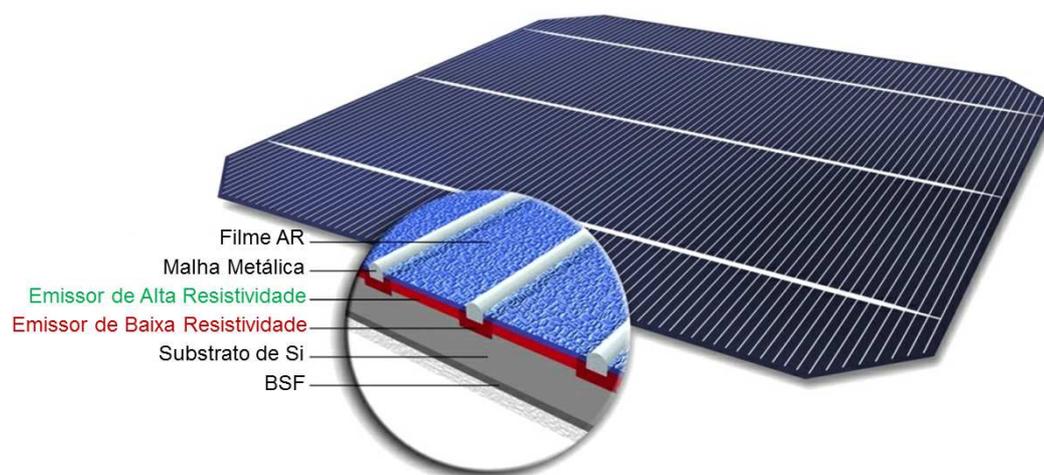


Figura 3.24. Estrutura de uma célula solar com emissores seletivos. Adaptado de *Centrotherm Photovoltaics*.

Conforme Colville (2010), muitos métodos de formação de emissores seletivos são integráveis às técnicas convencionais de fabricação, como a metalização por serigrafia. Entretanto, a não utilização de emissores seletivos para a produção de células solares de alta eficiência em escala industrial pode ser explicada por algumas razões pontuais e são elas: a) os métodos típicos de produção por serigrafia oferecem simplicidade e requerem baixo investimento; b) a formação de emissores seletivos não é simples; c) dificuldades para o retorno dos investimentos em curto prazo com o desenvolvimento de novos conceitos; d) a disponibilidade ou não de equipamentos para a linha de produção; e) emissores seletivos requerem uma padronização da região dopada e um exato alinhamento da área metalizada na face frontal com as regiões altamente dopadas; f) historicamente, o forte crescimento do setor coloca as empresas fabricantes em uma posição

confortável com financiamentos prioritários para linhas de produção de dispositivos com eficiência de 14% a 16%.

A experiência do setor industrial lista alguns fatores essenciais para a viabilidade da implementação de emissores seletivos: a) deve haver um número mínimo de etapas adicionais ao processo; b) haver a possibilidade da implementação em linhas de produção existentes; c) não haver perdas na produção; d) resultar em dispositivos e também módulos de alta eficiência. Para Hahn (2010), a eficiência deve aumentar 0,2% absolutos para cada etapa adicionada ao processo.

Os métodos mais comuns para a formação de emissores seletivos são: 1) *etch back*; 2) serigrafia; 3) contatos enterrados; 4) máscara de difusão e 5) dopagem por radiação laser (Colville, 2010). A implementação de emissores seletivos pela técnica de *etch back* envolve a formação de um emissor altamente dopado e a criação de uma barreira ou máscara com o mesmo desenho da malha de metalização. Esta barreira tem a finalidade de proteger a região de formação dos contatos metálicos (trilhas) e é geralmente aplicada por serigrafia ou fotolitografia. Com o ataque da superfície e posterior limpeza, o resultado é uma R_{\square} da ordem de $50 \Omega/\square$ para a região sob a área metalizada e uma R_{\square} da ordem de $100 \Omega/\square$ para a área do emissor entre dedos (para emissores formados por POCl_3) (Colville, 2010), (Rudolph et al., 2011). A Figura 3.25 ilustra as curvas de eficiência quântica interna para um emissor seletivo formado por *etch back* com uma única difusão de POCl_3 em comparação com dois emissores homogêneos com diferentes R_{\square} .

A técnica de serigrafia pode também ser empregada para a formação de emissores seletivos. Por ser um método amplamente difundido nas linhas de produção de células solares, para a formação da malha metálica, seu emprego para obtenção de estruturas de alta eficiência é facilmente aceito em processos industriais. Podem-se formar emissores seletivos por metalização por meio da adição de dopantes à pasta metálica para aumentar a densidade do elemento dopante sob o contato metálico, também com o uso de uma pasta dopante depositada por serigrafia sobre a lâmina com o mesmo desenho da malha metálica e posterior deposição da malha metálica (Colville, 2010), dentre outros métodos.

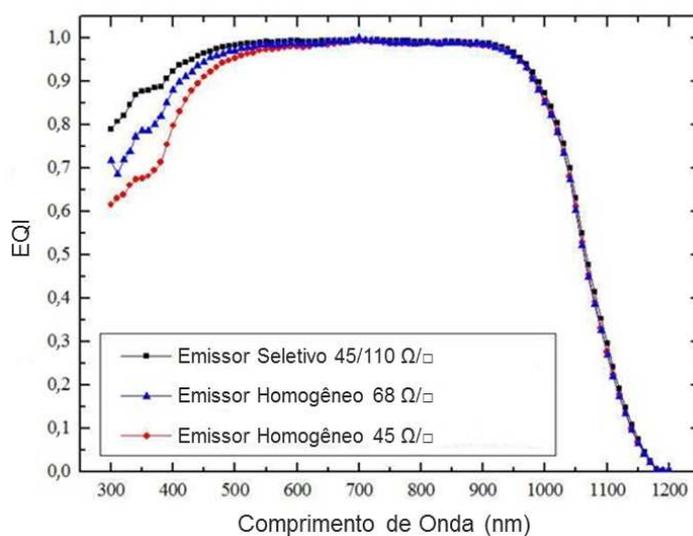


Figura 3.25. Curvas de EQI de um emissor seletivo em comparação com dois emissores homogêneos com diferentes R_{\square} . Adaptado de Rudolph et al., (2011).

O método para a formação de contatos enterrados utiliza radiação laser para a formação de sulcos profundos e estreitos. O processo padrão para a fabricação de células solares com esta estrutura é composto de etapas iniciais de limpeza, ataque químico e texturação, seguido da difusão para a formação do emissor e oxidação térmica, formação e limpeza dos sulcos e difusão nos sulcos, metalização e queima na face posterior, deposição de filme AR, formação dos contatos metálicos na face frontal por *electroless* e isolamento das bordas (McIntosh et al., 1997). A típica estrutura de uma célula solar com contatos enterrados é apresentada na Figura 3.26(a) e na Figura 3.26(b) é apresentada uma variação desta estrutura com contatos enterrados em ambas as faces do dispositivo.

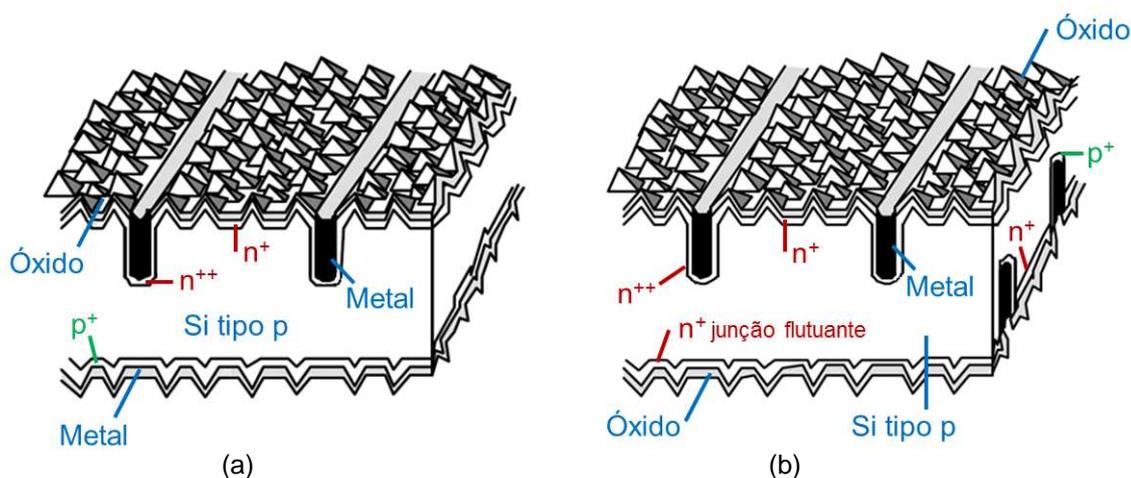


Figura 3.26. Estruturas de células solares com contatos enterrados. Adaptado de McIntosh et al., (1997).

Na formação de emissores seletivos pela técnica de máscara de difusão, são criados sulcos por radiação laser removendo o filme dielétrico e a camada de passivação, formados sobre o emissor, e posteriormente realizando nos sulcos uma alta dopagem e metalização por serigrafia ou *electroless* (Colville, 2010). A empresa *Centrotherm* desenvolveu uma tecnologia baseada na utilização de uma fina camada de SiO₂ que retarda a difusão dos átomos de fósforo. A remoção da camada de óxido nas regiões de formação dos contatos metálicos é feita por radiação laser. Deste modo, se obtém uma região altamente dopada com R_□ da ordem de 45 Ω/□ enquanto a área protegida pela máscara de óxido apresenta uma R_□ da ordem de 110 Ω/□ (Hahn, 2010), (Rahman, 2012).

A formação de emissores seletivos por radiação laser pode ser realizada por meio de diferentes métodos. Dentre as principais técnicas destacam-se a marcação ou formação de trilhas (sulcos), a remoção da camada dielétrica (ablação) e a difusão do dopante por aquecimento pontual (dopagem por laser). Para a aplicação de cada técnica é relevante a compreensão da interação entre o laser e o material para que assim a definição das ferramentas de produção seja adequada. Na marcação por laser são formados sulcos profundos em um desenho coincidente com a malha metálica a ser aplicada, técnica utilizada para a fabricação de células solares com contatos enterrados. A ablação da camada dielétrica por radiação laser tem como característica a remoção do filme sem afetar a região dopada, minimizando os danos na superfície na qual posteriormente será formado o contato com a malha metálica. O termo dopagem por laser (*laser doping*) se refere a qualquer processo onde há um aquecimento ou fusão dos materiais devido à aplicação de radiação por laser resultando na difusão de um dopante no substrato (Colville, 2010). Com a utilização da dopagem por laser há um aquecimento apenas na região atingida pelo feixe, evitando que toda a área do dispositivo seja submetida a altas temperaturas.

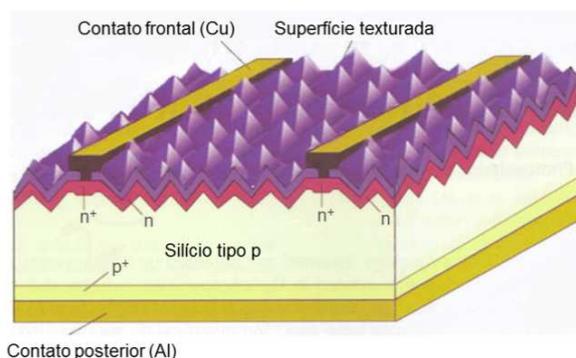
Basicamente existem três categorias para classificar a dopagem por laser na formação de emissores seletivos as quais se subdividem em diferentes métodos e variações que compartilham dos mesmos princípios. Desde modo, a dopagem por laser pode ser atribuída a processos “a seco” (*dry laser processing*) com a aplicação de filmes sólidos, processos que são também denominados por LIMPID (*laser*

induced melting of predeposited impurity doping), ou seja, dopagem de impurezas pré-depositadas por fusão induzida a laser. Outra categoria existente reúne os processos realizados a partir de fontes líquidas de dopante (*wet laser processing*) e um terceiro grupo tem como princípio a utilização de um gás como precursor para a dopagem (*gas-immersed laser processing*). Esta última categoria é também conhecida como GILD (*gas immersion laser doping*), que significa dopagem por laser com imersão em gás (Colville, 2010). Os processos que envolvem a utilização de meios ou dopantes tanto líquidos como gasosos de modo inerente impõem desafios aos ambientes de produção tornando-se uma dificuldade para a produção em larga escala de dispositivos (Colville, 2010). Atualmente os principais métodos de formação de emissores seletivos com dopagem por laser são variantes da categoria LIMPID. Nesta categoria duas diferentes abordagens podem ser consideradas: a) dopagem a partir dos átomos residuais do elemento dopante contidos sobre o emissor ou b) pela introdução de uma nova camada ou filme contendo átomos do elemento dopante.

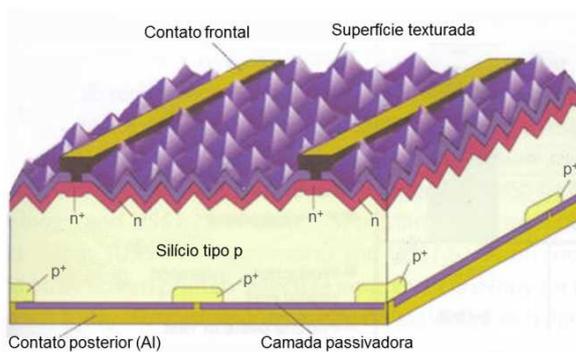
A tecnologia LDSE (*laser-doped selective emitter*) desenvolvida pela Universidade de New South Wales (UNSW) tem como perspectiva a obtenção de eficiências da ordem de 22% em processos de fabricação aplicáveis à produção em larga escala. A utilização de estruturas com emissores seletivos recorre à aperfeiçoamentos na face frontal que resultam na redução das perdas por sombreamento, aumento do fator de forma, aumento da resposta espectral para comprimentos de onda entre 440 nm e 490 nm e aumento da corrente de curto-circuito, além da redução da área de interface entre o metal e o substrato de Si e redução da recombinação nestas interfaces, aumentando a tensão do dispositivo. Como resultado, obtém-se ganhos de eficiência superiores a 1% absoluto em comparação com técnicas convencionais de serigrafia e com um custo de produção inferior (Edwards, 2012).

Edwards (2012) apresentou duas estruturas de células solares com esta tecnologia, como mostra a Figura 3.27. A estrutura apresentada na Figura 3.27(a), chamada *single-side LDSE*, possui emissores seletivos na face frontal formados por dopagem a laser e a Figura 3.27(b), chamada *double-sided LDSE*, além do emissor seletivo na face frontal, possui muitas das características da estrutura PERL para o

aperfeiçoamento da face posterior. Eficiências de 22% foram projetadas para estruturas com emissores seletivos em conjunto com melhorias na face posterior dos dispositivos. No processo de dopagem por laser empregado para a formação dos emissores seletivos das estruturas ilustradas na Figura 3.27 a camada dielétrica é removida enquanto a fonte de dopante é incorporada no silício fundido, formando assim o emissor seletivo e a máscara para a formação dos contatos metálicos simultaneamente (Colville, 2010). Este processo é ilustrado na Figura 3.28.



(a)



(b)

Figura 3.27. (a) Estrutura *single-side LDSE* e (b) *double-sided LDSE*. Adaptado de Edwards (2012).

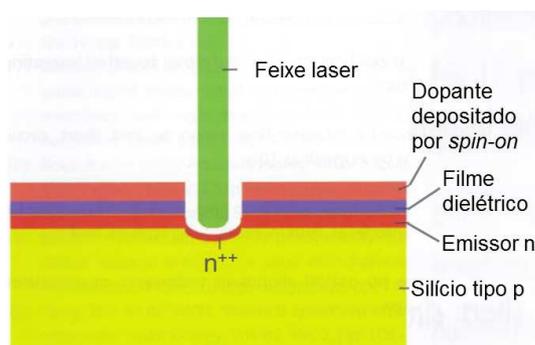


Figura 3.28. Processo de dopagem por laser. Adaptado de Edwards (2012).

Implantação iônica se refere ao bombardeamento de um substrato por um feixe de íons de alta energia seguido da penetração destes íons através da superfície do silício (Ali-oettinger, 2012). A formação de um emissor seletivo por meio da implantação iônica é obtida com a utilização de uma máscara para definição da área deste emissor. Após a implantação, o dopante requer ativação, que pode ser feita em um forno convencional com o fluxo de oxigênio, resultando em uma passivação de superfície de alta qualidade (Low et al., 2010). A Figura 3.29 ilustra um comparativo entre as etapas de um processo de formação de um emissor homogêneo e um emissor seletivo formado por implantação iônica. Com este processo a R_{\square} do emissor sob o contato metálico é da ordem de $50 \Omega/\square$ a $60 \Omega/\square$ e a R_{\square} da área iluminada é da ordem de $80 \Omega/\square$ a $120 \Omega/\square$.

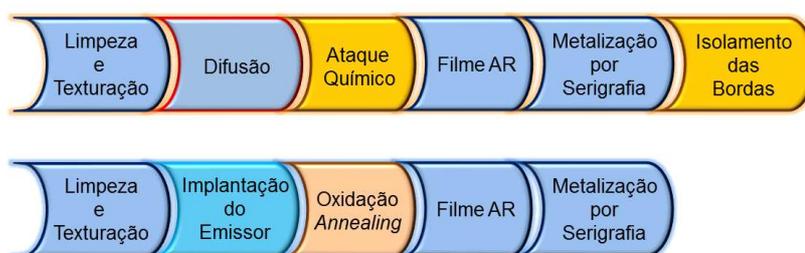


Figura 3.29. Processos de fabricação de dispositivos com emissor homogêneo e emissor seletivo formado por implantação iônica. Adaptado de Ali-oettinger (2012) e Low et al. (2010).

De acordo com Low et al. (2010), as principais vantagens na utilização de emissores seletivos formados por implantação iônica são: a) redução das etapas de processo; b) aumento da resposta espectral na faixa de 440 nm a 490 nm; c) passivação de superfície; d) eliminação da etapa de isolamento de bordas e e) melhor uniformidade de dopagem e repetibilidade.

Além destes, existem diversas variações em nível de pesquisa e outros mais próximos da aplicação industrial. Um destes métodos já transferidos para a produção em massa consiste na deposição por jato de tinta ou por serigrafia de uma tinta contendo nano partículas de Si altamente dopadas a qual é comercialmente denominada *innovalight silicon ink*. Esta tinta é depositada apenas na área a ser metalizada resultando em uma R_{\square} da ordem de $30 \Omega/\square$ a $50 \Omega/\square$, enquanto que na área não metalizada a R_{\square} é da ordem de $80 \Omega/\square$ a $100 \Omega/\square$. Com esta técnica apenas um passo é adicionado ao processo de produção e aplicado e se projeta

uma rápida e fácil implementação para produção em massa (Hahn, 2010), (Antoniadis et al., 2010), (Rahman, 2012). A Figura 3.30 ilustra a estrutura com emissor seletivo formado com a aplicação da *innovalight silicon ink*.

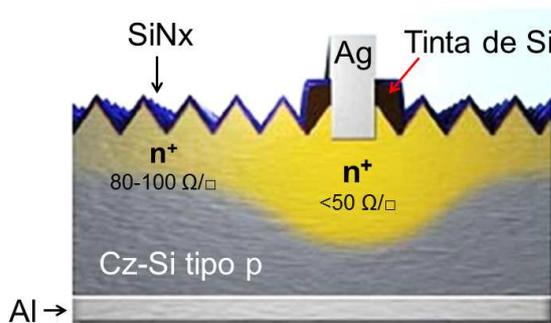


Figura 3.30. Estrutura composta por emissores seletivos obtidos pela aplicação de “tinta de silício”.

Adaptado de Antoniadis et al. (2010).

A Tabela 3.4 apresenta as características elétricas obtidas por meio da medição da curva I-V para diferentes tecnologias de formação de emissores seletivos. De acordo com Hahn (2010) algumas observações devem ser consideradas na análise destes dados: a) os diferentes formatos das células; b) diferentes equipamentos de medição de curva I-V e diferentes células de calibração; c) contatos de Ag/Al na face posterior; d) diferentes resistividades das lâminas e e) medições realizadas antes e após exposição a radiações. Segundo Hahn (2010), observa-se um potencial similar entre todas as tecnologias apresentadas, com valores típicos de J_{SC} de 37,5 mA/cm², V_{OC} de 640 mV, FF de 79% e eficiência de 19%. A principal limitação para as características elétricas destes dispositivos é o BSF aplicado sobre toda a área posterior. Porém, com a aplicação de emissores seletivos um aumento de 0,5% a 0,6% é projetado em comparação com o potencial dos dispositivos fabricados com emissor homogêneo formado pela difusão por $POCl_3$, que é da ordem de 18,4%.

Duran et al. (2009) afirmaram que a região superficial atingida pela radiação laser apresenta uma recristalização do silício fundido livre de defeitos. Entretanto, Kim et al. (2015) relataram a formação de uma camada de silício amorfo com espessura da ordem de 100 Å no emissor após a difusão por radiação laser. A camada de silício amorfo reduz a eficiência dos dispositivos, uma vez que afeta

negativamente o contato elétrico entre a malha metálica de Ag e o emissor seletivo. Zhu et al. (2011) reportaram uma redução na concentração superficial de átomos de fósforo ($\sim 2 \times 10^{20}$) no emissor seletivo formado por radiação laser e um aumento da profundidade da junção ($3,5 \mu\text{m}$) em relação ao emissor homogêneo de referência. Duran et al. (2009) realizaram difusão por radiação laser sobre uma camada dopada com boro a partir de BBr_3 e observou-se que a camada dopada perde em concentração de superfície ($\sim 1,5 \times 10^{19}$) e ganha em profundidade de junção ($> 0,75 \mu\text{m}$) em relação às regiões dopadas em processos realizados em fornos convencionais de difusão. A redução na concentração de átomos dopantes na superfície e o consequente aumento da R_{\square} podem ser reparados com a aplicação da solução *etch back* para a remoção da camada superficial com características indesejadas. Kim et al. (2015) aplicaram este procedimento para remoção de uma camada com espessura da ordem de 30 nm para modificar a resistência de folha da área dopada por radiação laser de $32 \Omega/\square$ para valores entre $40 \Omega/\square$ e $60 \Omega/\square$, removendo assim a camada de a-Si e aumentando a concentração de átomos dopantes na superfície.

Tabela 3.4. Propriedades elétricas de dispositivos com emissores seletivos formados por diferentes tecnologias (Hahn, 2010).

Tecnologia de Emissores Seletivos	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
<i>Etch back</i> (por-Si)	37,9	640	78,4	19,0
Máscara de Difusão	37,2	634	79,2	18,7
Dopagem por Laser (P-Glass)	37,0	637	78,9	18,6
Dopagem por Laser (LCP)	37,3	633	80,3	19,0
Dopagem por Laser (P-Acid)	37,8	639	77,8	18,8
Implantação Iônica	37,3	643	78,4	18,8
Tinta de Si	37,5	637	79,0	18,9

Zhu et al. (2011) relataram um aumento de aproximadamente 24% na eficiência de dispositivos n^+pp^+ com emissores seletivos obtidos por radiação laser aplicada sobre o fosfosilicato formado naturalmente na difusão de fósforo a partir de POCl_3 . O aumento da eficiência dos dispositivos é devido ao FF, uma vez que a V_{oc}

e J_{SC} não apresentaram variações significativas. Duran et al. (2009) realizaram difusão por radiação laser para formar o campo retrodifusor de boro em células solares de estrutura bifacial. Aplicando a radiação laser sobre o borosilicato formado naturalmente na difusão de boro (BBr_3) foram observados entre 1% e 2% absolutos de aumento na eficiência dos dispositivos em relação à processos convencionais.

As Figuras 3.31(a) e 3.31(b) ilustram emissores formados por radiação laser com baixa intensidade, o que se pode observar uma vez que a superfície mantém a característica texturada (Hameiri et al., 2011). Quando a radiação laser é aplicada para a obtenção de uma grande área dopada é desejado que a formação do emissor cause poucos danos à superfície texturada (Carlsson, 2007). A Figura 3.31(c) apresenta uma superfície resultante da aplicação de maior intensidade da radiação laser para a formação do emissor.

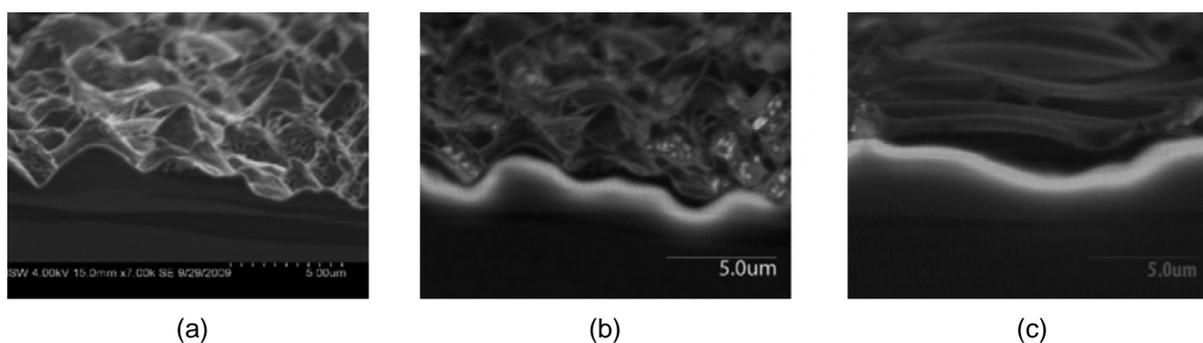


Figura 3.31. Imagens obtidas por MEV de superfícies difundidas por radiação laser com diferentes intensidades de corrente elétrica do feixe. Adaptado de Hameiri et al., (2011).

4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO NO DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS SOLARES

4.1. Tempo de Vida dos Portadores de Carga Minoritários

O tempo de vida dos portadores de carga minoritários, ou simplesmente tempo de vida, é um importante parâmetro que caracteriza tanto o substrato inicial como as etapas de fabricação. Isto porque não se trata de um parâmetro constante, mas sim de um parâmetro fortemente dependente do histórico de processamento da amostra. O tempo de vida se traduz no tempo entre a geração dos pares elétrons-lacuna no semicondutor e a sua recombinação. É por meio da medição do tempo de vida dos portadores de carga minoritários que se determinam informações relevantes sobre as propriedades do substrato de silício, passivação de superfície e difusão do emissor (Markvart, 2005).

O tempo de vida determina a população estável de pares elétrons-lacuna em um dispositivo sob iluminação contínua (contínua geração de portadores de carga) e este valor é proporcional à tensão produzida pelo dispositivo. O tempo de vida é também associado à corrente elétrica produzida pelo dispositivo, uma vez que a corrente é dependente do comprimento de difusão, o qual corresponde à distância média que os portadores de carga podem percorrer do ponto de geração até o ponto de recombinação (Markvart, 2005). Quanto maior o comprimento de difusão, maiores serão os valores de I_{SC} e V_{OC} , pois aumenta a probabilidade dos portadores de carga serem coletados antes de se recombinarem. A relação entre o comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários e o tempo de vida é dada pela Equação 4.1, onde D corresponde ao coeficiente de difusão também denominado como difusividade.

$$L_D = \sqrt{D \cdot \tau} \quad (4.1)$$

Os efeitos de recombinação em volume e na superfície são determinantes para o tempo de vida efetivo, τ_{eff} , do semiconductor. Este parâmetro é dado pela Equação 4.2, onde τ_s corresponde ao tempo de vida em superfície e τ_b corresponde ao tempo de vida no volume.

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{\tau_s} \quad (4.2)$$

Para o cálculo do tempo de vida no volume são considerados os mecanismos de recombinação radioativa, Auger e SRH. A recombinação radioativa ocorre quando os elétrons saltam diretamente da banda de condução para a banda de valência: é o inverso da geração radioativa. A recombinação Auger está associada à liberação de energia de um elétron para outro na banda de condução que salta para um nível mais alto de energia. O mecanismo de recombinação SRH ocorre devido às impurezas e defeitos presentes na estrutura do semiconductor. A recombinação em superfície é representada pelas velocidades de recombinação nas faces frontal e posterior e geralmente atribuída ao mecanismo SRH (Bowden e Honsberg), (Markvart, 2005).

Elevados valores de tempo de vida expressam a qualidade do semiconductor ou as melhorias obtidas no decorrer do processo de fabricação de dispositivos. Na fabricação de células solares, a medição do tempo de vida após a formação do emissor é relevante para determinar os efeitos de *gettering* e de passivação de superfície que influenciam diretamente a eficiência do dispositivo. Em geral, processos de oxidação ou de deposição de filmes subsequentes à difusão do emissor são os responsáveis pela passivação de superfície.

A medição do tempo de vida pode ser classificada basicamente em três métodos de acordo com a forma com que o excesso de carga é criado no semiconductor, e são eles: a) Método do decaimento transiente (*transient decay method*); b) Método do estado estacionário (*steady-state method*); c) Método do estado quase estacionário (*quasi-steady-state photoconductance method* ou QSSPC). O método do decaimento transiente, também chamado PCD (*photoconductance decay method*, ou método do decaimento da fotocondutividade), consiste na medição da taxa com a qual os portadores de carga recombinaem após a

interrupção abrupta da fonte de geração (fonte de iluminação). Este método é baseado na medição da variação relativa da concentração de portadores de carga com o tempo. Desta forma, é relevante a medição do valor absoluto desta variação para o tempo de vida determinado, uma vez que este é fortemente dependente dos níveis de injeção (Markvart, 2005). No método do estado estacionário uma determinada taxa de geração é mantida de forma constante e o tempo de vida efetivo é determinado a partir do balanço entre a geração e a recombinação (Markvart, 2005). Uma variação deste método, o QSSPC, consiste na lenta variação da iluminação sobre o semiconductor, de modo que as variáveis no cálculo do tempo de vida efetivo são dependentes do tempo. Para ambos os métodos estacionários, uma medição do valor absoluto da variação da concentração de portadores de carga é necessária para a determinação do tempo de vida.

O equipamento WT-2000PV, produzido pela *Semilab*, utiliza o princípio do decaimento da fotocondutividade (PCD), mas como opera com radiação no intervalo de micro-ondas o método de medição do tempo de vida é denominado μ -PCD (*microwave induced photoconductivity decay*, ou detecção do decaimento da fotocondutividade por reflexão de micro-ondas). Além de aplicado à medição do tempo de vida, pode ser utilizado para a medição da distribuição do comprimento de difusão, eficiência quântica e refletância de dispositivos fotovoltaicos. O método aplicado é o denominado LBIC (*light beam induced current*) e quatro comprimentos de onda podem ser utilizados: 648 nm, 845 nm, 953 nm e 973 nm (Semilab, 2008). O referido equipamento é ilustrado na Figura 4.1.



Figura 4.1. Equipamento WT-2000PV (*Semilab*).

4.2. Resistência de Folha

A resistividade elétrica é uma propriedade básica dos materiais condutores. Dentre as muitas aplicações da medição da resistividade elétrica ressalta-se a sua aplicação na caracterização de materiais semicondutores, uma vez que esta propriedade é fortemente relacionada com o nível de dopagem pela adição controlada de impurezas. Um método muito utilizado para a medição da resistividade elétrica é conhecido como quatro pontas (*four point probe*). Nesta técnica de medição, quatro pontas condutoras são colocadas de forma alinhada em contato com a superfície do material a ser analisado. Em duas destas pontas é aplicada uma corrente elétrica e a tensão elétrica é medida por meio das outras duas pontas, conforme é ilustrado na Figura 4.2(a) (Smits, 1958). O uso desta configuração é apropriado para baixos valores de resistividade, pois permite a medição precisa da tensão na amostra. Com a utilização de apenas duas pontas, Figura 4.2(b), a tensão e a corrente são medidas nos mesmos condutores e surge uma diferença de potencial que pode ser desprezível para altos valores de resistividade, porém, para baixos valores de resistividade a resistências de contato e dispersão (*spreading*) podem ser muito próximas da resistência da amostra.

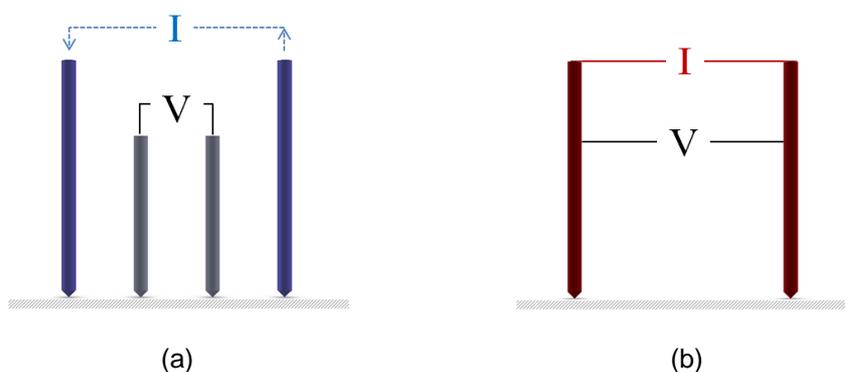


Figura 4.2. Ilustração do método de medição da R_{\square} com quatro pontas (a) e com duas pontas (b).

A resistência (R) de uma amostra pode ser calculada pela Lei de Ohm ou por meio da Equação 4.3, onde A_S corresponde à área da seção e C corresponde ao comprimento do corpo arbitrário ilustrado na Figura 4.3.

$$R = \frac{\rho \cdot C}{A_S} \quad (4.3)$$

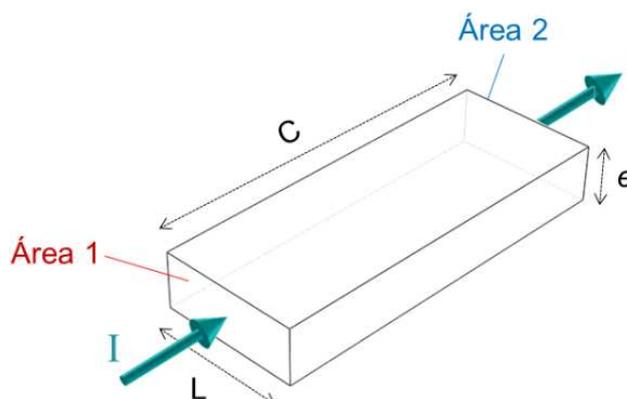


Figura 4.3. Representação das dimensões de um corpo arbitrário.

Para o caso específico onde C é igual à largura (L), tem-se a resistência em uma amostra quadrada e define-se então o conceito de resistência de folha (R_{\square}) expresso pela Equação 4.4, onde “ e ” corresponde à espessura e a unidade de medida é dada em Ω/\square .

$$R_{\square} = \frac{\rho}{e} \quad (4.4)$$

Na medição da resistência de folha pela técnica de quatro pontas, a corrente e a tensão medidas são relacionadas com a resistência média considerando-se um caso ideal onde: a) a condutividade da amostra é infinita nas direções horizontais; b) a espessura da amostra é inferior a 0,4 vezes o espaçamento entre as pontas de medição; c) a medição é realizada a temperatura de 23 °C e d) o espaçamento entre as pontas é constante. Deste modo, a resistência de folha é calculada por meio da Equação 4.5.

$$R_{\square} = \frac{4,532 \cdot V}{I} \quad (4.5)$$

O equipamento utilizado para a medição da resistência de folha no desenvolvimento desta pesquisa é composto por um cabeçote e sistema mecânico de contato modelo S-301-6 fabricado pela Lucas Signatone e por um módulo de testes elétricos modelo RM3 fabricado pela Jandel, conforme é ilustrado na Figura 4.4.



Figura 4.4. (a) Equipamento para medição da R_{\square} pela técnica de quatro pontas e (b) detalhe do cabeçote com as quatro pontas.

A medição da R_{\square} permite avaliar o nível de dopagem nas superfícies dos substratos de silício após os processos de difusão. Entretanto, não é possível distinguir regiões n^{+} de regiões p^{+} . Para determinar o tipo de dopagem, n ou p , pode ser aplicada a técnica da ponta quente, a qual consiste em posicionar duas pontas de medição de um multímetro em contato com a superfície do substrato de silício. A ponta conectada ao terminal positivo do multímetro deve ser aquecida, enquanto a ponta conectada ao terminal negativo do multímetro é mantida em temperatura ambiente. Com esta configuração, as pontas em contato com uma superfície tipo n irão proporcionar a indicação de uma corrente elétrica positiva no multímetro, enquanto o contato com uma superfície do tipo p irá indicar uma corrente elétrica negativa. A variação da temperatura provoca uma alteração linear da energia de banda de condução em relação à energia de Fermi, a qual diminui com a redução da temperatura. Como resultado, há a formação de um campo elétrico que faz com que os elétrons fluam da ponta quente para a ponta que se encontra em temperatura ambiente (Zeghbroeck, 2011).

4.3. Perfil de Dopagem

A medição da resistividade elétrica por meio da técnica de quatro pontas é uma maneira rápida e fácil de quantificar a dopagem após processos de difusão. Contudo, com este método não é possível determinar parâmetros como a concentração de dopante na superfície, a relação entre a concentração do dopante em função da profundidade na amostra e a profundidade da junção. Diferente da R_{\square} , medida na superfície da amostra e que pode ser aplicada como controle da

qualidade de processos, estas informações são relevantes principalmente no desenvolvimento de novas estruturas ou processos. A técnica denominada ECV (*electrochemical capacitance voltage*) é um dos meios para a determinação do perfil de dopagem. Este é um método destrutivo que consiste em atacar a superfície da amostra com uma solução química (bifluoreto de amônia - ABF) e a partir da medição da capacitância em função da tensão aplicada define-se a concentração de dopante em diferentes camadas da amostra (CVP21). Assim, os parâmetros concentração de dopante na superfície, concentração do dopante em função da profundidade e a profundidade da junção são determinados. O equipamento *Wafer Profiler CVP21* disponível para a medição do perfil de dopagem, fabricado pela empresa WEP, é ilustrado na Figura 4.5.



Figura 4.5. Equipamento *Wafer Profiler CVP21*, utilizado para a medição do perfil de dopagem.

4.4. Características Elétricas

O principal método para a caracterização elétrica de células solares é a medição da denominada curva I-V. As células solares quando não iluminadas possuem as mesmas características elétricas de um diodo, conforme mostra a Figura 4.6(a). Ao iluminar o dispositivo, haverá uma corrente fotogerada proporcional à irradiância incidente (Lindholm, 1979). Deste modo, a curva I-V é deslocada devido à ação da corrente fotogerada, como ilustram as Figuras 4.6(b) e 4.6(c). Por convenção a curva I-V das células solares é invertida, uma vez que estes dispositivos produzem energia elétrica. Deste modo, a curva I-V das células solares se apresenta na forma ilustrada na Figura 4.6(d). A Equação 4.6 expressa a corrente elétrica (I) produzida pelo dispositivo.

$$I = I_L - I_0 \left[e^{\left(\frac{qV}{n_i kT} \right)} - 1 \right] \quad (4.6)$$

O termo I_L corresponde à corrente foto gerada, I_0 corresponde à corrente de saturação, n_i é o fator de idealidade, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, q é a carga do elétron e V é a tensão. Usualmente o termo -1 é ignorado porque o valor da exponencial é muito superior à unidade e, para baixos valores de tensão, a corrente gerada é predominante sobre a corrente de saturação no escuro e assim o termo -1 não é necessário sob iluminação.

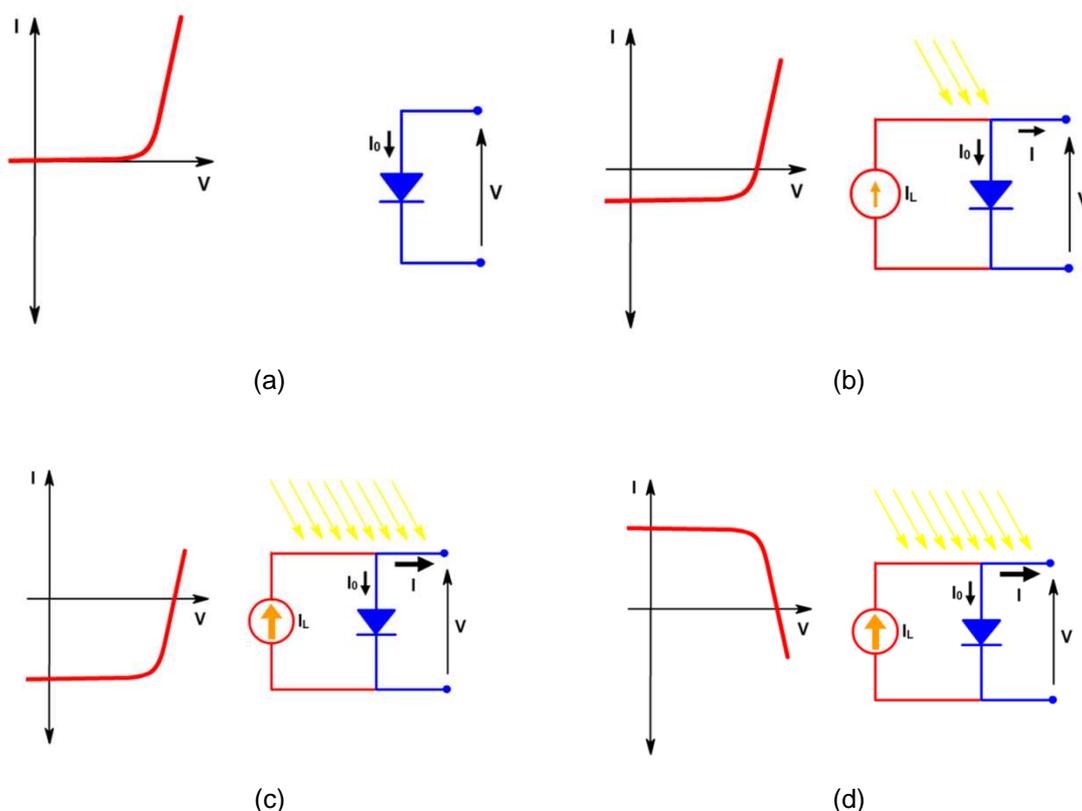


Figura 4.6. Representação da curva I-V de uma célula solar a partir do comportamento de um diodo associado à uma corrente foto gerada. Adaptado de Bowden e Honsberg.

De modo a permitir a comparação entre dispositivos distintos e produzidos em diferentes fábricas ou laboratórios de pesquisa, a medição da curva I-V deve ser realizada sob condições internacionalmente padronizadas. As condições padrão de medição definem uma irradiância incidente de 1000 W/m^2 , espectro solar AM1,5G e temperatura do dispositivo controlada ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) (Emery, 1986). Pode-se incluir a estas

condições de medição a utilização de quatro pontas para evitar a resistência do contato entre a ponteira e a célula.

Para a medição dos parâmetros elétricos e, conseqüente, obtenção da curva I-V sob condições padrão, utiliza-se um equipamento denominado simulador solar, que pode ser classificado de acordo com a uniformidade da irradiância na área iluminada, a equivalência com o espectro padrão e a estabilidade temporal. Um simulador solar é basicamente composto por um sistema de iluminação, uma base com controle de temperatura e uma fonte de corrente e tensão controlável. Deste modo, o dispositivo é posicionado na base onde o contato elétrico entre este e o equipamento é estabelecido, o dispositivo é, então, iluminado enquanto uma diferença de potencial é aplicada e a corrente gerada é medida. Como resultado, tem-se a curva I-V do dispositivo e os seguintes parâmetros elétricos:

- Tensão de circuito aberto;
- Corrente de curto-circuito;
- Tensão no ponto de máxima potência;
- Corrente no ponto de máxima potência;
- Potência máxima;
- Fator de forma;
- Eficiência.

A tensão de circuito aberto é determinada quando a corrente no dispositivo é nula, bem como a corrente de curto-circuito é aquela correspondente ao ponto onde a tensão no dispositivo é igual à zero. Em um caso ideal, a corrente de curto-circuito é igual a corrente fotogerada, sendo que para todos os casos é o maior valor de corrente que se pode obter de um dispositivo. A corrente é um parâmetro dependente da área do dispositivo, de modo que para eliminar esta dependência a densidade de corrente de curto-circuito (J_{SC}) é comumente utilizada no lugar da I_{SC} . A J_{SC} corresponde à razão entre a I_{SC} e a área do dispositivo. Uma aproximação para a I_{SC} pode ser dada pela Equação 4.7, considerando uma superfície perfeitamente passivada e uma geração uniforme, onde G_t é a taxa de geração e L_p e L_n são, respectivamente, os comprimentos de difusão das lacunas e elétrons (Bowden e Honsberg).

$$I_{sc} = qG_t(L_n + L_p) \quad (4.7)$$

A tensão de circuito aberto, definida na Equação 4.8, é dependente das correntes de saturação no escuro e fotogerada e da temperatura do dispositivo.

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_0} + 1 \right) \quad (4.8)$$

A Figura 4.7 indica na curva I-V os pontos de I_{sc} e V_{oc} , bem como a curva de potência do dispositivo. Na curva de potência são definidos os valores de corrente e tensão equivalentes à máxima potência produzida, ou seja, no ponto de máxima potência.

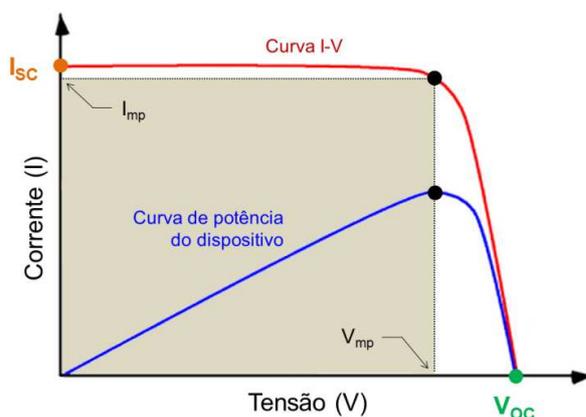


Figura 4.7. Ilustração das curvas I-V e de potência de uma célula solar.

A relação entre os máximos valores de corrente e tensão e os valores de corrente e tensão no ponto de máxima potência (I_{MP} e V_{MP} , respectivamente) é expressa por meio do fator de forma, FF, conforme a Equação 4.9.

$$FF = \frac{V_{MP} \cdot I_{MP}}{V_{OC} \cdot I_{SC}} \quad (4.9)$$

Os efeitos de resistência em série (R_S) e resistência em paralelo (R_P) são os parâmetros que mais afetam o fator de forma. Valores baixos de R_P ocasionam a redução da potência devido às fugas de corrente na superfície e defeitos no volume do material incidindo diretamente na V_{oc} . As três causas determinantes da R_S são: a) a corrente que circula através do emissor e da base; b) a resistência de contato entre o metal e o silício; c) a resistência dos contatos metálicos nas faces frontal e

posterior (Bowden e Honsberg). Valores elevados de R_s tem como consequência a redução da I_{SC} .

O principal parâmetro para a avaliação de um dispositivo é a eficiência. A eficiência, η , é calculada em função da I_{SC} , V_{OC} e FF como expressa a Equação 4.10. Os parâmetros A e G correspondem respectivamente à área da célula e a irradiância solar incidente.

$$\eta = \frac{I_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF}{G \cdot A} \cdot 100\% \quad (4.10)$$

O simulador solar utilizado para a caracterização elétrica das células solares fabricadas foi o modelo *CT150AAA* fabricado pela empresa *PET - Photo Emission Tech., Inc.* o qual é apresentado na Figura 4.8. O método de medição empregado por este equipamento consiste na iluminação contínua do dispositivo utilizando uma lâmpada de xenônio com potência de 1000 W. A classificação deste equipamento conforme o fabricante é AAA (Photo Emission Tech, 2012), de acordo com a norma E927 da ASTM (*American Society for Testing and Materials*) que se refere às especificações padronizadas para simuladores solares para teste de dispositivos de uso terrestre.



Figura 4.8. Simlador Solar CT150AAA (*PET - Photo Emission Tech., Inc.*).

4.5. Eficiência Quântica

A resposta espectral (RE) é definida como a taxa de corrente gerada por um dispositivo fotovoltaico em relação à potência incidente. A partir da medição da RE das células solares, a eficiência quântica externa (EQE) é calculada. O conceito de eficiência quântica é similar à RE, pois representa o número de elétrons que são extraídos da célula solar em comparação ao número de fótons incidentes. A Equação 4.11 expressa a relação entre a resposta espectral medida e a eficiência quântica, onde “q” é a carga do elétron, λ é o comprimento de onda, “h” é a constante de Planck e “c” é a velocidade da luz. A RE é dada em A/W, pois é a razão entre a corrente gerada e a potência incidente.

$$RE = \frac{q \cdot \lambda}{h \cdot c} \cdot EQE \quad (4.11)$$

A eficiência quântica é afetada por efeitos de recombinação de superfície e pelos comprimentos de difusão na base e no emissor. Quanto maior o comprimento de difusão no emissor e menores as velocidades de recombinação na face frontal, maior será a eficiência quântica para baixos comprimentos de onda. A eficiência quântica para altos valores de comprimento de onda será maximizada para elevados comprimentos de difusão na base e baixas velocidades de recombinação na face posterior. A EQE inclui efeitos de perdas ópticas como transmissão e reflexão. Ao contrário, a eficiência quântica interna (EQI) representa a eficiência com que os fótons não transmitidos ou refletidos podem gerar pares elétron-lacuna coletáveis. A EQI é expressa pela Equação 4.12, na qual ρ_r é a refletância da zona não coberta por metal e F_s é o fator de sombra.

$$EQI(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{(1 - \rho_r(\lambda)) \cdot (1 - F_s)} \quad (4.12)$$

A Figura 4.9 apresenta a curva de EQE de um dispositivo e a indicação dos principais fatores de redução da eficiência quântica. Também é ilustrada na Figura 4.9 a condição para a eficiência quântica ideal, onde todos os fótons para cada comprimento de onda são absorvidos e os portadores de carga resultantes são coletados.

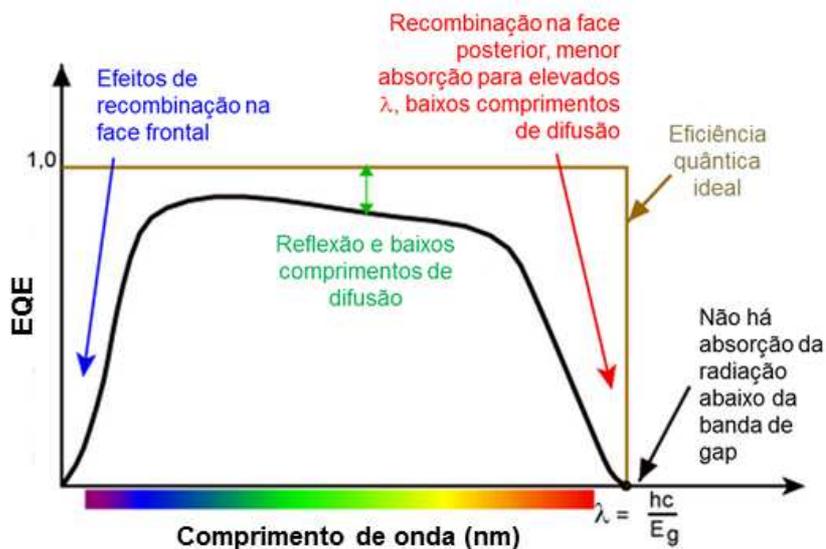


Figura 4.9. Representação da curva EQE de uma célula solar e indicação dos principais fatores de redução. Adaptado de Bowden e Honsberg.

O equipamento utilizado para a medição da resposta espectral foi o modelo PVE300, fabricado pela empresa *Bentham*. Este equipamento opera com duas fontes de iluminação, sendo uma lâmpada de xenônio com potência de 75 W e uma lâmpada halógena de quartzo com potência de 100 W, conectadas a um monocromador, compreendendo uma faixa de medição de 300 nm a 1100 nm. Com a utilização de uma esfera integradora é possível também a medição da refletância e deste modo calcular a EQI de dispositivos fotovoltaicos. O sistema de medição de resposta espectral é apresentado na Figura 4.10.



Figura 4.10. Equipamento *Bentham* PVE300, utilizado para medição da resposta espectral.

4.6. Caracterização do Filme Antirreflexo

4.6.1. Elipsometria

A elipsometria é uma técnica que consiste na medição da variação do estado de polarização de um feixe de radiação eletromagnética após este incidir e ser refletido pela superfície de uma amostra. É uma técnica óptica não destrutiva aplicada na medição de propriedades ópticas e espessura de filmes ou camadas de filmes finos. Este método proporciona uma medição absoluta, pois não requer qualquer tipo de referencial, e necessita a aplicação de modelos matemáticos para a determinação dos coeficientes físicos. Os parâmetros medidos são dois ângulos independentes identificados como Ψ e Δ . Estes ângulos são relacionados com os parâmetros que caracterizam a elipse: a) a relação entre o maior e o menor eixo e b) o ângulo de rotação entre o eixo principal e a referência vertical da elipse. A elipse é formada devido à mudança na polarização do feixe, conforme é ilustrado na Figura 4.11.

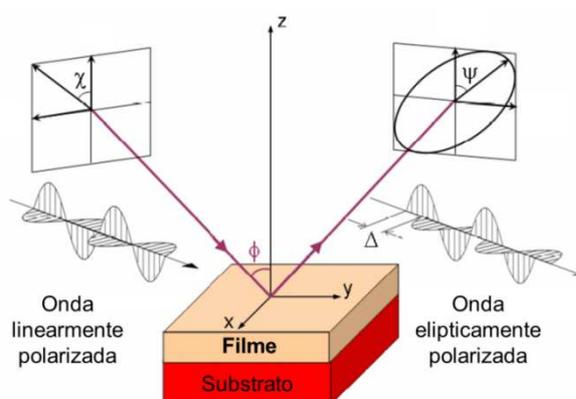


Figura 4.11. Representação da polarização do feixe em medições por elipsometria.

Adaptado de Bondaz (2011).

A reflexão medida (ρ) corresponde à razão entre as componentes vertical e horizontal da elipse, as quais são descritas pelas equações de Fresnel. Considerando que a tangente de Ψ é a razão dos módulos dos coeficientes de reflexão e Δ é a diferença de fase da reflexão, tem-se na Equação 4.13 a relação entre a reflexão e os ângulos medidos, que é a relação básica da elipsometria.

$$\rho = \tan(\Psi)e^{i\Delta} \quad (4.13)$$

A elipsometria permite a medição da espessura e a determinação de propriedades ópticas como o índice de refração e o coeficiente de absorção de filmes depositados sobre substratos. É uma técnica relevante na caracterização de células solares para o desenvolvimento de filmes antirreflexo e na formação de camadas de óxidos para passivação de superfície.

Os elipsômetros, denominação dada aos equipamentos utilizados nesta técnica de caracterização, são compostos por uma fonte de radiação, a qual produz um feixe que é elipticamente polarizado por um polarizador e um compensador antes de atingir a superfície da amostra. A reflexão resultante do feixe incidente na superfície da amostra é direcionada para um sistema de detecção e análise. Geralmente, o ângulo entre a fonte de radiação e o sistema de detecção do sinal pode ser ajustado por um goniômetro e a posição da base onde se localiza a amostra é ajustável. O ângulo entre os feixes incidente e refletido é definido pelo ângulo de Brewster, que considera os índices de refração do meio e do material sendo assim específica para cada tipo de amostra. O resultado da medição é normalmente analisado com o auxílio de um aplicativo computacional tendo como referência arquivos de n (índice de refração) e k_e (coeficiente de extinção) ou modelos matemáticos para a determinação das propriedades físicas da amostra. As Figuras 4.12 e 4.13 apresentam o elipsômetro *GES – 5E* fabricado pela *Semilab – Sopra*, o qual foi utilizado neste trabalho.

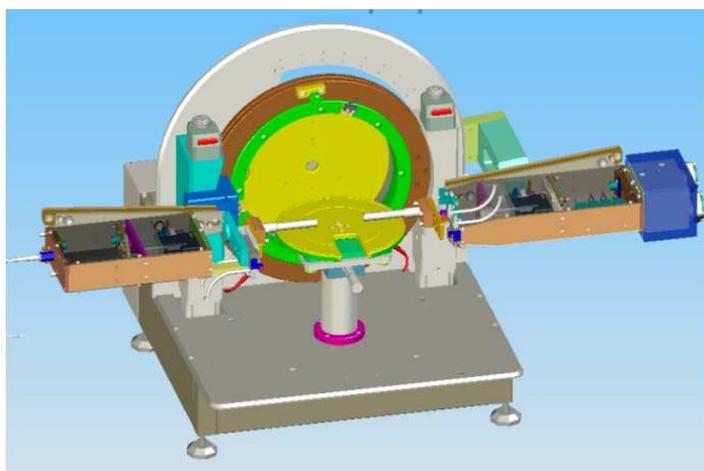


Figura 4.12. Ilustração do mecanismo do elipsômetro GES – 5E (Bondaz, 2011).

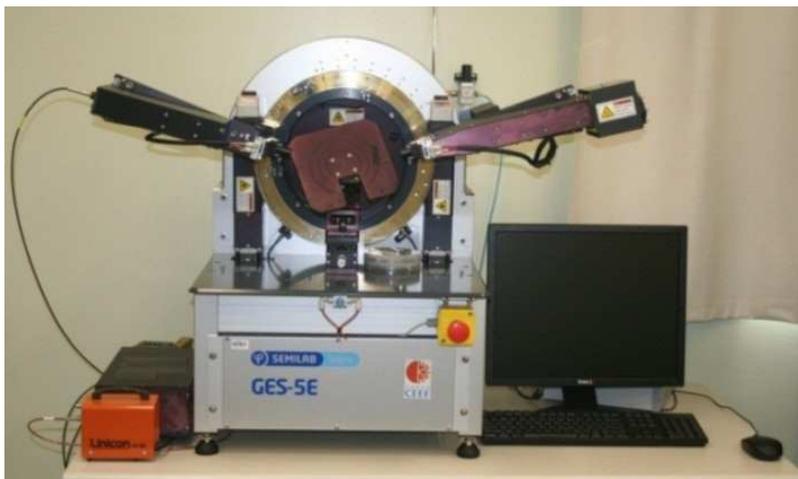


Figura 4.13. Elipsômetro GES – 5E instalado no Laboratório de Caracterização do NT-Solar/ PUCRS.

4.6.2. Espectrofotometria

A espectrofotometria é um método de análise óptico que, dentro do contexto de desenvolvimento de células solares, é empregado na caracterização das propriedades de superfície. Por meio da utilização de equipamentos denominados espectrofotômetros é possível medir a radiação (eletromagnética) absorvida, transmitida ou refletida por uma amostra. Deste modo, esta técnica permite quantificar os efeitos de processos como a texturação e a deposição de camadas dielétricas em substratos de silício. Compostos basicamente por fontes de radiação, monocromadores, suportes para amostras, detectores e unidade de processamento de dados (computador), os espectrofotômetros podem ser classificados em dois grupos: feixe simples ou feixe duplo. Nos espectrofotômetros de feixe simples toda radiação emitida pela fonte incide na amostra, de modo que a intensidade relativa do feixe é medida em duas situações, com e sem a amostra. Com a utilização de um feixe duplo nos espectrofotômetros um feixe é emitido e dividido em dois após passar pelo monocromador, assim, a medição na amostra e na referência pode ser realizada de forma simultânea. Neste método, um caminho do feixe é direcionado para a amostra e outro para uma referência e ambos são direcionados para um detector que compara suas intensidades e envia um sinal proporcional para a unidade de processamento de dados. Equipamentos que operam em uma larga faixa de comprimentos de onda geralmente utilizam diferentes fontes de radiação, como lâmpadas de filamento de tungstênio para a região compreendida entre 320

nm e 2500 nm (visível e infravermelho) e lâmpadas de deutério (descarga de hidrogênio) para comprimentos de onda na faixa de 180 nm a 370 nm (ultravioleta).

O equipamento *Bentham PVE300* (Figura 4.10) permite, com alguns ajustes, redirecionar o feixe para uma esfera integradora para medidas de refletância. Sendo um aparelho de feixe simples, a calibração deste equipamento deve ser realizada de forma prévia para cada ciclo de medições. As principais vantagens na utilização deste equipamento são a compatibilidade com as medidas de resposta espectral para posterior cálculo da eficiência quântica, a possibilidade de aumentar a área de incidência do feixe para ampliar o sinal da medição e a visualização condicionada do ponto de incidência do feixe sobre a amostra. Em células solares com malha metálica frontal o tamanho do ponto de incidência do feixe é dependente da distância entre trilhas.

A determinação da refletância de uma superfície é obtida por meio do cálculo da refletância média ponderada (ρ_w), conforme a Equação 4.14. Neste cálculo são considerados além da refletância, $\rho_r(\lambda)$, o espectro de radiação solar, por meio do fluxo de fótons $F(\lambda)$ e a resposta espectral da célula que está inserida no cálculo da $EQI(\lambda)$ (Zhao e Green, 1991).

$$\rho_w = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda)\rho_r(\lambda)EQI(\lambda)d\lambda / \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda)EQI(\lambda)d\lambda \quad (4.14)$$

A fração refletida da irradiância solar incidente na superfície frontal das células solares, a fração não absorvida e o fator de sombra, devido à parte da área frontal coberta pelos contatos metálicos, correspondem às perdas ópticas que afetam a eficiência do dispositivo. Para a utilização das células solares em sistemas de produção de energia elétrica faz-se necessário que as mesmas sejam associadas eletricamente e protegidas por um conjunto de elementos que formam o módulo fotovoltaico. Os módulos fotovoltaicos são geralmente compostos por um conjunto de vidro, encapsulante, células solares, filme posterior e uma estrutura metálica. A análise das perdas ópticas em módulos fotovoltaicos não é trivial, devendo-se considerar os efeitos de reflexão dos raios solares incidentes no vidro, no encapsulante, nas células solares e na interface entre o encapsulante e o filme

posterior, além das parcelas absorvidas pelos distintos materiais (McIntosh et al., 2009)^b. Em geral, o vidro e o EVA (acetato de vinila), material encapsulante, devem apresentar elevada transparência óptica, porém, tanto os materiais como os mecanismos de perdas ópticas interferem o suficiente para que o fator de absorção e a refletância dos módulos fotovoltaicos sejam distintos do observado nas células solares não encapsuladas. De acordo com Grunow e Krauter (2006), uma das maneiras de obter o aumento da eficiência das células solares é por meio do encapsulamento. As células solares encapsuladas apresentam menores perdas ópticas no intervalo de 400 nm a 600 nm, região onde ocorre um melhor acoplamento óptico entre o EVA e o silício proporcionado pelo filme de SiN_x . Este comportamento pode ser observado na Figura 4.14, a qual apresenta as perdas ópticas por absorção e reflexão e o fator de encapsulamento, relação entre a eficiência quântica externa do módulo e a EQE da célula solar, calculados por um algoritmo para a modelagem de perdas ópticas em módulos fotovoltaicos considerando diferentes situações.

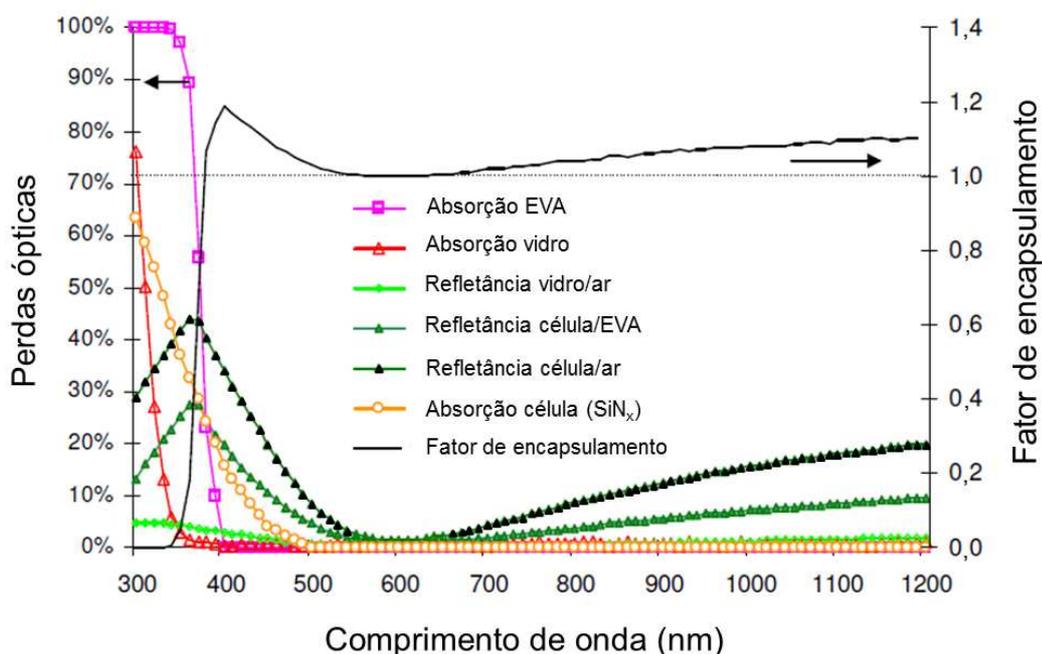


Figura 4.14. Perdas ópticas e fator de encapsulamento calculados. Adaptado de Grunow e Krauter (2006).

5. DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES COM ESTRUTURA P⁺NN⁺

Para a obtenção de células solares com estrutura p⁺nn⁺, foram desenvolvidos processos de fabricação com diferentes tecnologias. Estes estão especificados no diagrama da Figura 5.1.

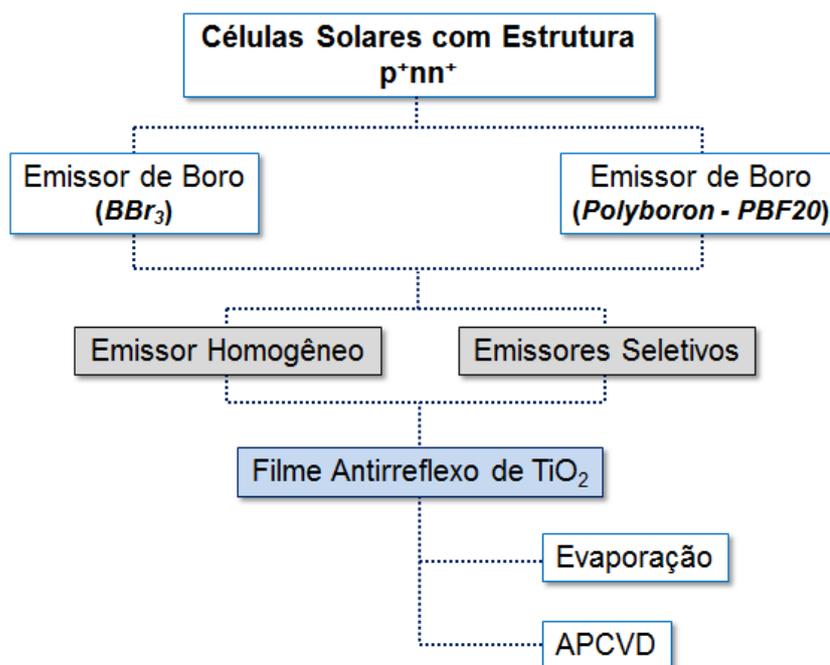


Figura 5.1. Diagrama básico da metodologia para o desenvolvimento de processos de fabricação de células solares com estrutura p⁺nn⁺.

Um processo básico de fabricação de células solares inicia-se com uma etapa de texturação das superfícies das lâminas de silício com o objetivo de reduzir a refletância das mesmas. Após a texturação, etapas de limpeza para a remoção de impurezas são realizadas com o uso de soluções de HF, HCl e H₂O₂. Posteriormente, as lâminas são submetidas à processos de difusão para a formação da junção pn. Com o objetivo de reduzir ainda mais a refletância na face frontal das

lâminas, é aplicado sobre o emissor um filme AR e, posteriormente, a metalização de ambas as faces é feita por serigrafia. A última etapa do processo é o ataque das bordas, realizado em um equipamento de corte laser. Na estrutura básica utilizada pela indústria de células solares, é ainda acrescentada uma etapa para a formação de um campo retrodifusor na face posterior, a qual pode ser realizada previamente, simultaneamente ou posteriormente à difusão para formação do emissor.

A formação do emissor p^+ a partir da difusão de boro pode ser realizada por meio de diferentes técnicas e fontes de dopante, dentre as quais a difusão em forno convencional tendo como fonte de dopante o BBr_3 e a difusão em forno convencional precedida pela deposição de *Polyboron PBF-20* pela técnica de *spin-on* foram aplicadas. Os resultados obtidos em dispositivos com emissores p^+ homogêneos fabricados a partir das técnicas mencionadas serão comparados com a utilização de emissores seletivos. A formação de emissores seletivos consiste na formação de regiões com alta concentração de dopantes sob os contatos metálicos, resultando em uma baixa resistência de contato e R_{\square} , e um emissor pouco profundo na região entre trilhas (com alta R_{\square}). A principal técnica para a formação de emissores seletivos apresentada foi a difusão por radiação laser. A variável de maior relevância em processos de dopagem por radiação laser é a definição do sistema laser utilizado, seguida do ajuste de parâmetros, como por exemplo, potência, frequência e velocidade de varredura. A técnica de serigrafia foi empregada para a formação dos contatos metálicos em todos os processos desenvolvidos. Na etapa de deposição de filme antirreflexo, duas tecnologias foram analisadas: evaporação e deposição química em fase vapor, APCVD.

5.1. Materiais, Métodos e Equipamentos

5.1.1. Texturação e Limpezas

Para o desenvolvimento dos processos de fabricação de células solares foram empregadas lâminas de silício de grau solar provenientes de lingotes crescidos pelo método Czochralski, Si-Cz. Dopado previamente com fósforo, o silício utilizado é classificado como monocristalino do tipo n, com resistividade entre $1 \Omega \cdot \text{cm}$ e $20 \Omega \cdot \text{cm}$. As dimensões das lâminas utilizadas são de 101,6 mm (4") de

diâmetro e 200 μm de espessura e o acabamento de superfície é do tipo *as cut*, ou seja, nenhum tratamento de superfície é realizado após o corte do lingote. A orientação dos planos cristalográficos é $\{100\}$, o que permite a formação de micropirâmides por meio de ataque anisotrópico da superfície, expondo os planos cristalinos $\{111\}$. O processo de texturação, ao mesmo tempo em que forma micropirâmides de base quadrada com altura entre 3 μm e 10 μm nas superfícies das lâminas de silício, remove parte da superfície danificada no processo de corte do lingote. O ataque químico realizado na texturação consiste na aplicação de solução de álcool isopropílico, com adição de KOH, e imersão por 60 minutos em temperaturas de 80 $^{\circ}\text{C}$ a 90 $^{\circ}\text{C}$ (padrão NT-Solar). Este procedimento é de elevada importância nos processos de fabricação de células solares, pois reduz a refletância das lâminas de silício de valores da ordem de 33% para valores da ordem de 12%.

Processos de limpeza são realizados entre as etapas dos processos de fabricação das células solares para evitar a contaminação dos dispositivos e dos equipamentos utilizados. Deste modo, no procedimento padrão de limpeza das lâminas após o processo de texturação é utilizada a solução RCA2 ($\text{H}_2\text{O}_{\text{DI}}:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2$, 5:1:1) e $\text{H}_2\text{O}_{\text{DI}}$. Após os processos de difusão é realizado o ataque dos óxidos em solução de HF (40%) seguido de limpeza em solução RCA2. Quando realizada a proteção de uma das faces pela deposição de resina, a limpeza após este processo é realizada com a solução RCA1 ($\text{H}_2\text{O}_{\text{DI}}:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$, 5:1:1) para remoção de materiais orgânicos e RCA2.

5.1.2. Deposição e Difusão de Dopantes

Para a formação de uma estrutura p^+n^+ é necessária a difusão de um elemento dopante que produza um excesso de lacunas, formando o emissor, e a difusão de um elemento dopante que produza um excesso de elétrons na face posterior, formando um campo retrodifusor. Os elementos dopantes mais utilizados pela indústria de módulos fotovoltaicos são o fósforo e o boro, respectivamente aplicados para a formação de regiões n^+ e p^+ . Existem diferentes formas de comercialização destes elementos, e cada qual é adequada à métodos específicos de deposição. Dentre as fontes líquidas de dopante mais utilizadas estão o POCl_3 para o fósforo e o BBr_3 para o boro. Além destas, soluções alcoólicas com diferentes

concentrações de ambos os elementos podem ser depositadas por *spin-on* e, após a evaporação do solvente, servirem como fonte de dopante.

As condições para que ocorra a formação de uma camada dopada no volume dos substratos de silício resumem-se em: processos térmicos a elevadas temperaturas em um ambiente livre de elementos contaminantes indesejados e a presença de uma fonte do elemento dopante. Os equipamentos utilizados para a realização dos processos térmicos são chamados de fornos de difusão e existem diferentes tipos que são utilizados pela indústria de células solares (Garcia, 2009). Os fornos de difusão que possuem uma câmara tubular de quartzo, ou outro material com propriedades similares, disposta horizontalmente e envolta por um conjunto de resistores formando uma ou mais zonas de controle de temperatura são chamados de fornos convencionais de difusão. Nestes equipamentos, as lâminas de silício são dispostas perpendicularmente ou paralelamente ao eixo longitudinal do tubo em suportes específicos e introduzidas e retiradas por mecanismos manuais ou automatizados. Os fornos de difusão possuem um sistema de inserção de gases, que no caso dos fornos convencionais geralmente é disposto na extremidade do tubo oposta à abertura para entrada e saída das lâminas de silício. Os processos de difusão a partir do POCl_3 e do BBr_3 são similares, pois ambas são soluções líquidas que devem ser mantidas em temperaturas controladas durante os processos de difusão e as partículas destes elementos devem ser carregadas para o interior da câmara de processamento pelo fluxo de um gás denominado gás portador. A utilização destas fontes de dopante implica no seu armazenamento em reservatórios chamados borbulhadores, definidos assim, pois a injeção de um gás inerte faz com que a solução líquida borbulhe e, deste modo, as partículas do elemento dopante são conduzidas para o interior da câmara de processamento. O uso de soluções alcoólicas de fósforo e boro implica na prévia deposição por técnicas como o *spin-on* e posterior difusão, que pode ser realizada em fornos convencionais. O parâmetro analisado para avaliar a difusão nos substratos de silício é a R_{\square} , de modo que parâmetros como temperatura, tempo e o posicionamento das lâminas são importantes no projeto de processos de difusão para obter uma R_{\square} e profundidade de junção específicas. O esquema de um forno convencional de difusão é apresentado na Figura 5.2.

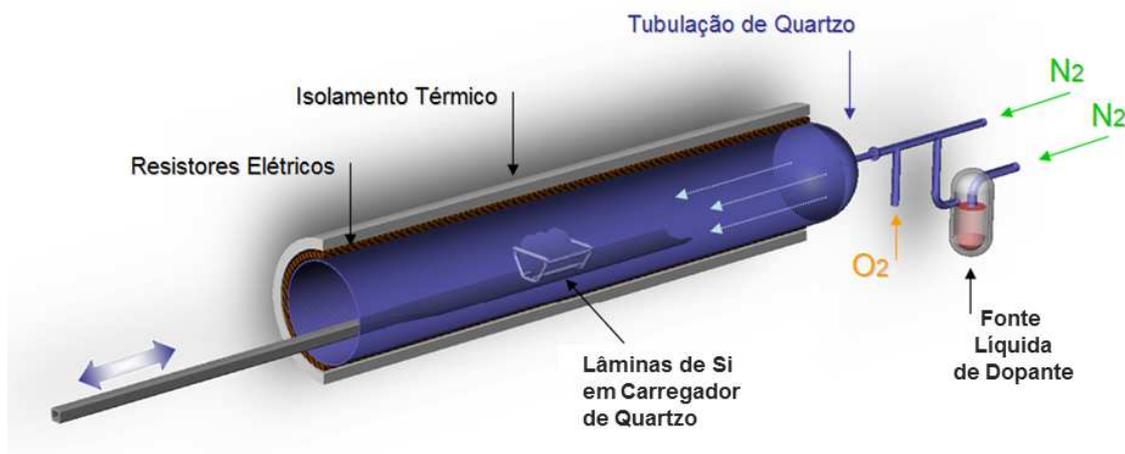


Figura 5.2. Esquema da câmara de processamento e componentes de um forno convencional de difusão (Garcia, 2009).

As reações químicas envolvidas no processo de difusão de fósforo a partir do POCl_3 são expressas pelas Equações 5.1 e 5.2. As partículas de POCl_3 são conduzidas pelo gás portador (N_2) para a câmara de processamento, onde reagem com o O_2 formando o composto P_2O_5 , que em contato com o silício e sob temperaturas apropriadas proporciona a difusão do fósforo no volume dos substratos (Bentzen, 2006).



O processo de difusão de boro em substratos de silício, utilizando o BBr_3 como fonte líquida de dopante, ocorre de acordo com as reações químicas expressas nas Equações 5.3, 5.4, 5.5 e 5.6 (Negrini et al., 1976), (Guo e Chen, 1982), (Kessler et al., 2009). Durante a etapa da deposição, uma mistura de gases composta por N_2 , O_2 e vapor de BBr_3 , é injetada na câmara de processamento do forno de difusão, que se encontra aquecida, e uma reação preliminar do BBr_3 com o O_2 resulta na deposição química de óxido bórico nas lâminas de silício (Equação 5.3). Uma reação de interface do O_2 com o silício produz SiO_2 , bem como alguns átomos intersticiais de silício (Equação 5.4). O B_2O_3 se deposita na superfície das lâminas de silício, e também nas paredes do tubo e demais componentes da câmara

de difusão. A reação do óxido bórico com o silício produz dióxido de silício e átomos de boro (Equação 5.5) e um possível ataque do silício por bromo (Equação 5.6).



Da reação indicada na Equação 5.5, ocorre a formação de uma fase mista de $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, chamada de silicato de boro. Durante o processo de difusão o elemento boro é difundido de acordo com o gradiente de concentração tanto no volume do substrato de silício como no silicato de boro. Durante este processo, pode ocorrer a formação de uma camada com elevada concentração de boro na superfície da lâmina que transforma esta superfície em um composto Si-B, denominado BRL (*boron rich layer*), conforme a reação da Equação 5.7 (Kessler et al., 2009).



No desenvolvimento desta tese foram utilizados dois diferentes conjuntos de fornos de difusão, ambos fornos convencionais com três zonas de aquecimento, sistema de inserção de gases com controle de vazão realizado com o uso de controladores de vazão mássica e com sistema automatizado de carregamento das lâminas. Um dos conjuntos de fornos da marca *Bruce* e o outro o modelo *Mini-Tytan 4500* fabricado pela *Tystar*, ambos disponíveis no Laboratório de Células Solares do NT-Solar/ PUCRS. Os dois conjuntos de fornos dispõem de reservatórios de POCl_3 e BBr_3 , e para cada tipo de difusão ou processo há um tubo específico. Os gases utilizados nestes fornos são o N_2 com pureza de 99,9992% e o O_2 com pureza de 99,995%.

Além da utilização do BBr_3 para a formação do emissor p^+ , foi utilizada a solução líquida *Polyboron PBF20*, da empresa *Filmtronics*. A aplicação desta

solução é realizada pelo método de *spin-on*, que consiste em colocar uma quantidade determinada da solução líquida sobre a superfície da lâmina de silício que é fixada por vácuo e submetida a elevadas rotações para que ocorra o espalhamento da solução por centrifugação. Em seguida, deve haver uma secagem em estufa para a posterior difusão. O processo de deposição pelo método de *spin-on* é ilustrado na Figura 5.3.

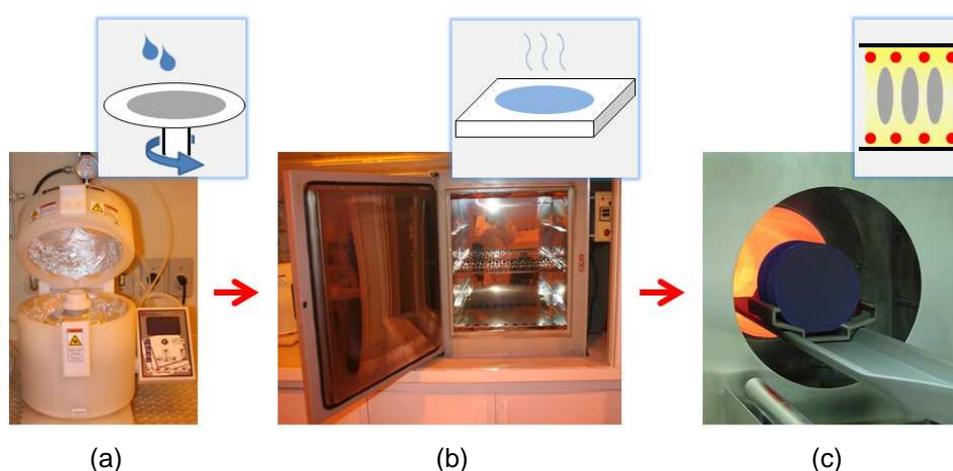


Figura 5.3. Deposição do dopante por *spin-on* (a), secagem dos solventes (b) e difusão (c).

O processo de *spin-on* é também utilizado para a deposição de resinas, quando se deseja “proteger” uma das faces da lâmina de silício em processos de difusão. Para isto, realiza-se previamente uma oxidação das lâminas de silício, deposita-se resina por *spin-on* na face a ser protegida e em seguida remove-se o óxido da outra face com ataque por HF tampão. A resina é removida com ataque por acetona e o óxido que permanece tem a função de impedir a difusão de dopantes naquela face.

Os equipamentos utilizados para deposições por *spin-on* foram um *spinner* da marca *Laurell*, modelo WS – 650MZ – 23NPP, e uma estufa da marca *Quimis*, com temperatura máxima de operação de 200 °C.

5.1.3. Difusão por Radiação Laser

Equipamentos de radiação laser são utilizados nos processos de fabricação de células solares principalmente para o isolamento das bordas, procedimento que

tem o objetivo de evitar o curto-circuito nos dispositivos impedindo que haja alguma forma de contato elétrico entre as faces frontal e posterior pelas bordas dos substratos. Outra aplicação dos sistemas de radiação laser para a fabricação de células solares é a difusão de dopantes. Este método de difusão tem recebido destaque principalmente na formação de emissores seletivos, pois, entre outras vantagens, permite a difusão localizada sem submeter o restante da lâmina à processos térmicos.

O tipo de sistema de radiação laser é um fator determinante para a obtenção de resultados em termos de difusão de dopantes. As aplicações dos equipamentos de radiação laser variam desde a marcação ao corte de materiais.

Para a difusão de dopantes no volume de substratos de silício com o uso de radiação laser é necessária a prévia deposição destes elementos na superfície das lâminas. Nos procedimentos onde o emissor é previamente formado há influência do óxido de silício rico em átomos do elemento dopante que se forma sobre o emissor nos resultados da aplicação do feixe laser (Zenzen et al., 2008).

O sistema laser utilizado foi o modelo DP20F fabricado pela *FOBA* que opera na faixa de 1060 nm a 1070 nm. O diâmetro do feixe é de 50 μm e a velocidade de marcação é de até 5000 mm/s. A potência nominal deste equipamento é de 18 W podendo atingir um valor máximo de 25 W e a faixa de frequência de operação é de 20 kHz a 100 kHz (Foba, 2011). Uma estrutura básica do sistema laser é apresentada na Figura 5.4. O feixe laser produzido é invisível (radiação no intervalo de comprimento de onda correspondente ao infravermelho) sendo expandido com a utilização de um telescópio. O feixe expandido entra no cabeçote a partir de onde é apropriadamente guiado, sendo defletido por espelhos e controlado via computador. Um sistema óptico é utilizado para o ajuste do foco na posição de trabalho, sendo que este sistema permanece fixo durante a realização de procedimentos de corte e marcação (Foba, 2011). A Figura 5.5 apresenta o equipamento utilizado, indicando a câmara de processamento, o cabeçote do sistema laser e o local de posicionamento das lâminas de silício.

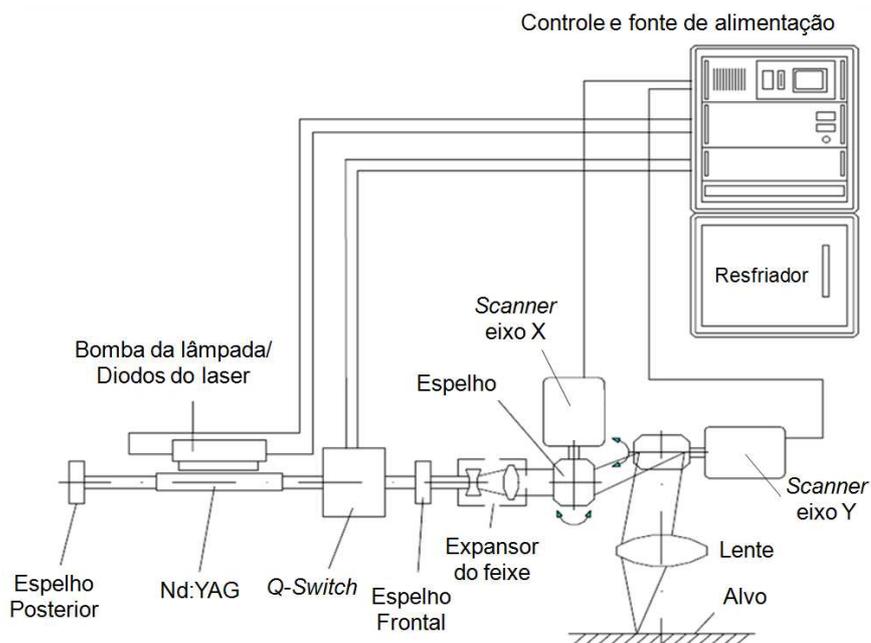


Figura 5.4. Estrutura básica do sistema laser. Adaptado de Foba (2011).

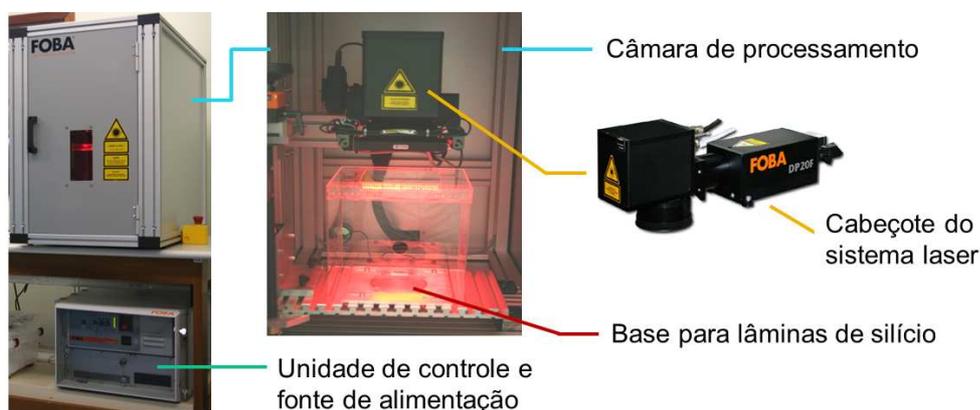


Figura 5.5. Sistema laser utilizado e principais componentes.

5.1.4. Deposição do Filme Antirreflexo

Filmes finos de TiO_2 possuem um longo histórico como filmes AR utilizados na fabricação de células solares devido às excelentes propriedades ópticas e baixos custos de deposição (Richards, 2002). Nesta tese foram comparadas duas tecnologias de deposição de filmes de TiO_2 : a evaporação e a deposição química em fase vapor. A qualidade do filme formado foi analisada por meio da medição da refletância e os efeitos de passivação foram avaliados por meio da medição da eficiência quântica.

5.1.4.1. Evaporação

Para a formação de filmes AR na fabricação de células solares ou para a deposição de outros filmes finos pelo método de evaporação, utiliza-se um equipamento denominado evaporadora. O funcionamento de uma evaporadora consiste em aquecer o material a ser evaporado por métodos como aquecimento resistivo, aquecimento indutivo ou bombardeamento por feixe de elétrons (*electron beam*) fazendo com que este material evapore em um ambiente condicionado. Este ambiente condicionado é criado em uma câmara de processamento com pressões da ordem de 10^{-4} Pa a 10^{-5} Pa. Assim, as partículas evaporadas, ao entrarem em contato com a superfície das lâminas de silício irão se depositar.

A evaporadora utilizada nos procedimentos apresentados nesta tese é o modelo BJD-2000 fabricado pela empresa *Temescal*. Este equipamento possui uma câmara de processamento com capacidade para 18 lâminas (circulares com diâmetro de 4") e a uniformidade dos filmes finos formados é garantida pela utilização de um suporte do tipo sistema planetário. O controle da espessura do filme é feito por meio do sistema de monitoramento do próprio equipamento, com o uso de sensores piezoelétricos. Um esquema do funcionamento deste equipamento é apresentado na Figura 5.6.

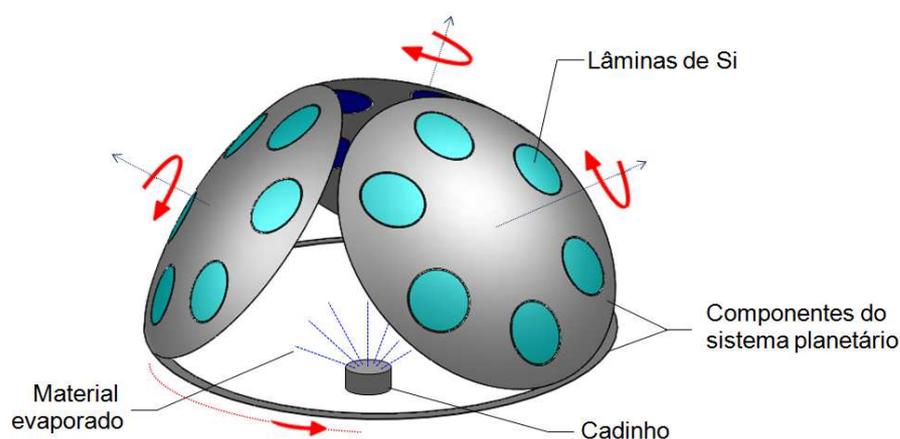


Figura 5.6. Esquema de funcionamento de uma evaporadora com sistema do tipo planetário.

Os filmes AR de TiO_2 depositados por evaporação foram obtidos a partir do bombardeamento com feixe de elétrons de grânulos de TiO_2 com pureza de 99,9%.

5.1.4.2. Deposição Química em Fase Vapor

A formação de filmes AR pela técnica de APCVD consiste basicamente em proporcionar uma reação química entre um precursor e água, ambos na fase vapor, em um ambiente ao qual as lâminas de silício são submetidas. Este método quando realizado em condições de pressão atmosférica pode ser também chamado APCVD.

O equipamento empregado nos processos realizados para esta tese foi desenvolvido pela TiM-UPV (Instituto de Tecnologia Microeletrônica - Universidade do País Vasco) e fabricado exclusivamente para o NT-Solar/ PUCRS. A Figura 5.7 apresenta a estrutura do equipamento APCVD e um detalhe do sistema de formação dos filmes finos.

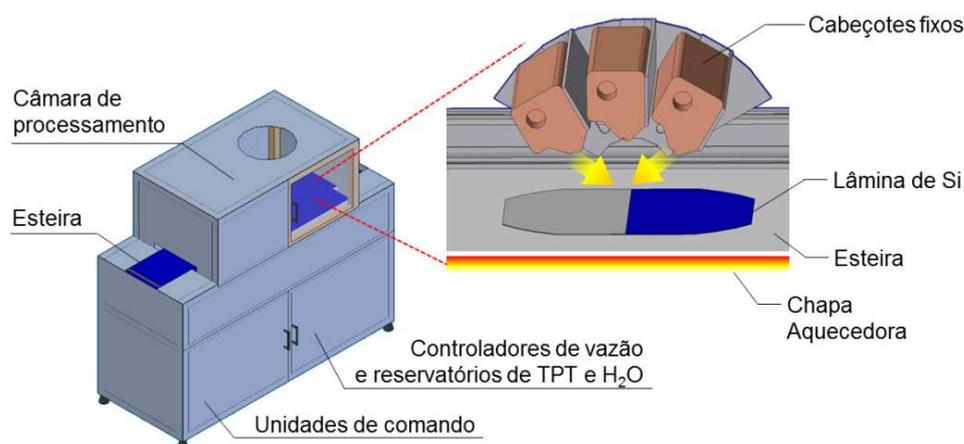


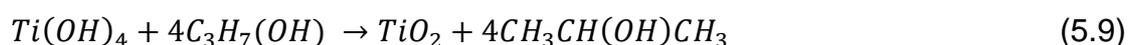
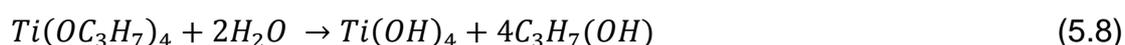
Figura 5.7. Equipamento de deposição de filmes AR por APCVD. Baseado em TiM, 2013.

A estrutura do equipamento é dividida em um espaço para as unidades de comando, onde são dispostos os instrumentos eletrônicos de automação, um espaço para os reservatórios de água e líquido precursor e um espaço isolado destinado à câmara de processamento. Os reservatórios de água e líquido precursor são borbulhadores e possuem um sistema de aquecimento e controle de temperatura. O gás utilizado nos borbulhadores é o N₂, com controle de vazão realizado por controladores de vazão mássica e controle de pressão feito por manômetros e válvulas manuais. A linha de gases conecta, por meio de uma tubulação aquecida, a saída dos borbulhadores à cabeçotes fixos existentes na câmara de processamento. Os cabeçotes são também aquecidos, assim como a região da esteira que conduz as lâminas de silício sob os cabeçotes.

O líquido precursor utilizado para a formação de filmes de TiO_2 é o titânio tetraisopropílico (TPT), que forma o TiO_2 por meio de hidrólise na presença de vapor d'água. Deste modo, um cabeçote injeta vapor d'água e outro injeta vapor de TPT que reagem formando na superfície da lâmina de silício um filme de TiO_2 . As condições para a formação de filmes finos são criadas por meio de ajustes nos seguintes parâmetros:

- Temperatura dos cabeçotes;
- Temperatura da esteira;
- Temperatura da água deionizada;
- Temperatura do TPT;
- Vazão de N_2 para o borbulhador de água deionizada;
- Vazão de N_2 para o borbulhador de TPT;
- Velocidade da esteira;
- Ajustes da posição dos cabeçotes.

O líquido precursor de TiO_2 , o titânio tetraisopropílico, é mantido a temperatura de 50 °C a 60 °C em um borbulhador, o que resulta em uma pressão de vapor igual a 1 mbar. O TPT pode reagir via hidrólise (na presença de vapor de água) ou pirólise (na ausência de oxigênio) para formar TiO_2 (Richards et al., 2003). O vapor de TPT é transportado via linhas aquecidas a um bocal de aço inoxidável situado acima do substrato de silício. Um borbulhador contendo água deionizada é mantido a temperaturas no intervalo de 60 °C a 90 °C e assim, é usado como abastecimento de vapor de água. A reação do TPT via reação de hidrólise ocorre em duas etapas, expressas pelas Equações 5.8 e 5.9 (Richards et al., 2003).



A reação do TPT por pirólise (decomposição por aquecimento) para formar TiO_2 é expressa pela Equação 5.10 (Richards et al., 2003).



Decomposições de TiO_2 por pirólise são realizadas na temperatura de $150\text{ }^\circ\text{C}$ a $450\text{ }^\circ\text{C}$. O tempo de deposição e umidade relativa para estas amostras variam de 8 min a 14 min e de 9% a 15,4%, respectivamente. Temperaturas de deposição (T_{dep}) inferiores a $300\text{ }^\circ\text{C}$ resultam em filmes finos amorfos de TiO_2 , enquanto T_{dep} de 300 a $450\text{ }^\circ\text{C}$ favorecem a formação de filmes de TiO_2 policristalinos da fase de anatase (Richards et al., 2003).

5.1.5. Metalização por Serigrafia

A metalização por serigrafia é o método convencional utilizado pela indústria de células solares para a formação dos contatos metálicos. Esta técnica consiste em aplicar uma pasta metálica sobre as lâminas de silício através de uma tela contendo o desenho da malha. O equipamento utilizado para este procedimento é denominado *screen-printer* e a secagem das pastas e a posterior queima e formação dos contatos são realizadas em fornos de esteira. A Figura 5.8 ilustra o funcionamento de uma *screen-printer*, que consiste no espalhamento da pasta metálica com o uso de um rodo, com regulagem de altura, e impressão do desenho existente na tela na face da lâmina de silício.

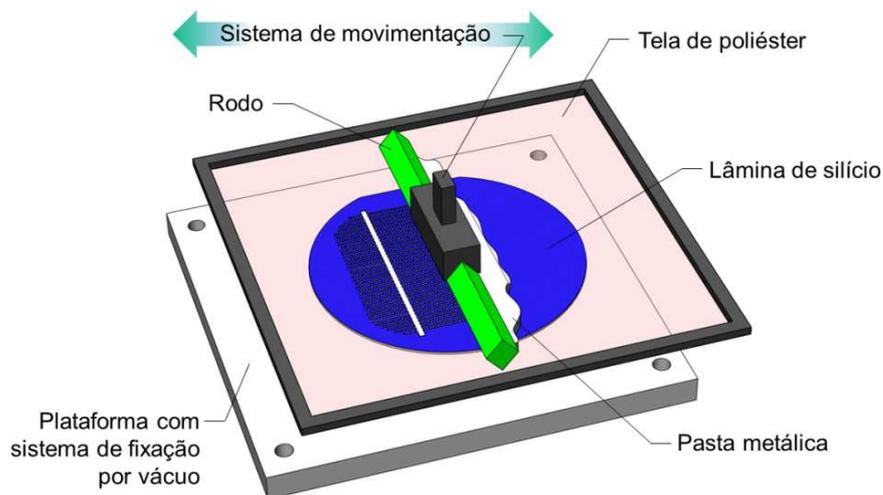


Figura 5.8. Ilustração do método de metalização por serigrafia.

Os fornos de esteira são equipamentos em que o aquecimento é realizado por lâmpadas de quartzo que operam no visível/ infravermelho. São assim denominados porque possuem uma esteira sobre a qual as lâminas são posicionadas e, conforme a velocidade empregada à movimentação da esteira, as lâminas são submetidas às

diferentes zonas de aquecimento e resfriamento do forno. Uma ilustração do forno de esteira utilizado é apresentada na Figura 5.9. Os equipamentos disponíveis e utilizados nesta pesquisa são uma *screen-printer* modelo MSP 485 fabricada pela AMI (*Affiliated Manufacturers, Inc.*) e um forno de esteira modelo LA-309 fabricado pela RTC (*Radiant Technology Corporation*).

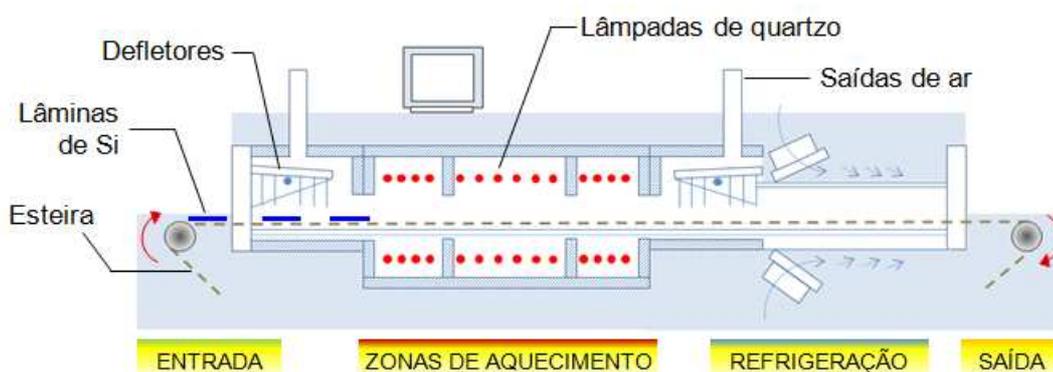


Figura 5.9. Ilustração do forno de esteira utilizado.

As máscaras para metalização empregadas foram otimizadas em trabalhos anteriores desenvolvidos no NT-Solar/PUCRS para dispositivos sem emissor seletivo (Mallmann, 2011), (Zanesco e Moehlecke, 2012), sendo utilizados os modelos para células de área 4,18 cm² e 61,58 cm² disponíveis no laboratório. As pastas metálicas utilizadas no NT-Solar/ PUCRS e disponíveis para o desenvolvimento deste trabalho foram as pastas de prata e alumínio PV202 e PV3N1, a pasta de alumínio PV381 e as pastas de prata PV17A e PV17F, todas produzidas pela *DuPont*.

A queima nos processos de metalização foi realizada à temperatura de 890 °C com velocidade de esteira de 300 cm/min (Moehlecke e Zanesco, 2015), exceto quando outra combinação de parâmetros for indicada.

5.2. Processos de Fabricação

O desenvolvimento experimental dos processos de fabricação de células solares com estrutura p⁺nn⁺ é dividido na produção de dispositivos com emissor p⁺ homogêneo obtido a partir de BBr₃, dispositivos com emissores seletivos p⁺⁺ e homogêneos p⁺ obtidos por *spin-on* e também na análise da influência dos filmes AR

de TiO₂ depositados sobre estes emissores por meio das técnicas de evaporação e APCVD.

5.2.1. Células Solares com Emissor p⁺ Obtido a partir de BBr₃

A metodologia aplicada para a fabricação de células solares com estrutura p⁺nn⁺ e emissor p⁺ homogêneo consistiu na fabricação de dispositivos por meio de diferentes processos experimentais utilizando o BBr₃ como fonte de dopante de boro. Como aspecto diferencial, são apresentadas propostas para a evolução deste tipo de célula solar por meio da aplicação de técnicas de passivação de superfície e otimização de processos de fabricação. O desenvolvimento destes processos foi realizado com base em um prévio ajuste dos processos de difusão de boro por BBr₃ no tubo 3 do forno Tystar, instalado no Laboratório de Difusão do NT-Solar/PUCRS. Neste ajuste prévio, processos de difusão foram realizados em diferentes intervalos de tempo, diferentes temperaturas e também diferentes concentrações de BBr₃ com o objetivo de formar um emissor p⁺ com R_□ da ordem de 55 Ω/□, valor utilizado em trabalhos realizados por Zanesco e Moehlecke (2012) e Moehlecke e Zanesco (2013). Com a definição de um processo de difusão de boro por BBr₃, foram desenvolvidos quatro diferentes processos experimentais para fabricação de dispositivos com área de 4,18 cm², denominados EH1, EH2, EH3 e EH4.

O processo EH1, apresentado na Figura 5.10(a), é composto por uma etapa inicial de texturação seguida de processos de limpeza em solução RCA2. A etapa seguinte corresponde a uma oxidação realizada a 1000 °C em um intervalo de tempo de 120 min para a formação de uma camada de SiO₂ com espessura de aproximadamente 910 Å em ambas as faces das lâminas, criando uma máscara para evitar a difusão de átomos de boro (Ghandi, 1983), (Brigham Young University). A deposição de resina por *spin-on* em uma das faces da lâmina seguida de remoção do óxido da face oposta em solução de HF tampão e posterior remoção da resina com acetona, deixa a face frontal exposta à difusão de boro e a face posterior protegida por uma camada de SiO₂. A difusão de boro tendo como fonte o BBr₃ foi realizada a temperatura de 1000 °C em um intervalo de tempo de 25 min seguidos de uma oxidação, no mesmo processo térmico, realizada a temperatura de 1000 °C em um intervalo de tempo de 10 min. A concentração de BBr₃ utilizada foi de 0,11%

e a concentração de O_2 foi de 4% (Parekh e Goldstein, 1969). Este processo foi previamente ajustado resultando em uma R_{\square} da ordem de $(65 \pm 3) \Omega/\square$. Após a difusão de boro foi realizada uma etapa de oxidação a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ e em dois intervalos de tempo distintos, 120 min e 180 min, com o objetivo de testar a efetividade das máscaras de SiO_2 formadas com espessuras de aproximadamente 910 \AA e 1210 \AA , respectivamente, conforme aplicativo disponível na página da internet da *Brigham Young University*. A formação da camada de óxido foi novamente seguida do processo de deposição de resina para expor a face a ser difundida e proteger a face do emissor. Os processos de difusão de fósforo por $POCl_3$, na face posterior das lâminas, foram realizados no tubo 4 do forno Bruce conforme processos de fabricação de células solares realizados por Zanesco e Moehlecke (2012) e Moehlecke e Zanesco (2015). A difusão de fósforo foi realizada na temperatura de $855 \text{ }^\circ\text{C}$ resultando em uma R_{\square} da ordem de $55 \Omega/\square$. Foi observado no ajuste prévio dos processos de difusão de boro por BBr_3 que, mesmo com a formação de uma camada de SiO_2 em processos a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ em intervalos de tempo de até 240 min, ocorre a contaminação da face posterior por boro, resultando em valores mínimos de I_{SC} no dispositivo final. Para este intervalo de tempo foi formada uma camada de óxido de silício com espessura próxima de 1460 \AA . De acordo com Ghandi (1983), esta espessura seria suficiente para evitar a difusão de átomos de boro no volume do substrato. As etapas seguintes consistem na deposição por evaporação de um filme AR de TiO_2 com espessura de 70 nm, metalização por serigrafia e ataque das bordas por corte com equipamento laser.

O processo EH2, apresentado na Figura 5.10(b), é similar ao processo EH1, porém a etapa de oxidação inicial e por consequência a etapa de deposição de resina foram excluídas. Os processos EH3 e EH4, apresentados na Figura 5.11, são variações do processo EH2 com o acréscimo de etapas para a passivação de superfície. No processo EH3 foi incluída uma etapa de oxidação para produzir uma camada de SiO_2 com espessura da ordem de 10 nm (Bruschi, 2011). No processo EH4, a etapa de oxidação após a difusão de fósforo foi seguida de um recozimento utilizando *forming gas* (mistura de hidrogênio e nitrogênio), realizado a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ em dois intervalos de tempo distintos: 30 min e 60 min.

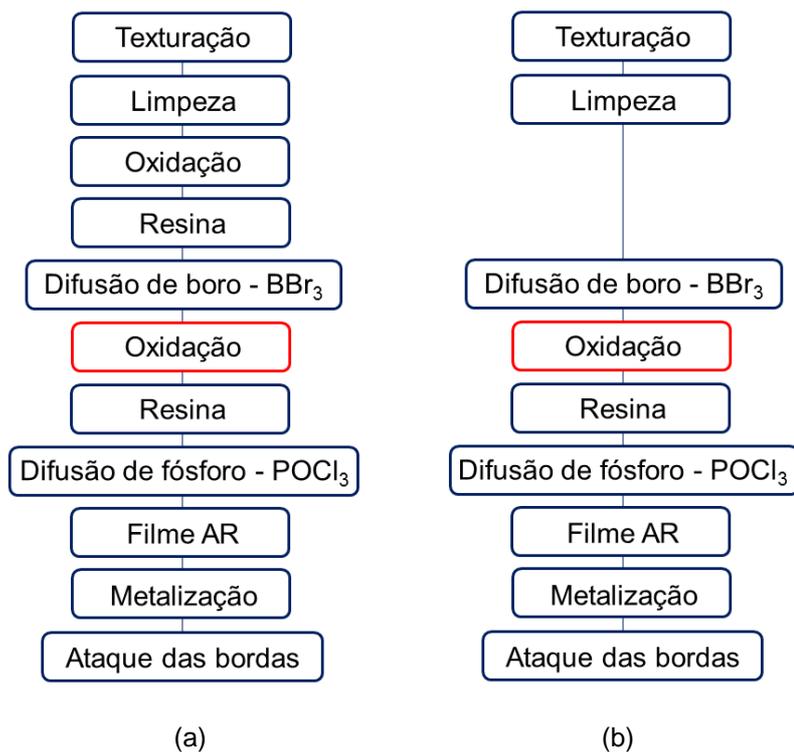


Figura 5.10. Processos de fabricação EH1 (a) e EH2 (b).

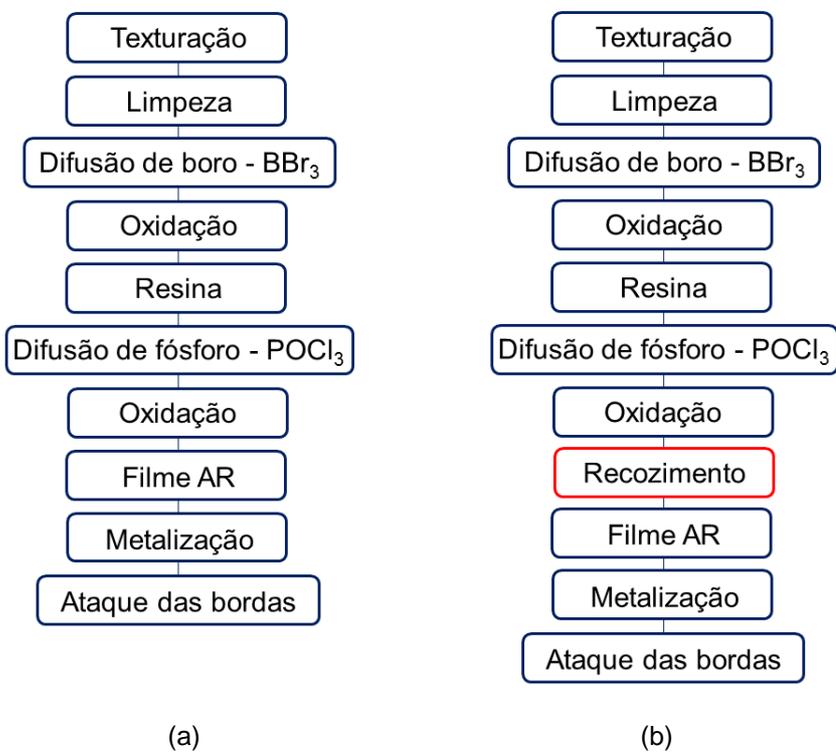


Figura 5.11. Processos de fabricação EH3 (a) e EH4 (b).

O desenho da tela utilizada no processo de metalização por serigrafia para a formação das malhas metálicas na face frontal na fabricação das células solares de

acordo com os quatro processos apresentados é ilustrado na Figura 5.12. Em cada substrato foram fabricadas nove células solares com 7, 8, 9, 10, 11 e 12 trilhas. A existência de malhas com diferentes áreas de cobertura permite a análise de problemas relativos à resistência em série na face frontal das células solares. Na malha frontal a largura das trilhas é de 100 μm e das barras coletoras é de 318 μm .

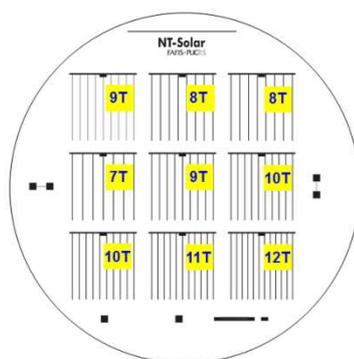


Figura 5.12. Tela para a formação da malha metálica na face frontal das células solares. Números destacados em amarelo especificam a quantidade de trilhas.

As estruturas obtidas com os processos apresentados são ilustradas na Figura 5.13.

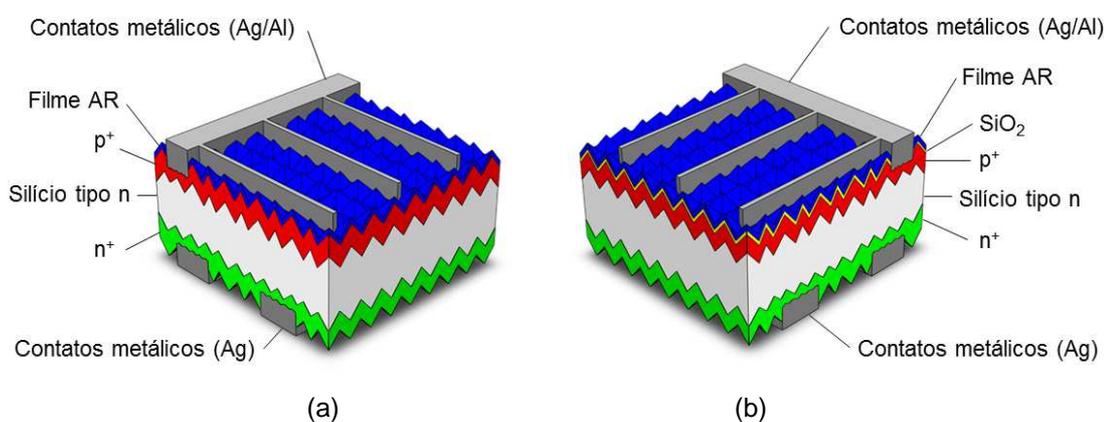


Figura 5.13. Ilustração da estrutura de células solares com área de 4,18 cm^2 fabricadas a partir dos processos EH1 e EH2 (a) e EH3 e EH4 (b).

O efeito do posicionamento das lâminas para os processos de difusão foi avaliado submetendo-se um par de lâminas justapostas a um processo de difusão de boro por BBr_3 e posteriormente a um processo de difusão de fósforo por POCl_3 , onde as lâminas também foram posicionadas justapostas porém com a outra face exposta para a atmosfera da câmara de processamento (Zanesco e Moehlecke, 2012).

5.2.2. Células Solares com Emissores Seletivos

O processo proposto para a fabricação de células solares com emissores seletivos consiste na formação das regiões p^+ e p^{++} por meio de deposição de líquido com boro (*Polyboron PBF20*) por *spin-on*, difusão dos emissores seletivos por radiação laser e difusão do emissor entre trilhas em forno convencional. A implementação de emissores p^+ por meio da deposição de *PBF20* por *spin-on*, com o *spinner* configurado para rotações de 1000 rpm e 2000 rpm, corresponde a um procedimento já empregado em outros processos desenvolvidos no NT-Solar/PUCRS (Pinto, 2008), (Costa, 2009), (Bruschi, 2010), (Lopes, 2013). Entretanto, a formação da região p^{++} por radiação laser precedida por deposição de boro por *spin-on* é um aspecto diferencial nestes dispositivos (Zanesco et al., 2012)^b e, deste modo, a primeira etapa da metodologia para fabricação das células solares consistiu no ajuste dos parâmetros do laser e dos procedimentos para posterior difusão em forno convencional. A metodologia para o ajuste dos parâmetros do equipamento laser é apresentada na Figura 5.14.

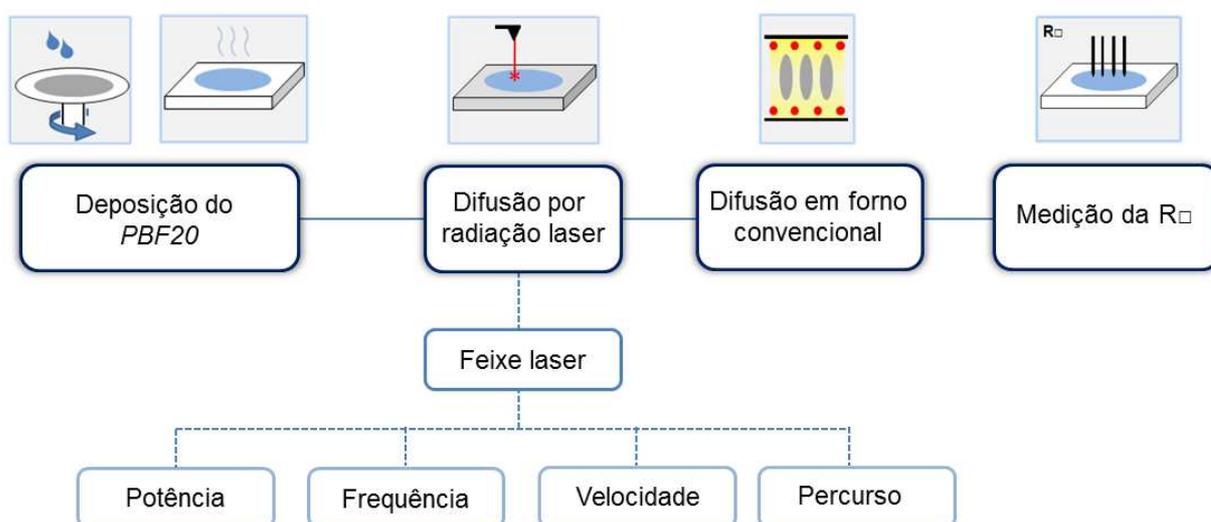


Figura 5.14. Metodologia para o ajuste dos parâmetros de difusão de boro por radiação laser para a formação de emissores seletivos.

Coutinho (2015) apresentou o desenvolvimento de um processo de fabricação de células solares com contato e difusão posterior formados por radiação laser, no qual dispositivos n^+pp^+ com eficiência de 14,5% foram obtidos após a otimização experimental dos parâmetros do laser. Utilizando o equipamento FOBA DP20F, os

melhores resultados obtidos por Coutinho (2015) na difusão do campo retrodifusor p^+ de alumínio em células solares com estrutura n^+pp^+ foram com a potência de 15 W e frequência de 80 kHz. A partir desta configuração, foram realizados testes com diferentes ajustes dos parâmetros do equipamento e a radiação laser foi aplicada em áreas de 20 mm x 20 mm, suficientes para possibilitar a caracterização das regiões difundidas pelo método de quatro pontas. Deste modo, os parâmetros de radiação laser foram ajustados de forma experimental e os resultados analisados por meio da medição da R_{\square} após difusão em forno convencional.

A definição do percurso do feixe laser foi realizada mediante a seleção de padrões de hachura ou desenhos, não sendo possível aplicar o feixe laser na forma de pontos. Uma vez que o objetivo da aplicação do feixe laser é a difusão do elemento dopante no volume do substrato, a aplicação de um percurso formado por linhas paralelas, tendo como variáveis a distância entre linhas e o ângulo, foi utilizada como opção inicial nos testes de difusão.

Nas células solares, a região p^{++} deve estar localizada sob a área de deposição da malha metálica, como mostra a ilustração da estrutura dos dispositivos apresentada na Figura 5.15. A formação dos contatos metálicos por serigrafia na face frontal, independente do tipo de pasta metálica aplicada Ag/Al ou Ag, requer um preciso alinhamento entre o desenho da tela e a região p^{++} formada por radiação laser.

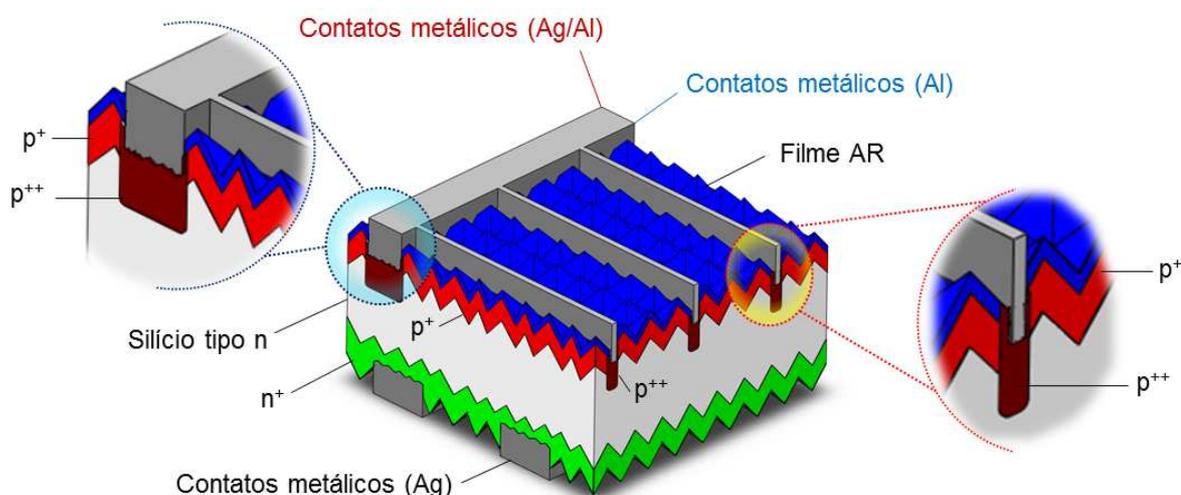


Figura 5.15. Ilustração da estrutura de células solares de área 4,18 cm² com emissores seletivos.

Após a realização de processos iniciais para o ajuste dos parâmetros do equipamento laser e dos processos de difusão de boro em forno convencional, realizados no tubo 3 do forno Bruce, foram desenvolvidos cinco diferentes processos experimentais para a fabricação de dispositivos com áreas de 4,18 cm² e também de 61,58 cm², denominados ES1, ES2, ES3, ES4 e ES5.

No processo ES1, apresentado na Figura 5.16(a), a primeira etapa realizada é a texturação randômica de ambas as faces das lâminas de silício, sucedida de processos de limpeza em solução RCA2. Estas etapas iniciais foram aplicadas a todos os demais processos de fabricação de células solares com emissores seletivos realizados. A etapa seguinte corresponde a deposição da solução *PBF20* em uma das superfícies das lâminas, procedimento realizado por *spin-on* com o *spinner* configurado para rotação de 1000 rpm por 30 s, seguida de secagem em estufa por 20 min a temperatura de 200 °C. Após a secagem, foi realizada a difusão por radiação laser na face das lâminas de silício em que ocorreu a deposição de *PBF20*. Os parâmetros ajustados no equipamento FOBA DP20F são apresentados na Tabela 5.1 e foram aplicados em todos os demais processos de fabricação com emissores seletivos.

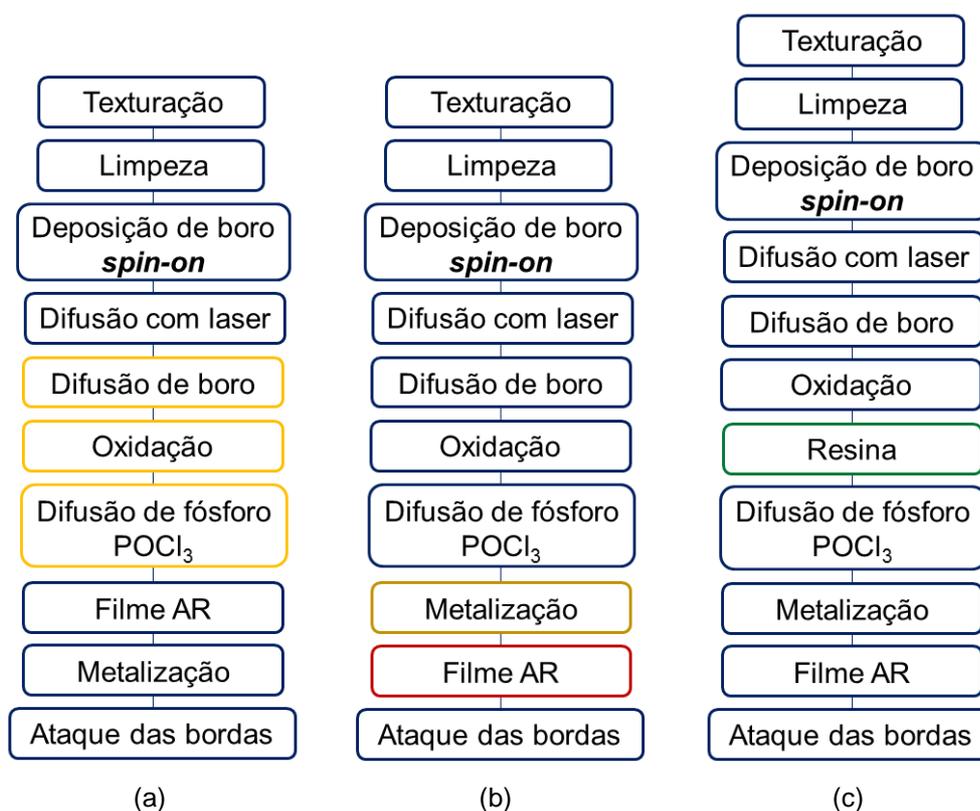


Figura 5.16. Processos de fabricação ES1 (a), ES2 (b) e ES3 (c).

Tabela 5.1. Parâmetros do equipamento FOBA DP20F para formação de emissores seletivos.

Parâmetros do equipamento FOBA DP20F para emissão do feixe laser	
Intensidade (%)	95
Velocidade (mm/s)	500
Frequência (kHz)	60
Distância entre linhas (mm)	0,03
Ângulo (°)	90

As etapas seguintes à formação do emissor seletivo p^{++} correspondem à difusão de boro, para formação do emissor p^+ , e à oxidação, as quais foram realizadas no mesmo processo térmico. O campo retrodifusor n^+ é formado no processo posterior mediante a difusão de fósforo a partir de $POCl_3$. No processo ES1 duas configurações para estas difusões foram aplicadas. Na primeira configuração (ES1-A e ES1-B) a difusão de boro foi realizada no tubo 3 do forno Bruce na temperatura de 950 °C por 30 min sucedida de um processo de oxidação a 900 °C por 20 min e a difusão de fósforo foi realizada no tubo 4 do forno Bruce na temperatura de 845 °C por 50 min. Na segunda configuração (ES1-C), utilizando os mesmos fornos citados anteriormente, a difusão de boro foi realizada na temperatura de 1000 °C por 20 min sucedida de uma oxidação a 900 °C por 30 min e a difusão de fósforo foi realizada a 925 °C por 50 min. Os processos de difusão e oxidação foram realizados com base em trabalhos publicados por Zanescó e Moehlecke (2012) e Moehlecke e Zanescó (2015). Após as etapas de formação das regiões dopadas, o filme AR de TiO_2 foi depositado por evaporação seguido da metalização da face frontal, com pasta de prata e alumínio (PV202), e da face posterior, com pasta de prata (PV17F), utilizando a temperatura de queima de 890 °C.

O processo ES2, apresentado na Figura 5.16(b), é similar ao processo ES1, com a difusão de boro realizada na temperatura de 950 °C por 30 min sucedida de um processo de oxidação a 900 °C por 20 min e difusão de fósforo realizada na temperatura de 845 °C por 50 min. Entretanto, foi utilizada a pasta metálica de alumínio (PV381) para a formação dos contatos metálicos na face frontal. Uma vez que esta pasta não perfura o filme AR de TiO_2 , a deposição do filme AR foi realizada após a etapa de metalização.

No processo ES3, apresentado na Figura 5.16(c), foi introduzida, entre as etapas de difusão de boro e difusão de fósforo, uma etapa para a deposição de resina sobre a face frontal. O objetivo da deposição da resina é assegurar que o óxido de proteção mantenha sua espessura durante o ataque de óxidos da face posterior. Desta maneira, evita-se a difusão de átomos de fósforo na face frontal das lâminas onde foi formado o emissor p^+ de boro. A configuração dos processos de difusão é similar à aplicada no processo ES1, difusão de boro realizada na temperatura de 1000 °C por 20 min sucedida de uma oxidação a 900 °C por 30 min e difusão de fósforo realizada a 925 °C por 50 min. A metalização foi realizada conforme o processo ES2, com a pasta metálica de alumínio (PV381) para a formação dos contatos metálicos na face frontal, porém com temperatura de queima de 840 °C.

Nos processos ES1, ES2 e ES3 foram fabricadas apenas células solares com área de 4,18 cm².

O processo ES4, apresentado na Figura 5.17, é constituído de etapas similares ao processo ES2, difusão de boro realizada na temperatura de 950 °C por 30 min sucedida de um processo de oxidação a 900 °C por 20 min, difusão de fósforo realizada na temperatura de 845 °C por 50 min e metalização com pasta metálica de alumínio (PV381), para a formação dos contatos metálicos na face frontal, porém com temperatura de queima de 840 °C. Entretanto, a deposição da solução *PBF20* foi realizada antes e também após a difusão com radiação laser, com o *spinner* configurado para 2000 rpm por 30 s. O mesmo procedimento de secagem dos demais processos foi aplicado (200 °C por 20 min). Neste processo foi avaliada a aplicação do ataque por *etch back* (HF:HNO₃+H₂O - 1:300:30) em dois momentos: a) logo após a difusão por radiação laser, com o objetivo de remover defeitos causados pela ação do laser na superfície das lâminas, e b) após as etapas de difusão em forno convencional, com o objetivo de obter um emissor p^{++} com maior concentração superficial de átomos de boro.

No processo ES4 foram fabricadas células solares com área de 4,18 cm² e também 61,58 cm².

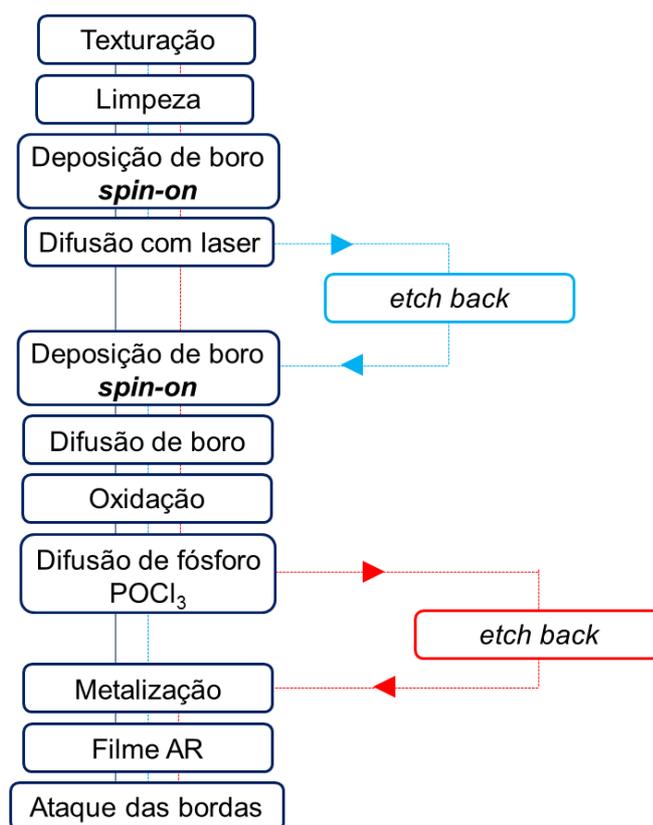


Figura 5.17. Processo de fabricação de células solares com emissores seletivos ES4.

No processo ES5, apresentado na Figura 5.18, a deposição da solução *PBF20* foi realizada com o *spinner* configurado para 2000 rpm por 30 s (secagem a 200 °C por 20 min) e, logo após a deposição de bor o por *spin-on*, a difusão de boro foi realizada na temperatura de 950 °C por 30 min sucedida de um processo de oxidação a 900 °C por 20 min e a difusão de fósforo a partir de POCl_3 foi realizada na temperatura de 845 °C por 50 min. A formação dos emissores seletivos por difusão com radiação laser foi realizada após as difusões em forno convencional, sobre o borosilicato existente no emissor p^+ , segundo Zanesco et al. (2012)^b. O óxido atua como barreira e/ou fonte de dopante evitando a difusão dos átomos dopantes presentes no emissor para o ambiente e permitindo uma difusão maior de átomos dopantes no silício (Zanesco et al., 2012)^b.

No processo ES5 foram utilizadas duas pastas metálicas distintas para a formação das malhas metálicas sobre o emissor p^+ . Em um grupo de células solares foi utilizada a pasta PV381, de alumínio, e em outro grupo a pasta PV3N1, de prata e alumínio. A pasta PV3N1 foi desenvolvida especificamente para aplicação sobre emissores p^+ (DupontTM, 2009). Estes dois grupos foram ainda subdivididos em

células solares com e sem a adição de filme AR na face posterior, depositado com o objetivo de avaliar efeitos de passivação. A temperatura de queima das pastas metálicas utilizada para as células sem filme AR na face posterior foi de 840 °C e de 860 °C para as células com filme AR na face posterior (Campos, 2014). No processo ES5 foram fabricadas apenas células solares com área de 61,58 cm².

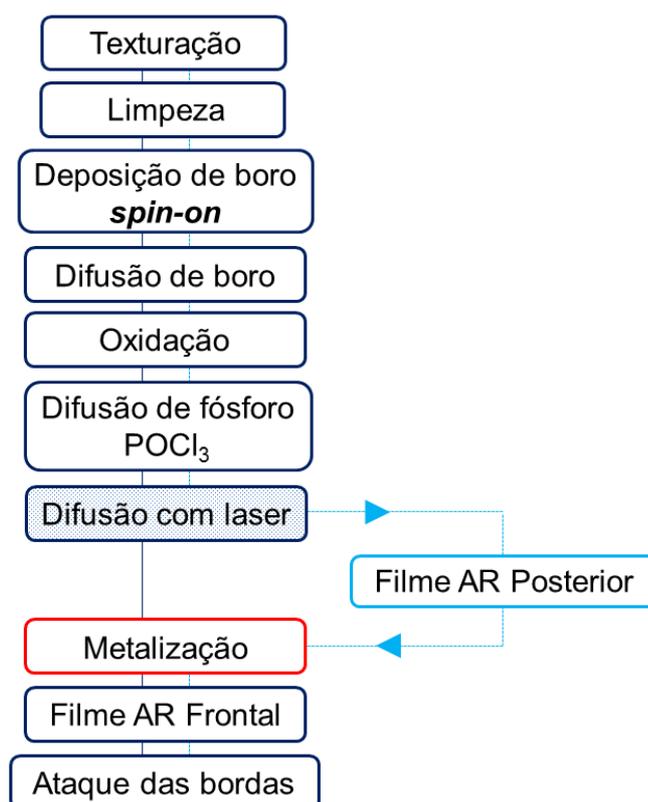


Figura 5.18. Processo de fabricação de células solares com emissores seletivos ES5.

O desenho das telas utilizadas no processo de metalização por serigrafia para a formação das malhas metálicas na face frontal das células solares, de acordo com os processos apresentados, é ilustrado na Figura 5.19(a), para os dispositivos com área de 4,18 cm², e Figura 5.19(b), para os dispositivos com área igual a 61,58 cm². De acordo com a Figura 5.19(a), nove dispositivos com área de 4,18 cm² foram produzidos em cada lâmina de silício. Cada um destes dispositivos possui 8 trilhas com largura de 100 µm e uma barra coletora de 318 µm de largura. A máscara para metalização das células solares com área de 61,58 cm² possui 38 trilhas com 100 µm de largura e duas barras coletoras de 2 mm. Em todos os processos de fabricação de células solares com emissores seletivos, a pasta PV17F foi utilizada para a formação dos contatos na face posterior (n⁺) dos dispositivos.

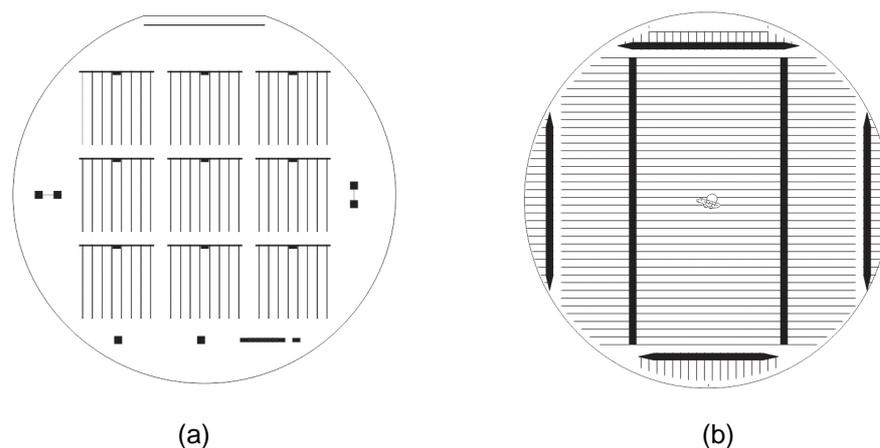


Figura 5.19. Telas para a formação da malha metálica na face frontal das células solares com área de 4,18 cm² (a) e com área de 61,58 cm² (b).

5.2.3. Células Solares com Emissor p⁺ Obtido por *Spin-on*

A estrutura das células solares fabricadas com o processo de formação do emissor homogêneo p⁺ por *spin-on* é ilustrada na Figura 5.20. Esta estrutura é similar à resultante dos processos de formação do emissor p⁺ a partir de BBr₃, porém neste caso foram analisadas pastas de prata e de prata e alumínio sobre o emissor p⁺ obtido pela deposição de PBF20 por *spin-on*. As máscaras de metalização utilizadas foram as mesmas aplicadas nos processos de fabricação de células solares com emissores seletivos e em todos os processos a pasta PV17F foi utilizada para a formação dos contatos na face posterior (n⁺) dos dispositivos.

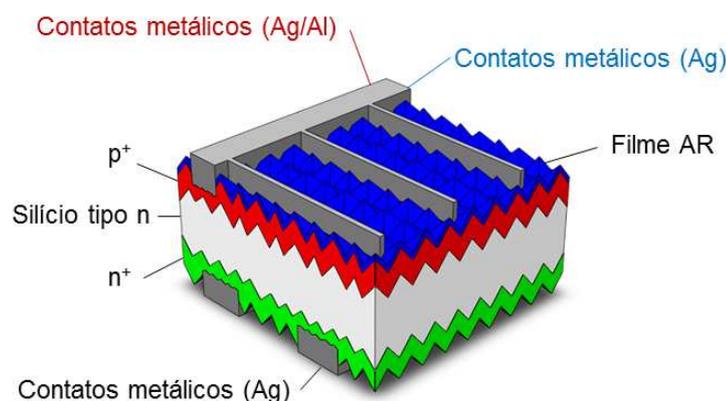


Figura 5.20. Ilustração da estrutura de células solares com emissor p⁺ homogêneo.

O processo de fabricação de células solares com emissor p⁺ homogêneo obtido por *spin-on* consiste na formação da região p⁺ por meio de deposição de boro

(*Polyboron PBF20*) seguida de difusão em fornos convencionais. A metodologia é similar à aplicada nos processos de fabricação de células solares com emissores seletivos, porém eliminando as etapas de difusão com radiação laser. Seis diferentes processos experimentais foram desenvolvidos para a fabricação de dispositivos com áreas de 4,18 cm² e 61,58 cm², com o objetivo de avaliar os parâmetros de deposição por *spin-on*, difusão e metalização. Os processos foram denominados EHS1, EHS2, EHS3, EHS4, EHS5 e EHS6.

No processo EHS1, apresentado na Figura 5.21(a), a primeira etapa realizada é novamente a texturação randômica de ambas as faces das lâminas de silício, sucedida de processos de limpeza em solução RCA2. Estas etapas iniciais foram aplicadas a todos os demais processos realizados na fabricação de células solares com emissor p⁺ homogêneo obtido por *spin-on*. A deposição da solução *PBF20* em uma das superfícies das lâminas foi realizada por *spin-on* com o *spinner* configurado para rotação de 1000 rpm por 30 s, seguida de secagem em estufa. No processo EHS1 duas configurações foram aplicadas para as difusões de boro, na formação do emissor p⁺, e fósforo, para a formação do campo retrodifusor. Na primeira configuração (EHS1-A e EHS1-B) a difusão de boro foi realizada no tubo 3 do forno Bruce na temperatura de 950 °C por 30 min sucedida de um processo de oxidação a 900 °C por 20 min e a difusão de fósforo foi realizada no tubo 4 do forno Bruce na temperatura de 845 °C por 50 min. Na segunda configuração (EHS1-C), utilizando os mesmos fornos citados anteriormente, a difusão de boro foi realizada na temperatura de 1000 °C por 20 min sucedida de uma oxidação a 900 °C por 30 min e a difusão de fósforo foi realizada a 925 °C por 50 min. Os processos de difusão foram realizados com base em trabalhos publicados por Zanesco e Moehlecke (2012) e Moehlecke e Zanesco (2015). O filme AR de TiO₂ foi depositado por evaporação seguido de metalização da face frontal, com pasta de prata e alumínio (PV202), e metalização da face posterior, com pasta de prata (PV17F), utilizando a temperatura de queima de 890 °C.

No processo EHS2, apresentado na Figura 5.21(b), a deposição de *PBF20* em uma das superfícies das lâminas foi realizada por *spin-on* avaliando as rotações de 1000 rpm e de 2000 rpm, ambas durante 30 s e seguidas de secagem em estufa. A difusão de boro foi na temperatura de 950 °C por 30 min sucedida de um processo

de oxidação a 900 °C por 20 min e a difusão de fósforo foi realizada na temperatura de 845 °C por 50 min. Para a formação dos contatos metálicos na face frontal foi utilizada a pasta metálica de alumínio (PV381), com variações na temperatura de queima de 840 °C a 890 °C.

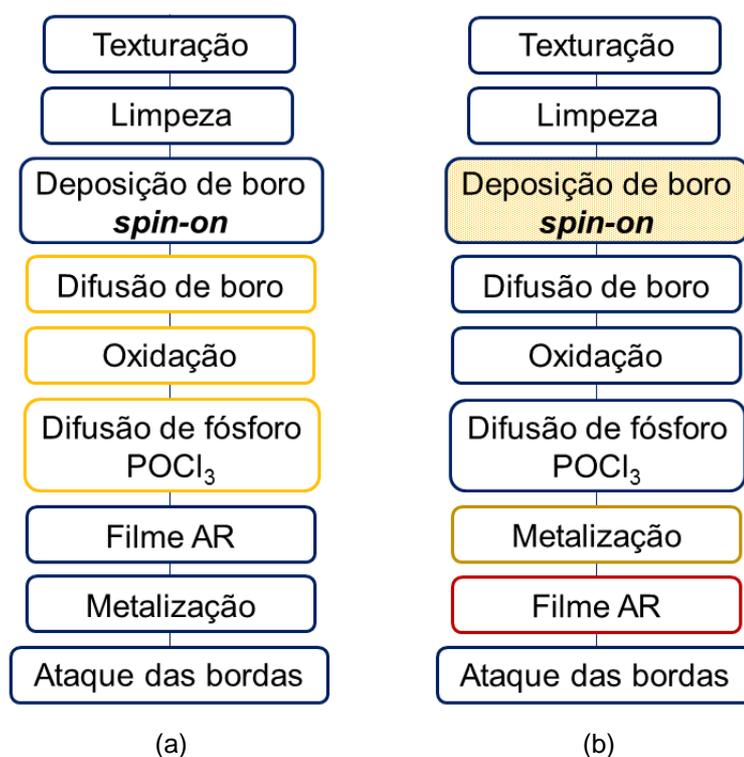


Figura 5.21. Processos de fabricação de células solares com emissor homogêneo obtido por *spin-on* EHS1 (a) e EHS2 (b).

No processo EHS3, apresentado na Figura 5.22(a), foram utilizadas na fabricação das células solares lâminas de silício tipo n produzidas pelos métodos Cz e FZ com o objetivo de avaliar a influência da qualidade das lâminas nos resultados do processo. Após a difusão de boro, uma camada protetora de resina foi depositada sobre o óxido da face dopada com boro. O óxido da face n^+ foi extraído mediante ataque em HF tampão. A difusão de boro foi realizada na temperatura de 1000 °C por 20 min sucedida de uma oxidação a 900 °C por 30 min e a difusão de fósforo foi realizada a 925 °C por 50 min. Na face frontal foi aplicada a pasta metálica de prata e alumínio, PV202, e a temperatura de queima utilizada foi de 840 °C.

O processo EHS4, apresentado na Figura 5.22(b), é similar ao processo EHS3, porém a pasta metálica de alumínio, PV381, e a temperatura de queima de

840 °C foram utilizados no processo de metalização por serigrafia. No processo EHS4 foram utilizadas apenas lâminas de silício tipo n fabricadas pelo método Czochralski.

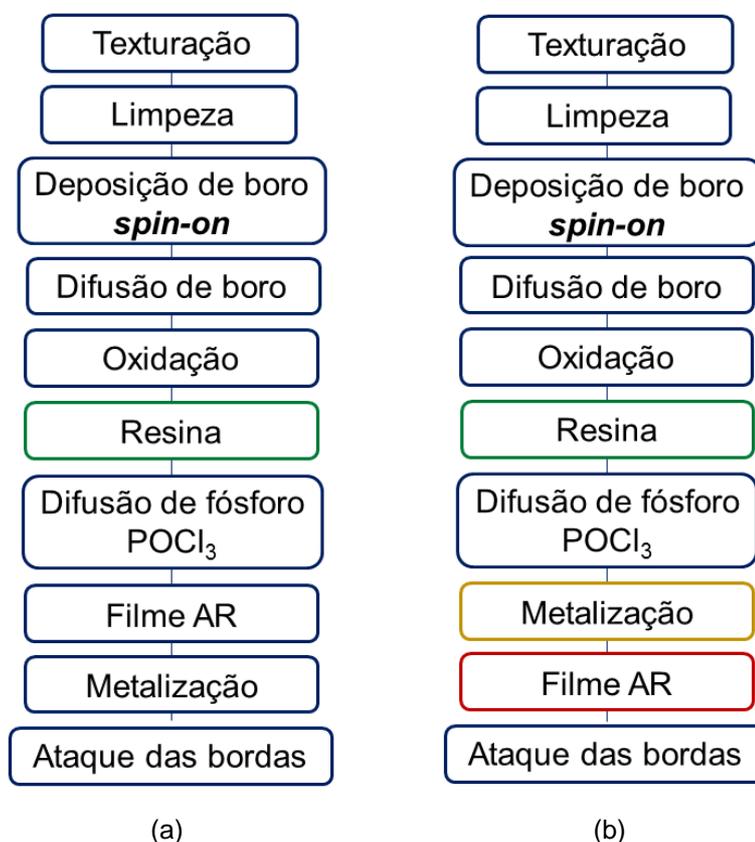


Figura 5.22. Processos de fabricação de células solares com emissor homogêneo obtido por *spin-on* EHS3 (a) e EHS4 (b).

Nos processos EHS1, EHS2, EHS3 e EHS4 foram fabricadas apenas células solares com área de 4,18 cm².

No processo EHS5, apresentado na Figura 5.23, a deposição da solução *PBF20* foi realizada com o *spinner* configurado para 2000 rpm por 30 s (secagem a 200 °C por 20 min). A difusão de boro foi realizada a na temperatura de 950 °C por 30 min sucedida de um processo de oxidação a 900 °C por 20 min e a difusão de fósforo foi realizada na temperatura de 845 °C por 50 min. Duas pastas metálicas distintas foram utilizadas para a formação das malhas metálicas sobre o emissor p⁺. Em um grupo de células solares foi utilizada a pasta PV381, de alumínio, e em outro grupo a pasta PV3N1, de prata e alumínio. Estes dois grupos foram ainda subdivididos em células solares com e sem a deposição de filme AR na face

posterior. A temperatura de queima das pastas metálicas utilizada para as células sem filme AR na face posterior foi de 840 °C e de 860 °C para as células com filme AR na face posterior (Campos, 2014).

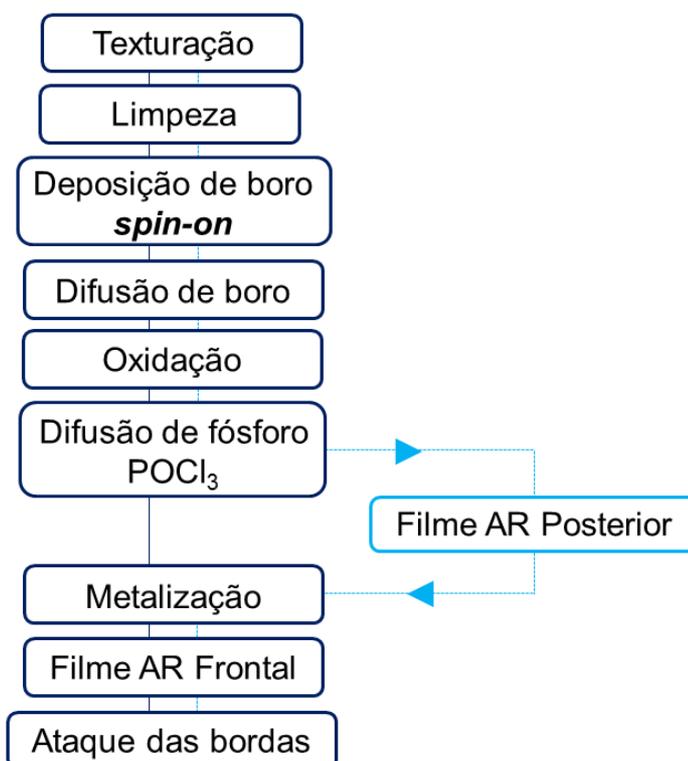


Figura 5.23. Processos de fabricação de células solares com emissor homogêneo obtido por *spin-on* EHS5.

No processo EHS5 e no processo EHS6, apresentado na Figura 5.24, foram fabricadas apenas células solares com área de 61,58 cm². Os parâmetros de *spin-on* e difusão do processo EHS6 são os mesmos utilizados no processo EHS5. Entretanto, no processo EHS6 foi utilizada apenas a pasta PV3N1 para metalização da face frontal. Foram avaliadas as temperaturas de queima de 840 °C, 850 °C e 860 °C. Neste processo foram fabricadas células solares com filme AR de TiO₂ depositado por evaporação antes da etapa de metalização (EHS6-A) e células solares com filme AR depositado após a etapa de metalização (EHS6-B). Na condição em que o filme AR é depositado após a metalização, o mesmo não é submetido ao processo de queima. Após a fabricação e medição das características elétricas das células solares, algumas amostras foram submetidas à processos consecutivos de recozimento em forno de esteira nas temperaturas de 400 °C, 450

100 °C, 500 °C e 840 °C. A caracterização elétrica dos dispositivos foi realizada após cada processo de recozimento.

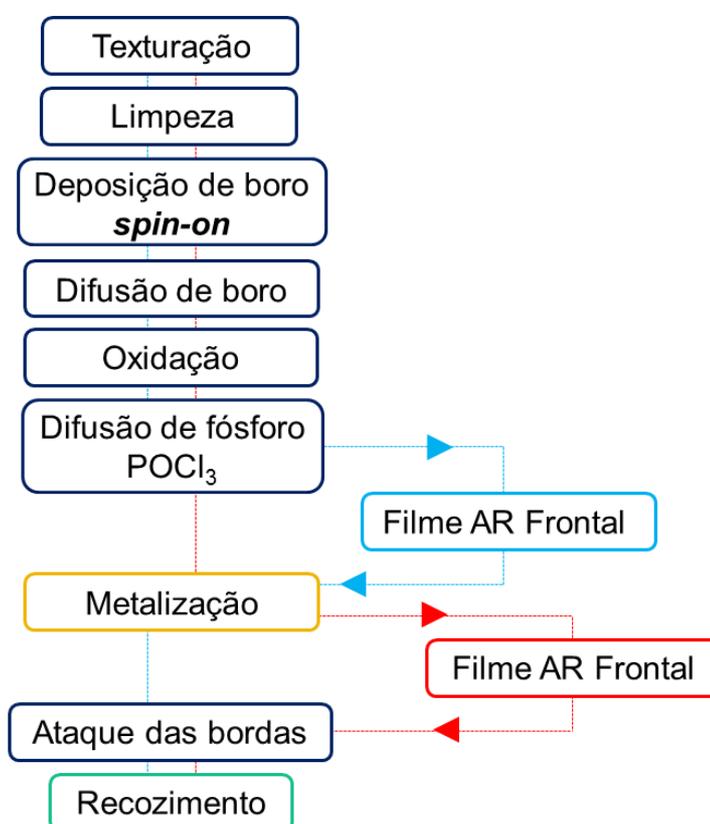


Figura 5.24. Processos de fabricação de células solares com emissor homogêneo obtido por *spin-on* EHS6.

5.2.4. Células Solares com Emissor p⁺ Homogêneo e Filme Antirreflexo de TiO₂ Obtido por Deposição Química em Fase Vapor

O processo de fabricação de células solares com emissor p⁺ homogêneo e filme AR de TiO₂ depositado por APCVD consiste da reprodução do processo EHS6, uma vez que a partir deste processo os melhores resultados em termos de características elétricas das células solares foram obtidos. Deste modo, a deposição da solução *PBF20* foi realizada com o *spinner* configurado para 2000 rpm por 30 s (secagem a 200 °C por 20 min), a difusão de boro foi realizada na temperatura de 950 °C por 30 min sucedida de um processo de oxidação a 900 °C por 20 min e a difusão de fósforo foi realizada na temperatura de 845 °C por 50 min. Foi utilizada a pasta PV3N1 para metalização da face frontal, avaliando-se as temperaturas de queima de 840 °C, 850 °C e 860 °C. Neste processo, a deposição do filme AR foi

realizada após a metalização. Algumas amostras foram submetidas à processos de recozimento em forno de esteira nas temperaturas de 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C e 840 °C. A medição da curva IxV dos dispositivos foi realizada após cada processo de recozimento.

O processo para fabricação de células solares com emissor p⁺ homogêneo e filme AR de TiO₂ depositado por APCVD foi denominado EH-CVD e foram fabricadas células solares com área de 61,58 cm². O processo EH-CVD é apresentado na Figura 5.25.

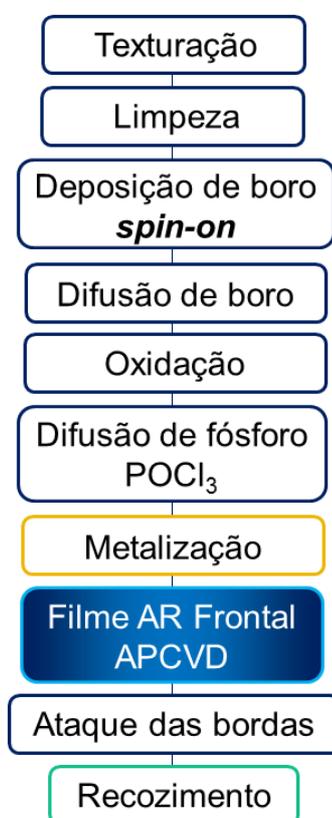


Figura 5.25. Processos de fabricação de células solares com emissor homogêneo obtido por *spin-on* e filme AR depositado por APCVD, denominado EH-CVD.

6. RESULTADOS E ANÁLISE

6.1. Resultados de Células Solares com Emissor p⁺ Obtido a partir de BBr₃

Posicionando as lâminas aos pares e justapostas durante os processos térmicos, difusões e oxidações, células solares com emissor homogêneo foram fabricadas a partir dos processos EH1, EH2, EH3 e EH4. Os resultados referentes à caracterização elétrica dos dispositivos produzidos a partir do processo EH1 são apresentados na Tabela 6.1. As oxidações foram realizadas após a difusão de boro em processo térmico independente, em intervalos de tempo de 120 min e 180 min.

Tabela 6.1. Valores médios das características elétricas de dispositivos fabricados a partir do processo EH1. CP é a quantidade de células produzidas e NT é o número de trilhas.

Tempo de oxidação após BBr ₃ (min)	CP	NT	J _{sc} * (mA/cm ²)	V _{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
120	2	7	27,9 ± 0,2	564 ± 5	72,3 ± 0,4	11,3 ± 0,2
	4	8	27,4 ± 0,3	561 ± 9	72,4 ± 1,2	11,0 ± 0,2
	4	9	27,3 ± 0,7	560 ± 10	71,6 ± 2,3	10,9 ± 0,1
	4	10	27,5 ± 0,3	566 ± 7	74,7 ± 0,2	11,5 ± 0,3
	2	11	27,44 ± 0,02	567,9 ± 0,1	70,9 ± 0,1	10,90 ± 0,03
	2	12	27,01 ± 0,02	563,8 ± 1,6	74,7 ± 0,1	11,2 ± 0,1
180	2	7	26,4 ± 0,2	550,1 ± 0,9	66 ± 3	9,5 ± 0,6
	4	8	25,9 ± 0,2	548,8 ± 2,9	60 ± 7	8,5 ± 0,9
	4	9	25,8 ± 0,2	549,3 ± 0,6	68 ± 3	9,6 ± 0,5
	4	10	25,7 ± 0,3	547,6 ± 2,8	68 ± 5	9,4 ± 0,6
	2	11	25,5 ± 0,1	546,0 ± 0,9	67,6 ± 1,6	9,3 ± 0,3
	2	12	25,2 ± 0,1	544,8 ± 0,6	70,9 ± 0,7	9,662 ± 0,002

*Valor correspondente ao desvio padrão da medida. A incerteza na medição da J_{sc} é maior que 2% para laboratórios de certificação.

As células solares produzidas a partir do processo EH1 com oxidação realizada a 1000 °C em 120 min, após a difusão de boro, apresentaram eficiências superiores aos dispositivos submetidos à oxidações realizadas em 180 min. Os demais parâmetros J_{SC} , V_{OC} e FF também apresentaram valores médios superiores, independente do número de trilhas da malha metálica. A curva J-V das melhores células solares produzidas a partir do processo EH1, para cada tempo de oxidação aplicado (120 min e 180 min), é apresentada na Figura 6.1.

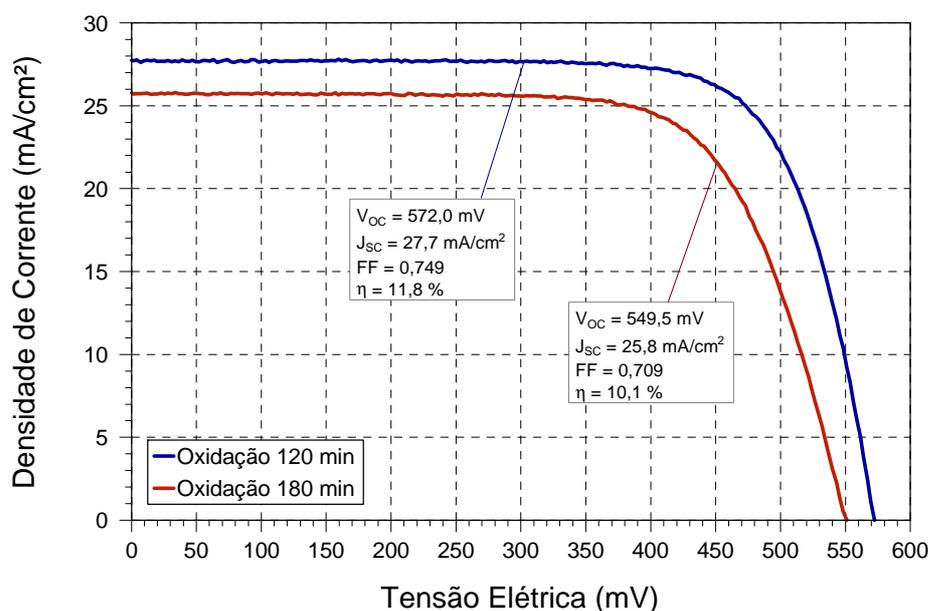


Figura 6.1. Curva J-V das melhores células solares fabricadas a partir do processo EH1 para oxidações pós difusão de boro em intervalos de tempo de 120 min e 180 min.

Observa-se nos resultados dos dispositivos produzidos no processo EH1 que ambas as camadas de SiO_2 formadas como máscara protetora para impedir a difusão de átomos de fósforo na face do emissor foram efetivas. Entretanto, as curvas J-V apresentadas na Figura 6.1 indicam que processos térmicos mais longos são prejudiciais às características elétricas dos dispositivos produzidos.

O processo de fabricação de células solares EH2 é similar ao processo EH1, porém sem a formação de uma camada de SiO_2 protetora antes da difusão de boro. Assim como no processo EH1, processos de oxidação após a difusão de boro foram realizados a 1000 °C em intervalos de tempo de 120 min e 180 min. Os resultados obtidos a partir da medição da curva J-V dos dispositivos produzidos com o processo EH2 são apresentados na Tabela 6.2.

Tabela 6.2. Valores médios das características elétricas de dispositivos fabricados a partir do processo EH2.

Tempo de oxidação após BBr ₃ (min)	CP	NT	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
120	5	7	27,8 ± 1,2	560 ± 27	70,9 ± 2,4	11,0 ± 1,3
	28	8	29,4 ± 1,9	576 ± 18	70,8 ± 2,6	11,8 ± 1,2
	10	9	27,5 ± 1,1	559 ± 30	71,6 ± 2,4	10,9 ± 1,3
	10	10	27,5 ± 0,9	560 ± 23	73,1 ± 2,3	11,2 ± 1,0
	5	11	26,9 ± 1,0	550 ± 22	71 ± 3	10,4 ± 1,3
	5	12	27,1 ± 0,8	558 ± 22	73,4 ± 2,9	10,9 ± 0,9
180	1	7	26,5	545,9	64,8	9,3
	2	8	26,39 ± 0,03	544 ± 5	60 ± 5	8,7 ± 0,9
	2	9	26,3 ± 0,1	545 ± 4	64,2 ± 2,9	9,1 ± 0,5
	2	10	26,0 ± 0,2	545,9 ± 0,5	66,0 ± 1,1	9,4 ± 0,1
	1	11	25,2	539,7	62,9	8,5
	1	12	25,4	542,6	69,2	9,4

CP: quantidade de células produzidas; NT: número de trilhas.

Assim como foi observado no processo EH1, o processo no qual a oxidação após a difusão de boro foi realizada em 120 min produziu dispositivos mais eficientes, em valores médios, do que o processo no qual a oxidação foi realizada em 180 min. Não foi observada uma relação entre o número de trilhas e os parâmetros elétricos dos dispositivos. Os valores médios de eficiência e demais características elétricas dos dispositivos produzidos com o processo EH2 foram similares aos resultados obtidos com o processo EH1, com a redução de duas etapas do processo de fabricação. Isto indica que não é necessária a formação de uma camada de SiO₂ prévia ao processo de difusão de boro quando as lâminas são posicionadas aos pares e justapostas nos carregadores de quartzo. A curva J-V da melhor célula solar produzida a partir do processo EH2 em comparação com a melhor célula solar produzida a partir do processo EH1 é apresentada na Figura 6.2. Ambos os dispositivos selecionados foram fabricados em processos nos quais a oxidação após a difusão de boro foi realizada em 120 min.

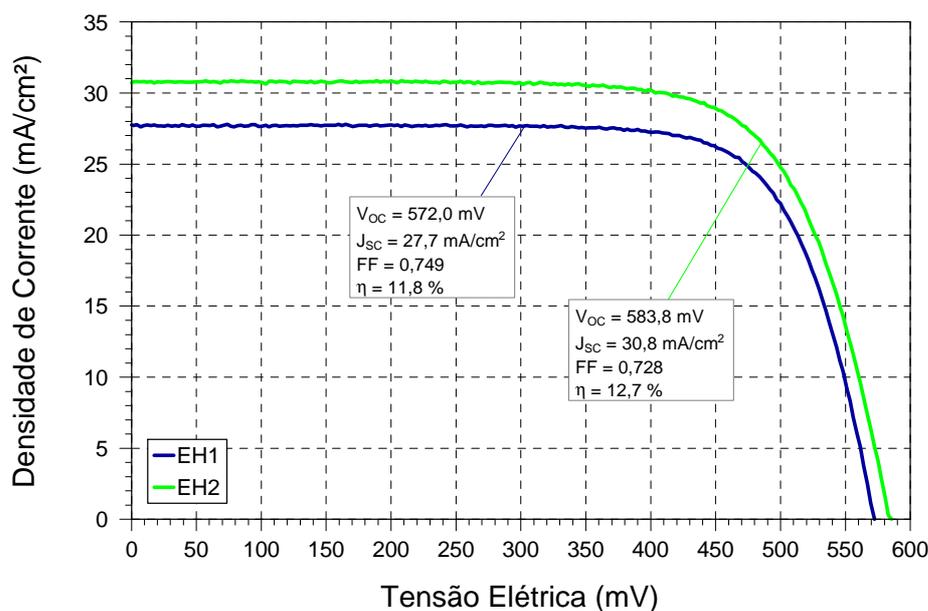


Figura 6.2. Curvas J-V das melhores células solares fabricadas a partir dos processos EH1 e EH2.

Apesar da similaridade observada entre os valores médios das características elétricas dos dispositivos produzidos a partir dos processos EH1 e EH2, é observada uma significativa diferença entre as células solares mais eficientes fabricadas em cada processo. O aumento de quase 1% de eficiência, obtido com o processo EH2 em relação ao processo EH1, indica que um maior número de processos térmicos tende a degradar a qualidade do tipo de silício utilizado.

No processo EH3 foi avaliada a influência da formação de uma camada de SiO_2 para passivação de superfície na mesma estrutura do processo EH2 de melhor resultado, com oxidação após a difusão de boro realizada a 1000 °C por 120 min. Os resultados, em valores médios, da caracterização elétrica dos dispositivos produzidos a partir do processo EH3 são apresentados na Tabela 6.3. Observa-se que com o aumento do número de trilhas há uma tendência da redução da J_{SC} e V_{OC} , contudo o número de trilhas não apresentou influência na eficiência dos dispositivos. A curva J-V da melhor célula solar produzida a partir do processo EH3 em comparação com a melhor célula solar produzida a partir do processo EH2 é apresentada na Figura 6.3.

Os valores médios das características elétricas dos dispositivos produzidos a partir do processo EH3 foram inferiores aos resultados obtidos com os processos

EH1 e EH2. A comparação das curvas J-V das melhores células produzidas com os processos e EH2 e EH3 demonstra que tanto a V_{OC} quanto a J_{SC} foram afetadas pela introdução de uma etapa de oxidação térmica. Bruschi (2010) também observou este resultado em uma estrutura similar, com o emissor p^+ formado pela deposição de *PBF20* seguida de difusão em forno convencional.

Tabela 6.3. Valores médios das características elétricas de dispositivos fabricados a partir do processo EH3.

CP	NT	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (mV)	FF (%)	η (%)
2	7	27,6 ± 1,6	534 ± 22	71,2 ± 0,1	10,2 ± 0,8
4	8	27,7 ± 1,4	534 ± 22	69 ± 4	9,9 ± 1,1
4	9	27,1 ± 1,4	531 ± 22	73,0 ± 0,5	10,2 ± 1,0
4	10	27,4 ± 1,5	533 ± 19	71,5 ± 1,7	10,2 ± 1,0
2	11	25,9 ± 1,0	517 ± 9	69,8 ± 0,3	9,0 ± 0,5
2	12	26,8 ± 1,7	528 ± 23	73,5 ± 0,4	10,1 ± 1,1

CP: quantidade de células produzidas; NT: número de trilhas.

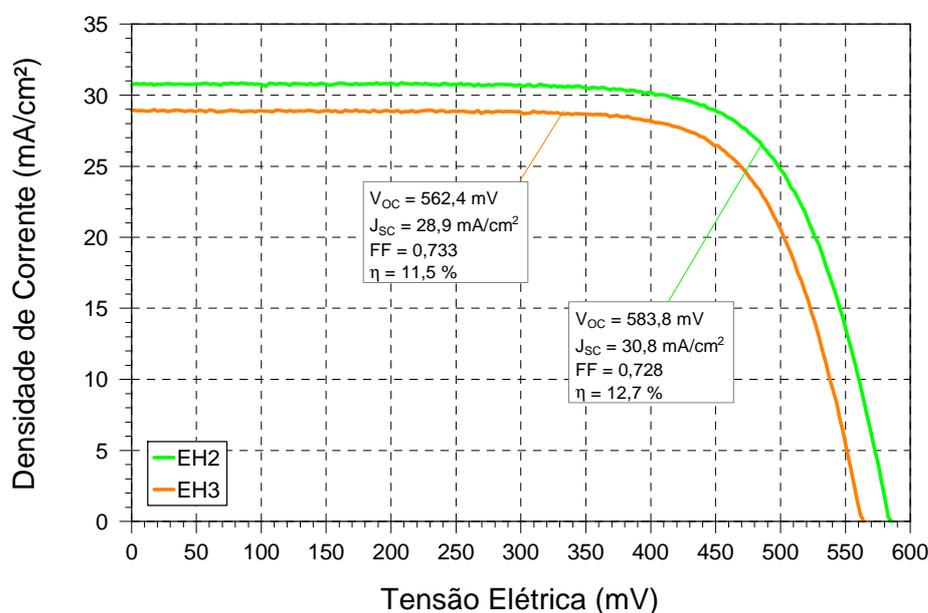


Figura 6.3. Curvas J-V das melhores células solares fabricadas a partir dos processos EH2 e EH3.

No processo EH4 foram avaliados os efeitos de passivação por oxidação seguida de recozimento com *forming gas* sobre dispositivos produzidos a partir do processo EH2. Dois processos de recozimento com *forming gas* foram avaliados:

recozimento a 400 °C durante 30 min e recozimento a 400 °C durante 60 min. Os resultados da caracterização elétrica dos dispositivos produzidos a partir do processo EH4 são apresentados na Tabela 6.4.

Tabela 6.4. Valores médios das características elétricas de dispositivos fabricados a partir do processo EH4.

Tempo de recozimento (min)	CP	NT	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (mV)	FF (%)	η (%)
30	2	7	30,4 ± 0,3	572 ± 4	70,1 ± 1,0	11,9 ± 0,4
	4	8	29,6 ± 0,4	559 ± 10	71,2 ± 1,2	11,4 ± 0,3
	4	9	29,6 ± 0,6	568 ± 12	71,9 ± 1,8	11,7 ± 0,7
	4	10	29,2 ± 0,8	559 ± 12	71,9 ± 1,1	11,5 ± 0,6
	2	11	28,1 ± 0,3	544,4 ± 2,6	70,3 ± 2,6	10,5 ± 0,6
	2	12	28,5 ± 0,1	552,6 ± 0,2	72,7 ± 0,6	11,06 ± 0,01
60	2	7*	27,9 ± 1,9	534 ± 26	69,7 ± 1,4	10,1 ± 1,5
	4	8	27,9 ± 1,7	536 ± 23	70 ± 4	10,2 ± 1,5
	4	9	27,7 ± 2,0	540 ± 29	72,1 ± 2,3	10,5 ± 1,4
	4	10	27,1 ± 1,9	532 ± 24	72,0 ± 1,2	10,1 ± 1,3
	2	11*	25,9 ± 2,2	522 ± 23	71,4 ± 0,5	9,5 ± 1,2
	2	12*	26,7 ± 2,1	531 ± 28	72,4 ± 0,1	10,0 ± 1,5

CP: quantidade de células produzidas; NT: número de trilhas.

Em termos de valores médios, o processo EH4, com tempo de recozimento de 30 min, apresentou um aumento principalmente da J_{SC} em relação aos demais processos realizados. Os valores médios de eficiência dos dispositivos fabricados a partir do processo EH4, com tempo de recozimento de 60 min, foram em geral da ordem de 1% inferiores ao processo EH4 com tempo de recozimento de 30 min. Não foi observada uma relação da eficiência com o número de trilhas. Entretanto, com o aumento do número de trilhas verifica-se que há uma tendência de redução da J_{SC} e aumento do FF. Os resultados dos processos analisados anteriormente indicam que o aumento de processos térmicos pode degradar a qualidade destas lâminas de silício, de modo que os maiores valores médios observados com a introdução de

uma etapa de oxidação seguida de recozimento indica que houve passivação de superfície.

As curvas J-V das melhores células solares produzidas a partir do processo EH4, para os tempos de recozimento de 30 min e 60 min, em comparação com as melhores células solares produzidas a partir dos processos EH2 e EH3 são apresentadas na Figura 6.4.

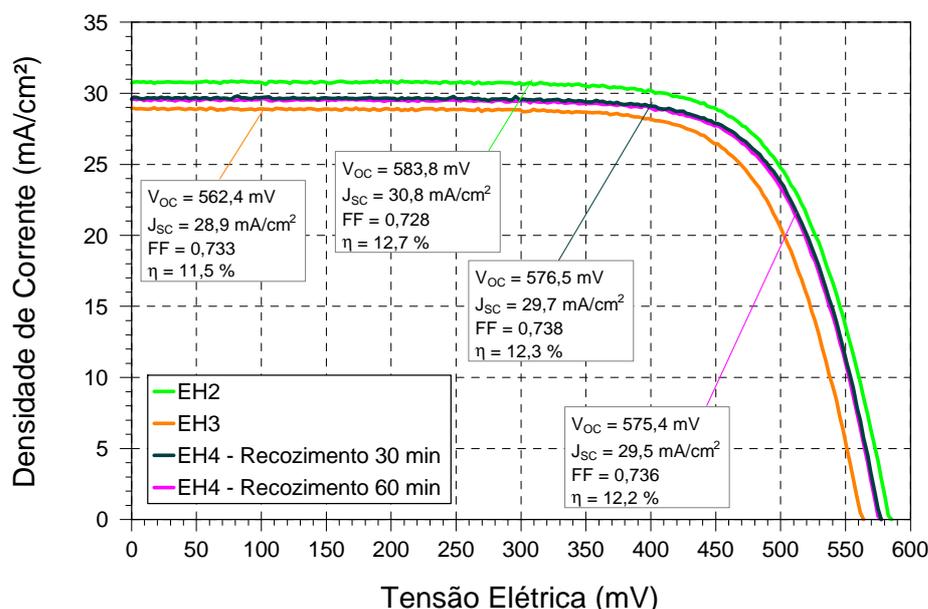


Figura 6.4. Curvas J-V das melhores células solares fabricadas com os processos EH2, EH3 e EH4.

Nas curvas J-V apresentadas na Figura 6.4 observa-se que a combinação do processo de oxidação e recozimento com *forming gas* permite a fabricação de dispositivos com V_{OC} , J_{SC} e η superiores em relação à aplicação do mesmo processo onde apenas a oxidação é realizada. Entretanto, os valores individuais das características elétricas das melhores células solares produzidas com o processo EH4 são inferiores em relação aos valores obtidos com a melhor célula solar fabricada com o processo EH2, fato que se atribui a que o processo térmico de oxidação degradou a lâmina de silício.

O gráfico da EQI para as células solares produzidas sem oxidação (processo EH2), com oxidação (processo EH3) e com oxidação seguida de recozimento por 30 min e por 60 min (processo EH4) é apresentado na Figura 6.5. Observa-se que o processo de oxidação seguido de recozimento por 30 min (EH4) promove um

aumento da EQI, em relação aos demais processos, para comprimentos de onda inferiores a 700 nm. Também verifica-se que, entre 750 nm e 1000 nm, a EQI do dispositivo fabricado a partir do processo EH2 é superior, resultando em maiores valores de J_{SC} devido ao maior tempo de vida dos portadores de carga minoritários no volume da lâmina de silício. Curvas de dispositivos com estruturas similares, porém fabricados em lâminas finas de silício e com emissor formado pela deposição de *PBF20* por *spin-on* seguida de difusão em forno convencional (Campos, 2014), (Costa, 2015), são também apresentadas no gráfico da Figura 6.5. Costa (2015) desenvolveu células solares em substratos de Si-Cz de outro fornecedor, enquanto os dispositivos desenvolvidos por Campos (2014) foram processados em substratos do mesmo fornecedor dos utilizados nesta tese. Observa-se que os processos nos quais a deposição de boro é realizada com *PBF20* a EQI é superior, na faixa de 400 nm a 800 nm, em relação aos processos desenvolvidos utilizando BBr_3 como fonte de dopante. Esta diferença é devida à pior passivação de superfície ou a maior recombinação no volume do emissor dopado com boro.

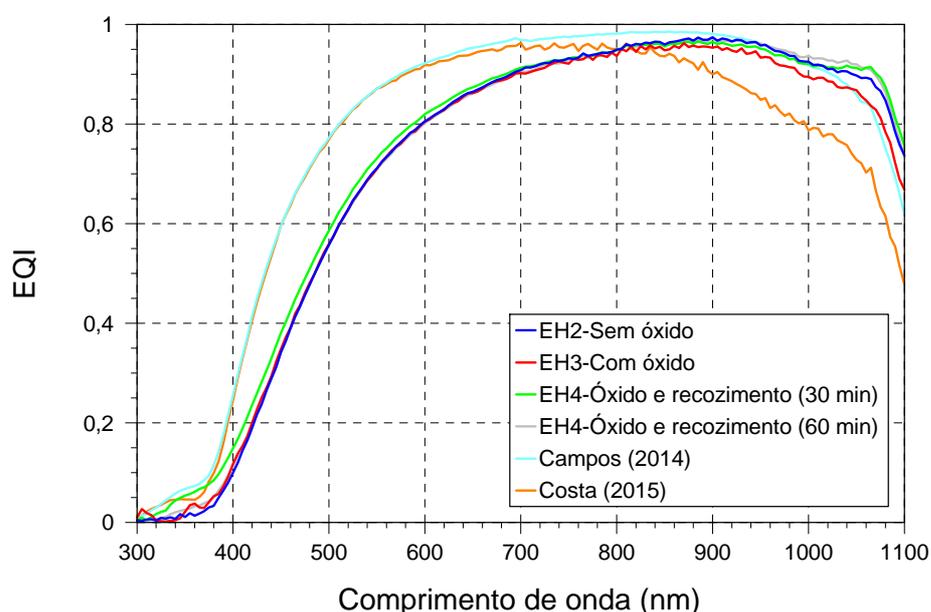


Figura 6.5. Curvas de EQI para células solares produzidas sem oxidação (EH2), com oxidação (EH3), com oxidação seguida de recozimento por 30 min e por 60 min (EH4) e curvas de outros dispositivos com estrutura $p^{+}nn^{+}$.

Na Figura 6.6, uma análise entre os comprimentos de onda 400 nm e 700 nm, mostra que houve uma mínima passivação para a célula solar submetida à oxidação seguida de recozimento por 30 min, processo EH4.

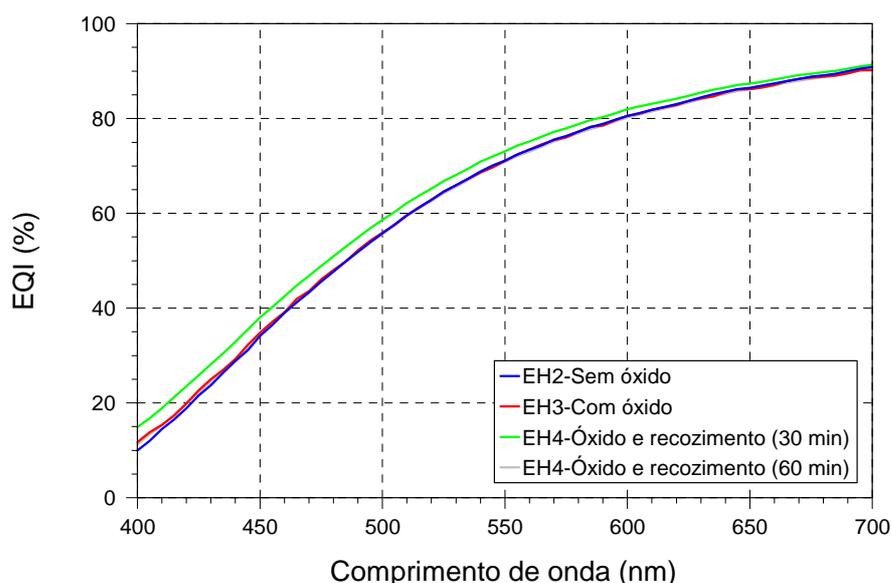


Figura 6.6. Curvas de EQI para células solares produzidas sem oxidação (EH2), com oxidação (EH3) e com oxidação seguida de recozimento por 30 min e por 60 min (EH4) entre 400 nm e 700 nm.

Uma comparação entre as melhores células solares produzidas com emissor p^+ homogêneo formado pela difusão de boro por BBr_3 , processos EH2 e EH4, e outras células solares com estrutura similar produzidas com emissor p^+ formado pela deposição de *PBF20* por *spin-on* seguida de difusão em forno convencional, é apresentada na Tabela 6.5. As células solares fabricadas por Zanesco et al. (2012)^a foram produzidas em lâminas de Si-Cz e a célula apresentada por Bruschi (2010) em Si-FZ. Campos (2015) e Costa (2015) utilizaram lâminas de silício Cz com espessuras entre 130 μm e 140 μm .

Tabela 6.5. Comparação entre células solares com estrutura p^+nn^+ com emissor p^+ formado pela difusão de boro por BBr_3 , EH2 e EH4, e difusão de boro com *PBF20* depositado por *spin-on* (Bruschi, 2010), (Zanesco et al., 2012)^a, (Campos, 2014), (Costa, 2015).

	Área das células: 4,18 cm ²			Área das células: 61,58 cm ²			
	EH2	EH4	Zanesco et al. (2012) ^a	Zanesco et al. (2012) ^a	Bruschi (2010)	Campos (2014)	Costa (2015)
J_{SC} (mA/cm ²)	30,8	29,7	35,4	31,4	33,0	28,7	28,5
V_{OC} (mV)	584	576	593	596	598	589	575
FF (%)	73,0	74,0	72,0	72,0	74,7	78,0	73,0
η (%)	12,7	12,3	15,1	13,4	14,6	13,2	11,8

As células solares fabricadas com emissor p^+ formado pela difusão de boro utilizando *PBF20* como fonte de dopante apresentam maiores valores de J_{SC} devido a maior EQI observada entre 400 nm e 800 nm (Figura 6.5). A baixa eficiência obtida por Costa (2015) é explicada pela baixa EQI entre 800 nm e 1100 nm. Deste comparativo, observou-se que o uso do BBr_3 e a sequência de passos térmicos não é adequada para a fabricação de células solares p^+nn^+ em lâminas de silício grau solar.

6.2. Resultados de Células Solares com Emissores Seletivos

Os valores médios de R_{\square} medidos após a deposição de *PBF20* seguida diretamente da difusão por radiação laser ($R_{\square L}$), após a deposição de *PBF20* e difusão por radiação laser seguida de ataque dos óxidos em solução de HF ($R_{\square LA}$), após a deposição de *PBF20* e difusão por radiação laser seguida de difusão em forno convencional ($R_{\square LAF}$) e após a deposição de *PBF20* e difusão por radiação laser seguida de difusão em forno convencional e ataque em solução de HF ($R_{\square D}$) para diferentes configurações de intensidade, velocidade de varredura e frequência do feixe são apresentados na Tabela 6.6. Cabe ressaltar que nos processos de fabricação de células solares com emissor p^+ homogêneo formado por meio de deposição de *PBF20* por *spin-on*, as lâminas são submetidas ao ataque dos óxidos em solução de HF após o processo de difusão para remoção da camada de borosilicato que se forma na superfície da lâmina. Deste modo, os valores associados à coluna ($R_{\square D}$) representam os valores efetivos de resistência de folha das regiões dopadas para a fabricação dos dispositivos. A distância entre as linhas da hachura utilizada para cobrir a área de varredura do feixe laser foi de 0,03 mm e a difusão em forno convencional foi realizada no tubo 3 do forno Bruce a temperatura de 900 °C durante 20 min, conforme processos utilizados por Bruschi (2010) na fabricação de dispositivos com emissor p^+ homogêneo.

O menor valor médio de R_{\square} , em torno de 28 Ω/\square , foi obtido para potência de 17,1 W (95% de intensidade), velocidade de varredura de 500 mm/s e frequência de 60 kHz. Observa-se uma significativa redução no valor médio das R_{\square} medidas após a difusão em forno convencional para as configurações com velocidade de varredura de 1000 mm/s. Entretanto, para a configuração de velocidade 500 mm/s e

frequência de 60 kHz foram observadas variações relativamente menores nas R_{\square} , o que indica que a difusão por radiação laser foi mais efetiva para estas condições.

Tabela 6.6. Valores médios de R_{\square} medidos em diferentes situações para distintas configurações dos parâmetros do equipamento laser.

	Parâmetros laser		$R_{\square L} (\Omega/\square)$	$R_{\square LA} (\Omega/\square)$	$R_{\square LAF} (\Omega/\square)$	$R_{\square D} (\Omega/\square)$
1	Intensidade (%)	60	468 ± 97	488 ± 46	121 ± 18	114 ± 12
	Velocidade (mm/s)	1000				
	Frequência (kHz)	70				
2	Intensidade (%)	70	298 ± 99	270 ± 28	88 ± 13	90 ± 11
	Velocidade (mm/s)	500				
	Frequência (kHz)	80				
3	Intensidade (%)	80	223 ± 29	219 ± 26	121 ± 28	123 ± 42
	Velocidade (mm/s)	1000				
	Frequência (kHz)	80				
4	Intensidade (%)	85	172 ± 5	183 ± 16	101 ± 18	103 ± 8
	Velocidade (mm/s)	1000				
	Frequência (kHz)	70				
5	Intensidade (%)	90	154 ± 18	140 ± 6	88 ± 8	92 ± 2
	Velocidade (mm/s)	1000				
	Frequência (kHz)	70				
6	Intensidade (%)	90	123 ± 13	119 ± 8	95 ± 25	87 ± 16
	Velocidade (mm/s)	1000				
	Frequência (kHz)	60				
7	Intensidade (%)	90	87 ± 10	82 ± 9	78 ± 5	78 ± 7
	Velocidade (mm/s)	500				
	Frequência (kHz)	60				
8	Intensidade (%)	93	62 ± 7	61 ± 6	66 ± 24	60 ± 7
	Velocidade (mm/s)	500				
	Frequência (kHz)	60				
9	Intensidade (%)	95	36 ± 11	38 ± 14	35 ± 12	28 ± 1
	Velocidade (mm/s)	500				
	Frequência (kHz)	60				

A Figura 6.7 apresenta imagens de uma lâmina de Si submetida a um processo sequencial de difusão por radiação laser, difusão em forno convencional e ataque em solução de HF. A Figura 6.7(a) representa o estado superficial da lâmina após a difusão por radiação laser, a Figura 6.7(b) após a difusão em forno convencional e a Figura 6.7(c) após o ataque dos óxidos em solução de HF. Na Figura 6.7(a) observam-se diferentes tonalidades, relacionadas à existência de uma

fina película sobre as regiões de aplicação da radiação laser. Esta película se desprende da lâmina enquanto o feixe laser realiza a varredura da área de difusão. Esta camada pode impedir o feixe de atingir algumas regiões dentro da área de varredura, o que aumenta o desvio padrão na medição da R_{\square} média.

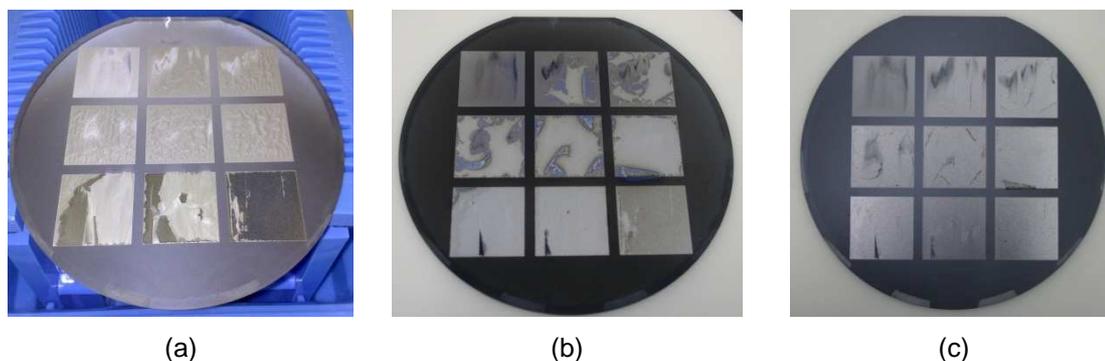


Figura 6.7. Lâminas de silício após a difusão por radiação laser (a), após a difusão em forno convencional (b) e após o ataque dos óxidos em solução de HF (c).

Imagens obtidas em microscópio óptico, com aumento de 20X, das superfícies das lâminas de silício após a difusão por radiação laser são apresentadas na Figura 6.8. Estas imagens correspondem à difusão por radiação laser com potência de 17,1 W, frequência de 60 kHz e velocidade de varredura de 500 mm/s. Observa-se que a superfície da lâmina de Si foi fundida, causando a difusão do boro a partir do *PBF20* depositado previamente por *spin-on*. Entretanto, não foram observadas alterações no aspecto das regiões difundidas por radiação laser após as etapas de ataque em solução de HF, Figura 6.8(b), difusão em forno convencional, Figura 6.8(c), e difusão em forno convencional seguida de ataque em solução de HF, Figura 6.8(d). A Figura 6.9 apresenta a superfície de uma lâmina de silício parcialmente fundida por radiação laser (esquerda) e parcialmente texturada, na qual podem ser observadas as micropirâmides de base quadrada formadas no processo inicial de texturação. A imagem foi obtida com microscópio óptico com aumento de 50X.

A Tabela 6.7 apresenta os valores de R_{\square} médios obtidos em dois processos de difusão realizados em forno convencional para a formação das regiões p^+ e p^{++} . Estes processos foram realizados com o objetivo de ajustar as variáveis tempo e temperatura de difusão para a formação dos emissores. Em ambos os processos de

difusão, previamente foi realizada a aplicação de radiação laser nas regiões de formação dos emissores seletivos. Os parâmetros do feixe laser foram: potência de 17,1 W, frequência de 60 kHz e velocidade de varredura de 500 mm/s. Os valores médios de R_{\square} , apresentados na Tabela 6.7, foram obtidos a partir da medição em 18 pontos em uma lâmina na região p^{++} e 16 pontos em uma lâmina na região p^{+} .

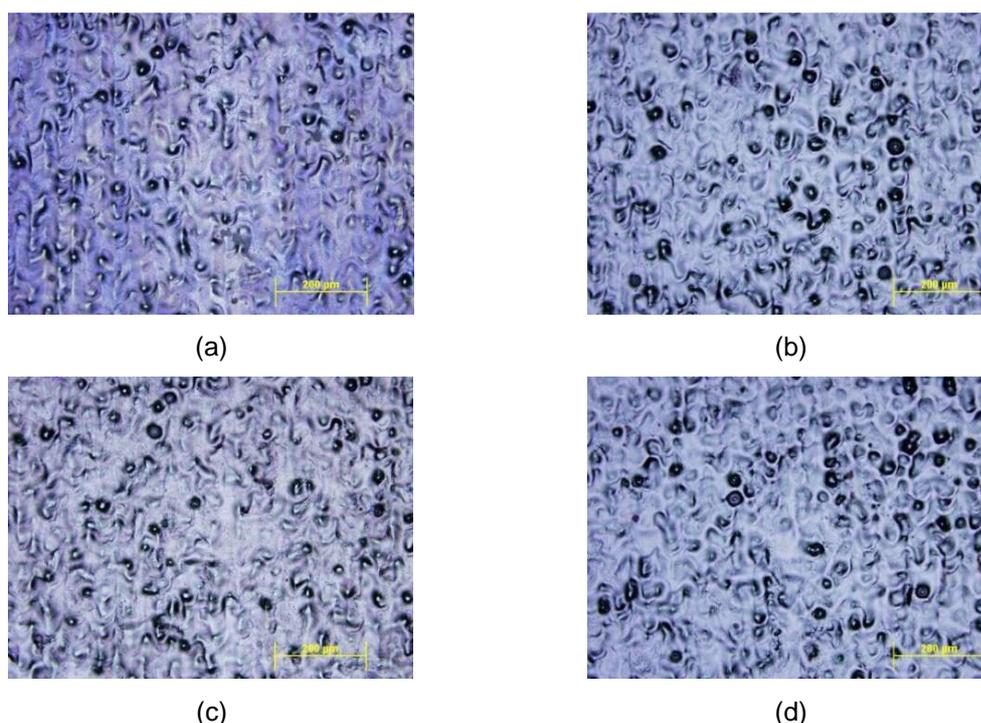


Figura 6.8. Lâminas de silício após a difusão por radiação laser, (a) antes de ataque em solução de HF, (b) após ataque em solução de HF, (c) após difusão em forno convencional e antes de ataque em solução de HF e (d) após difusão em forno convencional e ataque em solução de HF.

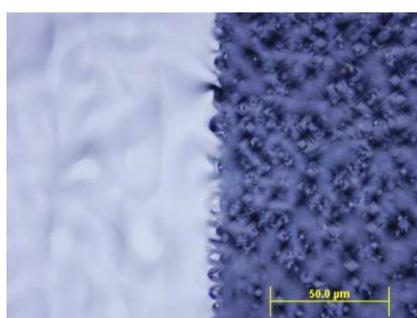


Figura 6.9. Superfície de uma lâmina de silício parcialmente fundida por radiação laser (esquerda) e parcialmente texturada (direita).

A partir dos valores de R_{\square} obtidos para difusão de boro a 950 °C por 30 min, os processos ES1 a ES5 foram desenvolvidos para fabricação de células solares

com áreas de 4,18 cm² e 61,58 cm². A Figura 6.10 ilustra uma lâmina de silício com as regiões p⁺⁺, formadas por radiação laser, de nove células solares, as quais foram desenhadas de acordo com a máscara de metalização previamente apresentada (Figura 5.19). A área totalmente varrida por radiação laser, no canto inferior direito, tem como finalidade a medição da R_□ na região p⁺⁺ durante o processo de fabricação dos dispositivos.

Tabela 6.7. Valores médios de R_□ medidos após difusão por radiação laser seguida de difusão em forno convencional.

Difusão de boro	R _□ (Ω/□) Emissor seletivo (p ⁺⁺)	R _□ (Ω/□) Emissor entre trilhas (p ⁺)
950 °C 30 min	23 ± 6	56 ± 4
975 °C 20 min	20 ± 5	44 ± 2

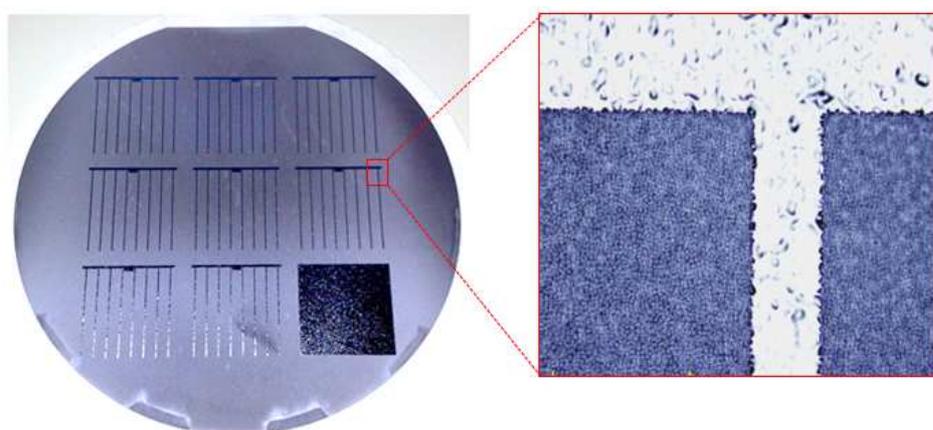


Figura 6.10. Lâmina de silício após a difusão por radiação laser para a fabricação de células solares com área de 4,18 cm² e ampliação de 10X da trilha, barra coletora e região texturizada entre trilhas.

Nos processos de fabricação de células solares com emissores seletivos foram utilizadas pastas metálicas de prata e alumínio (PV202 e PV3N1) e de alumínio (PV381) para a formação dos contatos metálicos nos emissores de boro. Dois aspectos são fundamentais para a fabricação de células solares com emissores seletivos e metalização por serigrafia: o alinhamento e as propriedades das pastas metálicas. Nos processos realizados, o alinhamento da máscara de metalização com os emissores seletivos formados por radiação laser foi feito de modo manual e, por

esta razão, uma pequena margem foi adotada com o desenho da área a ser varrida pela radiação laser um pouco maior do que a área impressa nas telas de metalização. Apesar disto, em muitas situações não houve a correta cobertura da região p^{++} pela pasta metálica. A Figura 6.11 apresenta uma ilustração em escala 2:1 de uma célula solar com área de 4,18 cm² com emissores seletivos formados por radiação laser e trilhas metálicas sobre a região p^{++} com pasta PV202.



Figura 6.11. Célula solar de área 4,18 cm² com emissores seletivos e metalização da face frontal com a pasta de Ag/Al PV202. Escala 2:1.

A Figura 6.12 mostra imagens obtidas em microscópio óptico de um bom alinhamento da malha metálica com a região p^{++} em (a) e (b), ao passo que na Figura 6.12(c) ocorreu um pequeno deslocamento da malha metálica em relação à região p^{++} .

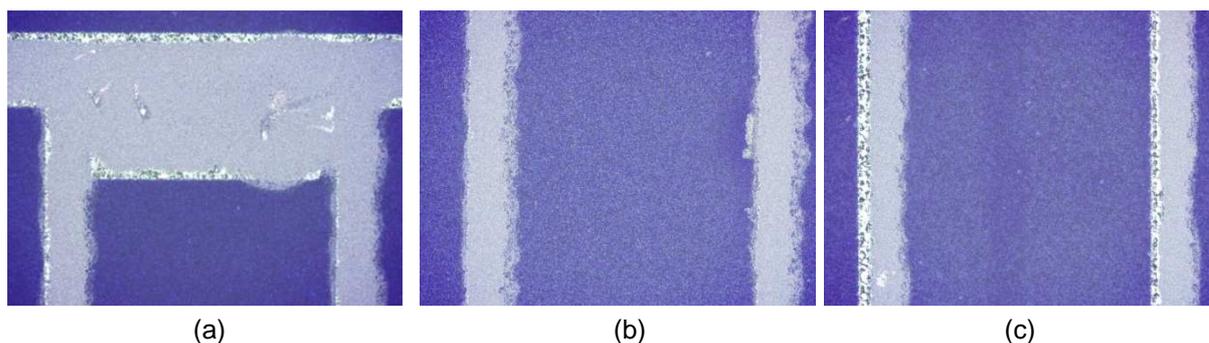


Figura 6.12. Imagem ampliada em 5X do alinhamento da malha metálica com a região p^{++} na barra coletora e trilhas em (a) e (b) e leve desalinhamento nas trilhas em (c). Pasta metálica de alumínio PV381.

A Figura 6.13 mostra duas imagens obtidas em microscópio óptico com um aumento de 20X de pontos nos quais não ocorreu a completa cobertura da região p^{++} pela pasta metálica devido ao desalinhamento, o qual é inerente ao processo de serigrafia. Nas células solares apresentadas nas Figuras 6.12 e 6.13 foi utilizada a

pasta metálica de alumínio PV381. Observa-se que os contornos da metalização não são bem definidos, o que ocorre devido às propriedades da pasta que favorecem o aumento da largura de trilha e prejudicam a definição da mesma. Esta característica é bastante distinta nas pastas metálicas de prata e alumínio, PV202 e PV3N1, de modo que a margem dimensional aplicada ao desenho da região p^{++} pode ser reduzida. As imagens obtidas em microscópio óptico apresentadas na Figura 6.14 ilustram o alinhamento resultante da deposição da pasta PV202 sobre a região p^{++} .

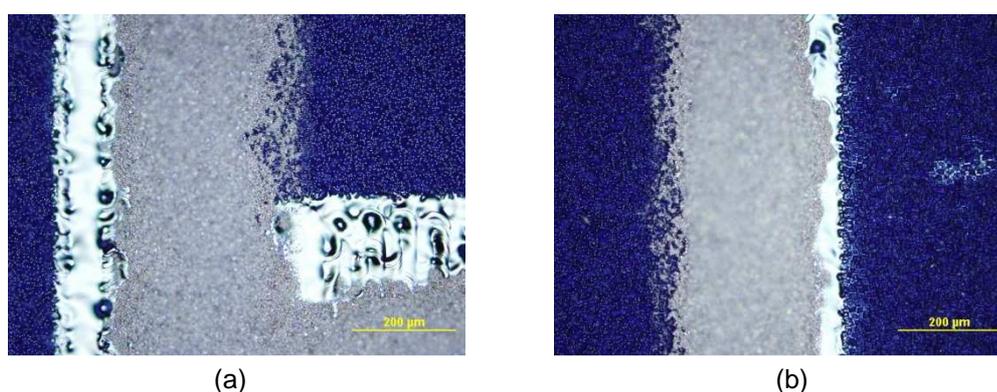


Figura 6.13. (a) Imagem ampliada em 20X do resultado do alinhamento da malha metálica com a região p^{++} na barra coletora em (a) e trilhas em (b). Pasta metálica de alumínio PV381.

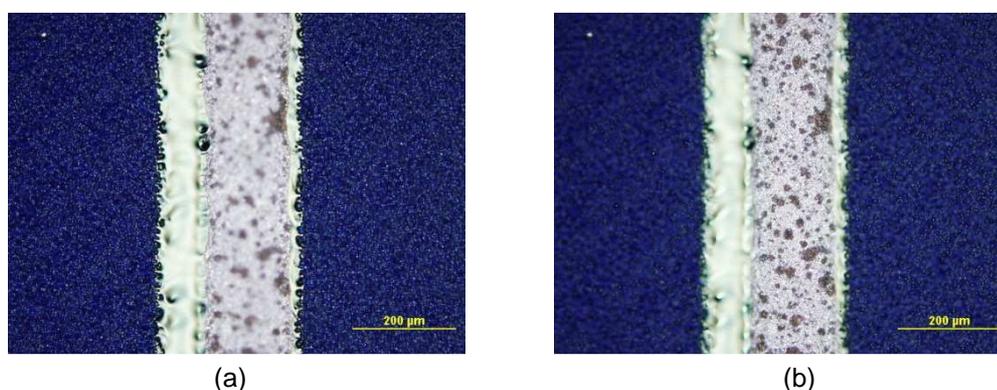


Figura 6.14. Imagens ampliadas em 20X do resultado do alinhamento da malha metálica com a região p^{++} nas trilhas de dispositivos com área de 4,18 cm². Pasta metálica de prata e alumínio PV202.

As regiões de aplicação da radiação laser têm suas propriedades antirreflexivas reduzidas devido à alteração da superfície, anteriormente texturada. Deste modo, os pontos não cobertos pela malha metálica representam perdas em relação às características elétricas dos dispositivos com superfície totalmente texturada. Da mesma forma, como parte da malha metálica recai sobre o emissor p^+ reduz-se a efetividade do uso de emissores seletivos. Deste modo, para fins de

avaliação dos dispositivos com emissores seletivos, foram desconsideradas no cálculo dos valores médios das características elétricas àquelas células solares em que não houve um alinhamento satisfatório da malha metálica com a região p^{++} .

A Tabela 6.8 apresenta os valores médios das características elétricas das células solares fabricadas a partir do processo ES1. Os processos A e B são idênticos, resultando da difusão de boro a 950 °C por 30 min seguida de oxidação a 900 °C por 20 min e difusão de fósforo a 845 °C por 50 min. No processo C, a difusão de boro foi realizada a 1000 °C por 20 min seguida de oxidação a 900 °C por 30 min e difusão de fósforo a 925 °C por 50 min. Os valores de R_{\square} das respectivas regiões dopadas são apresentados na Tabela 6.9.

Tabela 6.8. Valores médios das características elétricas de dispositivos fabricados a partir do processo ES1.

Processo ES1	CP	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
A	8	29,0 ± 2,0	518 ± 4	56 ± 12	8,4 ± 1,8
B	8	31,1 ± 0,8	506 ± 30	51 ± 12	8,1 ± 2,3
C	7	29,1 ± 1,3	511 ± 18	51 ± 6	7,6 ± 1,3

CP: quantidade de células produzidas.

Tabela 6.9. Valores médios de R_{\square} correspondentes a uma amostra de cada um dos processos apresentados na Tabela 6.8.

Processo ES1	$R_{\square} p^{++}$ (Ω/\square)	$R_{\square} p^{+}$ (Ω/\square)	$R_{\square} n^{+}$ (Ω/\square)
A	10,9 ± 0,7	60 ± 3	62,3 ± 2,9
B	14,3 ± 1,6	62 ± 13	56,4 ± 2,7
C	15 ± 3	36 ± 4	19,2 ± 1,3

Os valores médios de R_{\square} obtidos para os processos ES1-A e ES1-B são próximos aos valores previamente apresentados na Tabela 6.8. Estas condições, resultantes da difusão de boro a 950 °C por 30 min, permitiram a produção de dispositivos relativamente mais eficientes. Entretanto, os valores de eficiência são inferiores aos obtidos com células solares de emissor p^{+} formado a partir de BBr_3 , principalmente devido aos baixos valores de V_{oc} e FF. As curvas de densidade de

corrente em função da tensão elétrica dos dispositivos mais eficientes fabricados a partir do processo ES1 são apresentadas na Figura 6.15.

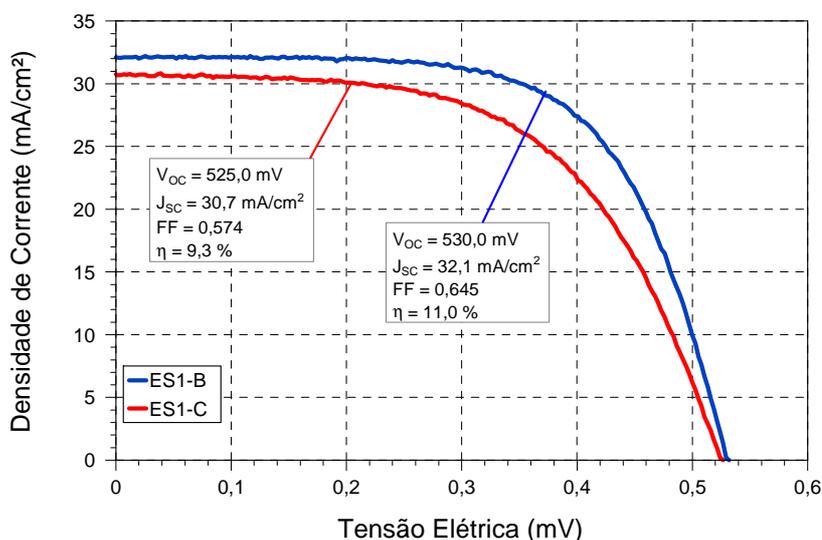


Figura 6.15. Curva JxV das células solares de maior eficiência obtidas com o processo ES1. Neste processo foi utilizada a pasta metálica de prata e alumínio PV202.

Os valores das características elétricas dos dispositivos de maior eficiência, representados nas curvas JxV ilustradas na Figura 6.15, mostram que o baixo FF das células solares é devido principalmente à resistência em série, a qual é acentuada na célula solar fabricada com o processo ES1-C.

Na Tabela 6.10 são apresentados os valores médios resultantes do processo ES2 em um comparativo com os resultados obtidos com os processos ES1-A e ES1-B. O processo ES2 é similar aos processos ES1-A e ES1-B, resultando da difusão de boro a 950 °C por 30 min seguida de oxidação a 900 °C por 20 min e difusão de fósforo a 845 °C por 50 min. Entretanto, no processo ES2 foi utilizada a pasta metálica de alumínio, PV381, em lugar da pasta metálica de prata e alumínio PV202, na face frontal das células solares. Uma vez que não é possível perfurar o filme AR com a pasta PV381, o filme foi depositado por evaporação após a metalização.

A substituição da pasta metálica de prata e alumínio, PV202, pela pasta de alumínio, PV381, na formação da malha metálica sobre o emissor p⁺ resultou em um aumento da V_{OC} e FF, consequentemente produzindo dispositivos mais eficientes. As pastas PV202 e PV381 foram originalmente desenvolvidas para a formação de

contatos posteriores e campo retrodifusor em células solares fabricadas em silício tipo p (Dupont, 2005), (Dupont, 2007). A prata favorece a soldagem das células solares, ao passo que o alumínio melhora o contato elétrico com a camada p⁺. O melhor contato elétrico obtido com a pasta de alumínio (PV381) é comprovado pelo aumento da V_{OC}.

Tabela 6.10. Valores médios das características elétricas de dispositivos fabricados a partir dos processos ES1-A, ES1-B e ES2.

Processo	CP	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
ES1-A (PV202)	8	29,0 ± 2,0	518 ± 4	56 ± 12	8,4 ± 1,8
ES1-B (PV202)	8	31,1 ± 0,8	506 ± 30	51 ± 12	8,1 ± 2,3
ES2 (PV381)	24	31,2 ± 0,5	555 ± 7	63,6 ± 2,6	11,0 ± 0,6

CP: quantidade de células produzidas.

Os valores médios das características elétricas dos dispositivos fabricados a partir do processo ES3 são apresentados na Tabela 6.11 em um comparativo com os resultados dos processos ES1-C e ES2. No processo ES3 foi introduzida uma etapa de aplicação de resina após a difusão de boro, a fim de proteger o óxido e evitar a difusão de fósforo na face frontal durante a difusão com POCl₃. A temperatura e os intervalos de tempo são os mesmos utilizados no processo ES1-C e o processo de metalização e deposição de filme AR são similares ao processo ES2.

Tabela 6.11. Valores médios das características elétricas de dispositivos fabricados a partir dos processos ES1-C, ES2 e ES3.

Processo	CP	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
ES1-C	7	29,1 ± 1,3	511 ± 18	51 ± 6	7,6 ± 1,3
ES2	24	31,2 ± 0,5	555 ± 7	63,6 ± 2,6	11,0 ± 0,6
ES3	24	29,5 ± 0,4	548 ± 8	60,7 ± 2,4	9,8 ± 0,4

CP: quantidade de células produzidas.

Os resultados obtidos com o processo ES3 indicam que os baixos valores das características elétricas obtidos nos processos ES-1 e ES-2 não estão associados à

compensação do emissor p^+ por fósforo, de modo que a proteção da face frontal com resina não é necessária. As curvas de densidade de corrente em função da tensão elétrica dos dispositivos mais eficientes fabricados a partir dos processos ES1, ES2 e ES3 são apresentadas na Figura 6.16. Pode-se observar que o FF é afetado pela elevada resistência série verificada nos dispositivos.

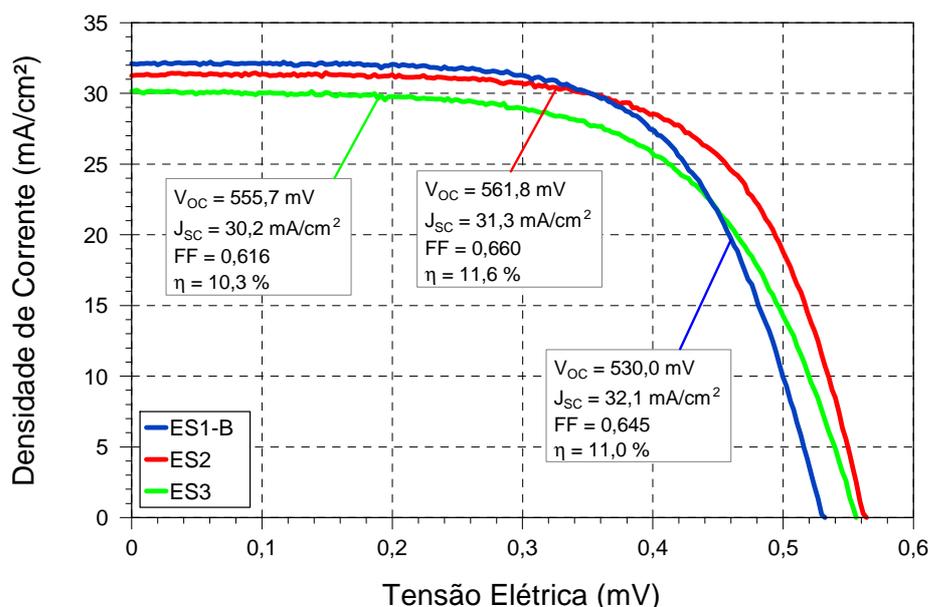


Figura 6.16. Curva JxV das células solares mais eficientes obtidas a partir dos processos ES1 (pasta metálica PV202), ES2 (pasta metálica PV381) e ES3 (pasta metálica PV381).

As Tabelas 6.12 e 6.13 apresentam os valores médios das características elétricas dos dispositivos fabricados a partir do processo ES4 com áreas de 4,18 cm² e 61,58 cm² para as seguintes condições:

A) Deposição de boro (*PBF20*) por *spin-on* seguida de difusão por radiação laser, nova deposição de boro (*PBF20*) por *spin-on* e difusão em forno convencional;

B) Deposição de boro (*PBF20*) por *spin-on* seguida de difusão por radiação laser, ataque superficial por *etch back*, nova deposição de boro (*PBF20*) por *spin-on* e difusão em forno convencional;

C) Deposição de boro (*PBF20*) por *spin-on* seguida de difusão por radiação laser, nova deposição de boro (*PBF20*) por *spin-on*, difusão em forno convencional e ataque superficial por *etch back*.

As curvas JxV dos dispositivos mais eficientes, com área de 4,18 cm², fabricados a partir dos processos ES2 e ES4 são apresentadas na Figura 6.17. As características elétricas dos dispositivos mais eficientes estão de acordo com os valores médios apresentados, nos quais se observa que os processos ES4-A, ES4-B e ES4-C possuem V_{OC}, FF e eficiência semelhantes. Entretanto, a J_{SC} superior verificada no processo ES4-A destaca a curva J-V do melhor dispositivo produzido a partir deste processo com uma eficiência pelo menos 0,5% acima dos demais. Contudo, verifica-se nos dispositivos do processo ES4 maior influência da elevada resistência em série, o que diminui o FF e a V_{OC} e, conseqüentemente, a eficiência dos dispositivos.

Tabela 6.12. Valores médios das características elétricas de dispositivos com área de 4,18 cm² fabricados a partir do processo ES4 e processo ES2.

Processo	CP	J _{SC} (mA/cm ²)	V _{OC} (mV)	FF (%)	η (%)
ES4-A	32	32,5 ± 0,9	548 ± 3	58 ± 4	10,3 ± 0,9
ES4-B	16	31,5 ± 0,4	553 ± 4	57,7 ± 2,4	10,0 ± 0,5
ES4-C	16	31,8 ± 1,1	552,3 ± 2,9	55 ± 3	9,6 ± 0,7
ES2	24	31,2 ± 0,5	555 ± 7	63,6 ± 2,6	11,0 ± 0,6

CP: quantidade de células produzidas.

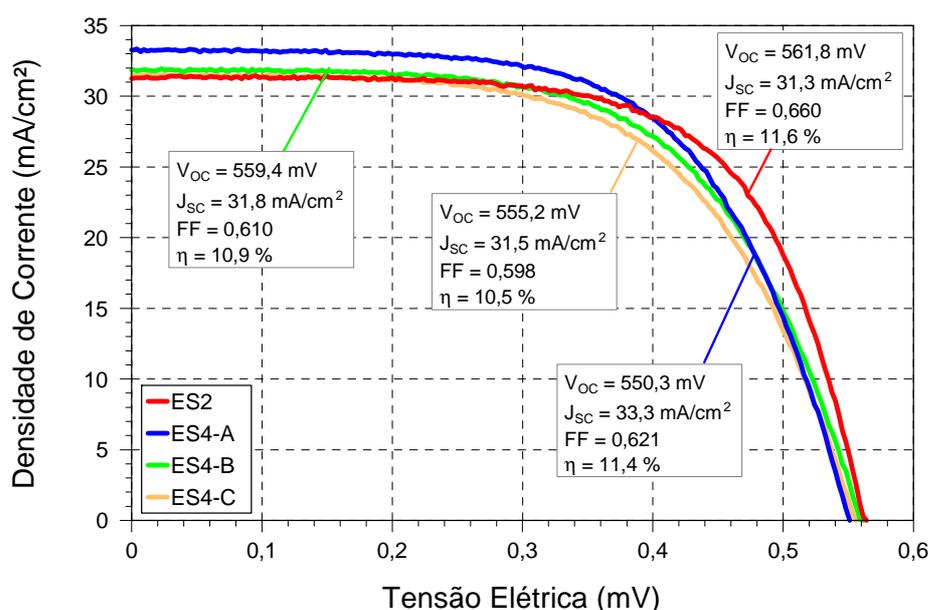


Figura 6.17. Curva JxV das células solares mais eficientes com área de 4,18 cm² obtidas a partir dos processos ES2 e ES4.

As curvas JxV dos dispositivos mais eficientes com área de 61,58 cm² fabricados a partir do processo ES4 são apresentadas na Figura 6.18. Os valores de V_{OC} e J_{SC} inferiores aos verificados nos dispositivos de área 4,18 cm² foram compensados pelo aumento no FF, o que resultou em eficiências similares para as células solares com área de 61,58 cm². Porém, as curvas J-V destes dispositivos também indicam elevada resistência série. As três metodologias aplicadas ao processo ES4 resultaram em dispositivos similares, não justificando o acréscimo de etapas de *etch back* no processo de fabricação.

Tabela 6.13. Valores médios das características elétricas de dispositivos com área de 61,58 cm² fabricados a partir dos processos ES4.

Processo ES4	CP	J _{SC} (mA/cm ²)	V _{OC} (mV)	FF (%)	η (%)
A	4	29,1 ± 0,2	540,2 ± 0,9	64,2 ± 0,9	10,1 ± 0,2
B	2	28,5 ± 0,2	542,4 ± 0,8	67,3 ± 0,2	10,4 ± 0,1
C	2	28,8 ± 0,1	542,6 ± 0,7	66,8 ± 0,1	10,44 ± 0,01

CP: quantidade de células produzidas.

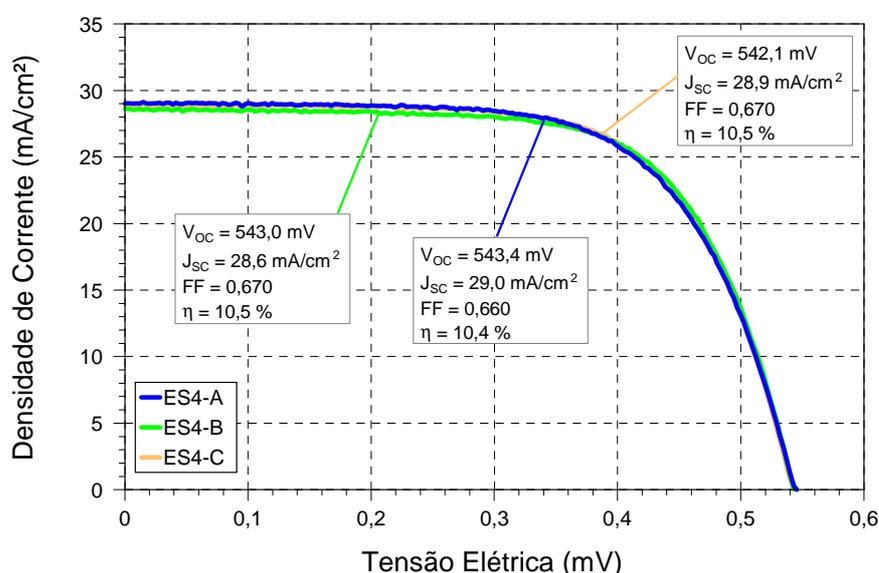


Figura 6.18. Curva JxV das células solares de maior eficiência com área de 61,58 cm² obtidas a partir do processo ES4.

O processo ES4-A, no qual o dopante *PBF20* foi depositado por *spin-on* com rotação de 2000 rpm antes e após a difusão por radiação laser, pode ser comparado ao processo ES2, no qual o dopante *PBF20* foi depositado apenas antes da difusão

por radiação laser também por *spin-on*, porém com rotação de 1000 rpm. Os resultados destes processos são similares, sendo que o processo ES2 apresentou um maior FF e, por consequência, uma maior eficiência. Entretanto, a deposição do *PBF20* após a difusão por radiação laser altera a concentração de boro na superfície da camada dopada bem como altera o perfil de dopagem do emissor. A Figura 6.19 apresenta os gráficos dos perfis de difusão obtidos a partir da formação do emissor p^{++} por difusão com laser em lâminas de silício tipo n em comparação com emissores homogêneos p^+ de boro formados a partir de *spin-on* e BBr_3 (processo EH1).

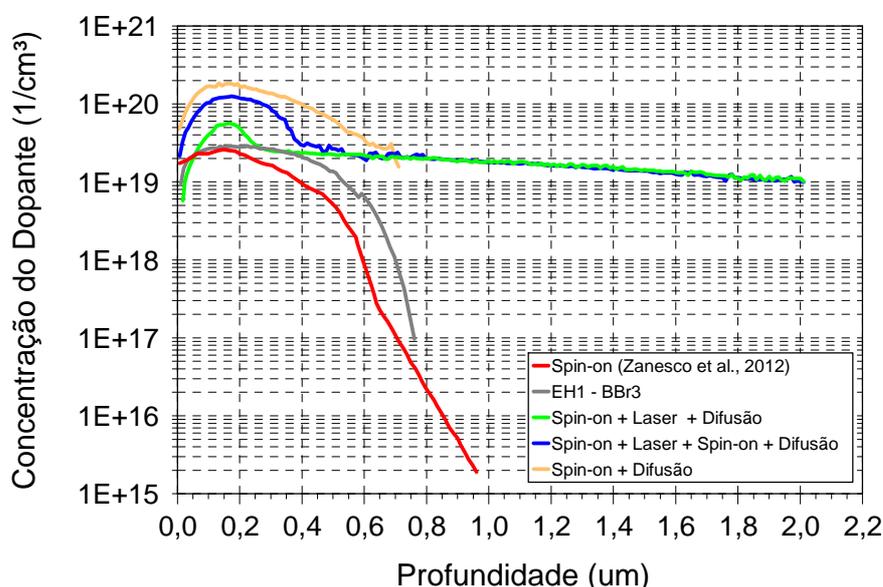


Figura 6.19. Perfil de difusão de emissores p^+ e p^{++} obtidos por diferentes métodos de processamento.

De acordo com a Figura 6.19, os emissores seletivos formados por difusão com radiação laser apresentam elevada profundidade, porém baixa concentração superficial. A deposição de *PBF20* novamente após a difusão por radiação laser permite a obtenção de maiores valores de concentração de superfície. Entretanto, observa-se da mesma forma uma depleção de átomos de boro junto à superfície, o que reduz a qualidade do contato elétrico entre o silício e a malha metálica. O uso de *etch back* para remoção da camada superficial com baixa concentração de dopantes não resultou em uma melhora significativa das características elétricas dos dispositivos produzidos (processos ES4-C), considerando-se as variações de R_{\square} apresentadas na Tabela 6.14.

Tabela 6.14. Valores médios de R_{\square} para as lâminas de silício submetidas ao ataque por *etch back* após a difusão de fósforo no processo ES4.

Processo ES4				
Região dopada	R_{\square} (Ω/\square) Lâmina processada	R_{\square} (Ω/\square) <i>etch back</i> 4 min.	R_{\square} (Ω/\square) Lâmina processada	R_{\square} (Ω/\square) <i>etch back</i> 5 min.
p^{++}	$16,2 \pm 1,2$	$16,8 \pm 0,8$	$19,7 \pm 2,0$	$20,2 \pm 0,9$
p^{+}	62 ± 5	74 ± 4	63 ± 4	75 ± 4
n^{+}	$53,3 \pm 1,8$	$54,1 \pm 1,1$	57 ± 3	$170 \pm 8^{*}$

(*) Com a face posterior (n^{+}) sem proteção e exposta ao ataque por *etch back* ocorreu a remoção da camada dopada.

Ataques com *etch back* foram realizados nos intervalos de tempo de 4 min e 5 min e observou-se que a variação da R_{\square} na região p^{++} foi baixa se comparada à variação observada na região p^{+} . Isto implicou no aumento da R_{\square} do emissor entre trilhas que originalmente apresentava características adequadas. Com o ataque *etch back*, nas regiões p^{+} e p^{++} , o emissor n^{+} não deve sofrer variação de R_{\square} . O grupo de células solares ES4-B foi submetido ao ataque *etch back* após a difusão por radiação laser com o objetivo de remover imperfeições superficiais que pudessem promover a formação de centros de recombinação. Observou-se que não houve variação das características elétricas dos dispositivos em função deste procedimento, o que indica que a alteração superficial da área difundida pela radiação laser não agrega defeitos e/ou contaminantes superficiais. Portanto, comprova-se que os defeitos localizam-se no volume do emissor p^{+} .

No processo ES5, a formação dos emissores seletivos por radiação laser foi realizada sobre o borosilicato e, além disto, foram avaliados procedimentos de metalização com a pasta PV3N1 e a passivação da face posterior por filme AR de TiO_2 depositado por evaporação. A Tabela 6.15 apresenta os valores médios das características elétricas das células fabricadas com o processo ES5, de acordo com:

- A) Metalização com pasta de Al (PV381);
- B) Metalização com pasta de Ag/Al (PV3N1);
- C) Filme AR de TiO_2 na face posterior e metalização com a pasta PV381 (Al);
- D) Filme AR de TiO_2 na face posterior e metalização com a pasta PV3N1 (Ag/Al).

Tabela 6.15. Valores médios das características elétricas de dispositivos com área de 61,58 cm² fabricados a partir dos processos ES5.

Processo ES5	CP	J _{SC} (mA/cm ²)	V _{OC} (mV)	FF (%)	η (%)
A	1	27,6	514,2	48,0	6,8
B	3	29,49 ± 0,04	473 ± 4	38,0 ± 1,1	5,3 ± 0,2
C	2	27,8 ± 0,8	528,3 ± 1,5	51,8 ± 2,6	7,6 ± 0,1
D	2	29,1 ± 0,5	404 ± 151	39 ± 15	5 ± 4

CP: quantidade de células produzidas.

Em comparação aos demais métodos utilizados para a fabricação de células solares com emissores seletivos, o processo de difusão por radiação laser realizado após as difusões das regiões p⁺ e n⁺ resulta em dispositivos com valores inferiores de J_{SC}, V_{OC}, FF e eficiência. Os resultados apresentados indicam que o uso da pasta PV3N1 nas mesmas condições utilizadas para a pasta PV381 resulta em menores valores de V_{OC}, FF e eficiência. A deposição de filme AR na face posterior resultou em uma leve melhoria das características elétricas dos dispositivos com a pasta PV381, não sendo conclusivo o experimento com a pasta PV3N1. As curvas JxV dos dispositivos de maior eficiência com área de 61,58 cm² fabricados a partir do processo ES5 são apresentadas na Figura 6.20.

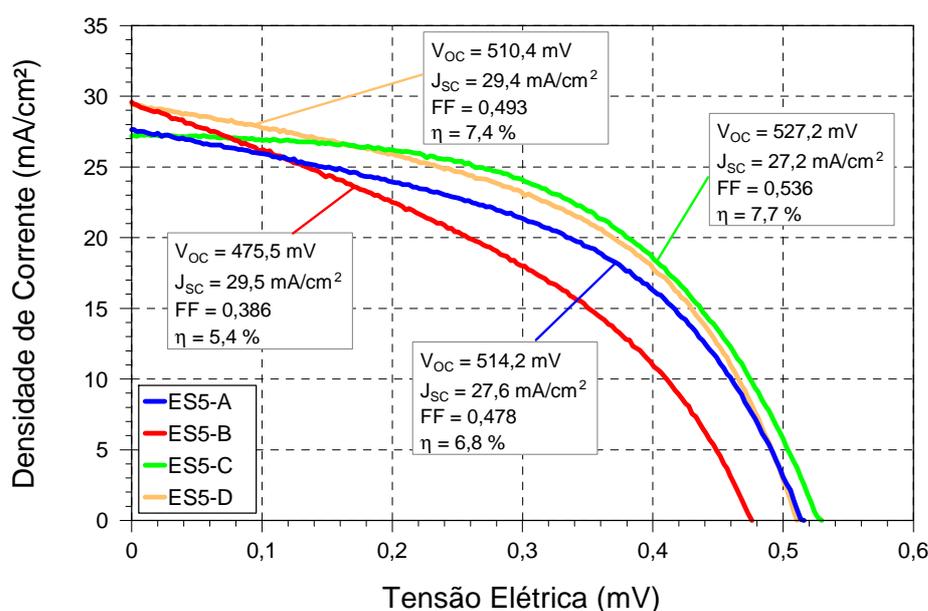


Figura 6.20. Curva JxV das células solares de maior eficiência com área de 61,58 cm² obtidas a partir do processo ES5.

De acordo com Horiuchi et al. (2007), células solares fabricadas em silício tipo n são suscetíveis a problemas associados à elevada resistência em série com a utilização de radiação laser para a formação de emissores, resultando na redução da J_{SC} , V_{OC} e FF se comparadas à difusões realizadas em fornos convencionais. Segundo Horiuchi et al. (2007), valores da ordem de $300 \Omega/\square$ de emissores e BSF formados por radiação laser, podem justificar a elevada resistência em série. Jäger et al. (2014) cita valores da ordem de $30 \Omega/\square$ para a formação de BSF local de boro obtido por meio de difusão por radiação laser em substratos tipo p. A obtenção da desejada resistência de folha e profundidade de junção é função direta do ajuste da intensidade do feixe de radiação laser e, geralmente, estudos apresentam a variação das características elétricas (R_{\square} , J_{SC} , V_{OC} , FF e eficiência) em função da potência da radiação laser aplicada (Horiuchi et al., 2007), (Hameiri et al., 2011), (Jäger et al., 2014). Nesta tese os parâmetros do feixe laser não foram modificados nos processos de fabricação de células solares, no entanto, as propriedades elétricas dos dispositivos apresentaram variações. A Figura 6.21 apresenta a V_{OC} média observada nas células solares com emissores seletivos.

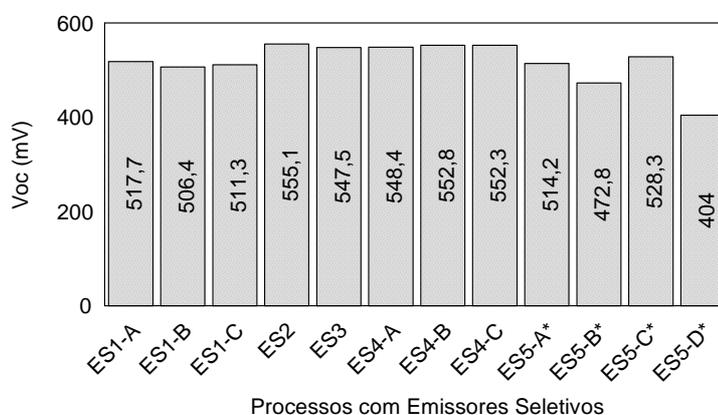


Figura 6.21. V_{OC} média em processos de fabricação de dispositivos com emissores seletivos.

O maior valor médio de V_{OC} foi observado no processo ES2, a partir do qual foram obtidas as maiores eficiências na fabricação de células solares com emissores seletivos. No entanto, uma tensão de circuito aberto da ordem de 555 mV está muito abaixo dos valores de V_{OC} obtidos em células solares com emissores homogêneos (ver Tabela 6.6). Contudo, a célula solar mais eficiente do processo ES2, utilizando pasta metálica de alumínio sobre o emissor p^{++} , apresenta um aumento da eficiência quântica interna na faixa entre 400 nm e 600 nm em comparação à células solares

com emissores homogêneos, conforme mostra a Figura 6.22. Este resultado demonstra que o emissor mais fino entre trilhas possibilita uma maior eficiência na coleta dos portadores de carga. No entanto, associado ao emissor seletivo faz-se necessária a aplicação de um filme passivador para elevar a EQI no intervalo comentado.

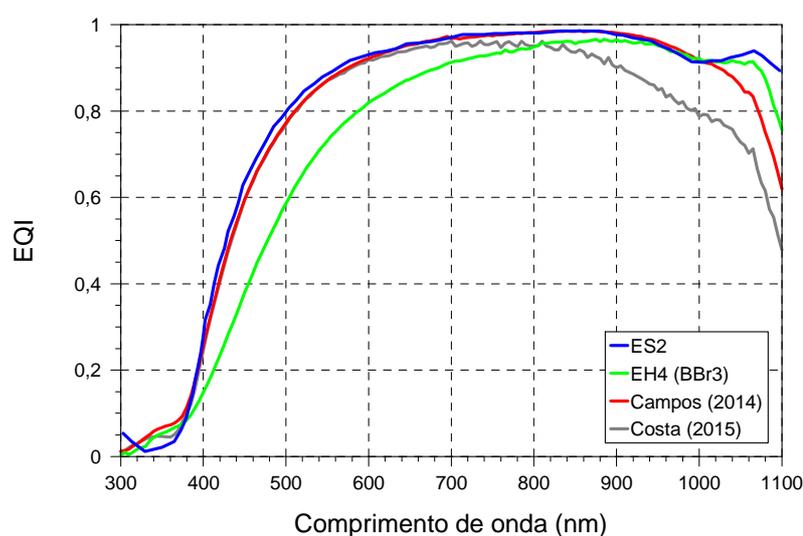


Figura 6.22. Curva de EQI da célula solar mais eficiente produzida a partir do processo ES2 em comparação a células solares p^+nn^+ com emissores homogêneos.

6.3. Resultados de Células Solares com Emissor p^+ Obtido por *Spin-on*

A Tabela 6.16 apresenta os valores médios das características elétricas das células solares fabricadas a partir da aplicação do processo EHS1. Os processos A e B são idênticos, resultando da difusão de boro a 950 °C por 30 min seguida de oxidação a 900 °C por 20 min e difusão de fósforo a 845 °C por 50 min. No processo C a difusão de boro foi realizada a 1000 °C por 20 min seguida de oxidação a 900 °C por 30 min e difusão de fósforo a 925 °C por 50 min .

Assim como observado no processo de fabricação de células solares com emissores seletivos, ES1, regiões dopadas p^+ e n^+ com resistências de folha da ordem de 62 Ω/\square e 56 Ω/\square respectivamente, produziram células solares mais eficientes. As curvas JxV dos dispositivos mais eficientes fabricados a partir do processo EHS1 são apresentadas na Figura 6.23. Em relação aos dispositivos com emissores seletivos, estes apresentam um significativo aumento na V_{OC} e J_{SC} , entretanto um aumento menos expressivo no FF.

Tabela 6.16. Valores médios das características elétricas de dispositivos fabricados a partir do processo EHS1.

Processo EHS1	CP	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
A	9	32,9 ± 2,0	562,9 ± 2,8	65 ± 6	11,9 ± 1,0
B	4	32,9 ± 0,7	572 ± 5	64 ± 3	12,1 ± 0,6
C	9	31,1 ± 1,0	577 ± 13	54 ± 10	9,8 ± 2,1

CP: quantidade de células produzidas.

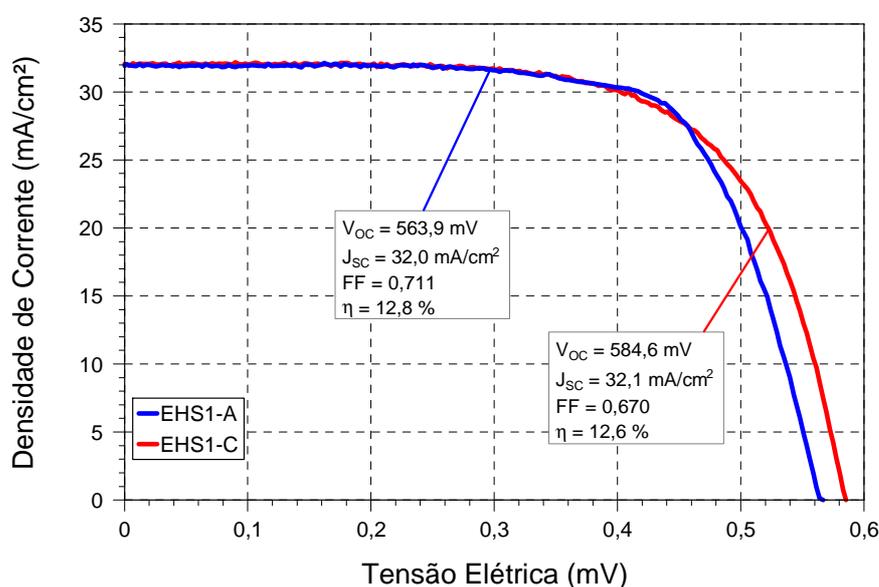


Figura 6.23. Curva JxV das células solares mais eficientes produzidas com o processo EHS1.

Na Tabela 6.17 são apresentados os valores médios das características elétricas dos dispositivos fabricados a partir do processo EHS2 conforme as seguintes condições:

A) Deposição de boro (*PBF20*) por *spin-on* com rotação de 1000 rpm e temperatura de queima das pastas metálicas de 890 °C na etapa de metalização;

B) Deposição de boro (*PBF20*) por *spin-on* com rotação de 1000 rpm e temperatura de queima das pastas metálicas na faixa de 840 °C a 890 °C na etapa de metalização;

C) Deposição de boro (*PBF20*) por *spin-on* com rotação de 2000 rpm e temperatura de queima das pastas metálicas na faixa de 840 °C a 890 °C na etapa de metalização.

Tabela 6.17. Valores médios das características elétricas de dispositivos fabricados a partir do processo EHS2, conforme grupos de variações nos parâmetros de fabricação (A, B, C), e conforme as diferentes temperaturas de queima aplicadas na etapa da metalização. T.Q. corresponde à temperatura de queima.

EHS2	T.Q.	CP	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
A	890 °C	9	32,3 ± 0,3	577,1 ± 2,2	63 ± 3	11,8 ± 0,6
B	840 °C	8	32,3 ± 0,2	568 ± 8	60,4 ± 2,7	11,1 ± 0,5
	850 °C	9	33,6 ± 0,1	571 ± 6	62,2 ± 2,5	11,9 ± 0,6
	860 °C	9	33,3 ± 0,2	564 ± 12	61 ± 6	11,4 ± 1,1
	870 °C	9	33,2 ± 0,3	567 ± 12	62,0 ± 2,8	11,7 ± 0,7
	880 °C	9	32,5 ± 0,3	566 ± 9	61 ± 4	11,2 ± 0,9
	890 °C	9	32,5 ± 0,2	570 ± 9	63,7 ± 1,1	11,8 ± 0,3
C	840 °C	9	32,8 ± 0,1	576,4 ± 2,2	60,9 ± 2,4	11,5 ± 0,4
	850 °C	9	32,8 ± 0,1	577,6 ± 1,4	61,5 ± 2,2	11,7 ± 0,5
	860 °C	9	32,4 ± 0,1	574 ± 3	62,3 ± 2,3	11,6 ± 0,5
	880 °C	9	32,5 ± 0,3	577,4 ± 2,7	61 ± 4	11,5 ± 0,7
	890 °C	9	32,5 ± 0,1	577,7 ± 0,8	63,7 ± 1,6	12,0 ± 0,3
ESH1						
A	890 °C	9	32,9 ± 2,0	562,9 ± 2,8	65 ± 6	11,9 ± 1,0
B	890 °C	4	32,9 ± 0,7	572 ± 5	64 ± 3	12,1 ± 0,6

CP: quantidade de células produzidas.

Os resultados do processo EHS2 demonstram que com as temperaturas de queima de 850 °C e 890 °C foram obtidos os maiores valores de eficiência. Entretanto, não se observou uma relação entre temperatura de queima das pastas e a eficiência final dos dispositivos, verificando-se flutuações nos valores das características elétricas resultando em diferenças próximas a 1% na eficiência.

Em dispositivos com emissores homogêneos, a variação da rotação do *spinner* na deposição de *PBF20* também não teve influência nas características elétricas das células solares, como foi observado em dispositivos com emissores

seletivos. Em um comparativo com o processo ESH1, no qual foi utilizada a pasta metálica PV202 sobre o emissor p^+ , os resultados com a aplicação da pasta PV381 no processo ESH2 foram similares e, em ambas as situações, os valores de eficiência obtidos foram superiores aos obtidos em dispositivos com emissores seletivos, principalmente devido ao aumento da V_{OC} .

A Tabela 6.18 apresenta os valores médios das características elétricas resultantes do processo EHS3 e do processo EHS1-C. No processo EHS3 foi aplicada uma camada de resina na face frontal (emissor p^+) para proteger o óxido durante o ataque em HF e evitar assim a contaminação por átomos de fósforo durante a difusão com $POCl_3$. Foram utilizadas lâminas de silício dos tipos Cz e FZ. Comparando os resultados obtidos com Si-Cz e Si-FZ no processo EHS3, conclui-se que os problemas associados aos baixos valores de FF e V_{OC} não estão associados à qualidade das lâminas de silício. Os resultados do processo EHS3 também demonstram que com a aplicação de resina prévia à difusão de fósforo, os dispositivos fabricados com as temperaturas de difusão do processo EHS1-C atingiram eficiências iguais e/ou superiores à resultantes dos processos EHS1-A e EHS1-B. Os valores de resistência de folha das regiões dopadas de amostras do processo EHS3 são apresentadas na Tabela 6.19.

Tabela 6.18. Valores médios das características elétricas de dispositivos fabricados a partir do processo EHS3 e EHS1-C.

Processo	CP	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (mV)	FF (%)	η (%)
EHS3-Cz	18	32,7 ± 0,2	586,1 ± 2,1	65,7 ± 1,7	12,6 ± 0,4
EHS3-FZ	18	32,6 ± 0,2	588,0 ± 1,8	67,0 ± 2,3	12,8 ± 0,5
EHS1-C	9	31,1 ± 1,0	577 ± 13	54 ± 10	9,8 ± 2,1

CP: quantidade de células produzidas.

Tabela 6.19. Valores médios de R_{\square} correspondentes ao processo EHS3.

Processo EHS3		
Região dopada	R_{\square} (Ω/\square) - Si-Cz	R_{\square} (Ω/\square) - Si-FZ
p^+	30,6 ± 1,9	33,8 ± 1,9
n^+	17,0 ± 2,6	16,1 ± 0,5

Os valores médios resultantes do processo EHS4, no qual a pasta metálica PV381 foi depositada na face frontal, e EHS3-Cz, no qual foi depositada na face frontal a pasta PV202 são apresentados na Tabela 6.20. Estes resultados indicam que o uso da pasta PV202 sobre o emissor p^+ de baixa resistência de folha, obtido em temperaturas de difusão mais altas, eleva os valores de J_{sc} , V_{oc} e FF, se comparados aos resultados obtidos com a pasta PV381. Do mesmo modo, a aplicação de resina em processos com temperaturas de difusão mais elevadas resultou em maiores valores das características elétricas dos dispositivos.

As curvas JxV dos dispositivos mais eficientes fabricados a partir dos processos EHS3-Cz e EHS4 são apresentadas na Figura 6.24, onde se observa principalmente a variação na J_{sc} .

Tabela 6.20. Valores médios das características elétricas de dispositivos fabricados a partir do processo EHS4 e EHS3-Cz.

Processo	CP	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
EHS4	15	30,0 ± 0,5	570 ± 16	62 ± 4	10,6 ± 0,9
EHS3-Cz	18	32,7 ± 0,2	586,1 ± 2,1	65,7 ± 1,7	12,6 ± 0,4

CP: quantidade de células produzidas.

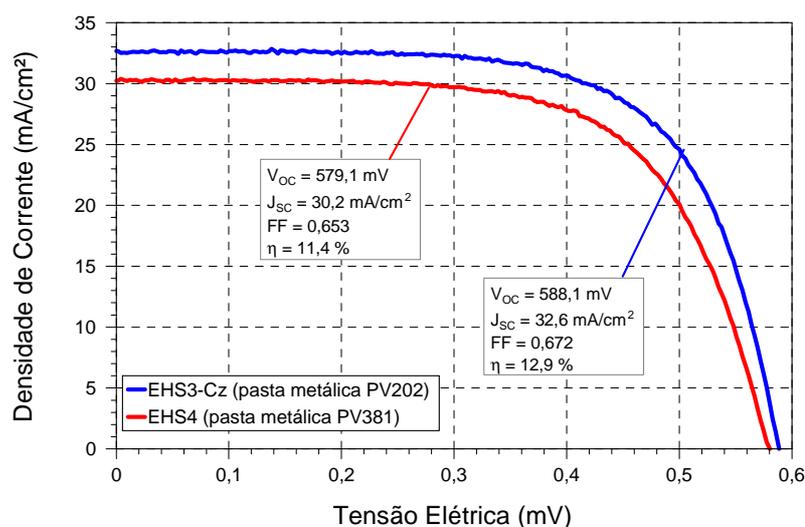


Figura 6.24. Curva JxV das células solares mais eficientes dos processos EHS3-Cz e EHS4.

Os valores médios das características elétricas dos dispositivos fabricados a partir do processo EHS5 são apresentados na Tabela 6.21. Observa-se que a

utilização de filme AR de TiO₂ depositado por evaporação na face posterior com o objetivo de passivar esta superfície não teve efeito sobre os parâmetros de tensão e corrente elétrica dos dispositivos. Contudo, observa-se um aumento significativo da V_{OC} e FF da célula solar em que foi utilizada a pasta metálica PV3N1. O resultado foi um aumento superior a 1% (absoluto) em comparação aos demais dispositivos fabricados com as pastas PV202 e PV381.

Tabela 6.21. Valores médios das características elétricas de dispositivos fabricados a partir do processo EHS5.

Processo EHS5	CP	J _{SC} (mA/cm ²)	V _{OC} (mV)	FF (%)	η (%)
Al (PV381)	1	27,5	580,2	68,0	10,8
Ag/Al (PV3N1)	1	31,8	585,9	74,0	13,8
Al (PV381) e Filme AR posterior	2	28,2 ± 0,2	583,2 ± 0,2	66,0 ± 0,9	10,8 ± 0,1
Ag/Al (PV3N1) e Filme AR posterior	2	31,8 ± 0,1	580,7 ± 0,4	70,1 ± 0,6	12,9 ± 0,2

CP: quantidade de células produzidas.

As curvas JxV dos dispositivos mais eficientes fabricados a partir do processo EHS5 são apresentadas na Figura 6.25. O uso da pasta PV3N1 na metalização da face p⁺, específica para emissores dopados com boro, proporcionou o aumento do FF, resultando em uma maior eficiência dos dispositivos.

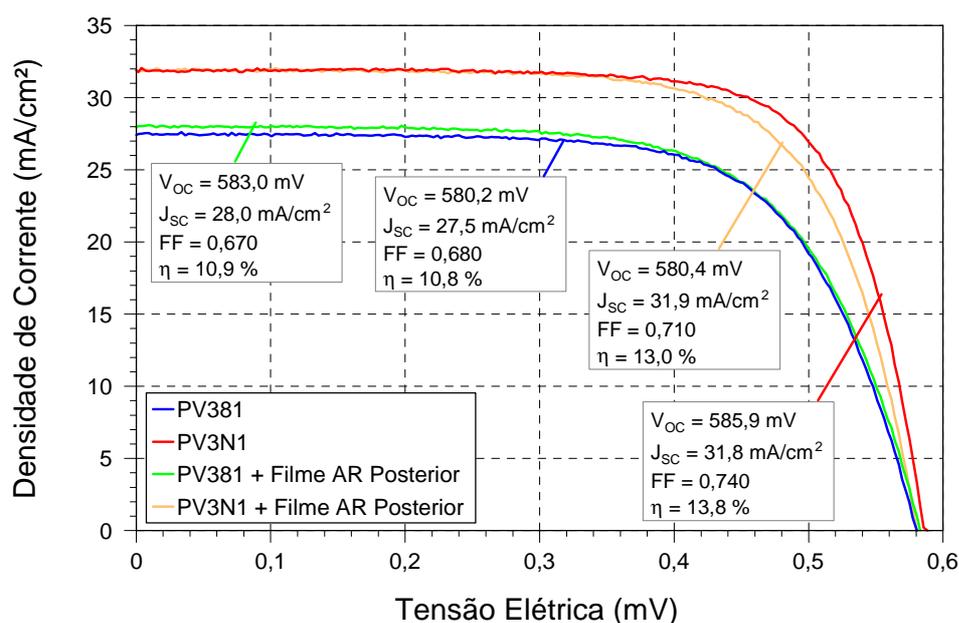


Figura 6.25. Curva JxV das células solares de maior eficiência produzidas com o processo EHS5.

Na Tabela 6.22 são apresentados os valores médios das características elétricas dos dispositivos fabricados a partir do processo EHS6, no qual foi utilizada a pasta PV3N1, para as seguintes condições:

A) Filme AR de TiO_2 depositado por evaporação antes da etapa de metalização;

B) Filme AR de TiO_2 depositado por evaporação após a etapa de metalização.

Tabela 6.22. Valores médios das características elétricas de dispositivos fabricados a partir do processo EHS6.

EHS6	T.Q.	CP	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (mV)	FF (%)	η (%)
A	850 °C	5	31,5 ± 0,2	585,1 ± 0,5	74,4 ± 0,3	13,7 ± 0,1
	860 °C	3	31,6 ± 0,1	585,5 ± 0,3	74,8 ± 0,4	13,8 ± 0,1
B	840 °C	4	32,5 ± 0,1	585,7 ± 0,5	73,4 ± 0,5	14,0 ± 0,1
	850 °C	4	32,6 ± 0,1	586,0 ± 0,5	74,5 ± 0,4	14,2 ± 0,1

CP: quantidade de células produzidas; T.Q.: temperatura de queima.

Os parâmetros elétricos dos dispositivos fabricados a partir do processo EHS6 convergem ao que foi observado no processo EHS5, sendo notado um aumento da eficiência dos dispositivos com o aumento da temperatura de queima para valores de 840 °C, 850 °C e 860 °C. Nos dispositivos em que o filme AR foi depositado após a metalização, ou seja, não sofreu queima, observou-se um aumento em torno de 1 mA/cm² na J_{SC} . Este aumento na J_{SC} resultou em um aumento de aproximadamente 0,2% (absoluto) na eficiência final das células solares. A curva JxV da célula solar mais eficiente fabricada a partir do processo EHS6 é apresentada na Figura 6.26.

A Tabela 6.23 apresenta os valores médios resultantes após etapas consecutivas de recozimento nas lâminas do grupo EHS6-B, ou seja, células solares com filme AR que não sofreram a queima da etapa de metalização. Com o recozimento, os dispositivos apresentaram perdas na eficiência, atingindo valores próximos aos obtidos com o processo EHS6-A. Observa-se que ocorre a redução da J_{SC} dos dispositivos quando submetidos aos processos de recozimento e queima. A

Figura 6.27 apresenta a curva $I \times V$ de um dos dispositivos do processo EHS6 antes e após a queima a temperatura de 840 °C.

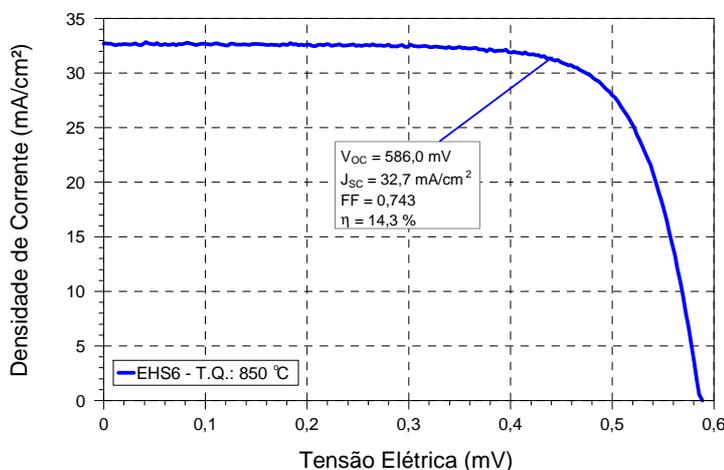


Figura 6.26. Curva $J \times V$ da célula solar mais eficiente fabricada a partir do processos EHS6.

Tabela 6.23. Valores médios das características elétricas de dispositivos fabricados a partir do processo EHS6-B. T é a temperatura de queima ou recozimento.

EHS6-B					
T (°C)	CP	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
Valores prévios ao recozimento	2	$32,75 \pm 0,01$	$586,7 \pm 0,1$	$73,2 \pm 0,4$	$14,1 \pm 0,1$
400	2	$32,5 \pm 0,1$	$587,8 \pm 0,1$	$74,1 \pm 0,4$	$14,13 \pm 0,04$
450	2	$31,9 \pm 0,2$	$587,51 \pm 0,01$	$74,1 \pm 0,4$	$13,87 \pm 0,01$
500	2	$32,27 \pm 0,02$	$587,1 \pm 0,2$	$74,6 \pm 0,0$	$14,1 \pm 0,0$
840	2	$31,64 \pm 0,11$	$583,91 \pm 0,24$	$74,5 \pm 0,0$	$13,76 \pm 0,04$

CP: quantidade de células produzidas.

As Figuras 6.28, 6.29 e 6.30 ilustram os efeitos da queima sobre o filme AR de TiO_2 depositado por evaporação. Observa-se que com o processo de queima melhora a homogeneidade do filme AR de TiO_2 . Para temperatura de queima de 860 °C ocorre um deslocamento do ponto de mínima refletância de 600 nm para 470 nm e a partir de 500 nm verifica-se o aumento da refletância. Como se pode ver na Figura 6.30, estas alterações nas propriedades do filme AR provocadas pela redução de sua espessura ocasionam perdas na eficiência dos dispositivos em até 0,6% (absoluto). A redução na espessura do filme AR é apresentada na Tabela 6.24.

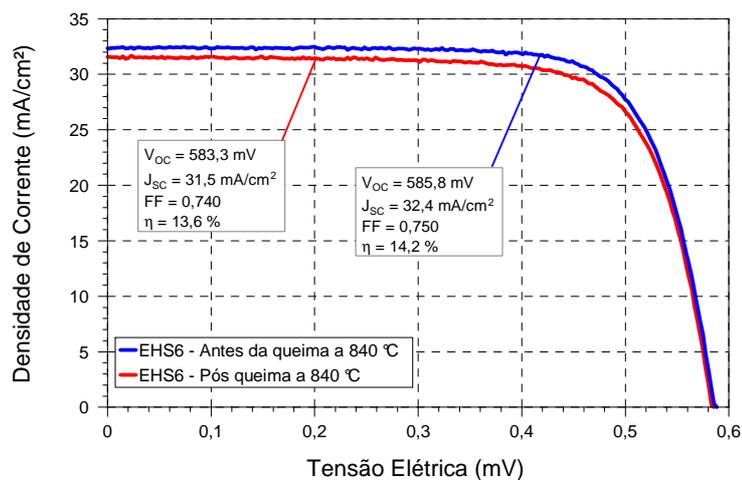


Figura 6.27. Curva JxV de uma célula solar fabricada a partir do processo EHS6 antes e após a queima a temperatura de 840 °C.

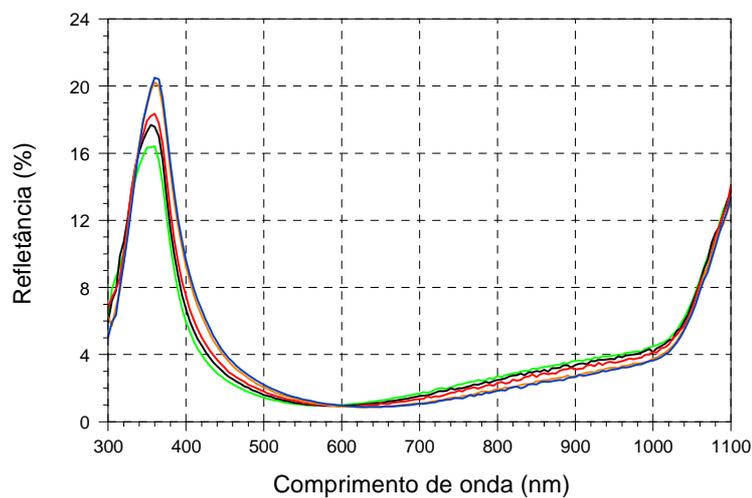


Figura 6.28. Curvas de refletância medidas em cinco pontos em uma célula solar do processo EHS6 antes da queima.

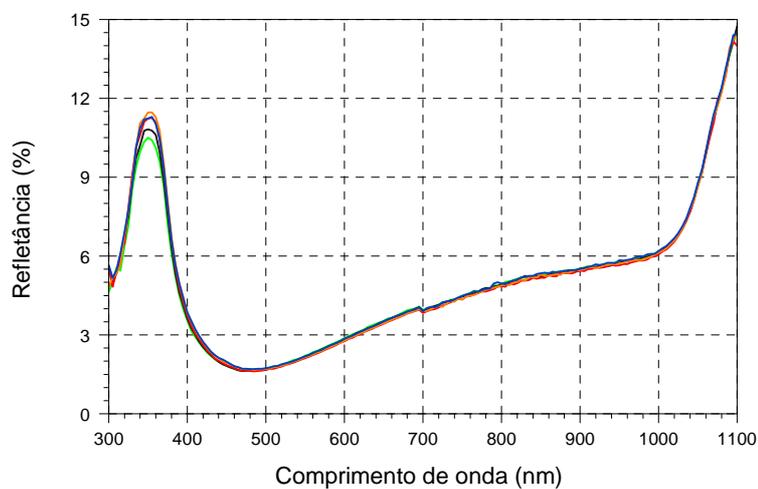


Figura 6.29. Curvas de refletância medidas em cinco pontos em uma célula solar do processo EHS6 após a queima a 860 °C.

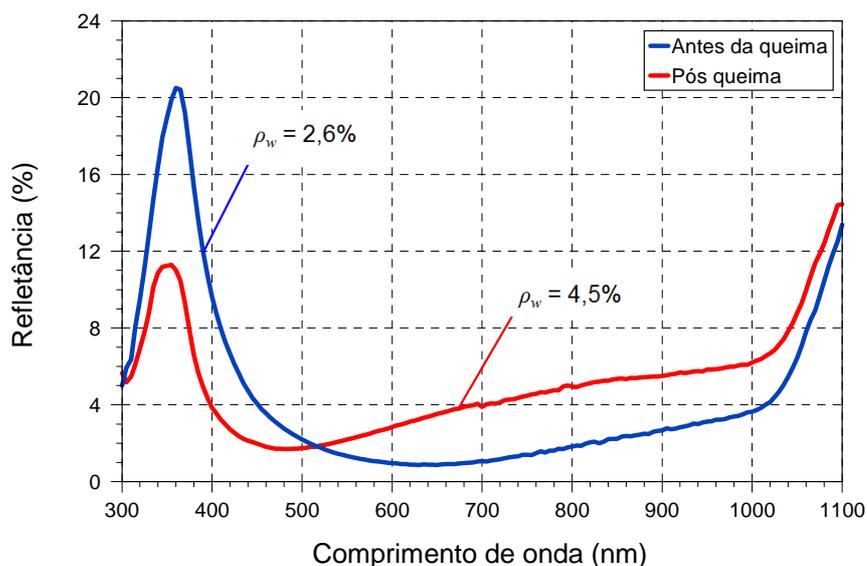


Figura 6.30. Curvas de refletância medidas em uma célula solar do processo EHS6 antes e após a queima a 860 °C. Refletância média ponderada calculada entre 350 nm e 1100 nm.

Tabela 6.24. Valores de espessura do filme AR medidos por elipsometria em uma célula solar fabricada a partir do processo EHS6 antes e após queima a temperatura de 860 °C. O n é o índice de refração e R^2 é o coeficiente de determinação, o qual varia entre 0 e 1 e representa o quanto o modelo se ajusta à curva medida.

EHS6	Espessura (nm)	n (550 nm)	R^2
Antes da queima	$87,61 \pm 0,05$	1,76	0,993
Pós queima	$56,58 \pm 0,09$	1,88	0,994

A Figura 6.31 apresenta o mapa de comprimento de difusão de portadores de carga minoritários para a célula solar mais eficiente fabricada a partir do processo EHS6. A imagem mostra a uniformidade do comprimento de difusão em toda a área do dispositivo tendo como valor médio 1028 μm . O valor de comprimento de difusão obtido é bastante superior ao geralmente associado à base de células solares fabricadas em lâminas de silício cristalino tipo n, da ordem de 400 μm (Bowden e Honsberg), (Bruschi, 2011), pois no caso da utilização do método LBIC, o efeito do BSF está embutido no valor do comprimento de difusão.

Na Tabela 6.25 são apresentados os parâmetros elétricos dos dispositivos mais eficientes produzidos no desenvolvimento desta tese com diferentes tecnologias utilizando filme AR de TiO_2 depositado por evaporação. As células

solares com emissor p^+ homogêneo formado a partir da deposição do dopante por *spin-on* apresentaram os maiores valores de eficiência. A utilização da pasta metálica PV3N1 sobre o emissor p^+ promoveu o aumento do FF e, conseqüentemente, o aumento da eficiência dos dispositivos, que atingiu 14,3%.

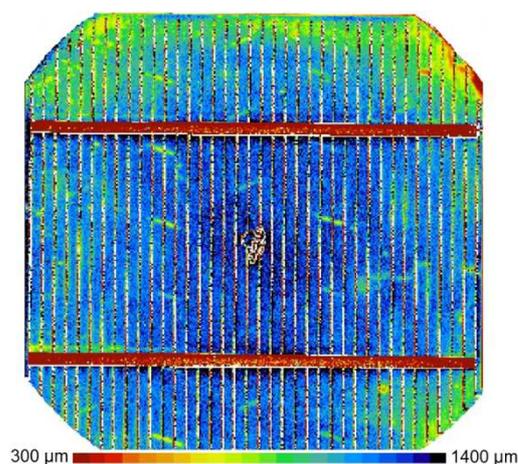


Figura 6.31. Mapa de comprimento de difusão obtido por LBIC da célula solar mais eficiente fabricada a partir do processo EHS6.

Tabela 6.25. Comparação entre células solares, com emissor homogêneo e emissor seletivo, com filme AR de TiO_2 depositado por evaporação.

Área	Emissor homogêneo (<i>spin-on</i>)		Emissor seletivo		Emissor homogêneo (BBr_3)
	4,18 cm^2	61,58 cm^2	4,18 cm^2	61,58 cm^2	4,18 cm^2
J_{SC} (mA/ cm^2)	32,6	32,7	31,3	28,6	30,8
V_{OC} (mV)	588	586	562	543	584
FF (%)	67,2	74,3	66,0	67,0	73,0
η (%)	12,9	14,3	11,6	10,5	12,7

A Tabela 6.26 apresenta os parâmetros elétricos da célula solar mais eficiente fabricada a partir do processo EHS6 em comparação com outros dispositivos de estrutura p^+nn^+ obtidos por meio de processos similares. Os resultados indicam que, dentre as células solares produzidas com Si-Cz, o dispositivo fabricado a partir do processo EHS6 obteve a maior eficiência. Esta eficiência, de pelo menos 1% superior, foi obtida devido à maior J_{SC} , contudo a V_{OC} obtida foi inferior aos valores de tensão de circuito aberto apresentados pelas demais referências. As condições responsáveis pela obtenção desta maior eficiência estão associadas ao uso da

pasta metálica PV3N1 e à deposição do filme AR de TiO_2 após a etapa de metalização, de modo a manter uma espessura próxima de 85 nm.

Tabela 6.26. Comparação entre células solares de área de 61,58 cm^2 , com estrutura p^+nn^+ , com emissor p^+ formado com *PBF20* depositado por *spin-on*.

	EHS6	Zanesco et al. (2012)^a	Bruschi (2010)[*]	Campos (2014)^{**}	Costa (2015)^{**}
J_{SC} (mA/cm ²)	32,7	31,4	33,0	28,7	28,5
V_{OC} (mV)	586	596	598	589	575
FF (%)	74,3	72,0	74,7	78,0	73,0
η (%)	14,3	13,4	14,6	13,2	11,8

(*): Célula solar produzida em Si-FZ.

(**): Lâminas finas, de aproximadamente 140 μm de espessura.

6.4. Resultados de Células Solares com Emissor p^+ Homogêneo e Filme de TiO_2 Obtido por Deposição Química em Fase Vapor

A deposição de filme AR de TiO_2 pela técnica de APCVD apresenta peculiaridades inerentes ao método quanto à suscetibilidade à variações de ambiente e parâmetros de processo. Em relação ao ambiente, a temperatura e a umidade afetam diretamente o ajuste dos parâmetros do equipamento, que por sua vez, requer um ajuste prévio de temperatura da base, temperatura dos cabeçotes e temperatura e vazão do TPT e da água. Todas estas variáveis afetam a taxa de deposição e, por a área de deposição ser menor do que a lâmina de silício, a deposição deve ser controlada para a obtenção de um filme uniforme mesmo após a lâmina ser submetida diversas vezes ao processo de deposição. Como o alinhamento da lâmina com a região de deposição do filme é feito manualmente, podem ocorrer problemas que causam a não homogeneidade na espessura do filme.

As características elétricas dos dispositivos fabricados a partir do processo EH-CVD são apresentadas na Tabela 6.27. Os parâmetros do processo de fabricação são similares ao utilizado no processo EHS6.

Tabela 6.27. Valores médios das características elétricas de dispositivos fabricados a partir do processo EH-CVD.

Processo	T.Q.	CP	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (mV)	FF (%)	η (%)
EH-CVD	840 °C	3	32,0 ± 0,3	586,5 ± 0,6	73,4 ± 0,1	13,8 ± 0,1
	850 °C	3	32,0 ± 0,1	586,2 ± 0,4	73,7 ± 0,6	13,8 ± 0,2

CP: quantidade de células produzidas; T.Q.: temperatura de queima.

As células solares apresentaram eficiências similares aos dispositivos com filme AR de TiO₂ depositado por evaporação antes do processo de metalização. Na Figura 6.32 apresenta-se uma célula solar com filme AR de TiO₂ depositado por APCVD. Curvas de refletância desta célula solar são apresentadas na Figura 6.33.

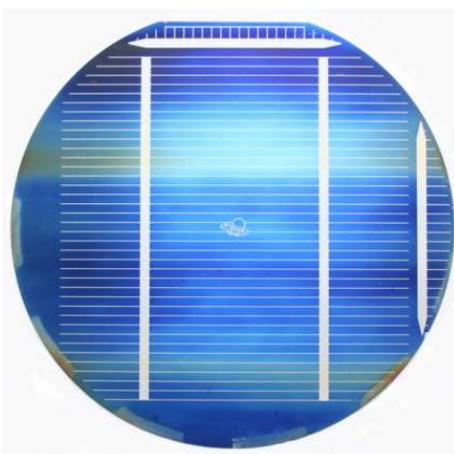


Figura 6.32. Célula solar produzida a partir do processo EH-CVD com filme AR de TiO₂ depositado por APCVD. As regiões sem malha metálica foram utilizadas para medições da espessura do filme AR por elipsometria.

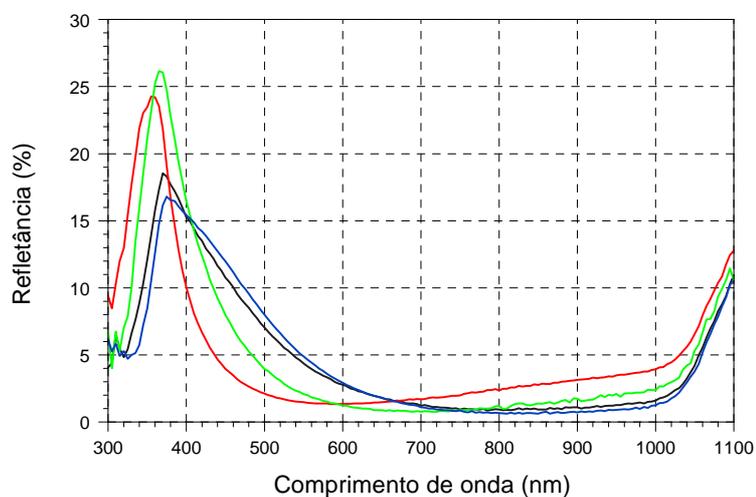


Figura 6.33. Refletância medida em quatro pontos distintos na superfície da célula solar ilustrada na Figura 6.32.

A Tabela 6.28 apresenta os valores médios das características elétricas das células solares após etapas consecutivas de recozimento. Observando que estas células possuem filme AR que não sofreu a queima da etapa de metalização, verifica-se um aumento da J_{SC} , V_{OC} e FF após o primeiro recozimento a temperatura de 400 °C. Nos recozimentos seguintes a 450 °C e 500 °C não houve alterações significativas em relação ao primeiro recozimento. Contudo, com o recozimento a 840 °C as células solares voltam a apresentar as características iniciais. Isto se observa também na Figura 6.34 em que uma célula solar praticamente não sofre alterações em seus parâmetros elétricos após única queima a 840 °C.

Tabela 6.28. Valores médios das características elétricas de dispositivos fabricados a partir do processo EH-CVD.

EH-CVD					
T (°C)	CP	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (mV)	FF (%)	η (%)
Valores prévios ao recozimento	2	32,3 ± 0,2	587,1 ± 1,3	72,9 ± 0,1	13,8 ± 0,1
400	2	33,0 ± 0,1	590,4 ± 1,1	73,4 ± 0,2	14,3 ± 0,1
450	2	32,4 ± 0,2	590,2 ± 1,0	73,8 ± 0,1	14,1 ± 0,1
500	2	32,27 ± 0,03	589,9 ± 0,9	74,5 ± 0,3	14,2 ± 0,1
840	2	31,5 ± 0,2	586,3 ± 0,6	74,1 ± 0,3	13,7 ± 0,1

CP: quantidade de células produzidas; T: temperatura de recozimento ou queima.

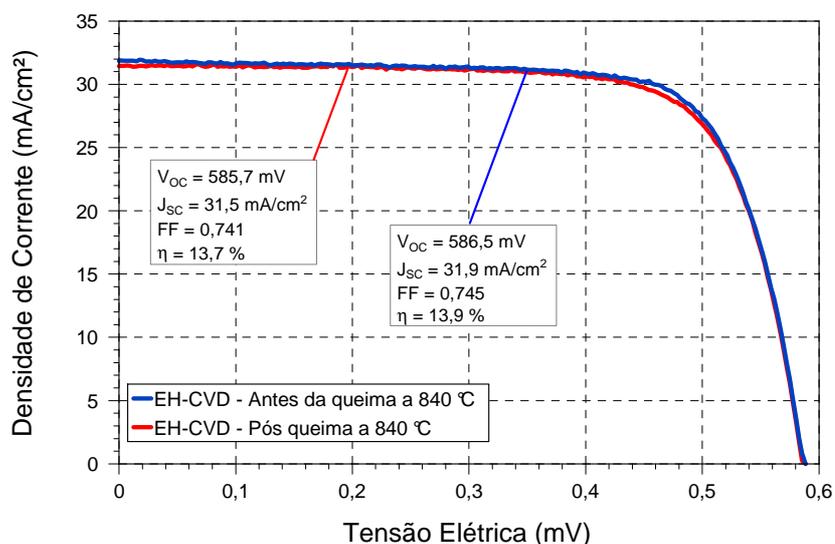


Figura 6.34. Curvas JxV de uma célula solar fabricada a partir do processo EH-CVD antes e após a queima na temperatura de 840 °C.

Em coerência com Thomson e McIntosh (2011), células solares com filme AR de TiO_2 depositado por APCVD apresentaram aumento de eficiência quando submetidas a recozimentos a temperaturas de 350 °C a 500 °C. A Figura 6.35 apresenta o aumento de 0,4% na eficiência de uma célula solar submetida ao recozimento a 350 °C. A refletância do filme AR desta célula solar medida em dois pontos distintos é apresentada na Figura 6.36 antes e após recozimento na temperatura de 350 °C. Observa-se uma variação mínima da refletância média ponderada e da espessura do filme AR após o recozimento a 350 °C.

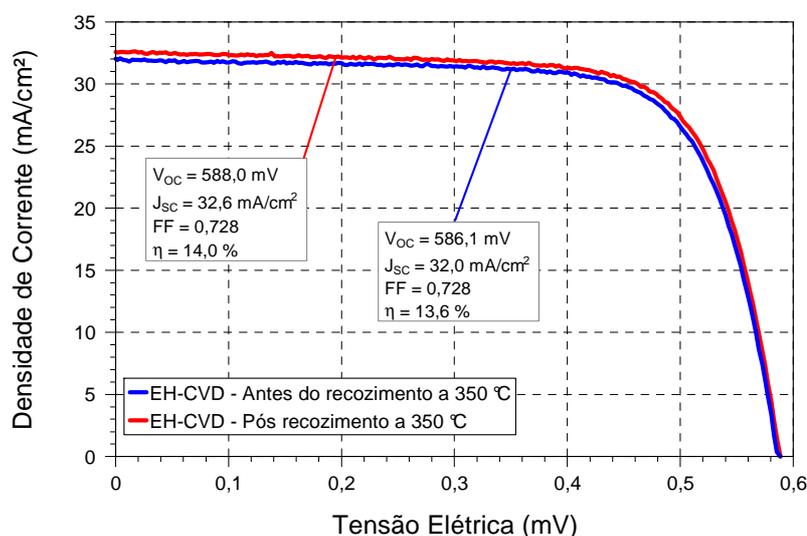


Figura 6.35. Curvas J_xV de uma célula solar fabricada a partir do processo EH-CVD antes e após recozimento a temperatura de 350 °C.

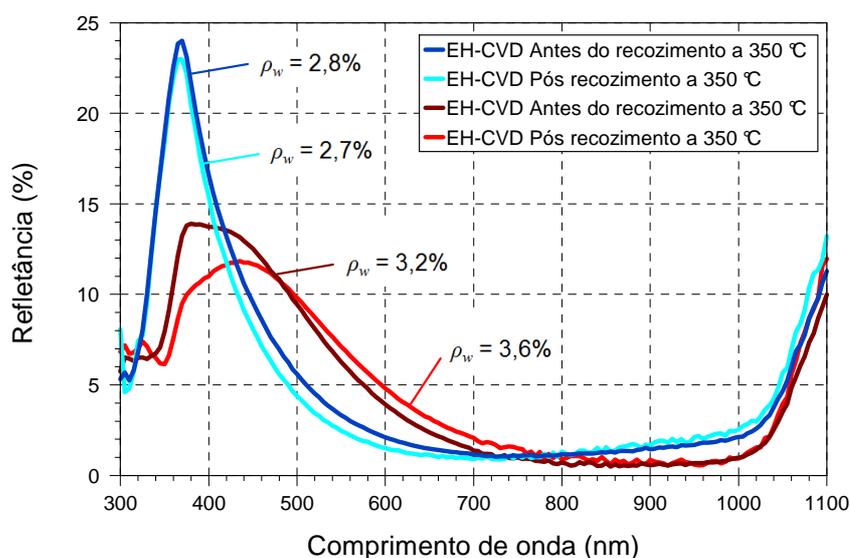


Figura 6.36. Refletância medida em dois pontos com tonalidades distintas na superfície da célula solar ilustrada na Figura 6.32 antes e após recozimento a 350 °C. Refletância média ponderada calculada entre 350 nm e 1100 nm.

Após recozimento a temperatura de 350 °C, observou-se uma variação inferior a 0,4% na refletância média ponderada do filme de TiO₂ depositado por APCVD. Em dispositivos com filme AR de TiO₂ depositado por evaporação (Figura 6.30), a refletância média ponderada aumentou cerca de 2% após a queima a 860 °C. Medições por elipsometria da espessura do filme AR de TiO₂ depositado por APCVD indicaram que este filme não sofre variações de espessura tanto em recozimento em temperaturas da ordem de 350 °C como em queimas em temperaturas superiores a 800 °C, como mostra a Tab ela 6.29.

Tabela 6.29. Valores de espessura do filme AR medidos por elipsometria em uma célula solar fabricada a partir do processo EH-CVD. O n é o índice de refração e R^2 é o coeficiente de determinação, o qual varia entre 0 e 1 e representa o quanto o modelo se ajusta à curva medida.

EH-CVD	Espessura (nm)	n (550 nm)	R^2
Antes do recozimento/ queima	79,51 ± 0,08	1,96	0,991
Pós recozimento a 350 °C	76,81 ± 0,05	2,03	0,996
Pós queima a 840 °C	79,84 ± 0,07	2,25	0,994

As curvas de EQI antes e após o recozimento na temperatura de 350 °C são apresentadas na Figura 6.37. Estas curvas demonstram que não ocorreram variações significativas na EQI com a aplicação deste procedimento.

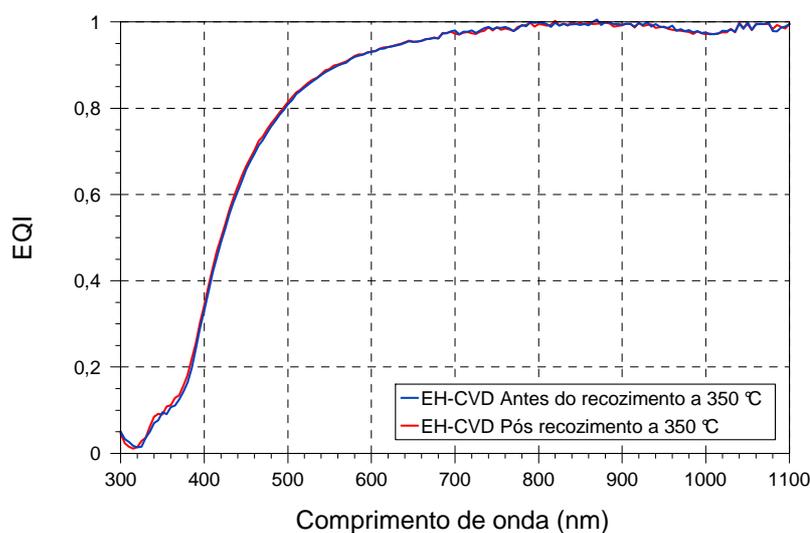


Figura 6.37. Curva de eficiência quântica interna da célula solar referida na Figura 6.35, antes e após recozimento a 350 °C.

A Figura 6.38 apresenta o mapa de comprimento de difusão para a melhor célula solar fabricada a partir do processo EH-CVD. A imagem mostra que a uniformidade do comprimento de difusão é menor do que observado para células solares com filme AR depositado por evaporação. Entretanto, o valor médio do comprimento de difusão para a célula solar com filme AR depositado por APCVD foi de 1119 μm , cerca de 100 μm acima do observado para o dispositivo com filme depositado por evaporação.

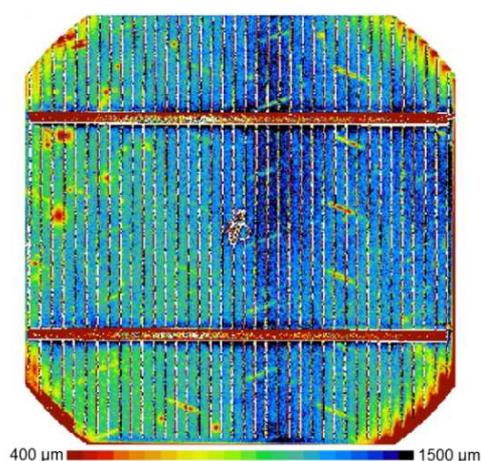


Figura 6.38. Mapa de comprimento de difusão obtido por LBIC da célula solar mais eficiente fabricada a partir do processo EH-CVD.

A eficiência quântica interna dos dispositivos mais eficientes fabricados a partir dos processos EH-CVD e EHS6 são apresentadas na Figura 6.39. Observa-se que ocorreu um aumento da EQI, principalmente entre 350 nm e 700 nm, em relação aos demais dispositivos fabricados e referências. Também observa-se que a EQI a partir de 900 nm obtida com os processos EH-CVD e EHS6 é superior às demais, o que se atribui a um maior tempo de vida dos portadores de carga minoritários e a maior espessura das lâminas usadas. A partir de 400 nm as curvas de EQI dos processos EH-CVD e EHS6 apresentam comportamento bastante similar e a leve diferença que favorece a célula solar com filme AR de TiO_2 depositado por evaporação por ser atribuída à uniformidade do filme. A célula solar fabricada a partir do processo EH-CVD considerada neste comparativo não foi submetida a processos de recozimento, de forma que este procedimento poderia aproximar as curvas de EQI das células obtidas a partir dos processos EH-CVD e EHS6.

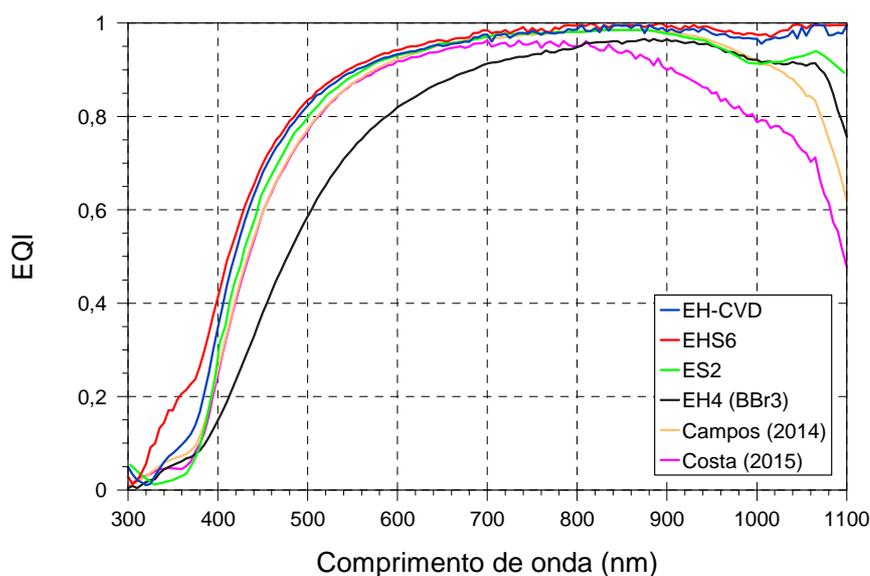


Figura 6.39. EQI das células solares mais eficientes produzidas a partir dos processos ES2, EHS6, EH-CVD e EH4 em comparação a células solares p^+nn^+ com emissores homogêneos.

Os resultados apresentados indicam que a deposição do filme AR de TiO_2 por APCVD pode produzir dispositivos com eficiência equivalente e/ou superior aos dispositivos com filme AR de TiO_2 depositado por evaporação, porém com uma produtividade superior. A eficiência das células solares produzidas a partir do processo EH-CVD pode ser aumentada com a melhora da uniformidade do filme AR e por passivação de superfície, por meio de ajustes no processo de recozimento.

De acordo com Fagundes (2012), células solares com SiN_x podem apresentar elevadas J_{SC} e V_{OC} devido à passivação de superfície, mesmo que este filme não seja tão efetivo em superfícies dopadas com boro, e células com nitreto de silício depositado por *sputtering* apresentam V_{OC} média igual à células com SiN_x depositado por PECVD, o que indica uma passivação de superfície equivalente, mesmo sem a presença de hidrogênio. Os dispositivos fabricados nesta tese não atingiram valores de V_{OC} da ordem de 600 mV, mas a comparação entre a V_{OC} de dispositivos com filme AR de TiO_2 depositado por APCVD e evaporação é similar ao obtido por Fagundes (2012), sendo que processos de recozimento a baixas temperaturas podem tornar a V_{OC} de dispositivos com filme AR depositados por APCVD superiores. A Tabela 6.30 relaciona os resultados de uma célula solar do processo EH-CVD após recozimento a 350 °C, da célula solar mais eficiente do

processo EHS6 e dos dispositivos de maior eficiência, com estrutura similar, obtidos por Fagundes (2012).

Tabela 6.30. Comparação entre células solares de área 61,58 cm², com estrutura p⁺nn⁺, com emissor p⁺ formado com PBF20 depositado por *spin-on* e filmes AR formados a partir de diferentes materiais e métodos.

Filme AR	EH-CVD	EHS6	Fagundes (2012)			
	TiO ₂ APCVD	TiO ₂ Evaporado	TiO ₂ APCVD	TiO ₂ Evaporado	Si ₃ N ₄ Sputtering	SiN _x PECVD
J _{SC} (mA/cm ²)	32,6	32,7	30,2	31,2	29,8	31,6
V _{OC} (mV)	588	586	597	600	598	604
FF (%)	72,8	74,3	71,4	70,5	71,0	71,7
η (%)	14,0	14,3	12,9	13,2	12,6	13,7

O uso da pasta de Ag/Al PV3N1 em dispositivos com emissor de boro e filme AR de TiO₂ resultou em valores de FF e J_{SC} superiores aos obtidos por Fagundes (2012) com a pasta PV202 tanto para filmes de TiO₂ como filmes de SiN_x. A pasta PV3N1 foi projetada pela Dupont para emissores frontais dopados com boro, ao passo que a pasta metálica PV202 foi sempre utilizada como contato posterior em células solares n⁺pp⁺. Porém, ressalta-se que os melhores resultados foram obtidos para o filme AR depositado após a metalização, para APCVD e para evaporação, mas não apenas devido a perfuração do filme e sim em função das alterações que processos de queima a temperaturas da ordem de 850 °C podem causar nas camadas dielétricas.

7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE

7.1. Conclusões

Células solares com estrutura p^+nn^+ com emissor p^+ homogêneo foram desenvolvidas a partir de quatro diferentes processos utilizando BBr_3 como fonte de dopante. Nestes processos, a efetividade de camadas de SiO_2 com diferentes espessuras como máscaras protetoras para os processos de difusão e os efeitos de passivação por oxidação e oxidação seguida de recozimento utilizando *forming gas* foram analisados. Observou-se que os processos térmicos para obtenção de camadas de SiO_2 com diferentes espessuras para serem usadas como máscaras protetoras nos processos de difusão degradaram as características elétricas das células solares fabricadas com silício grau solar, efeito que se incrementa com o tempo de oxidação. Não houve passivação de superfície com a formação de uma camada de SiO_2 sobre o emissor, ocorrendo inclusive uma redução nos valores das características elétricas das células solares com a inclusão desta etapa no processo de fabricação. No entanto, foi observado por meio da medição da EQI que ocorre uma mínima passivação de superfície realizando-se uma oxidação seguida de recozimento de 30 min com *forming gas*. A célula solar mais eficiente, produzida com emissor p^+ homogêneo, apresentou J_{SC} igual a 30,8 mA/cm², V_{OC} igual a 583,8 mV, FF de 72,8% e eficiência de 12,7%, este último valor sendo inferior aos obtidos com células solares p^+nn^+ com emissores dopados por *spin-on* no NT-Solar/PUCRS.

No desenvolvimento de processos de fabricação de células solares com emissores seletivos, foram realizados testes para a formação dos emissores mediante a deposição de *PBF20* seguida de difusões por radiação laser, utilizando diferentes configurações, e difusão em forno convencional. Utilizando a potência de 17,1 W, frequência de 60 kHz e velocidade de varredura de 500 mm/s, o valor médio da R_{\square} da região p^{++} obtido com a difusão por radiação laser seguida de difusão em

forno convencional foi da ordem de $25 \Omega/\square$ e para o emissor p^+ entre trilhas foi da ordem de $50 \Omega/\square$. Os melhores resultados na fabricação de células solares foram obtidos a partir de processos de difusão a $950 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min devido a R_{\square} obtida no emissor entre trilhas. Os valores de V_{OC} das células solares fabricadas com emissores seletivos foram baixos, atingindo 560 mV, indicando que ocorreu uma deterioração na região fundida pela radiação laser. No que se refere ao tipo de pasta metálica usada sobre os emissores seletivos, a aplicação da pasta de Al (PV381) resultou em eficiências superiores em relação à aplicação da pasta de Ag/Al (PV202), principalmente devido ao aumento da V_{OC} .

Observou-se que o perfil de difusão de boro do emissor seletivo apresentou elevada profundidade, porém baixa concentração em superfície devida à diminuição na concentração de átomos de boro próximo da superfície frontal da lâmina de silício. A realização de processos de *etch back* para a remoção de defeitos causados pela difusão por radiação laser e para a remoção de uma camada superficial, e consequente aumento da concentração de boro em superfície, não foi efetiva. Em relação à remoção de defeitos, não foram observadas modificações nas células solares produzidas com e sem este procedimento, o que indica que o problema da baixa V_{OC} não é devido a defeitos superficiais causados pelo feixe de laser. Não foi eficaz realizar a difusão de boro com laser sobre a camada de borosilicato formada na difusão convencional, observando-se uma redução da J_{SC} , V_{OC} , FF e consequente eficiência dos dispositivos.

A melhor célula solar produzida atingiu 11,6% de eficiência, com V_{OC} de 561,8 mV, J_{SC} de $31,3 \text{ mA/cm}^2$ e FF de 66%. Apesar dos baixos valores de V_{OC} e de eficiência, houve um aumento da EQI na faixa de 400 nm a 700 nm dos dispositivos com emissor seletivo em relação aos dispositivos com emissor homogêneo formados com BBr_3 e com boro depositado por *spin-on* desenvolvidos anteriormente no NT-Solar/PUCRS.

Na fabricação de células solares com emissor homogêneo formado a partir de *PBF20* depositado por *spin-on*, o uso das pastas metálicas PV202 e PV381 resultou em dispositivos com características elétricas similares, com um leve aumento da J_{SC} observado com o uso da pasta PV202. Diferente do observado nas células solares

com emissor seletivo, nas células solares com emissor homogêneo a pasta metálica PV3N1 proporcionou um aumento no FF e V_{OC} . Conseqüentemente, o dispositivo fabricado com emissor homogêneo atingiu a eficiência de 14,3%, com V_{OC} igual a 586 mV, J_{SC} igual a 32,7 mA/cm² e FF de 74,3%. Em relação aos dispositivos fabricados com a pasta metálica PV3N1, houve um leve aumento na eficiência dos dispositivos com o aumento da temperatura de queima, avaliadas entre 840 °C e 860 °C. Porém, o mais significativo foi o aumento da J_{SC} dos dispositivos em que o filme AR de TiO₂, depositado por evaporação em alto vácuo, não foi submetido ao processo de queima. O aumento da ordem de 1 mA/cm² na J_{SC} resultou em uma diferença de 0,4% na eficiência. Nestes dispositivos, processos de recozimento a baixas temperaturas, 400 °C – 500 °C, não afetam as propriedades elétricas dos dispositivos.

O processo de fabricação de células solares com emissor homogêneo formado pela deposição de *PBF20* por *spin-on* que resultou nos dispositivos mais eficientes foi utilizado substituindo-se o filme AR de TiO₂ depositado por evaporação por um filme AR de TiO₂ depositado por APCVD. Embora o equipamento de deposição tenha problemas para produção de filmes homogêneos, foi possível obter filmes AR com refletância média ponderada da ordem de 3%, levemente acima do valor obtido para filmes depositados por evaporação antes da queima. Observou-se que com o processo térmico de queima das pastas serigráficas a 840 °C não ocorreu redução dos parâmetros elétricos das células solares. Além disto, processos de recozimento a temperaturas entre 350 °C e 500 °C promoveram o aumento da eficiência devido à passivação de superfície. A melhor célula solar produzida com filme AR de TiO₂ depositado por APCVD atingiu a eficiência de 14% após recozimento a 350 °C. A V_{OC} obtida neste dispositivo foi de 588 mV, com uma J_{SC} de 32,6 mA/cm² e um FF de 72,8%. Estes valores são praticamente equivalentes aos observados para os melhores dispositivos com filme AR evaporado. Salienta-se que a eficiência das células solares produzidas com filme AR depositado por APCVD pode ser aumentada com a melhora da homogeneidade do filme AR e por meio de ajustes no processo de recozimento.

7.2. Sugestões de Continuidade

Para a continuidade deste trabalho, sugere-se a análise de defeitos produzidos pela radiação laser na formação de emissores seletivos bem como uma análise mais aprofundada em relação à fluência do feixe laser e as características das regiões difundidas. Também se sugere a otimização do processo de deposição do filme AR de TiO_2 por APCVD para a obtenção de uma maior homogeneidade e espessura ideal do filme. Outro aspecto a ser desenvolvido em relação ao filme AR depositado por APCVD é a introdução de cargas negativas, com o objetivo de melhorar a passivação de superfície.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALI-OETTINGER, S. Being bombarded. **Pv-magazine**, 10 2012. Disponível em: <http://www.pv-magazine.com/archive/articles/beitrag/being-bombarded-_100008678/501/#axzz3ln9m92V4>. Acesso em: 11 novembro 2014.

ALTERMATT, P. P.; Plagwitz, H.; Bock, R.; Schmidt, J.; Brendel, R.; Kerr, M. J.; Cuevas, A. The surface recombination velocity at boron-doped emitters: comparison between various passivation techniques. In: **21st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition: 2006**, Dresden. Proceedings... Munique: WIP, 2006, p. 647-650.

ANTONIADIS, H.; JIANG, F.; SHAN, W.; LIU, Y. All screen printed mass produced silicon ink selective emitter solar cells. In: **35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference: 2010**, Honolulu. Proceedings... New York: IEEE, 2010, p. 1193-1196.

BAILEY, S.; Raffaele, R. Space Solar Cells and Arrays. In: **Handbook of Photovoltaic Science and Engineering**. Chichester, 2003, p. 413-448.

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

BENICK, J.; Hoex, B.; van de Sanden, M. C. M.; Kessels, W. M. M.; Schultz, O.; Glunz, S. W. High efficiency n-type Si solar cells on Al₂O₃ - passivated boron emitters. **Applied Physics Letters**, v. 92, p. 253504 (1-3), 2008.^a

BENICK, J.; Schultz-Wittmann, O.; Schön, J.; Glunz, S. Passivation of boron emitters by local overcompensation with phosphorus. In: **23rd European Photovoltaic Solar**

Energy Conference and Exhibition: 2008, Valencia. Proceedings... Munique: WIP, 2008, p. 1-3.^b

BENICK, J.; Hoex, B.; Dingemans, G.; Kessels, W.M.M.; Richter, A.; Hermle, M.; Glunz, S. W. High-efficiency n-type silicon solar cells with front side boron emitter. In: **24th European Photovoltaic Solar Energy Conference: 2009, Hamburg. Proceedings...** Munique: WIP, 2009, p. 863-870.

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

BLACK, L. E.; McIntosh, K. R. Surface passivation of c-Si by atmospheric pressure chemical vapor deposition of Al₂O₃. **Applied Physics Letters**, v. 100, p. 202107 (1-5), 2012.

BOCK, R.; Hesse, R.; Schimidt, J.; Brendel, R.; Maier, J.; Geyer, B.; Koopmann, J.; Kerp, H. N-type Cz-silicon solar cells with screen-printed aluminum-alloyed rear emitter. In: **25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition/ 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion: 2010, Valencia. Preceedings...** Munique: WIP, 2010, p. 1449–1452. [DOI: 10.4229/25thEUPVSEC2010-2DO.2.3].^a

BOCK, R.; Mau, S.; Schmidt, J.; Brendel, R. Back-junction back-contact n-type silicon solar cells with screen-printed aluminum-alloyed emitter. **Applied Physics Letters**, v. 96, p. 263507 (1-3), 2010.^b

BONDAZ, A. Spectroscopic ellipsometry: theory, instrumentation and applications. Semilab Semiconductor Physics Laboratory Co. Ltd. 2011.

BOWDEN, S.; Honsberg, C.; **PVCDROM.** Disponível em: < <http://pveducation.org/pvcdrom/pn-junction/surface-recombination> >. Acesso em: 19 maio 2013.

BRIGHAM YOUNG UNIVERSITY, Department of Electrical and Computer Engineering. Oxide Growth Calculator. Disponível em: <<http://www.cleanroom.byu.edu/OxideTimeCalc.phtml>>. Acesso em: 06 outubro 2014.

BRUSCHI, D. L. **Desenvolvimento de células solares em silício tipo n com emissor formado com boro**. Porto Alegre. 2010. 88p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

BRUSCHI, D. L.; Moehlecke, A.; Zanesco, I. Desenvolvimento de células solares em silício tipo n com emissor formado por boro. **Revista Matéria**, v. 16, n. 3, p. 775-787, 2011.

BUCK, T.; Kopecek, R.; Libal, J.; Herguth, A.; Peter, K.; Röver, I.; Wambach, K.; Geerligs, L. J. Industrial screen printed n-type silicon solar cells with front boron emitter and efficiencies exceeding 17%. In: **21st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition**: 2006, Dresden. Disponível em: <<http://www.ecn.nl/publications/M/2006/ECN-RX--06-050>>. Acesso em: 05 junho 2013.

BUONASSISI, T.; Istratov, A. A.; Pickett, M. D.; Heuer, M.; Kalejs, J. P.; Hahn, G.; Marcus, M. A.; Lai, B.; Cai, Z.; Heald, S. M.; Cizek, T. F.; Clark, R. F.; Cunningham, D. W.; Gabor, A. M.; Jonczyk, R.; Narayanan, S.; Saunar, E.; Weber, E. R. Chemical Natures and Distributions of Metal Impurities in Multicrystalline Silicon Materials. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 14, p. 513-531, 2006.

BURGERS, A.R.; Naber, R. C. G.; Carr, A. J.; Barton, P. C.; Geerligs, L. J.; Jingfeng, X.; Gaofei, L.; Weipeng, S.; Haijiao, A.; Zhiyan, H.; Venema, P. R.; Vlooswijk, A. H. G. 19% efficient n-type Si solar cells made in pilot production. In: **25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition/ 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**: 2010, Valencia. Proceedings... Munique: WIP, 2010, p. 1106-1109.

CAMPOS, R. C. **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). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

CAPPELLETTI, M. A.; Casas, G. A.; Cédola, A. P.; Peltzer y Blancá, E. L. Theoretical study of the maximum power point of n-type and p-type crystalline silicon space solar cells. **Semiconductor Science and Technology**, v. 28, p. 045010 (1-7), 2013.

CARLSSON, C.; Esturo-Breton, M.; Ametowobla, M.; Kohler, J. R.; Werner, J. H. Laser doping of textured monocrystalline silicon wafers. In: **22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference: 2007**, Milão. Proceedings... Munique: WIP, 2007, p. 1593-1959.

CENTROTHERM PHOTOVOLTAICS. Selective Emitter Technology. Disponível em: <<http://p195894.mittwaldserver.info/en/products-services/solar-cell-module/technology/selective-emitter-technology.html>>. Acesso em: 11 novembro 2014.

CHEN, W. L. F. **PECVD silicon nitride for n-type silicon solar cells**. Sydney. 2008. 195p. Tese (Doctor of Philosophy). School of Photovoltaics and Renewable Energy Engineering, University of New South Wales, Austrália.

COLVILLE, F. Laser-assisted selective emitters and the role of laser doping. **Photovoltaics International**, 5th edição, 2010. Disponível em: <<http://www.solarmediastore.com/technical-papers.html>>. Acesso em: 01 novembro 2014.

COSTA, G. F. N. **Análise do Tipo de Substrato na Fabricação de Células Solares Bifaciais Finas**. Porto Alegre. 2015. 69p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

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 dos Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

COSTA, R. C. **Desenvolvimento e comparação de células solares bifaciais industriais com deposição de dopante com boro por *spin-on*.** Porto Alegre. 2013. 119p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

CUEVAS, A.; Stuckings, M.; Lau, J. Petravac, M. In: **14th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition:** 1997, Barcelona. Proceedings... Munique:WIP, 1997, p. 2416.

COUSINS, P. J.; Smith, D. D.; Luan, H.; Manning, J.; Dennis, T. D.; Waldhauer, A.; Wilson, K. E.; Harley, G.; Mulligan, W. P. Generation 3: improved performance at lower cost. In: **35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference:** 2010, Honolulu. Proceedings... New York: IEEE, 2010, p. 275-278. [DOI: 10.1109/PVSC.2010.5615850].

COUTINHO, D. A. K. **Desenvolvimento de Células Solares com Contatos Posteriores Formados por Radiação Laser e Análise da Passivação na Face Posterior.** Porto Alegre. 2015. 93p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

CVP21, **Manual of Wafer Profiler CVP21, Electrochemical Capacitance Voltage Profiling.** 236 p.

CUEVAS, A.; Forster, M.; Rougieux, F.; Macdonald, D. Compensation engineering for silicon solar cells. **Energy Procedia**, v.15, p. 67-77, 2012.

DINGEMANS, G.; Engelhart, P.; Seguin, R.; Einsele, F.; Hoex, B.; van de Sanden, M. C. M.; Kessels, W. M. M. **Journal of Applied Physics**, v. 106, p. 114907, 2009.

DUPONT MICROCIRCUIT MATERIALS. Solamet™ **PV381 p-type photovoltaic composition**, 2007.

DUPONT™ SOLAMET^R PV3N1. **Preliminary technical data sheet**, 2009.

DUPONT MICROCIRCUIT MATERIALS. **Solamet™ PV202 photovoltaic composition**, 2005.

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: **24th European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2009, Hamburg. Proceedings... Munique: WIP, 2009, p. 1775-1778. DOI: 10.4229/24thEUPVSEC2009-2CV.5.19

EDLER, A.; Jourdan, J.; Mihailitchi, V. D.; Kopecek, R.; Harney, R.; Stichtenoth, D.; Aichele, T.; Grochocki, A.; Lossen, J. High lifetime on n-type silicon wafers obtained after boron diffusion. In: **25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition/ 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**: 2010, Valencia. Proceedings... Munique: WIP, 2010, p. 1905-1907.

EDWARDS, M. Efficiencies of 22% at low cost: the future of mass-produced laser-doped selective emitter solar cells. In: **Manufacturing The Solar Future – The 2012 Production Annual**. United Kingdom, 2012, p. 163-168.

EMERY, K. A. Solar simulators and I-V measurement methods. **Solar Cells**, v. 18, p. 251-260, 1986.

FAGUNDES, R. S. **Análise de filmes antirreflexo de dióxido de titânio e nitreto de silício em células solares p⁺nn⁺**. Porto Alegre. 2012. 61p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

FAGUNDES, R. S.; Moehlecke, A.; Zanesco, I.; Ly, M.; Jimeno, J. C.; Serrano, J. R. G. Comparação de filmes antirreflexo de TiO₂ depositados por diferentes técnicas para células solares de silício. In: V Congresso Brasileiro de Energia Solar: 2014. Recife. Anais... p. 1-10.

FOBA. Operating manual laser marking system DP10F/DP20F/DP30F 106000/106200/107360 Rev. 3.0. Alltec GmbH, Alemanha. 2011. 95 p.

GARCIA, S. B. **Projeto e construção de um forno para processamento de células solares**. Porto Alegre. 2009. 181p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

GEERLIGS, L. J.; Guillevin, N.; Romijn, I. G. Progression of n-type base crystalline silicon solar cells. In: **Manufacturing the solar future**. The 2012 production annual. Londres, 2012, p. 126-135.^a

GEERLIGS, L. J.; Romijn, I. G.; Burgers, A. R.; Guillevin, N.; Weeber, A. W.; Bultman, J. H.; Wang, H.; Lang, F.; Zhao, W.; Li, G.; Hu, Z.; Xiong, J.; Vlooswijk, A. Progress in low-cost n-type silicon solar cell technology. In: **38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference**: 2012, Austin. Proceedings... New York: IEEE, 2012, p. 1701-1704.^b

GEIKER, J.; Kwapil, W.; Rein, S. Light-induced degradation in compensated p- and n-type Czochralski silicon wafers. **Journal of Applied Physics**, v. 109, p. 053718 (1-6), 2011.

GHANDHI, S. K. **VLSI Fabrication Principles**. New York: John Wiley & Sons, 1983. 665 p.

GLUNZ, S. W.; Rein, S.; Warta, W.; Knobloch, J.; Wettling, W. On the degradation of Cz-silicon solar cells. In: **2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion**: 1998, Viena. Proceedings... Ispra:Joint Research Centre, 1998, p. 1343-1346.

GLUNZ, S. W.; Rein, S.; Knobloch, J.; Wettling, W.; Abe, T. Comparison of boron- and gallium-doped p-type Czochralski silicon for photovoltaic application. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 7, p. 463-469, 1999.

GLUNZ, S. W.; Rein, S.; Lee, J. Y.; Warta, W. Minority carrier lifetime degradation in boron-doped Czochralski silicon. **Journal of Applied Physics**, v. 90, n. 5, p. 2397-2404, 2001.

GLUNZ, S. W.; Benick, J.; Biro, D.; Bivour, M.; Hermle, M.; Pysch, D.; Rauer, M.; Reichel, C.; Richter, A.; Rüdiger, M.; Schmiga, C.; Suwito, D.; Wolf, A.; Preu, R. N-type silicon – enabling efficiencies > 20% in industrial production. In: **35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference**: 2010, Honolulu. Proceedings... New York: IEEE, 2010, p. 50-56.

GRUNOW, P.; Krauter, S. Modeling of the encapsulation factors for photovoltaic modules. In: **4th IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**: 2006, Waikoloa. Proceedings... New York: Curran Associates Inc., 2006, p. 2152-2155. [DOI: 10.1109/WCPEC.2006.279931].

GUO, S. F.; Chen, W. S. A model for boron deposition in silicon using a BBr₃ source. **Journal of Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology**, p: 1592 – 1596, 1982.

GUO, J. H. **High efficiency n-type laser-grooved buried contact silicon solar Cells**. Sydney. 2004. Tese (Doctor of Philosophy). University of New South Wales, Austrália.

HAHN, G. Status of selective emitter technology. In: **25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition/ 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**: 2010, Valencia. Proceedings... Munique: WIP, 2010, p. 1091-1096.

HAMEIRI, Z.; Mai, L.; Puzzer, T.; Wenham, S. R. Influence of laser power on the properties of laser doped solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 95, p. 1085–1094, 2011.

HERGUTH, A.; Hahn, G. Kinetics of the boron-oxygen related defect in theory and experiment. **Journal of Applied Physics**, v. 108, p. 114509 (1-7), 2010.

HOEX, B.; Heil, S. B. S.; Langereis, E.; van de Sanden, M. C. M.; Kessels, W. M. M. Ultralow surface recombination of c-Si substrates passivated by plasma-assisted atomic layer deposited Al₂O₃. **Applied Physics Letters**, v. 89, p. 042112, 2006.

HOEX, B.; Schmidt, J.; Bock, R.; Altermatt, P. P.; van de Sanden, M. C. M.; Kessels, W. M. M. Excellent passivation of highly doped p-type Si surfaces by the negative-charge-dielectric Al₂O₃. **Applied Physics Letters**, v. 91, p. 112107 (1-3), 2007.

HORIUCHI, K.; Nishihara, Y.; Ogane, A.; Takahashi, Y.; Kitiyanan, A.; Uraoka, Y.; Fuyuki, T. Profile controlled laser doping for n-type silicon solar cells. In: **22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference: 2007**, Milão. Proceedings... Munique: WIP, 2007, p. 1423-1426.

KANE, D. E.; Swanson, R. M. Measurement of the emitter saturation current by a contactless photoconductivity decay method. In: **18th IEEE Photovoltaic Specialists Conference: 1985**, Las Vegas. Proceedings... New York: IEEE, 1985, p. 578-583.

KERR, M. J.; Surface, emitter and bulk recombination in silicon and development of silicon nitride passivated solar cells. Canberra. 2001. Tese (Doctor of Philosophy). Australian National University, Austrália.

KESSLER, M. A.; Ohrdes, T.; Wolpensinger, B.; Bock, R.; Harder, N. Characterization and implications of the boron rich layer resulting from open-tube liquid source BBr₃ boron diffusion processes. In: **34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference: 2009**, Philadelphia. Proceedings... New York:IEEE, 2009, p. 1556-1561. [DOI: 10.1109/PVSC.2009.5411365].

KIM, M.; Kim, D.; Kim, D.; Kang, Y. Influence of laser damage on the performance of selective emitter solar cell fabricated using laser doping process. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 132, p. 215-220, 2015.

KINOSHITA, T.; Fujishima, D.; Yano, A.; Ogane, A.; Tohoda, S.; Matsuyama, K.; Nakamura, Y.; Tokuoka, N.; Kanno, H.; Sakata, H.; Taguchi, M.; Maruyama, E. The approaches for high efficiency HIT solar cell with very thin (<100 μm) silicon wafer over 23%. In: **26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition**: 2011, Hamburgo. Proceedings... Munique: WIP, 2011, p. 871-874. [DOI: 10.4229/26thEUPVSEC2011-2AO.2.6].

KOPECEK, R.; Buck, T.; Libal, J.; Röver, I.; Wambach, K.; Geerligs, L. J.; Sánchez-Friera, P.; Alonso, J.; Wefringhaus, E.; Fath, P. Large area screen printed n-type silicon solar cells with rear aluminum emitter: efficiencies exceeding 16%. In: **4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**: 2006, Hawaii. Proceedings... New York: IEEE, 2006, v.1, p. 1044-1047.

KOPECEK, Radovan; Libal, Joris. Switch from p to n. **PV-Magazine Photovoltaic Markets & Technology**, v. 6, p. 86-93, 2012. Disponível em: <http://www.pv-magazine.com/archive/articles/beitrag/switch-from-p-to-n_100007072/86/?tx_ttnews%5BbackCat%5D=201&cHash=d448ac5cc4ed9a02268371523e56d9d#axzz2Ub3eXTCA>. Acesso em: 28 maio 2013.

LAGO, R.; Pérez, L.; Kerp, H.; Freire, I.; Hoces, I.; Azkona, N.; Recart, F.; Jimeno, J. C. Screen printing metallization of boron emitters. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 18, p. 20-27, 2010.

LARIONOVA, Y.; Mertens, V.; Harder, N. P.; Brendel, R. Surface passivation of n-type Czochralski silicon substrates by thermal-SiO₂/plasma enhanced chemical vapor deposition SiN stacks. **Applied Physics Letters**, v. 96, p. 032105 (1-3), 2010.

LINDHOLM, F. A.; Fossum, J. G.; Burgess, E. L. Application of the superposition principle to solar-cell analysis. **IEEE Transactions on Electron Devices**. v. 26: p. 165–171, 1979.

LOPES, N. F. **Implementação e análise de junção flutuante em células solares industriais de silício tipo n**. Porto Alegre. 2013. 99p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

LOPES, N. F.; Moehlecke, A.; Zanesco, I. Análise da Implementação de junção flutuante frontal em células solares p^+nn^+ industriais. In: V Congresso Brasileiro de Energia Solar: 2014, Recife. Anais... p. 1-10.

LOW, R.; Gupta, A.; Bateman, N.; Ramappa, D.; Sullivan, P.; Skinner, W.; Mullin, J.; Peters, S.; Weiss-Wallrath, H. High efficiency selective emitter enabled through patterned ion implantation. In: **35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference: 2010**, Honolulu. Proceedings... New York: IEEE, 2010, p. 1440-1445.

MACDONALD, D.; Rougieux, F.; Cuevas, A.; Lim, B.; Schmidt, J.; Di Sabatino, M.; Geerligs, L. J. Light-induced boron-oxygen defect. Generation in compensated p-type Czochralske silicon. **Journal of Applied Physics**, v. 105, p. 093704 (1-7), 2009.

MACDONALD, D. The emergence of n-type silicon for solar cell manufacture. In: **50th Annual AuSES Conference (Solar): 2012**, Melbourne. Proceedings... Melbourne: **AuSES**, 2012, p. 1-6.

MALLMANN, A. P. **Otimização por Simulação e Desenvolvimento de Células Solares com Emissor Posterior Formado por Pasta de Alumínio e Difusão em Forno de Esteira**. Porto Alegre. 2011. 175p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

MARKVART, T.; Castanêr, L. Solar Cells Material, Manufacture and Operation, Great Britain: Elsevier, 2005. 555 p.

MCINTOSH, K. R.; Koschier, L. M.; Koh, E.; Chen, P. Y.; Quek, D.; Cotter, J. E.; Honsberg, C. B. Lowering the cost of buried contact solar cell technology. In:

Solar'97 – Australian and New Zealand Solar Energy Society Annual Conference: 1997, Canberra. Proceedings... Canberra, 1997, Paper 111, p. 1-6.

MCINTOSH, K. R.; Baker-Finch, S. C.; Grant, N. E.; Thomson, A. F.; Singh, S.; Baikie, I. D. Charge density in atmospheric pressure chemical vapor deposition TiO₂ on SiO₂-passivated silicon. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 156, n. 11, p. G190-G195, 2009.^a

MCINTOSH, K. R.; Cotsell, J. N.; Cumpston, J. S.; Norris, A. W.; Powell, N. E.; Ketola, B. M. An optical comparison of silicone and EVA encapsulants for conventional silicon PV modules: a ray-tracing study. In: **34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference**: 2009, Philadelphia. Proceedings... New York: IEEE, 2009, p. 544-549. [DOI 10.1109/PVSC.2009.5411624].^b

MEEMONGKOLKIAT, V.; Nakayashiki, K.; Rohatgi, A.; Crabtree, G.; Nickerson, J.; Jester, T. L. Resistivity and lifetime variation along commercially grown Ga- and B-doped Czochralski Si ingots and its effect on light-induced degradation and performance of solar cells. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 14, p. 125-134, 2006.

MIHAILETCHI, V. D.; Sainova, D. S.; Geerligs, L. J.; Weeber, A. W. 17,4% Efficiency solar cells on large area and thin n-type silicon with screen-printed aluminum-alloyed rear emitter. In: **22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2007, Milão. Proceedings... Munich: WIP, 2007, p. 837-840.

MIHAILETCHI, V. D.; Komatsu, Y.; Coletti, G.; Kvande, R.; Arnberg, L.; Knopf, C.; Wambach, K.; Geerligs, L. J. High efficiency industrial screen printed n-type solar cells with front boron emitter. In: **33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference**: 2008, San Diego. Proceedings... New York: IEEE, 2008, p. 1-5.^a

MIHAILETCHI, V. D.; Coletti, G.; Komatsu, Y.; Geerligs, L. J.; Kvande, R.; Arnberg, L.; Wambach, K.; Knopf, C.; Kopecek, R.; Weeber, A. W. Large area and screen printed n-type silicon solar cells with efficiency exceeding 18%. In: **23rd European**

Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition: 2008, Valencia. Proceedings... Munique: WIP, 2008, p. 1036-1039.^b

MIHAILETCHI, V. D.; Komatsu, Y.; Geerligs, L. J. Nitric acid pretreatment for the passivation of boron emitters for n-type base silicon solar cells. **Applied Physics Letters**, v. 92, p. 063510 (1-3), 2008.^c

MOEHLECKE, A. **Conceptos avanzados de tecnología para células solares com emisores p⁺ dopados com boro.** Madrid. 1996. 200p. Tese (Tesis Doctoral). Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Telecomunicación. Universidad Politécnica de Madrid. Espanha.

MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I. Desenvolvimento de células solares eficientes em lâminas de silício tipo n. **Relatório Técnico**, convênio FINEP 2102/09. 2015.

NARASIMHA, S.; Crotty, G.; Krygowski, T.; Rohatgi, A.; Meier, D. L. Back surface field and emitter passivation effects in the record high efficiency ntype dendritic web silicon solar cell. In: **26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference:** 1997, Anaheim. Proceedings... New York: IEEE, 1997, p. 235-238.

NEGRINI, P.; Ravaglia, A.; Solmi, S. **Predeposizione di Boro in Silicio Usando BBr₃.** Itália: C.N.R. – L.A.M.E.L. – Laboratorio di chimica e tecnologia dei material e dei componeti per l'eletironica, 1976. 39 p.

PAREKH, P. C.; Goldstein, D. R. The influence of reaction kinetics between BBr₃ and O₂ on the uniformity of base diffusion. **Proceedings of the IEEE**, v. 57, n 9, p. 1507-1512, 1969.

PÉREZ-SÁNCHEZ, G. F.; Pérez, M. L.; Morales-Acevedo, A. Silicon solar cells using low cost TiO₂ thin layers prepared by chemical spray pyrolysis. In: **2nd International Conference on Electrical and Electronics Engineering/ XI Conference on Electrical Engineering:** 2005, Cidade do México. IEEE Catalog Number: 05EX1097, 2005, p. 444-446.

PETRES, R.; et al. Improvements in the passivation of p⁺-Si surfaces by PECVD silicon carbide films. In: **4th IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**: 2006, Waikoloa. Proceedings... New York: Curran Associates Inc., 2006, p. 1012-1015.

PHANG, S. P.; Macdonald, D. Direct comparison of boron, phosphorus, and aluminum gettering of iron in crystalline silicon. **Journal of Applied Physics**, v. 109, p. 073521 (1-6), 2011.

PHOTO EMISSION TECH., INC. Integrated Cell Tester Model #CT150. Revisão A. 2012.

PINTO, J. L. **Análise de Gettering e do Campo Retrodifusor de Células Solares Dopadas com Boro**. Porto Alegre. 2008. 95p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

RAHMAN, M. Z. Status of selective emitters for p-type c-Si solar cells. **Optics and Photonics Journal**, junho 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.4236/opj.2012.22018> . Acesso em: 01 novembro 2014.

RE CART, F.; Bueno, G.; Rodriguez, V.; Freire, I.; Pérez, L.; Lago-Aurrekoetxea, R. Large area thin BSF solar cells with simultaneously diffused boron and phosphorus screen printed emitters. In: **31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference**: 2005, Florida. Proceedings... New York: IEEE, 2012, p. 1213-1216.

RICHARDS, B, S. **Novel uses of titanium dioxide for silicon solar cells**. Sidney. 2002. 261p. Tese de Doutorado. Centre for Photovoltaic Engineering e School of Electrical Engineering, Universidade de New South Wales, Austrália.

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

RICHARDS, B. S., 2003. Single-material TiO₂ double-layer antireflection coatings. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 79, pp. 369-390.

RICHARDS, B. S.; Comparison of TiO₂ and other dielectric coatings for buried-contact solar cells: a review. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 12, p. 253-281, 2004.

RICHTER, A.; Henneck, S.; Benick, J.; Hörteis, M.; Hermle, M.; Glunz, S. W. Firing stable Al₂O₃/ SiN_x layer stack passivation for the front side boron emitter of n-type silicon solar cells. In: **25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition/ 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion: 2010**, Valencia. Proceedings... Munique: WIP, 2010, p. 1453-1459.

ROHATGI, A. Road to cost-effective crystalline silicon photovoltaics. In: **3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion: 2003**, Osaka. Proceedings... Japão: WCPEC-3 Organizing Committee/ Arisumi Printing Inc., 2003, p. A29-A34.

RUDOLPH, D.; Peter, K.; Meijer, A.; Doll, O.; Köhler, I. Etch back selective emitter process with single POCl₃ diffusion. In: **26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition: 2011**, Hamburgo. Proceedings... Munique: WIP, 2011, p. 1349-1352.

RYU, K.; Upadhyaya, A.; Ok, Y.; Xu, H.; Metin, L.; Rohatgi, A. High efficiency n-type solar cells with screen-printed boron emitters and ion-implanted back surface field. In: **38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference: 2012**, Austin. Proceedings... New York: IEEE, 2012, p. 2247-2249.

SAITOH, T.; Hashigami, H.; Rein, S.; Glunz, S. Overview of light degradation research on crystalline silicon solar cells. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 8, p. 537-547, 2000.

SCHMIDT, J.; Aberle, A. G.; Hezel, R. Investigation of carrier lifetime instabilities in Cz-growb silicon. In: **26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference: 1997**, Anaheim. Proceedings... New York:IEEE, 1997, p. 13-18.

SCHMIDT, J.; Hezel, R. Light-induced degradation in Cz silicon solar cells: fundamental understanding and strategies for its avoidance. In: **12th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cell Materials and Processes**: 2002, Breckenridge. Proceedings... Colorado: NREL, 2002, p. 64-71.

SCHMIDT, J.; Werner, F.; Veith, B.; Zielke, D.; Steingrube, S.; Altermatt, P. P.; Gatz, S.; Dullweber, T.; Brendel, R. Advances in the surface passivation of silicon solar cells. **Energy Procedia**, v.15, p. 30-39, 2012.

SILARD, A.; Pera, F.; Nani, G. High efficiency, large-area p⁺-n-n⁺ silicon solar cells. **Solid-State Electronics**, v. 30, n. 4, p. 397-401, 1987.

SINKE, W. C. **A Strategic Research Agenda for Photovoltaic Solar Energy Technology**. Bélgica: European Communities, 2007. 76 p.

SOPORI, B.; Basnyat, P.; Devayajanam, S.; Shet, S.; Mehta, V.; Binns, J.; Appel, J. Understanding light-induced degradation of c-Si solar cells. In: **2012 IEEE Photovoltaic Specialists Conference**: 2012, Austin. Disponível em: <http://www.osti.gov/bridge/product.biblio.jsp?query_id=1&page=0&osti_id=1047337&Row=0&formname=basicsearch.jsp>. Acesso em: 03 junho 2013.

SCHUTZ-KUCHLY, T. **Investigation du silicium de qualité solaire de type n pour la fabrication de cellules photovoltaïques**. Marseille. 2011. 208p. Tese (Docteur de L'universite Paul Cezanne). Faculté des Sciences et Techniques. Aix-Marseille Université. França.

SCHUTZ-KUCHLY, T.; Dubois, S.; Veirman, J.; Veschetti, Y.; Heslinga, D.; Palais, O. Light-induced degradation in compensated n-type Czochralski silicon solar cells. **Physica Status Solidi A**, v. 208, n. 3, p. 572-575, 2011.

SCHUTZ-KUCHLY, T.; Sanzone, V.; Veschetti, Y. N-type solar-grade silicon purified via the metallurgical route: characterization and fabrication of solar cells. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, 2012. [DOI: 10.1002/pip.2182].

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

SEMILAB. **WT-2000 PV user manual – measurement tool for solar cells**. v. 1, Hungria. 2008.

SLADE, A. M.; Honsberg, C. B.; Wenham, S. R. Passivated boron emitters for n-type buried contact solar cells. In: **28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference: 2000**, Anchorage. Proceedings... New York: IEEE, 2000, p. 268-271.

SMITH, R. M.; Jordan, D. C.; Kurtz, S. R. Outdoor PV module degradation of current-voltage parameters. In: **2012 World Renewable Energy Forum: 2012**, Colorado.

SMITS, F. M. Measurement of sheet resistivities with the four-point probe. **The Bell Technical Journal**. maio 1958. p. 711-718.

SONG, D.; Xiong, J.; Hu, Z.; Li, G.; Wang, H.; An, H.; Yu, B.; Grenko, B.; Borden, K.; Sauer, K.; Roessler, T.; Cui, J.; Wang, H.; Bultman, J.; Vlooswijk, A. H. G.; Venema, P. R. Progress in n-type Si solar cell and module technology for high efficiency and low cost. In: **38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference: 2012**, Austin. Proceedings... New York: IEEE, 2011, p. 3004-3008.

SUNPOWER CORPORATION. SunPower Module Degradation Rate. 2013. Disponível em: <<http://us.sunpower.com/sites/sunpower/files/media-library/white-papers/wp-sunpower-module-degradation-rate.pdf>> Acesso em: 15 dezembro 2015.

THOMSON, A. F.; Lynn, S. Z.; McIntosh, K. R.; Passivation of silicon by negatively charged TiO₂. In: **25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition/ 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion: 2010**, Valencia. Proceedings... Munique: WIP, 2010, p. 1146-1153.

THOMSON, A. F.; McIntosh, K. R.; Light-enhanced surface passivation of TiO₂-coated silicon. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, 2011. [DOI: 10.1002/pip.1132].

TiM-UPV (Instituto de Tecnologia Microeletrônica - Universidade do País Vasco). Arquivos de projeto. **Anti-reflexive coating system**. Espanha, 2013.

UPADHYAYA, A.; Sheoran, M.; Ristow, A.; Rohatgi, A.; Narayanan, S.; Roncin, S. Greater than 16% efficient screen printed solar cells on 115-170 μm thick cast multicrystalline silicon. In: **4th IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion: 2006**, Waikoloa. Proceedings... New York: Curran Associates Inc., 2006, p. 1052-1055.

VERA, L. H.; Prieb, C. W. M.; Krenzinger, A. Comparação do desempenho de módulos fotovoltaicos após seis anos de operação. **Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente**, v. 10, 2006. ISSN 0329-5184

VESCHETTI, Y.; Schutz-Kuchly, T.; Manuel, S.; Gall, S.; Heslinga, D. High efficiency solar cells by optimization of front surface passivation on n-type rear Al alloyed emitter structure. In: **25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition/ 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion: 2010**, Valencia. Proceedings... Munique: WIP, 2010, p. 2265-2267.

VESCHETTI, Y.; Cabal, R.; Brand, P.; Sanzone, V.; Raymond, G.; Bettinelli, A. High efficiency on boron emitter n-type Cz silicon solar cells with industrial process. **IEEE Journal of Photovoltaics**, v.1, n. 2, dezembro 2011, p. 118-122.

WILLIKE, G. P. The crystalline silicon solar cell - history, Achievements and perspectives. In: **19th European Photovoltaic Solar Energy Conference: 2004**, Paris. Proceedings... Munique: WIP, p. 383-386.

YINGLI GREEN ENERGY AMERICAS, INC. Panda 60. Disponível em:

<http://www.u-zon.nl/wp-content/uploads/2014/04/Yingli-PANDA60-Cell-30b_mono-paneel-tot-280-W.pdf> Acesso em: 15 dezembro 2015.

ZANESCO, I.; Moehlecke, A.; Pinto, J. L.; Ly, M. Development and comparison of small and large area boron doped solar cells in n-type and p-type Cz-Si. In: **38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference**: 2012, Austin. Proceedings... New York: IEEE, 2012, p. 2284-2288.^a

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.

ZANESCO, I. ; MOEHLECKE, A.; ZENZEN, E. A. Processo para Formação de Regiões Seletivas em Células Solares com Radiação Laser. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: PI12030604, BR 10 2012 030604 2. 30 nov 2012. 2012. Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial, Brasil.^b

ZEGHBROECK, B. V. Principles of semiconductor devices. 2011. Disponível em: <<http://ecee.colorado.edu/~bart/book/hotprobe.htm>> Acesso em: 20 janeiro 2015.

ZENZEN, E. A.; Zanesco, I.; Moehlecke, A.; Santos, S. L. R. Jr. Formação de emissores seletivos em células solares por radiação laser. In: **II Congresso Brasileiro de Energia Solar e III Conferência Regional Latino-Americana da ISES**: 2008, Florianópolis. Anais... p. 1-6.

ZHAO, J.; Green, M. A. Optimized antireflection coatings for high-efficiency silicon solar cells. **IEEE Transactions on Electron Devices**. v. 38: p. 1925–1934, 1991.

ZHAO, J.; Wang, A.; Altermatt, P. P.; Green, M. A.; Rakotoniaina, J. P.; Breitenstein, O. High efficiency pert cells on n-type silicon substrates. In: **29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference**: 2002, New Orleans. Proceedings... Piscataway: IEEE, 2002, p. 218-221.

ZHAO, J.; Wang, A. Rear emitter n -type passivated emitter rear totally diffused silicon solar cell structure. **Applied Physics Letters**, v. 88, p. 242102 1-3, 2006. [DOI: 10.1063/1.2213927].

ZHU, L.Q.; Gong, J.; Huang, J.; She, P.; Zeng, M. L.; Li, L.; Dai, M. Z.; Wan, Q. Improving the efficiency of crystalline silicon solar cells by an intersected selective laser doping. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 95, p. 3347-3351, 2011.