

PUCRS

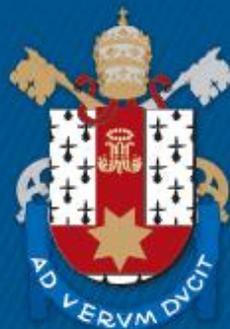
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE
MATERIAIS
MESTRADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

BRUNO KREVER LOPES

**ANÁLISE DE PROCESSOS DE TEXTURAÇÃO PARA CÉLULAS
SOLARES N-PERC COM EMISSOR P⁺ FORMADO POR RADIAÇÃO
LASER**

Porto Alegre
2024

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



**ANÁLISE DE PROCESSOS DE TEXTURAÇÃO PARA CÉLULAS
SOLARES N-PERC COM EMISSOR P⁺ FORMADO POR RADIAÇÃO
LASER**

BRUNO KREVER LOPES

LICENCIADO EM FÍSICA

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

Porto Alegre

Fevereiro, 2024



ANÁLISE DE PROCESSOS DE TEXTURAÇÃO PARA CÉLULAS SOLARES N-PERC COM EMISSOR P⁺ FORMADO POR RADIAÇÃO LASER

BRUNO KREVER LOPES

Licenciado em Física

ORIENTADOR: Prof. Dr. Adriano Moehlecke

CO-ORIENTADORA: Profa. Dra. Izete Zanesco

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

Trabalho vinculado ao projeto "Células solares tipo n-PERC com regiões p⁺ obtidas por difusão com radiação laser", CNPq, processo 440044/2019-7.

**Porto Alegre
Fevereiro, 2024**

Ficha Catalográfica

L864a Lopes, Bruno Krever

Análise de processos de texturação para células solares
n-PERC com emissor p⁺ formado por radiação laser / Bruno Krever
Lopes. – 2024.

90 p.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientador: Prof. Dr. Adriano Moehlecke.

Coorientadora: Profa. Dra. Izete Zanesco.

1. Célula solar. 2. Emissor seletivo. 3. Difusão a laser. 4. Emissor
de Boro. I. Moehlecke, Adriano. II. Zanesco, Izete. III. , . IV.
Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bibliotecária responsável: Clarissa Jesinska Selbach CRB-10/2051



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

Análise de processos de texturação para células solares n- PERC com emissor p+ formado por radiação laser

CANDIDATO: BRUNO KREVER LOPES

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

DR. ADRIANO MOEHLECKE - ORIENTADOR

DRA. IZETE ZANESCO - COORIENTADORA

BANCA EXAMINADORA

DR. HENRI IVANOV BOUDINOV - PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
MICROELETRÔNICA - UFRGS

DR. RICARDO MEURER PAPALÉO - PGETEMA - PUCRS

PUCRS

Campus Central
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 32 - Sala 507 - CEP: 90619-900
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br
www.pucrs.br/politecnica

A imaginação é mais importante que o conhecimento, porque o conhecimento é limitado, ao passo que a imaginação abrange o mundo inteiro. (Albert Einstein).

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho a minha mãe Cristina e ao meu pai Anderson que sempre me apoiaram e incentivaram a seguir os meus estudos.

Ao meu Avô Rui, que me apresentou a Física e me fez querer ser um cientista.

A minha noiva Stefani, por acreditar em mim mesmo quando nem eu acreditei.

E pôr fim aos meus orientadores, que me auxiliam desde o início da minha graduação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus orientadores Prof. Adriano Moehlecke e Profa. Izete Zanesco, que me apresentaram ao incrível mundo da tecnologia fotovoltaica e por me auxiliarem a ingressar na pós-graduação.

Agradeço a todo o grupo do NT-Solar por todos os conhecimentos que me foram passados nos últimos anos, em especial Moussa Ly por me ensinar praticamente tudo que sei sobre células e módulos fotovoltaicos.

Agradeço o apoio da Hewlett-Packard Brasil Ltda. (com recursos provenientes da Lei de Informática Lei nº 8.248, de 1991).

Agradeço o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS), e a Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

E por fim agradeço a todos que de alguma maneira contribuíram para que esse trabalho fosse concluído.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	21
1.1. Considerações Iniciais.....	21
1.2. Objetivos	29
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	30
2.1. A Tecnologia Fotovoltaica.....	30
2.1.1. Princípio de funcionamento da célula solar.....	30
2.1.2. Lâminas de silício.....	31
2.1.3. Parâmetros básicos das células solares	34
2.2. Células Solares PERC.....	36
2.3. Radiação Laser na Fabricação de Células Solares	40
2.3.1. Isolamento de bordas.....	40
2.3.2. Texturação a laser	42
2.3.3. Difusão a laser	44
2.3.4. Formação de contatos por radiação laser	51
2.4. Processo de Fabricação de Células Solares	53
2.4.1. Texturação	53
2.4.2. Difusão com laser para formar o emissor seletivo	54
2.4.3. Difusão dos dopantes em forno de tubo de quartzo	56
2.4.4. Oxidação.....	58
2.4.5. Deposição do filme antirreflexo	58
2.4.6. Metalização por serigrafia	58
3. MATERIAIS E MÉTODOS	60
3.1. Preparação das Amostras	60
3.2. Técnicas de Caracterização	63
3.2.1. Microscopia óptica e eletrônica de varredura.....	63
3.2.2. Refletância espectral e refletância média ponderada	64
3.2.3. Resistência de folha.....	64
3.2.4. Tempo de vida dos portadores de carga minoritários	65
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	67
4.1. Análise das Trilhas por Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura.....	67
4.2. Análise da Refletância da Superfície.....	72

4.3. Análise de Resistência de Folha das Regiões Dopadas com Boro	74
4.4. Análise do Tempo de Vida dos Portadores de Carga Minoritários	75
5. CONCLUSÕES E SUGESTÃO DE CONTINUIDADE	80
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Anomalias anuais de temperatura de 1880 a 2019, em relação à média de 1951-1980, adaptado de NASA/GISS (2021) [2].	22
Figura 1.2. Evolução da potência instalada em sistemas fotovoltaicas no Brasil [5].	23
Figura 1.3. Quota de produção de energia elétrica por fonte de energia na União Europeia. Adaptado de [8].	24
Figura 1.4. Estrutura Al-BSF.	25
Figura 1.5. Estrutura PERC tipo p.	26
Figura 1.6. Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de região fundida durante o processamento a laser [19].	27
Figura 2.1. Representação do processo Czochralski [31].	31
Figura 2.2. Representação do processo de crescimento de monocristais por fusão zonal flutuante [35].	32
Figura 2.3. Desenho esquemático da célula PERC [49].	37
Figura 2.4. Desenho esquemático da célula PERL [51].	38
Figura 2.5. Desenho esquemático da célula PERT [53].	39
Figura 2.6. Desenho esquemático da célula PERT [54].	39
Figura 2.7. Equipamento laser de Nd:YAG do NT-Solar.	42
Figura 2.8. Comparação de célula de silício monocristalino e multicristalino.	42
Figura 2.9. Superfície texturada por micro usinagem a laser [68].	43
Figura 2.10. (a) Superfície da lâmina de silício monocristalino processada por “texturação direta a laser” e (b) superfície da lâmina de silício multicristalino processada “texturação direta a laser” [70].	44
Figura 2.12. (a) Imagem obtida por MEV da região amorfa formada pela difusão a laser de 1064 nm. (b) Imagem obtida por MEV da região amorfa formada pela difusão a laser de 532 nm [77].	46

Figura 2.13. Perfis das crateras geradas durante o processamento a laser, imagens MEV da morfologia da superfície (centro) e medições da porcentagem de alumínio em diferentes partes do contato (à direita) [78].	48
Figura 2.14. Lâmina de silício após difusão a laser para formação do emissor seletivo [21].	49
Figura 2.15. Imagem em MEV da região irradiada para formação do emissor seletivo [19].	50
Figura 2.16. Descrição do método LFC [80].	51
Figura 2.17. Imagem de microscopia óptica do contato LFC [64].	52
Figura 2.18. Fotografia em MEV de uma superfície texturada de silício. Adaptado de [81].	54
Figura 2.19. (a) Centrífuga para <i>spin-on</i> . (b) Estufa para secagem dos solventes. Adaptado de [21].	55
Figura 2.20. Sistema de laser utilizado na dissertação.	55
Figura 2.21. Esquema do sistema a laser DPF20 FOBA [82].	56
Figura 2.22. Configuração típica de um forno de difusão. Adaptado de [84].	57
Figura 2.23. Representação da evaporadora com sistema do tipo planetário. Adaptado de [21].	58
Figura 2.24. Representação da técnica de serigrafia. Adaptado de [21].	59
Figura 3.1. Esquema das amostras para análise do processamento com laser.	62
Figura 3.2. Esquema das amostras para análise por microscopia.	63
Figura 3.3. (a) Diagrama mostrando a técnica de quatro pontos e (b) cabeçote do equipamento para medição da R_{sh} do NT-Solar. Adaptado de [19].	64
Figura 4.1. (a) Processo B1, (b) Processo A1- texturação por 20 min, (c) Processo A1-text. por 30 min, (d) Processo A1- text. por 45 min e (e) Processo A1- text. por 60 min.	68
Figura 4.2. (a) Processo B2, (b) Processo A2 – texturação por 20 min, (c) Processo A2-text. por 30 min, (d) Processo A2-text. por 45 min e (e) Processo A2-text. por 60 min.	69

Figura 4.3. (a) Processo B1, (b) Processo A1- texturação por 20 min, (c) Processo A1- text. por 30 min, (d) Processo A1- text. por 45 min e (e) Processo A1- text. por 60 min.	70
Figura 4.4. (a) Processo B2, (b) Processo A2- texturação por 20 min, (c) Processo A2- text. por 30 min, (d) Processo A2- text. por 45 min e (e) Processo A2- text. por 60 min.	72
Figura 4.5. Refletância da região central de cada lâmina submetida aos diferentes processos.....	73
Figura 4.6. Distribuição bidimensional do τ obtido pela técnica μ PCD para: (a) amostra do processo A com texturação de 20 min (intervalo de 10 μ s à 140 μ s na escala), (b) amostra do processo A com texturação de 30 min (10 μ s à 200 μ s), (c) amostra do processo A, com texturação de 45 min (10 μ s à 120 μ s), (d) amostra do processo A com texturação de 60 min (16 μ s à 115 μ s), (e) Amostra do processo B1 (11 μ s à 98 μ s), (f) Amostra processo B2 (40 μ s à 450 μ s), (g) amostra do processo C (10 μ s à 210 μ s), (h) amostra processo C (20 μ s à 106 μ s).	76
Figura 4.7. Amostra de 4,18 cm ² com linha de pixels selecionada.....	76
Figura 4.8. Valores de tempo de vida dos portadores minoritários de carga ao longo da linha de pixels destacada na Figura 4.7.	77
Figura 4.9. $\Delta\tau$ (%) em relação ao período de texturação seletiva das amostras processadas pela configuração 1 do laser. A linha pontilhada representa a linha de tendência.	78
Figura 4.10. $\Delta\tau$ (%) em relação ao período de texturação seletiva das amostras processadas pela configuração 2 do laser. A linha pontilhada representa a linha de tendência.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Resistência de contato (ρ_c) para diferentes parâmetros do laser [78]....	47
Tabela 2.2. Diferentes parâmetros do laser utilizados na pesquisa de [19].	50
Tabela 4.2. Média de resistência de folha obtida em cada amostra.....	74
Tabela 4.3. Média dos valores de τ_{p+} , $\tau_{sem\ difusão}$ e $\Delta\tau$ (%) obtidos para as amostras.	78

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1. Vantagens e desvantagens do processamento a laser.	52
Quadro 2.1. Processo de fabricação de células solares de Si-n com emissor seletivo a laser.	53
Quadro 3.1. Sequência de etapas realizadas no processo A.....	61
Quadro 3.2. Sequência de etapas realizadas no processo B.....	61
Quadro 3.3. Sequência de etapas realizadas no processo C.....	61

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área	m ²
AR	Antirreflexo	-
BSF	Campo retrodifusor (<i>back surface field</i>)	-
C _n , C _p	Coeficientes Auger	-
Cz	Czochralski	
D	Coeficiente de difusão	m ² /s
DPSS	laser de estado sólido bombeado por diodo infravermelho (Infrared diode-pumped solid-state laser)	-
FF	Fator de forma	-
f _p	Frequência dos pulsos	kHz
Fz	Fusão zonal flutuante (Float zone)	-
GILD	Dopagem por laser imerso em gás (<i>Gas-immersed laser doping</i>)	-
E _g	Largura da banda proibida	eV
EQI	Eficiência quântica interna	%
G(λ)	Espectro da radiação solar incidente	W/m ² .nm
I	Corrente elétrica	mA
I _{sc}	Corrente de curto-circuito	mA
J _{sc}	Densidade de corrente de curto-circuito	mA/cm ²
L _D	Comprimento de difusão de portadores de carga minoritários	μm
LFC	<i>Laser Fired Contact</i>	
LIMPID	Dopagem por fusão a laser de impureza pré-depositada (<i>Laser Induced Melting of Predeposited Impurity Doping</i>)	-
MEV	Microscopia eletrônica de varredura	-
Nd:YAG	Granada de Itrio-Alumínio dopada com neodímio (Neodymium-n doped yttrium aluminium garnet)	
N _{melt}	Número de ciclos de fusão	-
n _i	Concentração intrínseca de portadores	cm ⁻³
n _τ	Concentração de elétrons no estado de equilíbrio	cm ⁻³
PERC	Célula solar com emissor e face posterior passivadas (<i>passivated emitter and rear cell</i>)	-
PERD	Célula solar com emissor passivado e face posterior de contato	

	direto (<i>passivated emitter, rear directly-contacted</i>)	-
PERF	Célula solar de emissor passivado com junção flutuante posterior (<i>passivated emitter, rear floating-junction</i>)	-
PERL	Célula solar com emissor passivado e com difusão posterior localizada (<i>passivated emitter rear locally-diffused</i>)	-
PERT	Célula de emissor passivado com região posterior totalmente difundida (<i>passivated emitter rear totally difused</i>)	-
PRF	Frequência de repetição de pulsos (<i>Pulse Rate Frequency</i>)	Hz
ρ_{τ}	Concentração de lacunas no estado de equilíbrio	cm^{-3}
R_{SQ}	Resistência de folha	Ω/sq
SR	Resposta spectral	A/W
SRH	Shockley-Read-Hall	-
V	Tensão elétrica	V
Voc	Tensão de circuito aberto	V
Vy	Velocidade do feixe laser	mm/s
UV	Ultravioleta	
w	Diâmetro do feixe laser	μm
$\Delta\tau$	Diferença percentual entre $\tau_{\text{sem difusão}}$ e τ_{p+}	%
ρ_c	Resistividade de contato	$\text{m}\Omega/\text{cm}^2$
λ	Comprimento de onda	nm
τ	Tempo de vida dos portadores de carga minoritários	μs
τ_{Auger}	Tempo de vida relativo à recombinação Auger	μs
τ_b	Tempo de vida dos portadores de carga minoritários no volume	μs
τ_{eff}	Tempo de vida efetivo	μs
τ_{no}	Tempo de vida dos eletrons injetados em regiões com alta concentração	
	tipo p	μs
τ_{p+}	Tempo de vida dos portadores minoritários nas regiões das trilhas	μs
τ_{po}	Tempo de vida dos buracos injetados em regiões com alta concentração	
	tipo n	μs
τ_{Rad}	Tempo de vida relativo à recombinação Radioativa	μs
τ_s	Tempo de vida dos portadores de carga minoritários na superfície	μs
$\tau_{\text{sem difusão}}$	Tempo de vida dos portadores minoritários nas regiões entre trilhas	μs
τ_{SRH}	Tempo de vida relativo à recombinação Shockley-Read-Hall	μs

η	Eficiência	%
U_{SHR}	Recombinação Shockley-Read-Hall	-
U_{Au}	Recombinação Auger	-
ρ_w	Refletância média ponderada	%
$\rho(\lambda)$	Refletância espectral	%

RESUMO

LOPES, Bruno Krever. **Análise de Processos de Texturação para Células Solares n-PERC com Emissor p⁺ Formado por Radiação Laser**. Porto Alegre. 2024. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Esta dissertação trata do processamento e análise de emissores dopados com boro, formados com difusão a laser e texturação seletiva. A texturação seletiva se constitui em uma forma de produzir regiões planas (sem textura) onde há boro difundido e regiões texturadas onde não há boro. As amostras foram produzidas por meio de três processos: A, B e C. No processo A ou de texturação seletiva, a difusão de boro foi realizada antes do ataque anisotrópico necessário para formar uma superfície texturada e analisou-se o emprego de quatro tempos de texturação pós-laser. No processo B, a texturação das superfícies foi realizada antes da difusão de boro com laser. No processo C foi realizado apenas o processamento a laser, a fim de avaliar somente os danos ocasionados na lâmina de silício. As amostras foram analisadas por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, medição da resistência de folha (R_{SQ}), refletância e tempo de vida dos portadores de carga minoritários (τ). As amostras desenvolvidas pelo processo B (processo de controle) apresentaram valores de R_{SQ} da ordem de 26 – 28 Ω/sq , enquanto as amostras desenvolvidas pelo processo A (processo com texturação seletiva) obtiveram um aumento nos valores de R_{SQ} , sendo da ordem de 53 - 60 Ω/sq . Com relação a análise da refletância, observou-se que todas as lâminas de Si que passaram pelo processo A apresentaram valores maiores de refletância em relação as lâminas que passaram pelo processo B, havendo uma diferença de 4% na refletância média ponderada mesmo para as amostras submetidas a um mesmo período de texturação de 60 min. Ao se analisar a diferença percentual entre os valores de tempo de vida dos portadores de carga minoritários das regiões onde ocorreu a difusão com laser (trilhas) e das regiões sem difusão (entre trilhas), observou-se uma maior redução do τ nas amostras do processo de controle, com texturação pré-laser (processo B). Esses resultados são um indicativo de que o uso de um ataque anisotrópico com KOH pós-difusão a laser reduz parcialmente os danos gerados no processamento.

Palavras-Chaves: Célula solar; Emissor seletivo; Difusão a laser; Emissor de Boro.

ABSTRACT

LOPES, Bruno Krever. **Analysis of Texturing Processes for n-PERC Solar Cells with p+ Emitter Formed by Laser Radiation.** Porto Alegre. 2024. Master Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

This dissertation focuses on the processing and analysis of boron-doped emitters, formed through laser diffusion and selective texture etching. Selective texture etching involves creating planar regions where boron is diffused and textured surfaces in regions without boron. The samples were produced through three processes: A, B, and C. In process A or selective texture etching, boron diffusion was carried out before the anisotropic etching, necessary to form a textured surface. To this process, four texturing times were used. In process B, texture etching was performed before laser boron diffusion. In process C, only laser processing was done to assess the damage caused to the silicon wafer. The samples were analyzed through optical microscopy, scanning electron microscopy, sheet resistance measurement (R_{SQ}), reflectance measurement, and minority carrier lifetime (τ). Samples developed through process B (control process) exhibited R_{SQ} values in the range of 26–28 Ω/sq , while samples developed through process A (process with selective texturing) showed an increase in R_{SQ} values, ranging from 53 to 60 Ω/sq . Regarding reflectance analysis, all wafers subjected to process A had higher reflectance values compared to those subjected to process B, with a 4% difference in the average weighted reflectance even for samples produced with the same 60-minute etching period. When analyzing the percentage difference in minority carrier lifetime values between regions subjected to laser diffusion (fingers) and regions without diffusion (between fingers), a more significant decrease in τ was noted in the samples processed through the control method with pre-laser etching (process B). These results indicate that the use of an anisotropic KOH etching after laser diffusion partially reduces the damage in the silicon generated in the processing.

Key-words: Solar cell, Selective emitter, Laser diffusion, Boron emitter.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Considerações Iniciais

O século XXI é caracterizado pelo rápido avanço tecnológico nas mais diversas áreas, em especial no uso de semicondutores para a fabricação de dispositivos eletrônicos como celulares, computadores e televisores cada vez mais acessíveis economicamente e ao mesmo tempo cada vez mais sofisticados. Esse avanço tecnológico permitiu que a humanidade atingisse um elevado nível de comodidade com uma fácil interconectividade global e um rápido acesso à informação. Contudo essa sofisticação gerou uma demanda energética sem precedentes na história. A sociedade contemporânea depende de uma ampla gama de fontes de energia para suprir suas necessidades diárias. A estrutura energética baseada em fontes fósseis cuja raiz advém da primeira revolução industrial, possui consequências ambientais que ampliam ainda mais essa necessidade energética, sendo insuficiente para acompanhar a crescente demanda no mercado mundial. O impacto ocasionado pela produção de energia a partir de fontes fósseis é evidenciado pelo aumento de temperatura global dos últimos anos. Segundo estudo realizado pela NASA, a temperatura média na superfície da Terra na última década foi a mais elevada nos últimos 200 anos, como demonstrado na Figura 1.1.

Segundo as previsões mais recentes divulgadas pelo IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change* - Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas), a temperatura média do planeta deve aumentar em 1,5 °C nas próximas duas décadas [1], sendo esse o limite máximo de aumento de temperatura estipulado no acordo de Paris adotado em 2015. Outra preocupação está relacionada a escassez e finitude dos recursos energéticos não renováveis. Assim, para diminuir os impactos ambientais causados pela produção de energia elétrica por fontes fósseis, as fontes de energia renováveis se apresentam como uma possível alternativa, podendo

diversificar a matriz energética mundial e suprir a demanda de uma maneira limpa e sustentável.

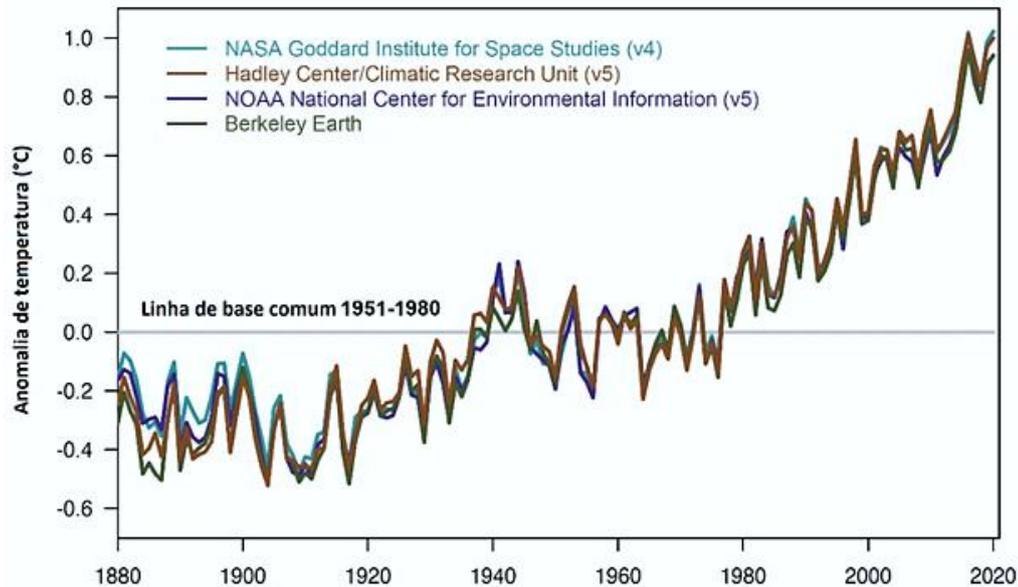


Figura 1.1. Anomalias anuais de temperatura de 1880 a 2019, em relação à média de 1951-1980, adaptado de NASA/GISS (2021) [2].

Dentre as fontes de energias renováveis, a energia elétrica obtida a partir de sistemas fotovoltaicos vem apresentando um crescimento exponencial no mercado mundial e nacional. O território brasileiro apresenta uma grande vantagem devido ao seu índice de irradiação solar se comparado aos países que atualmente mais utilizam sistemas fotovoltaicos. A Alemanha, por exemplo, possui uma média anual de irradiação solar que varia de 900 a 1250 kWh/m² [3], enquanto a menor irradiação solar anual detectada no território brasileiro é da ordem de 1500 kWh/m² [3]. Esse grande potencial do território brasileiro se reflete no aumento da potência em sistemas fotovoltaicos instalados no país, demonstrado da Figura 1.2. Estima-se que a energia elétrica obtida a partir de sistemas fotovoltaicos pode tornar-se a fonte energética de maior representatividade no cenário brasileiro, abastecendo 32 % da demanda do país até 2040 [4].

Fotovoltaica no Brasil

Fonte: ANEEL/ABSOLAR, 2023.

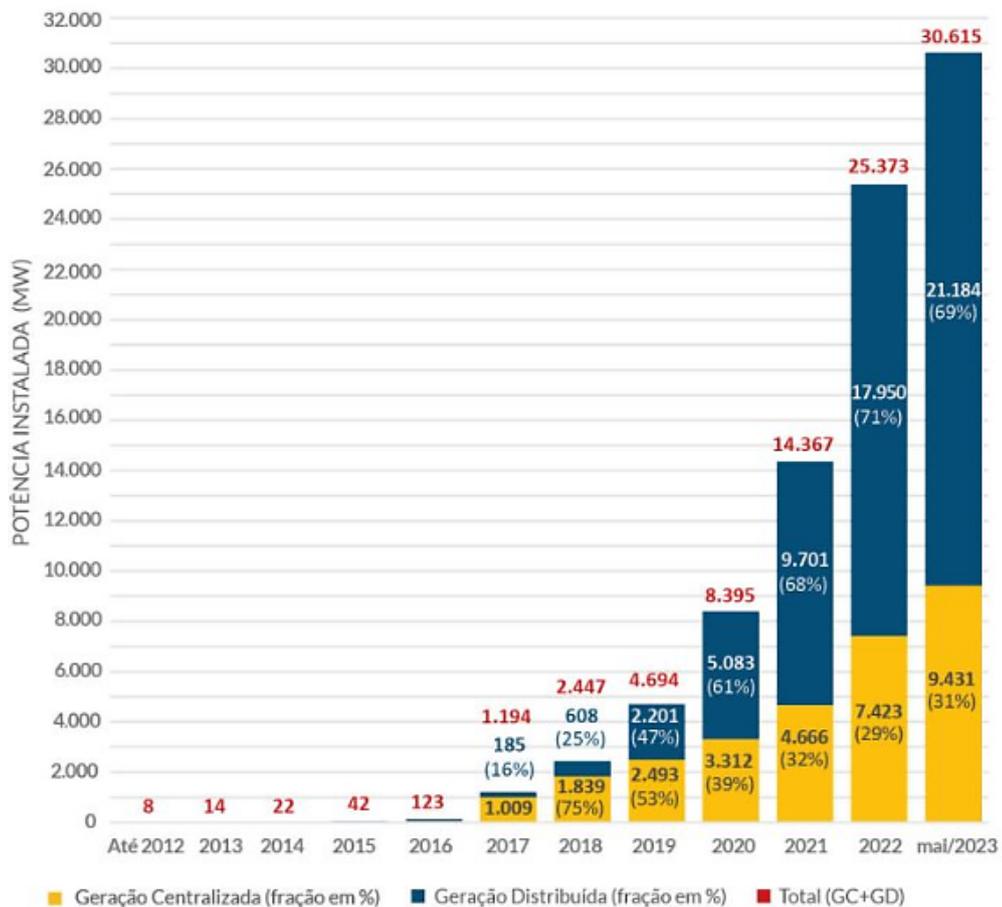


Figura 1.2. Evolução da potência instalada em sistemas fotovoltaicos no Brasil [5].

Durante a sua vida útil (mais de 25 anos), o módulo fotovoltaico não produz nenhuma emissão, mitigando uma quantidade significativa de poluentes que seriam produzidos por outras fontes de energia como o carvão ou o gás natural. O maior empecilho para a adesão da energia elétrica obtida a partir de sistemas fotovoltaicos no mercado energético estava no fator econômico. No ano de 2017 o investimento inicial ainda era elevado se comparado a outras fontes de energia, sendo de três a quatro vezes mais elevado que as fontes fósseis [6]. Contudo, nos últimos anos a tecnologia de produção industrial e a própria estrutura das células e módulos fotovoltaicos passaram por diversos avanços que tornaram os sistemas fotovoltaicos mais acessíveis e competitivos com outras fontes de energia. No ano de 1977 a fabricação de uma célula fotovoltaica custava US\$76 por watt-pico. No ano de 2015 esse valor já havia sido reduzido para US\$0,3 por watt-pico [6]. O último relatório ITPRV (*International Technology Roadmap for Photovoltaic*) demonstrou que, em

dezembro de 2021, o custo médio de um módulo fotovoltaico atingiu US\$0,223/Wp para módulos com células solares de silício multicristalino e US\$0,244/Wp para módulos com dispositivos de silício monocristalino [7]. O cenário político mundial também aumentou o investimento e adesão de diversos países, especialmente os europeus, para o incentivo à sistemas fotovoltaicos. A guerra da Ucrânia e a ameaça do corte de abastecimento de gás natural vindo da Rússia fez com que a transição energética europeia fosse acelerada. Como demonstra a Figura 1.3, em 2022 pela primeira vez na história a União Europeia produziu mais energia elétrica com as fontes solar e eólica do que com gás natural.

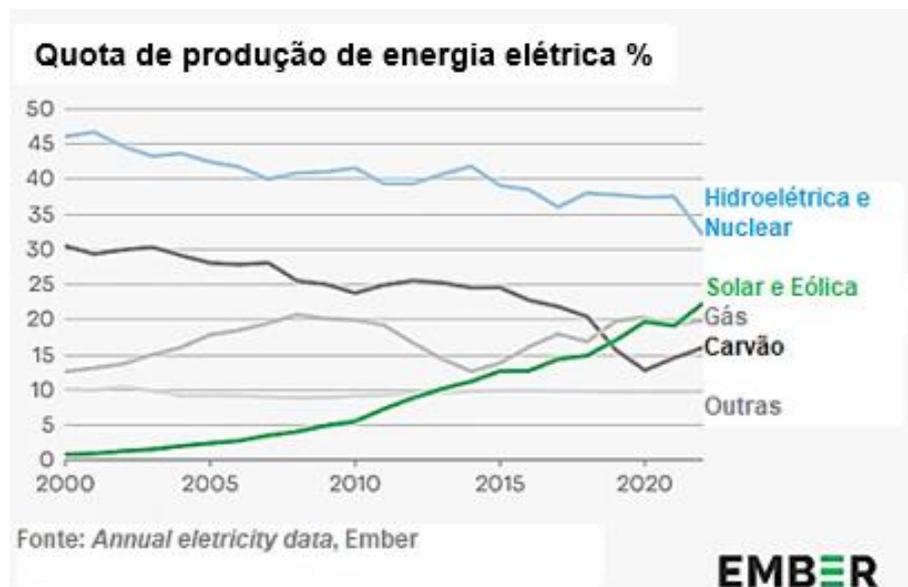


Figura 1.3. Quota de produção de energia elétrica por fonte de energia na União Europeia. Adaptado de [8].

A tecnologia fotovoltaica se baseia no uso de módulos fotovoltaicos, que por sua vez são constituídos de células solares ou fotovoltaicas, dispositivos que convertem diretamente a radiação eletromagnética oriunda do Sol em energia elétrica. Seu funcionamento se baseia no uso do efeito fotovoltaico, descoberto, em 1839, por Edmond Becquerel (1820-1891). A primeira estrutura semelhante a uma célula fotovoltaica atual surgiu apenas em 1941, quando Russell Ohl, dos laboratórios Bell, descobriu que a cristalização do silício fundido produzia uma junção p-n devido à diferença nos coeficientes de segregação do fósforo e do boro [9]. Essa estrutura possuía uma baixa eficiência, menor de 1%, porém marcou o início da tecnologia de células fotovoltaicas. Em 1953 houve um grande salto na tecnologia fotovoltaica com a

introdução de junções pn obtidas em processos de difusão de impurezas, sendo que uma célula produzida nos laboratórios Bell atingiu 4,5% de eficiência [10]. Em 1961 foi desenvolvida uma célula comercial com eficiência de 14,5% em um substrato tipo n [11].

Recentemente a indústria de células solares passou por uma fase de transição tecnológica. Nas últimas décadas a célula solar industrial, mostrada na Figura 1.4, era formada utilizando uma base de silício tipo p e um emissor homogêneo tipo n⁺ obtido via difusão de fósforo em forno de tubo de quartzo e com campo retrodifusor de alumínio (Al-BSF) depositado por serigrafia, formando a estrutura n⁺pp⁺. Esses processos possuem algumas vantagens como a simplicidade, o baixo custo e a fácil produção em larga escala. A eficiência média dessas células industriais em 2019 estava na faixa de 19,2 a 19,4% para a estrutura Al-BSF (*Aluminum back surface field* - Campo retrodifusor de alumínio) [12].

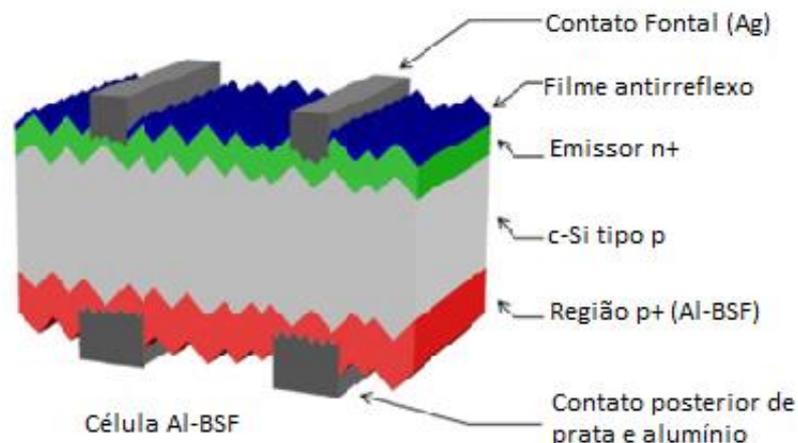


Figura 1.4. Estrutura Al-BSF.

Durante os últimos anos, 2020-2023, a célula do tipo PERC (*passivated emitter and rear cell* - célula solar com emissor e face posterior passivadas), mostrada na Figura 1.5, se tornou o novo padrão tecnológico da indústria, substituindo a célula Al-BSF (*aluminium back surface field* - campo retrodifusor de alumínio). Isso se deve ao fato da célula PERC apresentar diversas vantagens em relação a Al-BSF, como uma menor recombinação de superfície e uma maior refletância da face posterior da célula [13]. A diferença entre a célula PERC e a Al-BSF está na passivação em ambas as faces com filmes finos de materiais dielétricos, a fim de reduzir as taxas de

recombinação e na inserção de furos de contato no material dielétrico realizados normalmente a laser ou por meio de ataques químicos [14] para a realização do contato metálico. As eficiências obtidas com as células PERC estão entre 20,3 e 20,6 % para as células de silício multicristalino [12] e 22% para células em silício monocristalino, com potencial para chegar a 24% em produção industrial [15].

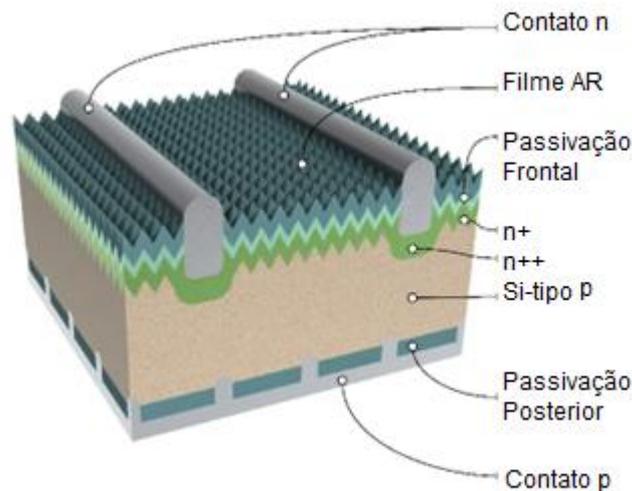


Figura 1.5. Estrutura PERC tipo p.

Tanto na estrutura Al-BSF quanto na PERC, os contatos metálicos em uma linha industrial são normalmente introduzidos pela técnica de serigrafia. Autores como Haverkamp *et al.* 2008 [16] destacam que as perdas elétricas no emissor formado via processo de serigrafia tornaram-se um dos principais limitantes da eficiência das células solares produzidas industrialmente. Essas perdas são ocasionadas devida a alta resistência de contato (ρ_c) entre o emissor homogêneo e as trilhas metálicas. Uma maneira de contornar esse problema é a formação de um emissor seletivo que consiste em formar uma região altamente dopada abaixo das trilhas metálicas enquanto a área iluminada fica fracamente dopada. Esse emissor seletivo reduz a ρ_c bem como reduz as recombinações Auger e Shockley-Read-Hall (SRH) [17] aumentando a eficiência da célula e tornando o preço competitivo [18]. Dentre as diversas técnicas para a formação do emissor seletivo, a difusão a laser se destaca devido a algumas vantagens como: i) velocidade do processo; ii) menor custo em relação a outras técnicas para formação do emissor seletivo; iii) fácil implantação na

produção industrial e iv) poucas etapas extras para a produção da célula solar [17]. Embora rápida e economicamente atraente, a técnica de difusão seletiva a laser introduz defeitos na estrutura cristalina do silício relacionados principalmente a fusão superficial induzida durante o processo. Destaca-se a formação de centros de recombinação dos portadores minoritários que reduzem significativamente a eficiência dos dispositivos, como observado em trabalhos anteriores [19]–[21]. Além disso, a fusão do silício durante o processamento a laser pode facilitar a incorporação de impurezas presentes na superfície do material, induzir microfissuras e reduzir os parâmetros elétricos da célula solar. A Fig. 1.6 mostra a superfície de uma lâmina de silício texturizada e após o processamento com laser, destacando-se que na região onde incidiu a radiação laser as superfícies deixaram de ser texturadas.

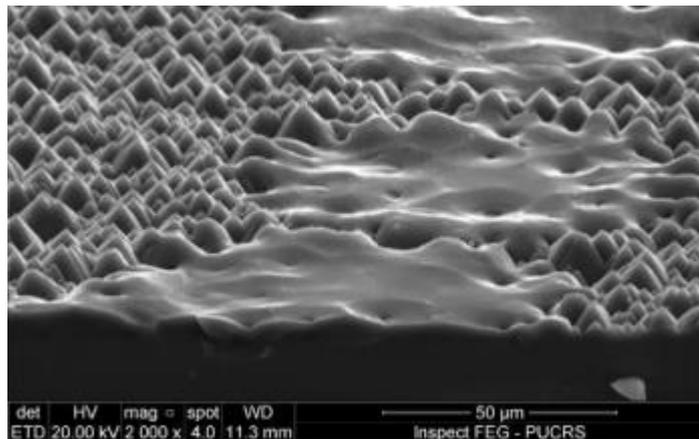


Figura 1.6. Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de região fundida durante o processamento a laser [19]

Segundo o *International Technology Road Map for Photovoltaics* [7] a técnica de difusão a laser é uma tendência do mercado para a formação de emissores seletivos na próxima década. Assim, pesquisas que busquem formas de reduzir ou até mesmo remover os defeitos gerados durante o processamento a laser são de fundamental importância para o mercado.

Os parâmetros que mais influenciam a difusão a laser e que mais impactam na geração de defeitos são o comprimento de onda do laser (λ) e os parâmetros de duração do pulso (velocidade e frequência de repetição do feixe - PRF). Nas primeiras aplicações do laser na fabricação de dispositivos fotovoltaicos o comprimento de onda mais utilizado era o de 1064 nm. Contudo, a fim de reduzir os danos ocasionados pela

passagem do laser, o comprimento de 1064 nm vem sendo substituído pelo de 532 nm e pelo de 355 nm. Outra possibilidade para a redução de defeitos está na alteração da tecnologia empregada como os *waterjet-guided lasers* que envolvem o uso de um feixe de laser guiado por um jato de água por meio de reflexão interna total.

Uma técnica que vem sendo estudada para a remoção de defeitos induzidos pelo processamento a laser ou LID (*laser induced defects*) é a corrosão química (*chemical etching*). Essa corrosão química é normalmente realizada por ataque anisotrópico da superfície com solução baseada em hidróxido de potássio. Esse tipo de ataque químico é utilizado na etapa de texturação, que de maneira simplificada consiste em tratar a lâmina de silício em uma solução química baseada em KOH, que 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. No trabalho de Hwang et al. (2015), avaliou-se a remoção dos LID após o processamento a laser usando soluções com diferentes concentrações de KOH. Os resultados dessa pesquisa indicaram que a remoção química dos LID é efetiva e houve um aumento dos parâmetros elétricos das células solares. Resultados semelhantes foram obtidos por Radfar et al. (2020), que utilizaram o processamento a laser para a texturação de células solares em lâminas de silício multicristalino. Os resultados demonstraram que após o processo químico com KOH ocorreu uma melhora nos parâmetros elétricos da célula fotovoltaica, em especial um aumento na tensão de circuito aberto (V_{oc}). Destaca-se que nesses trabalhos a corrosão química foi realizada por períodos curtos, de no máximo 4 minutos.

Moehlecke e Luque (1994) [22] propuseram que o ataque anisotrópico da superfície em solução de KOH, pode ser aplicado para a formação de emissores seletivos devido a propriedade das superfícies de silício dopadas com boro de serem resistentes ao ataque anisotrópico. Isso se deve à difusão substitucional do boro na rede cristalina do silício, que aumenta a rigidez da rede cristalina, bem como a quantidade de energia necessária para remover um átomo de silício. No caso de soluções com KOH, a taxa do ataque anisotrópico pode ser reduzida em 20 vezes na superfície do silício com excesso de átomos de boro, de aproximadamente 10^{20} átomos/cm³ [23].

Com base nesse estudo, propõe-se analisar a possibilidade de remover parte da degradação induzida pela radiação a laser submetendo a lâmina de Si a um ataque

anisotrópico logo após a etapa de difusão a laser, técnica que ao longo desse texto será designada como “texturação seletiva”. A texturação seletiva diferentemente da corrosão química para remoção dos LID citada anteriormente, possui um elevado período de imersão em solução de KOH de no mínimo 20 min e tem por objetivo não apenas remover os LID mas também formar as micro pirâmides necessárias para texturar a superfície.

1.2. Objetivos

O objetivo geral da dissertação foi analisar a formação de emissores de boro com radiação laser e texturação seletiva.

Os objetivos específicos se resumem em:

- analisar as amostras mediante microscopia óptica e eletrônica de varredura a fim de determinar a influência dos diferentes parâmetros de processo (parâmetros de laser e de texturação) na formação do emissor seletivo;
- avaliar a resistência de folha das regiões dopadas com boro, comparando a dopagem relativa a processos de texturação prévia a difusão com laser e a processos com texturação após o processamento com laser;
- analisar a refletância média ponderada das superfícies de lâminas de silício a fim de comparar os processos de texturação convencional (prévia a difusão de boro) e seletiva;
- obter a distribuição bidimensional do tempo de vida dos portadores de carga minoritários (τ) a fim de avaliar a influência dos parâmetros de processo selecionados (parâmetros de laser e de texturação) no τ das amostras.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A Tecnologia Fotovoltaica

2.1.1. Princípio de funcionamento da célula solar

A célula fotovoltaica ou solar é um dispositivo que utiliza das propriedades dos semicondutores para converter diretamente a radiação solar em energia elétrica. Os materiais semicondutores apresentam uma estrutura de bandas de energia semelhante à de um isolante, porém com a banda proibida menor, sendo de 1,12 eV para o silício em temperatura ambiente (300 K) [24]. Quando um fóton incide sobre o semicondutor ele pode ser absorvido, refletido ou apenas passar diretamente dependendo da quantidade de energia que ele possui. Quando o fóton possui uma quantidade de energia equivalente ou maior que a banda proibida do semicondutor ele é absorvido, excitando um elétron da banda de valência para a banda de condução gerando um par elétron-lacuna. Após um período o elétron naturalmente perde a sua energia extra e se recombina com a lacuna, retornando ao seu estado original. Assim para converter essa energia absorvida pelos portadores de carga em uma corrente elétrica as células fotovoltaicas devem possuir uma barreira de potencial. Essa barreira é formada na interface de uma junção pn que consiste em uma zona na qual dois materiais semicondutores, um do tipo p (com excesso de lacunas) e outro do tipo n (com excesso de elétrons) se fundem. Ao se combinarem esses materiais os elétrons livres do material tipo n se difundem em direção ao material tipo p, assim como as lacunas do material tipo p se difundem na direção do material tipo n. Quando uma determinada quantidade desses portadores de cargas já se difundiram pela junção, um campo elétrico se forma, impedindo a passagem de novos portadores majoritários, criando assim uma barreira de potencial [25]. Com essa separação de cargas ocorre o estabelecimento de uma diferença de potencial entre as extremidades da célula solar.

2.1.2. Lâminas de silício

O elemento mais comum utilizado como substrato para a fabricação de células fotovoltaicas é o silício, sendo utilizado na forma amorfa, monocristalina e multicristalina [26]. O silício é o segundo elemento mais abundante da crosta terrestre. Esse elemento é encontrado na forma de silicatos (rochas formadas de silício e oxigênio) que constituem 95 % do volume da crosta terrestre [27]. Assim a matéria prima para a produção de células fotovoltaicas é praticamente inesgotável [28]. Para ser utilizado para a produção de células fotovoltaicas, o silício deve ser refinado até atingir um grau de pureza solar de 99,9999%. 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 [21].

A técnica Czochralski (Cz) é o processo mais comum utilizado para a fabricação lâminas de silício usadas tanto pela indústria de circuitos integrados quanto na indústria de produção de células solares [29]. A técnica Czochralski se inicia com o silício policristalino sendo fundido a aproximadamente 1400 °C em um cadinho de quartzo [30]. As condições de pressão e temperatura são controladas de modo que a superfície do silício líquido esteja próxima à temperatura de solidificação. Quando as condições ideais são atingidas, insere-se no líquido fundido uma semente de silício que indicará a orientação cristalográfica do crescimento do lingote. A semente é puxada lentamente a cerca de 6 cm por hora [29], para que haja uma formação adequada da rede cristalina (Figura 2.1). Na técnica Cz o elemento dopante é inserido no momento do início do crescimento do lingote.

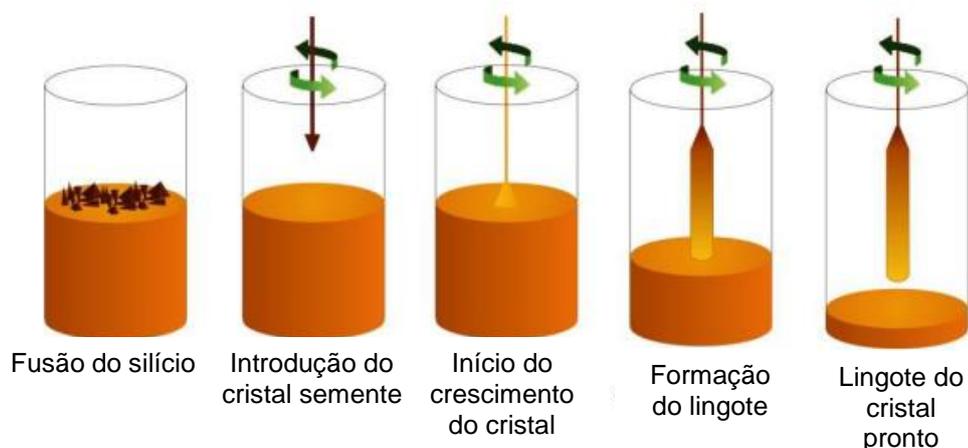


Figura 2.1. Representação do processo Czochralski [31].

A técnica Cz possui algumas desvantagens como a alta incorporação de oxigênio durante o crescimento do cristal. Uma concentração adequada de oxigênio dissolvido na rede cristalina pode aumentar a resistência da lâmina de silício [32]. Contudo, uma alta densidade de precipitados de oxigênio pode ocasionar a degradação dos dispositivos que serão produzidos com o substrato. Assim, para situações em que se necessita de um silício de alta pureza utiliza-se o lingote crescido pela técnica de fusão zonal flutuante ou *float zone* (Fz).

Na técnica FZ, ilustrada na Figura 2.2, um lingote de silício policristalino de grau de pureza eletrônica é passado por uma bobina de aquecimento para que uma zona fundida seja formada via indução. O crescimento do monocristal de silício se dá a partir da zona fundida, colocada em contato com uma semente de monocristal, utilizada para orientar o crescimento do lingote. Assim durante o crescimento do cristal, o lingote policristalino fica suspenso dentro da bobina de indução, de modo que a zona fundida está “flutuando” entre os materiais, permitindo que o crescimento a partir da zona fundida ocorra sem que o material seja contaminado por algum material do recipiente, como o cadinho utilizado no processo Cz [33]. Essa técnica é capaz de produzir um cristal único de silício com baixa concentração de impurezas, em especial uma baixa concentração de oxigênio [34].

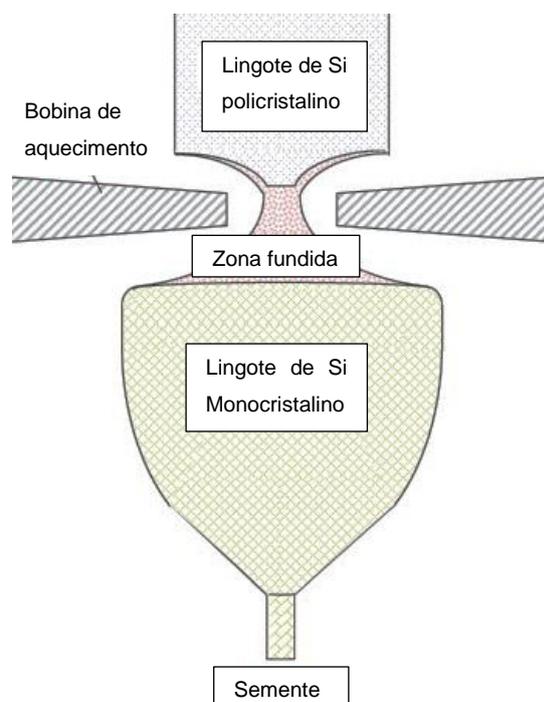


Figura 2.2. Representação do processo de crescimento de monocristais por fusão zonal flutuante [35].

O substrato de silício não é classificado apenas pelo seu método de fabricação, mas também pelo seu dopante. O silício tipo p (Si-p), dopado com boro, domina o mercado de células fotovoltaicas desde os primórdios da indústria. Isso se deve ao fato de as primeiras aplicações de módulos fotovoltaicos serem para a tecnologia espacial. Estudos de irradiação controlada para simular as condições de operação no espaço comprovaram que as células solares de silício do tipo n (Si-n), dopado com fósforo, apresentavam uma maior degradação de suas propriedades como o tempo de vida de portadores de carga minoritários, se comparado as células produzidas com silício do tipo p [36]. Assim mesmo, quando as aplicações terrestres dos módulos fotovoltaicos se iniciaram, o silício tipo p continuou sendo o substrato padrão para a produção industrial. Contudo nos últimos anos ocorreu um aumento significativo na fabricação de módulos fotovoltaicos com células solares em silício tipo n.

Estudos recentes comprovaram as vantagens na utilização de substratos do Si-n em relação ao Si-p, como: i) o Si-p possui uma maior degradação em aplicações terrestres devido à formação de complexos ativos de boro-oxigênio [37]; ii) o Si-n apresenta eficiências maiores ao Si-p devido ao maior tempo de vida dos portadores de cargas minoritários [38]; iii) o Si-n apresenta uma maior tolerância à presença de impurezas comuns como ferro [37]. Estima-se que até 2032, cerca de 70% das células fotovoltaicas serão fabricadas em substratos Si-n [7].

As lâminas de silício também podem ser classificadas de acordo com a sua espessura. Estima-se que 44% do custo final de produção de módulos fotovoltaicos está no silício utilizado [7]. As lâminas convencionais da indústria fotovoltaica possuem uma espessura entre 180 - 200 μm e para reduzir os custos de operação a tendência é que haja uma redução para uma espessura entre 100 – 120 μm , como afirmam: Green (2000) [39]; Swanson (2006) [40] e Moehlecke et al. (2017) [41]. Contudo para que o uso de células solares finas seja implementado pela indústria, faz-se necessário que as mesmas sejam capazes de proporcionar células fotovoltaicas com eficiências semelhantes as já disponíveis no mercado. As previsões mais recentes indicam que até 2029 a espessura média das células de silício utilizadas na indústria será de 140 μm [7].

2.1.3. Parâmetros básicos das células solares

A largura da banda proibida (E_g) de um semicondutor corresponde a energia mínima necessária para que o elétron salte da banda de valência para um estado excitado na banda de condução. Quando um material semicondutor com uma junção pn é exposto à fótons com energia maior que E_g , ocorrerá o processo de geração de pares elétron-lacuna, originando um fluxo de elétrons da região p para a região n, e um fluxo de lacunas no sentido oposto [42]. Os portadores minoritários de carga gerados possuem um determinado tempo de vida (τ) antes de se recombinarem. O tempo de vida dos portadores de carga minoritários é um dos maiores indicadores de qualidade da célula fotovoltaica e está diretamente atrelado aos mecanismos de recombinação. Basicamente há três mecanismos de recombinação em semicondutores: (i) recombinação radioativa; (ii) recombinação Auger e (iii) recombinação Shockley-Read-Hall (SRH).

- (i) A recombinação radioativa é a recombinação mais comum em materiais semicondutores de banda direta. Trata-se de um processo de transições diretas em que um elétron que se encontra em um estado excitado na banda de condução retorna diretamente para a banda de valência emitindo um fóton, ou seja, consiste no processo inverso da absorção [43].
- (ii) A recombinação Auger ocorre quando um excesso de energia liberado durante a recombinação de um par elétron-lacuna é capturado por um portador de carga. A recombinação Auger é o mecanismo de recombinação dominante, especialmente em altas concentrações de dopantes ou altas irradiâncias. A taxa de recombinação Auger (U_{au}) é definida pela equação 3.1 para o caso de um elétron capturar a energia excedente e pela equação 3.2 para o caso de uma lacuna capturar a energia excedente [44].

$$U_{au} = C_n * n^2 * p \quad (3.1)$$

$$U_{au} = C_p * n * p^2 \quad (3.2)$$

Onde C_n e C_p são os coeficientes Auger e n e p as densidades de elétrons e lacunas, respectivamente.

- (iii) A recombinação SRH ocorre devido a presença de impurezas ou defeitos na rede cristalina. Essa recombinação ocorre em dois passos. Primeiramente um elétron (ou lacuna) fica preso em um estado de energia na banda proibida devido à existência de defeitos na rede cristalina. Esses defeitos podem ser inseridos acidentalmente durante a fabricação do material ou serem adicionados deliberadamente, como no processo de dopagem. O segundo passo ocorre quando uma lacuna (ou elétron) chega ao mesmo estado de energia antes que o portador preso seja reemitido termicamente para a banda de condução, fazendo com que ocorra a recombinação [45]. A energia liberada durante o evento de recombinação é dissipada por vibrações de rede (fônons) [46]. A taxa de recombinação SHR é expressa na equação (3.3) onde τ_{p0} e τ_{n0} são tempos de vida associados ao tipo e densidade do defeito que causa a recombinação enquanto n_t e p_t são parâmetros que dependem da energia do nível introduzido pelo defeito e n_i é a concentração intrínseca [47].

$$U_{SHR} = \frac{np - n_i^2}{\tau_{p0}(n + n_t) + \tau_{n0}(p + p_t)} \quad (3.3)$$

O tempo de vida dos portadores de carga minoritários consiste na medida estatística do período desde a geração até recombinação de um portador de carga minoritário. Quanto maior for o tempo de vida, maior será a probabilidade de coleta dos portadores, resultando em uma maior tensão elétrica, corrente elétrica e, conseqüentemente, em uma maior eficiência da célula fotovoltaica. O tempo de vida dos portadores de carga minoritários é resultado do tempo de vida associado a cada mecanismo de recombinação [46]:

$$\frac{1}{\tau_b} = \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_{Rad}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} \quad (3.4)$$

Contudo para se obter o tempo de vida efetivo da célula fotovoltaica é necessário também levar em consideração os mecanismos de recombinação de superfície. A recombinação de superfície se dá via recombinação SRH, visto que a superfície do dispositivo apresenta uma grande quantidade de irregularidades na rede cristalina, promovendo diversas zonas de aprisionamento dos portadores. Assim o tempo de vida efetivo é definido por [46]:

$$\tau_{eff} = \left(\frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{\tau_s} \right)^{-1} \quad (3.5)$$

Sendo τ_s o tempo de vida associado a recombinação de superfície. O tempo de vida está ligado ao comprimento de difusão dos portadores minoritários (L_D), sendo L_D a distância média que os portadores de carga podem percorrer do ponto de geração até o ponto de recombinação [48]. A relação entre o tempo de vida e o L_D é expressa pela Equação (3.6) sendo D o coeficiente de difusão:

$$L_D = \sqrt{\tau D} \quad (3.6)$$

Elevados valores de L_D expressam uma qualidade elevada da lâmina de silício, enquanto valores baixos indicam a presença de defeitos e/ou impurezas metálicas introduzidas ao longo do processamento ou da base.

2.2. Células Solares PERC

O primeiro documento descrevendo a estrutura de uma célula PERC apareceu em 1989, mas ela vinha sendo estudada pelo grupo de pesquisa de Martin A. Green, na Austrália, desde 1983 [49]. Essa estrutura, mostrada na Figura 2.3, foi desenvolvida em um dispositivo de 4 cm² com substrato de Si-Fz que atingiu 22,8% de eficiência. O processo de fabricação da estrutura PERC se diferiu das células até então desenvolvidas pela passivação em ambas as superfícies e a realização do contato posterior por meio de uma grande quantidade de furos com espaçamento de 1 mm através da camada do óxido. A passivação posterior foi realizada pelo crescimento térmico de dióxido de silício (SiO₂) e os furos na camada passivadora foram realizados via fotolitografia. Na superfície frontal realizou-se a formação de

micro pirâmides invertidas pelo processo de fotolitografia, formação de um emissor seletivo de fósforo, crescimento do óxido de silício por processo térmico e deposição do filme antirreflexo.

A estrutura PERC rapidamente se mostrou uma das melhores alternativas para a produção de células com maiores V_{OC} devido à forma do seu processo de fabricação que permitiu um rápido progresso da tecnologia [50]. Assim diferentes tecnologias baseadas na estrutura PERC foram desenvolvidas. Segundo Green (2015) [14], atualmente existe uma família de células PERC com diferentes técnicas de passivação e formação do emissor, como a estrutura PERD (*passivated emitter, rear directly-contacted* - emissor passivado e face posterior de contato direto); PERL (*passivated emitter, rear locally-doped* - emissor passivado com difusão posterior localizada); PERT (*passivated emitter, rear totally-diffused* - emissor passivado com região posterior totalmente difundida) e PERF (*passivated emitter, rear floating-junction* - emissor passivado com junção flutuante posterior). As estruturas PERC mais implementadas são a PERT e a PERL [14].

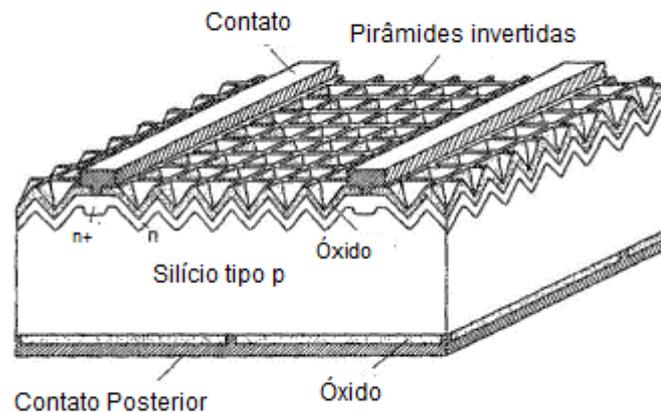


Figura 2.3. Desenho esquemático da célula PERC [49].

Embora atinja alta eficiência, a estrutura PERC apresenta zonas de recombinação e elevada resistência em série ocasionada pelas áreas onde ocorre o contato direto entre o alumínio e o silício na face posterior da célula. A estrutura PERL apresentada na Figura 2.4 foi introduzida para remediar esses defeitos, por meio da passivação via difusão de boro embaixo das zonas de contato [51]. Em teoria, a formação de uma região difundida embaixo do contato metálico é capaz de passivar

a região de contato. Contudo como destaca Zhao et al. (1990) [51] “a grande dificuldade estava em encontrar um método para realizar a difusão do boro sem reduzir o tempo de vida dos portadores de carga minoritários do substrato”. A solução encontrada foi o uso do líquido de tribrometo de boro (BBr_3) como fonte do dopante, que por ser compatível com a passivação por crescimento de óxido de silício com tricloroetano (TCA) permitiu a passivação do contato posterior com poucos danos a superfície. Com a estrutura PERL foram produzidas células com 25% de eficiência utilizando substratos de silício Fz tipo p [52].

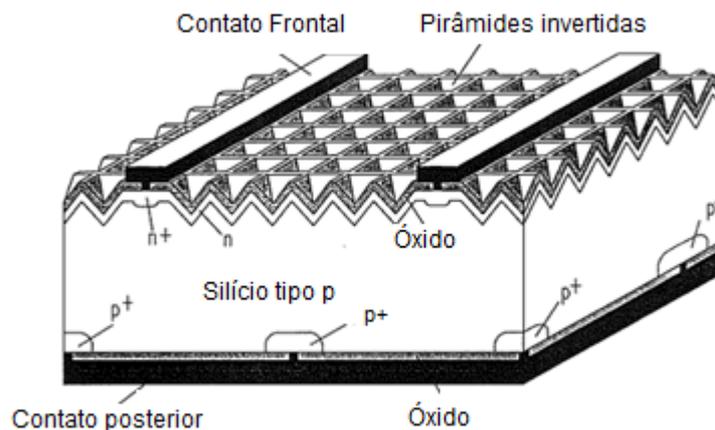


Figura 2.4. Desenho esquemático da célula PERL [51]

As melhorias evidenciadas na PERL levaram a fabricação de uma nova estrutura em que a face posterior era totalmente difundida PERT, exemplificada na Figura 2.5, que foi introduzida por Wang (1992) [53]. A diferença entre a estrutura PERL e PERT é a adição de um passo extra durante o processo de fabricação, em que é realizada a difusão de boro para formar uma região p^+ fina em toda a parte posterior da célula, enquanto uma difusão de boro mais profunda é realizada sob os contatos. Segundo os resultados obtidos por [53], a estrutura PERT permitiu a obtenção de altas eficiências em substratos de alta resistividade. Contudo para substratos com baixa resistividade, a tensão de circuito aberto foi reduzida.

Nos últimos anos a estrutura PERT vem sendo aplicada principalmente em substratos de silício base n. O uso do silício tipo n se justifica em especial para células de alta eficiência, por apresentar valores de tempo de vida dos portadores de carga minoritários superiores aos observados em substratos tipo p. No trabalho de Sheng et

al. (2016) [54] foi desenvolvida uma célula de estrutura n-PERT, mostrada na Figura 2.6, com 22% de eficiência em substrato Cz. Para a fabricação dessa célula solar foram utilizados principalmente métodos já amplamente difundidos da indústria, sendo a difusão dos dopantes realizada em um forno de difusão com tubo de quartzo com BBr_3 e $POCl_3$ como fontes de boro e fósforo, respectivamente. Para a passivação frontal e filme antirreflexo foi utilizado um filme dielétrico de $Al_2O_3/SiNx$ que foi perfurado via processamento a laser. Os resultados obtidos na pesquisa indicaram que a estrutura desenvolvida pode ser facilmente implementada para produção em larga escala.

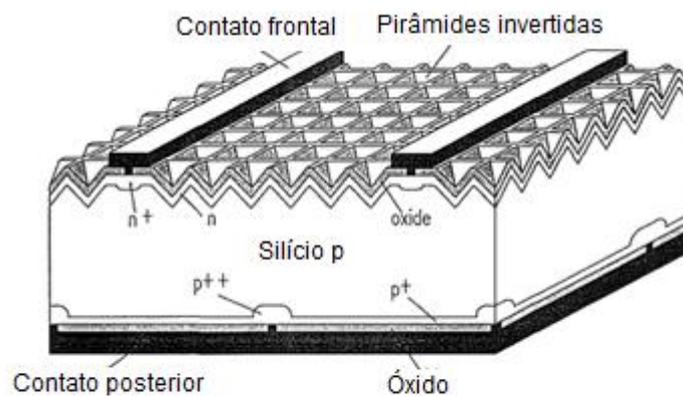


Figura 2.5. Desenho esquemático da célula PERT [53].

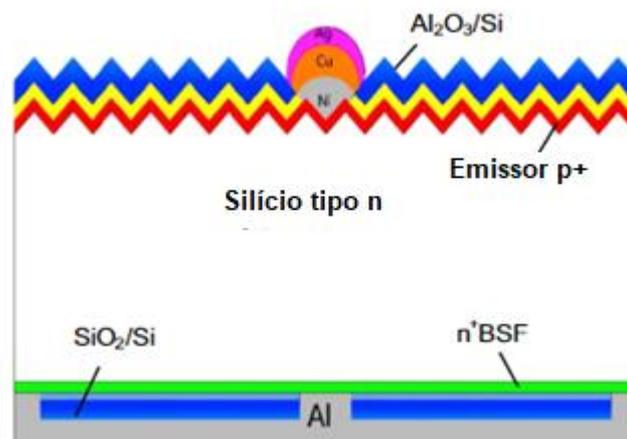


Figura 2.6. Desenho esquemático da célula PERT [54].

A etapa de formação do emissor altamente dopado abaixo dos contatos metálicos nas estruturas PERL/PERT e a etapa de perfuração da camada passivadora presente nas estruturas PERC são comumente realizadas via processamento a laser. O processamento a laser apresenta vantagens como: i) velocidade do processo, ii) baixo custo, iii) fácil adesão nas linhas de produção industrial e iv) poucas etapas extras para a produção da célula [17]. Contudo esse processamento a laser também pode gerar zonas de recombinação, discordâncias e microfissuras associadas a rápida fusão e solidificação do silício durante a passagem do laser.

2.3. Radiação Laser na Fabricação de Células Solares

A radiação laser vem sendo amplamente utilizada para a fabricação de dispositivos fotovoltaicos devido a sua alta versatilidade, precisão e praticidade. Com aplicações como perfuração de filmes, preparação de superfície, recozimento da lâmina de silício, processamentos de corte, texturação, formação de emissores seletivos e homogêneos. Nesse tópico será apresentada uma revisão bibliográfica acerca do uso da radiação laser na fabricação de células fotovoltaicas e suas diferentes aplicações.

2.3.1. Isolamento de bordas

O processo de difusão de dopantes padrão da indústria ocorre por meio de processos térmicos em fornos de tubo de quartzo. Esses processos acabam por criar um emissor “parasita”, pois os dopantes se difundem por ambas as faces e pelas bordas da lâmina de silício. Caso esse emissor “parasita” não seja removido ou isolado, a corrente elétrica fotogerada pode fluir da face frontal para a posterior sem passar pelo circuito externo, o que reduz consideravelmente o fator de forma do dispositivo [55]. Existem diversas técnicas para o isolamento das bordas sendo as mais usadas o isolamento a plasma, corte a laser convencional, técnica de gravura a seco e a corrosão química úmida em linha. Embora existam diversas formas de remover o emissor “parasita”, estudos como [56] e [57] atestam que o isolamento de bordas a laser é a técnica mais eficiente dentre as citadas.

Os primeiros lasers utilizados em aplicações do isolamento de bordas eram os DPSS (*infrared diode-pumped solid-state laser* / laser de estado sólido bombeado por

diodo infravermelho) que possuíam comprimentos de onda da ordem de 1064 nm. A técnica para o isolamento de bordas consiste em fundir e evaporar o silício por meio de processamento a laser para formar um sulco de aproximadamente 60 µm de largura e 10–20 µm de profundidade ao redor da lâmina a uma distância de borda de 0,2–0,3 mm [58]. Embora eficiente para o isolamento das bordas, o uso do laser de 1064 nm pode ocasionar o abaulamento e formação de microfissuras, [59]. A fim de reduzir os defeitos produzidos pelo uso do laser de 1064 nm, o mesmo vem sendo substituído por lasers de menores comprimentos de onda, sendo os mais utilizados o laser verde de 532 nm e o ultravioleta de 355 nm [60]. Contudo mesmo os lasers de menores comprimentos de onda ainda induzem defeitos, embora em menor escala. A tecnologia de lasers guiados por jatos de água (*waterjet-guided lasers*) vêm se mostrando promissora para a redução de defeitos durante o processamento de isolamento de borda.

O princípio de funcionamento do *waterjet-guided lasers* envolve o uso de um feixe de laser, guiado por um jato de água por meio de reflexão interna total. Autores como [61]; [62]; [63] e [57] demonstraram em seus estudos diversas vantagens da tecnologia de lasers guiados por jatos de água em relação a tecnologia de laser “a seco”. Dentre elas destacam-se: o tamanho de ponto de laser constante, independente da distância entre o bocal e a lâmina, eliminando assim a necessidade de reorientação se a espessura da lâmina mudar, menor aquecimento do material, remoção de impurezas deixadas pelo laser e melhor resfriamento da região após a fusão.

No NT-Solar o sistema de laser utilizado para o isolamento de bordas é Nd:YAG (*neodymium-n doped yttrium aluminium garnet*) com comprimento de onda de 1064 nm, como mostrado na Figura 2.7. O laser Nd:YAG de 1064 nm é um dos mais utilizados pela indústria e em pesquisas relacionadas a células solares [64]; [65]; [66] [67].



Figura 2.7. Equipamento laser de Nd:YaG do NT-Solar.

2.3.2. Texturação a laser

A texturação é uma das etapas iniciais para a fabricação de células solares em silício. Esse processo consiste em aumentar a rugosidade da superfície da lâmina a fim de reduzir sua refletância. A técnica mais comum utilizada para esse processo em lâminas de silício monocristalino consiste em realizar um ataque químico da superfície a fim de expor os planos cristalinos $\{111\}$ ocasionado na formação de micro pirâmides (explicação detalhada no tópico 4.1.2). Contudo essa técnica acaba por não ser efetiva em células de silício multicristalino devido a aleatoriedade da distribuição de grãos com diferentes orientações cristalográficas na superfície do silício multicristalino. Na Figura 2.8 é possível observar a presença de grãos em uma célula solar formada de silício multicristalino em comparação a uma célula monocristalina.

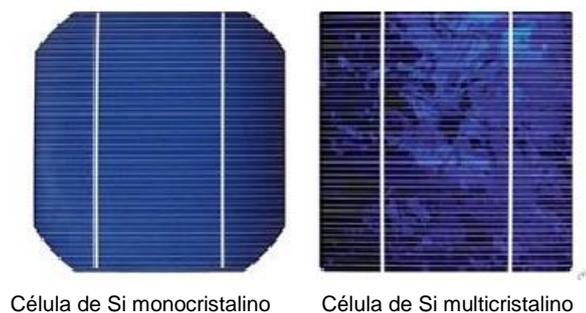


Figura 2.8. Comparação de célula de silício monocristalino e multicristalino.

A fim de contornar esse problema Zolper et al. (1998) [68] propôs a técnica de texturação usando microusinagem a laser que foi aplicada com sucesso em células

de silício multicristalino que atingiram uma eficiência de 16,7%. Embora bem sucedido, Zolper et al. (1998) [68], destaca uma degradação nas propriedades elétricas da célula fotovoltaica produzida. Em especial a redução do Voc devido à alta temperatura em que a célula foi exposta durante o processamento a laser. Observe a superfície na célula processada na Figura 2.9.

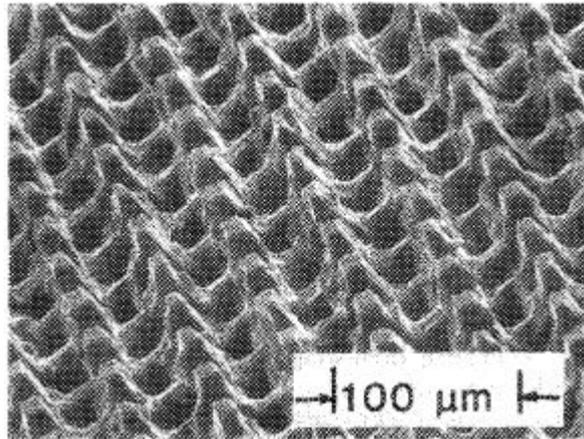


Figura 2.9. Superfície texturada por micro usinagem a laser [68].

A texturação a laser para a formação de micro pirâmides em células multicristalinas também foi analisada no estudo de Ding et al. (2020) [69]. Em sua pesquisa, os autores analisaram se a texturação a laser poderia ser introduzida em uma linha de produção industrial de células fotovoltaicas. O laser utilizado para essa pesquisa possuía um comprimento de onda de 532 nm e a frequência de pulso utilizada foi de 500 kHz. Em comparação com a célula de controle (texturada por ataque químico), observou-se uma menor refletância na célula texturada a laser, bem como uma melhoria da corrente de curto-circuito (I_{sc}). Contudo assim como na pesquisa [68] o Voc e o fator de forma das células solares foram menores para dispositivos com texturação a laser. Mesmo assim os autores julgaram que a implementação da texturação a laser seria eficiente para uma linha de produção industrial, em especial pela relação custo-benefício do laser em relação ao ataque químico, já que a eficiência de conversão tanto da célula controle quanto da texturada a laser permaneceram em $\approx 19,2\%$

A texturação com laser também pode ser implementada em células monocristalinas como foi apresentado no estudo de Zielke et al. (2013) [70] que utilizando a texturação a laser na estrutura PERC conseguiu produzir uma célula com

19,9% de eficiência. A texturação foi realizada utilizando um laser de comprimento de onda de 355 nm, uma frequência de repetição de pulsos (PRF) de 50 kHz e uma duração de pulso de 30 ns. Contudo, assim como nos estudos anteriormente citados, os autores deste trabalho observaram a redução no fator forma (FF) da célula processada a laser em relação a texturada por ataque químico. Nesse mesmo estudo os autores produziram células multicristalinas texturadas a laser com um valor de J_{sc} (densidade de corrente de curto-circuito) confirmado independentemente de 39,3 mA/cm², que era até então a maior J_{sc} relatado para qualquer célula solar de silício multicristalino. Segundo Zielke et al. (2013) [70] esse resultado “destacou o enorme potencial da texturação direta a laser para aplicação em células de silício multicristalino”. A Figura 2.10 mostra as superfícies texturadas pelas diferentes técnicas.

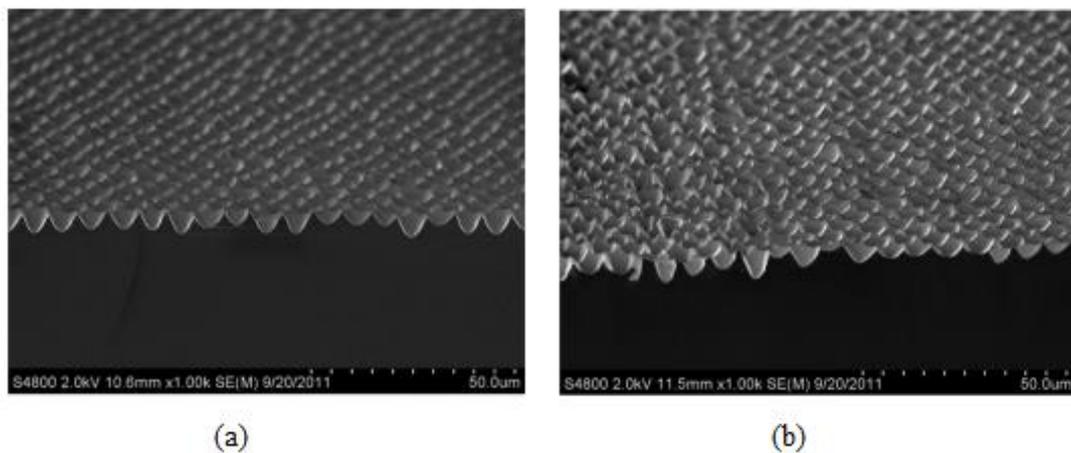


Figura 2.10. (a) Superfície da lâmina de silício monocristalino processada por “texturação direta a laser” e (b) superfície da lâmina de silício multicristalino processada “texturação direta a laser” [70].

2.3.3. Difusão a laser

A difusão dos dopantes a laser vem sendo amplamente estudada desde o início da década de 80, devido a necessidade de se encontrar métodos mais eficientes e econômicos para a formação da junção p-n. De maneira simplificada, a difusão a laser consiste na deposição do dopante sobre a superfície da lâmina de silício, seguida de irradiação com um laser que ocasiona uma fusão superficial do silício e à dissolução do dopante [71].

Destaca-se o uso da radiação laser na formação de emissores seletivos. O emissor seletivo consiste na formação de regiões altamente dopadas abaixo das trilhas metálicas. Esse emissor seletivo permite uma separação entre a área metalizada e não metalizada. As áreas não metalizadas necessitam de um emissor menos profundo e pouco dopado que resulta em uma menor taxa de recombinação Auger e recombinação em superfície, quando esta é convenientemente passivada com um filme dielétrico [72]. A área altamente dopada abaixo da trilha metálica permite uma menor resistência de contato bem com reduz as recombinações no contato metal semiconductor e resulta em um melhor FF no dispositivo. Embora economicamente atraente, a técnica de difusão a laser acaba por introduzir defeitos relacionados a alta temperatura do processo, que pode diminuir as propriedades elétricas da célula solar.

Segundo Sugianto et al. (2010) [73] pode-se dividir a difusão a laser na fabricação de células solares em três técnicas principais: i) GILD (*gas immersed laser doping/* dopagem a laser imersa em gás), ii) dopagem a laser com líquidos e iii) LIMPID (*laser induced melting of pre-deposited impurity doping/* difusão de impurezas pré-depositadas por fusão induzida por laser).

- (i) A GILD (*gas immersed laser doping/* dopagem a laser imersa em gás) consiste em uma técnica de dopagem a laser em que a lâmina de silício se encontra imersa em um gás dopante à temperatura ambiente. Um pulso laser é então utilizado para fundir e solidificar de maneira rápida a lâmina de silício fazendo com que os átomos do gás se difundam antes da recristalização da lâmina [74].
- (ii) A dopagem a laser com líquidos consiste em uma técnica que utiliza dos *waterjet-guided lasers* e a fonte do dopante é um líquido que junto do laser é transmitido por um jato do tamanho de um fio de cabelo (aproximadamente 60 μm) para a superfície da célula solar [75].
- (iii) O LIMPID (*laser induced melting of pre-deposited impurity doping/* difusão de impurezas pré-depositadas por fusão induzida por laser), consiste em uma técnica na qual a fonte do dopante é pré-depositada na superfície da lâmina de silício, por exemplo, na forma de um filme fino, que então é fundido conjuntamente com silício. Pesquisas como [73] e [76] atestam que a técnica LIMPID é a opção mais viável para a

difusão a laser devido à complexidade e custo associados as outras técnicas.

Os parâmetros que mais influenciam a difusão a laser e na geração de defeitos são o comprimento de onda do laser (λ) e os parâmetros de duração do pulso (velocidade e frequência de repetição de pulsos), sendo os λ mais utilizados para aplicações em dispositivos fotovoltaicos os seguintes: 1064 nm; 532 nm e 355 nm.

No estudo de Orpella García et al. (2009) [77], o autor comparou a difusão de fósforo seletiva no silício com dois lasers de comprimentos de ondas distintos, de 1064 nm e 532 nm. Nesse estudo utilizou-se como fonte de fósforo um filme fino de carbeto de silício amorfo cuja fonte do fósforo advém da deposição de fosfina, gerando o filme a-SiCx:H (n). Com o uso do laser de 1064 nm as células solares apresentaram um aumento da densidade de corrente de curto-circuito e da resistência de contato, indicando que o emissor foi difundido mais profundamente. Quanto mais profunda a difusão, menor é a concentração de átomos de fósforo na superfície devido a quantidade limitada de átomos de fósforo no filme fino utilizado como fonte do dopante. O uso do laser de 1064 nm também resultou em uma maior região de material amorfo devido ao rápido resfriamento após a passagem do laser. A Figura 2.12 mostra a região amorfa formada pela passagem do laser de 1064 nm e pelo laser de 532 nm. Segundo os resultados apresentados na pesquisa de Orpella Garcia et al. [77], a redução significativa no tamanho da região danificada junto da maior interação superficial do laser de 532 nm resultaram em uma menor resistência de contato em comparação ao apresentado em células solares processadas com o laser de maior comprimento de onda.

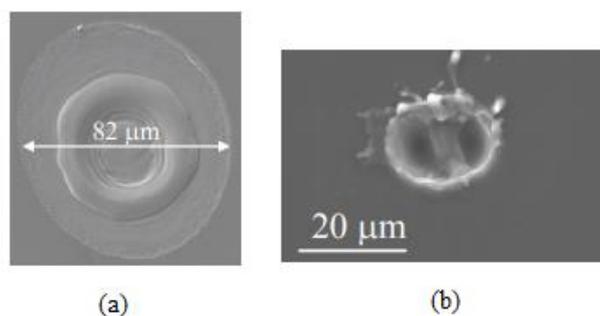


Figura 2.12. (a) Imagem obtida por MEV da região amorfa formada pela difusão a laser de 1064 nm. (b) Imagem obtida por MEV da região amorfa formada pela difusão a laser de 532 nm [77].

A pesquisa desenvolvida por Molpeceres et al. [78] também apresentou uma análise da formação de defeitos via processamento (perfuração e difusão) a laser nos três comprimentos de onda mais comuns na indústria de células fotovoltaicas. As amostras foram preparadas em silício FZ, tipo p, com 0,45 Ω .cm de resistividade. Para analisar a formação dos contatos através do filme passivador, dois diferentes filmes dielétricos foram analisados: o óxido de alumínio (Al_2O_3) e o carbeto de silício (a-SiCx/H(n)). A Tabela 2.1 apresenta a resistência de contato obtida para os diferentes parâmetros do laser [78].

Tabela 2.1. Resistência de contato (ρ_c) para diferentes parâmetros do laser [78].

Material	λ (nm)	Fluência (J/cm ²)	Pulsos	ρ_c (m Ω cm ²)
Al_2O_3 (50 nm)	355	2,3	2	0,2
	532	3,0	2	0,1
	1064	3,2	2	1,6
a-SiCx/H (80 nm)	355	3,2	2	1,1
	532	3,5	2	0,7
	1064	3,6	90	1,5

Pode-se observar na Tabela 2.1 que as amostras processadas com o laser de 532 nm apresentaram os menores valores de resistência de contato específica com ambos os filmes passivadores. Para complementar a análise, os autores também verificaram a geometria das crateras formadas durante o processamento, conforme mostrado na Figura 2.13. Segundo a análise realizada pelos autores, para os três diferentes comprimentos de onda, a penetração da radiação laser em 5 micrômetros foi a que permitiu a obtenção dos menores valores de resistência de contato específica. Isso indica que em todos os casos um volume de silício muito semelhante deve ser fundido para produzir a liga ideal com o alumínio e o subsequente contato ôhmico. Assim, podem ser atingidos elevados parâmetros elétricos para os três comprimentos de onda, sendo os comprimentos de 532 nm e 355 nm os mais recomendados para esse tipo de processamento. Já na análise de difusão a laser para formação do emissor seletivo com os três diferentes comprimentos de onda 1064 nm, 532 nm e 355 nm, os valores de Voc obtidos foram respectivamente 650 mV, 645 mV

e 671 mV. Tanto as amostras processadas com 1064 nm e 532 nm apresentaram defeitos de origem térmica e menor ocorrência de defeitos quando foi usada a radiação UV, demonstrando assim que o laser de 355 nm, segundo os autores, apresenta o melhor potencial para ser utilizado em ambos os processos.

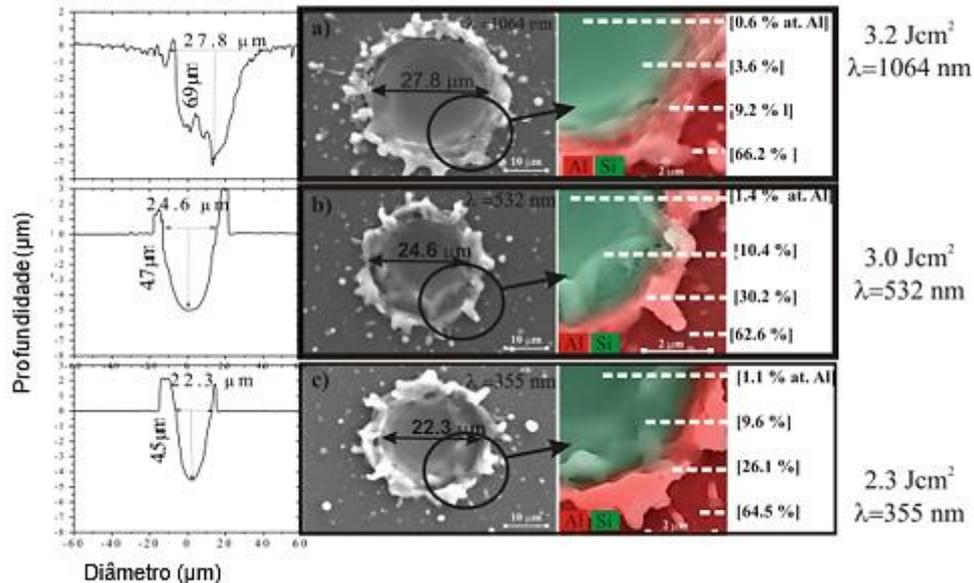


Figura 2.13. Perfis das crateras geradas durante o processamento a laser, imagens MEV da morfologia da superfície (centro) e medições da porcentagem de alumínio em diferentes partes do contato (à direita) [78].

Contudo, outros autores como Sugianto et al. (2010) [73] discordam da afirmação que o laser de 355 nm seria o melhor para a formação do emissor seletivo. A justificativa se deve a baixa penetração no silício para esse comprimento de onda, da ordem de 10 nm, fazendo com que o laser permaneça períodos maiores incidindo sobre a lâmina para a formação do emissor seletivo, o que tenderia a reduzir a eficiência da célula solar. Além disso, os lasers de 355 nm que poderiam ser utilizados para processos de difusão são consideravelmente mais caros que os lasers de 1064 nm e 532 nm, o que limitaria a sua aplicação industrial.

No NT-Solar a pesquisa de Garcia (2016) [21] analisou a formação de emissores homogêneos e emissores seletivos formados com laser em células solares de silício Cz-tipo n. O laser utilizado nessa pesquisa operava na faixa de 1060-1079 nm. O dispositivo com emissor homogêneo atingiu a eficiência de 14,3%, com Voc igual a 586 mV, Jsc igual a 32,7 mA/cm² e FF de 74,3%, sendo o emissor formado em um forno de difusão utilizando o líquido de Polyboron PBF-20 como fonte do dopante.

O dispositivo com emissor seletivo atingiu 11,6% de eficiência, com Voc de 561,8mV, Jsc de 31,3 mA/cm² e FF de 66%. A redução dos parâmetros elétricos foi atribuída à formação de defeitos nas regiões fundidas pelo laser como demonstra a Figura 2.14. Contudo, Garcia (2016) [21] também destaca que as células com emissores seletivos apresentaram um aumento da EQI na faixa de 400 nm a 700 nm em relação aos dispositivos com emissor homogêneo.

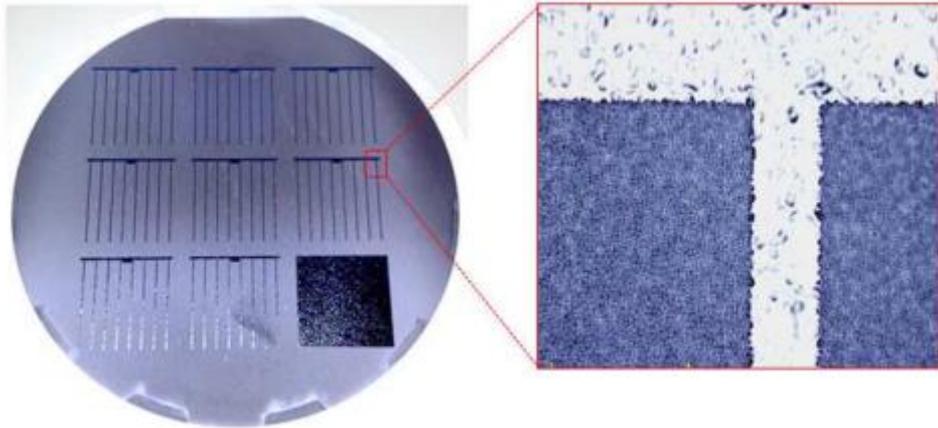


Figura 2.14. Lâmina de silício após difusão a laser para formação do emissor seletivo [21].

A velocidade, frequência de repetição de pulsos e o número de fusões ocasionadas pela passagem do laser também são parâmetros importantes na análise de formação de defeitos via processamento a laser. No trabalho de Ametowobla et al. (2012) [79], foi analisada a correlação entre o número de fusões na superfície do substrato (N_{melt}) e a redução no tempo de vida dos portadores de carga minoritários. Durante o processamento a laser o silício acaba fundindo e recristalizando durante os pulsos. A cada fusão a estrutura cristalina fica mais debilitada gerando centros de recombinação que afetam o tempo de vida dos portadores minoritários. Contudo, o grande problema relacionado ao número de fusões está na incorporação de impurezas como o oxigênio, carbono e nitrogênio que foram identificados em testes realizados após o processamento a laser. Como destacado na pesquisa [79], a incorporação de impurezas durante o processamento a laser pode ser o verdadeiro motivo da redução do tempo de vida dos portadores minoritários associada a essa técnica. Para o cálculo do número de fusões N_{melt} , os autores utilizaram o diâmetro do feixe (w), a velocidade de translação do feixe (v_y) e a frequência de pulsos (f_p).

$$N_{melt} = \frac{W}{\left(\frac{v_y}{f_p}\right)} \quad (2.1)$$

No NT-Solar a pesquisa de Salvador (2019) [19] analisou a formação de emissores seletivos com um laser que operava na faixa de 1060–1070 nm utilizando diferentes parâmetros de frequência e velocidade do feixe, resumidos na Tabela 2.2, e três diferentes níveis de foco: focado, desfocado em 5 mm no sentido da lente e desfocado 7 mm no sentido da lente. O desfoque do laser tinha como intuito diminuir a densidade de energia e aumentar a área irradiada, diminuindo assim a degradação da superfície formada pela fusão induzida pela radiação. Pode-se observar as regiões fundidas pelo laser na Figura 2.15.

Tabela 2.2. Diferentes parâmetros do laser utilizados na pesquisa de [19].

Padrão	Velocidade do feixe (mm/s)	Frequência de pulsos (kHz)
1	3000	20
2		30
3	2000	20

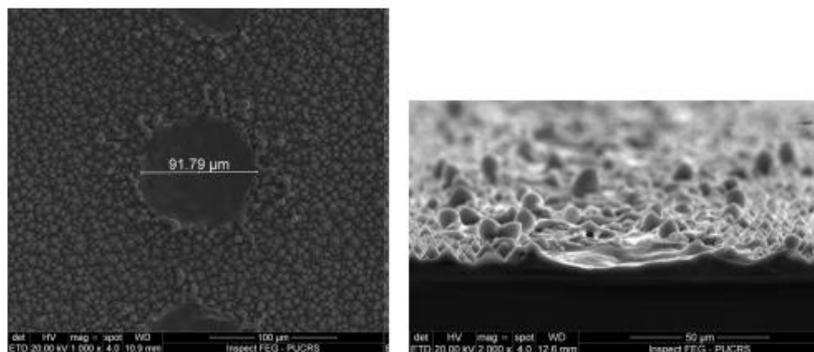


Figura 2.15. Imagem em MEV da região irradiada para formação do emissor seletivo [19].

O desfoque do laser não apresentou resultados satisfatórios, em especial devido ao desalinhamento com a trilha metálica que ocasionou uma redução significativa do Voc. Para que o emissor seletivo reduza a resistência de contato e melhore os parâmetros elétricos da célula é vital que o mesmo fique abaixo dos contatos metálicos. Com relação a análise de diferentes parâmetros de velocidade e

frequência do feixe laser, a célula solar com emissor seletivo com maior eficiência foi produzida com velocidade de feixe de 3000 mm/s e frequência de 20 kHz, com laser focado. Essa célula solar apresentou uma Voc de 562,9 mV, Jsc de 34,7 mA/cm², FF de 0,703 e uma eficiência de 13,7 %. Contudo novamente a difusão a laser ocasionou uma redução no Voc se comparada a célula de emissor homogêneo que foi atribuída a incorporação de defeitos no processamento com laser.

2.3.4. Formação de contatos por radiação laser

O *Laser Fired Contact* (LFC) consiste em uma técnica na qual a radiação laser é utilizada para a formação do contato posterior através do filme dielétrico em células da família PERC. A Figura 2.16 apresenta uma sequência de etapas para obtenção de *laser fired contact*. A técnica consiste em depositar uma camada do metal de contato (normalmente alumínio) acima da face passivada para que então um laser de alta potência seja usado para criar pequenos orifícios que atravessam a camada de metal e permitem o contato direto entre o metal e a base de silício.

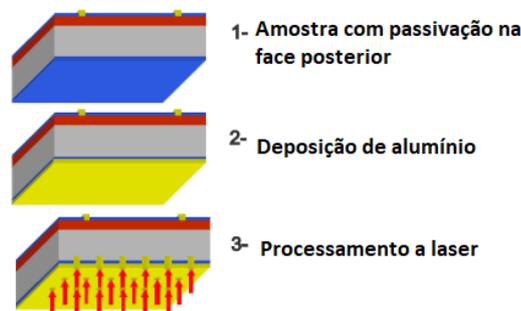


Figura 2.16. Descrição do método LFC [80].

Essa técnica foi introduzida por Schneiderlöchner et al. [64], que em sua pesquisa utilizando um laser Nd-YAG de 1064 nm realizaram a formação do contato posterior de Al através de dois diferentes filmes dielétricos (SiO₂ e SiN_x:H) e compararam com a formação de contato posterior via fotolitografia. A Figura 2.17 demonstra a superfície fundida pelo método LFC. As células passivadas com filme de SiO₂ atingiram eficiências acima de 21%, elevado fator de forma (81,1% para a célula solar de maior eficiência) e pouca redução do Voc em relação a técnica de fotolitografia, indicando que a LFC não prejudica a passivação da camada dielétrica. A grande vantagem do LFC está na fácil implantação em linhas industriais, sem a

necessidade de novos materiais e/ou equipamentos e na redução de passos e custos em relação a técnica de fotolitografia.

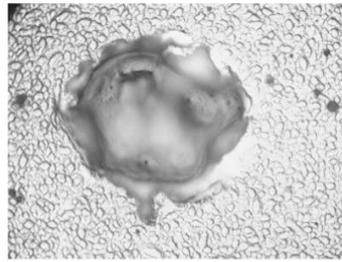


Figura 2.17. Imagem de microscopia óptica do contato LFC [64].

No NT-Solar, Sauaia (2013) [80] otimizou os parâmetros do laser Nd-YAG de 1064 nm para a formação dos contatos posteriores via LFC em células solares base p com passivação posterior de SiO_2 . Os parâmetros elétricos obtidos para a célula LFC foram comparados com os parâmetros de uma célula Al-BSF padrão com contatos formados por serigrafia. A célula LFC apresentou 14,4% de eficiência superando a célula Al-BSF com 13,3% de eficiência.

Contudo a técnica LFC também possui defeitos associados a ela, como a possibilidade de contaminação por impurezas presentes na superfície do material durante o processamento e formação de microfissuras devido à alta temperatura associada ao processo.

Ao longo da revisão nota-se que independentemente da técnica em que é empregada, o processamento a laser induz defeitos, mas pode apresentar vantagens descritas no Quadro 2.1.

Quadro 2.1. Vantagens e desvantagens do processamento a laser.

Vantagens	Desvantagens
<p>Rápido processamento.</p> <p>Economicamente atrativo.</p> <p>Alta precisão e eficiência do processo.</p> <p>Elevada versatilidade para o emprego do laser em diferentes técnicas.</p> <p>Fácil inserção em linhas industriais.</p>	<p>Formação de zonas de recombinação durante o processamento.</p> <p>Possibilidade de incorporação de impurezas como oxigênio durante as múltiplas fusões durante o processamento a laser.</p> <p>Redução dos parâmetros elétricos, em especial a Voc.</p> <p>Elevado aquecimento do material que pode levar a formação de microfissuras e ao abaulamento.</p>

2.4. Processo de Fabricação de Células Solares

Nesse tópico serão descritas as etapas necessárias para fabricação de uma célula solar n^+np^+ com emissores seletivos formados por difusão a laser. O Quadro 2.1 apresenta sequência de fabricação empregada no NT-Solar/PUCRS.

Quadro 2.1. Processo de fabricação de células solares de Si-n com emissor seletivo a laser.

Etapa	Descrição da Etapa
1.	Ataque anisotrópico das superfícies (texturação)
2.	Limpeza RCA
3.	Deposição de boro por <i>spin-coating</i> e evaporação dos solventes
4.	Formação do emissor seletivo via difusão a laser
5.	Difusão de boro para formar a região p^+ e oxidação
6.	Ataque do óxido da face não dopada e limpeza RCA
7.	Difusão de fósforo a partir de $POCl_3$ para formar a região n^+
8.	Ataque dos silicatos de P e B e limpeza RCA
9.	Oxidação das superfícies
10.	Deposição de filme antirreflexo (AR) de TiO_2
11.	Deposição da malha metálica de Ag (face n^+) e Ag/Al (face p^+)
12.	Queima das pastas metálicas
13.	Isolamento de bordas com feixe laser

2.4.1. Texturação

O processo padrão para a fabricação das células solares tanto de estrutura PERC quanto de Al-BSF começa com um ataque anisotrópico das superfícies denominado de texturação. A texturação consiste em submeter a lâmina de silício em uma solução de hidróxido de potássio (KOH), álcool isopropílico e água deionizada (H_2O_{DI}) a uma temperatura de 80 – 90 °C por aproximadamente 60 minutos, gerando micro pirâmides de base quadrada ao expor os planos cristalinos {111}, como mostra a Figura 2.18. Esse processo reduz a refletância da superfície da lâmina de silício de 33% para 11% (Moehlecke et al., 2018), além de remover a região da superfície da lâmina que foi degradada durante o corte do lingote.

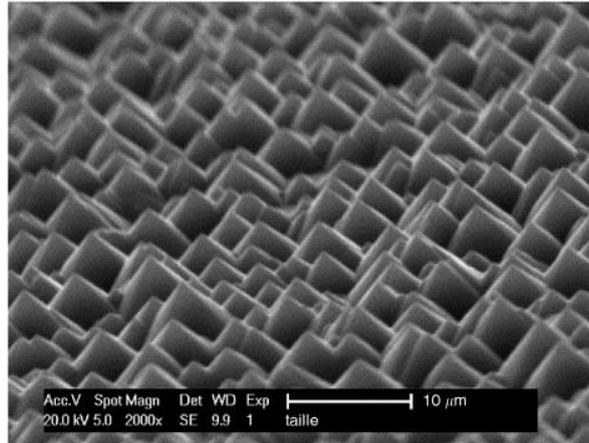


Figura 2.18. Fotografia em MEV de uma superfície texturizada de silício. Adaptado de [81].

Após o processo de texturação é realizada uma etapa de limpeza química. Na etapa de limpeza química as lâminas são imersas em uma solução de ácido fluorídrico com concentração de 1,2 % diluída em água deionizada. Em seguida as lâminas são colocadas em uma solução denominada RCA2 baseada em peróxido de hidrogênio, ácido clorídrico e água deionizada na proporção de (1:1:5). A limpeza tem como função remover as impurezas metálicas da lâmina de silício, além de formar uma fina camada de óxido em sua superfície, protegendo-a de futuras impurezas do ambiente. Para finalizar a limpeza, as lâminas são enxaguadas cinco vezes, em recipientes contendo água deionizada e são secas usando nitrogênio.

2.4.2. Difusão com laser para formar o emissor seletivo

A técnica utilizada no NT-Solar para formar emissores seletivos a laser é o LIMPID, sendo a fonte do dopante de boro o líquido PBF20, da fabricante *Filmtronics*. A deposição do dopante sobre a superfície da lâmina foi realizada pela técnica de *spin-coating*, representada na Figura 2.19, em que o líquido PBF20 é gotejado na superfície da lâmina de silício e esta é rotacionada à uma velocidade angular que pode variar de 1000 – 5000 rpm a fim de espalhar o líquido dopante de maneira uniforme. Após essa etapa, é realizada a evaporação dos solventes em uma estufa.

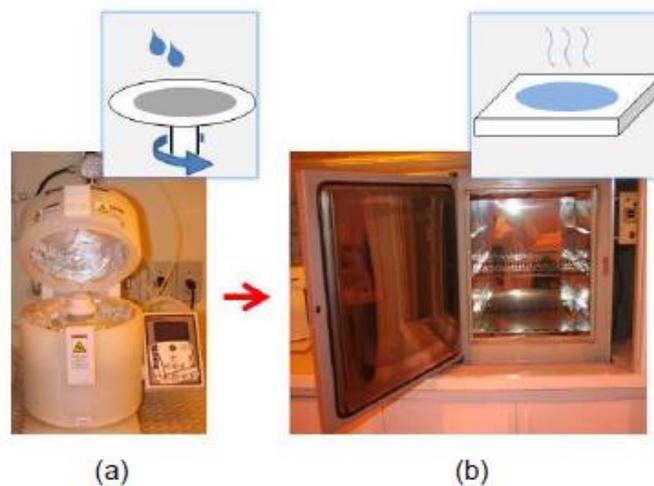


Figura 2.19. (a) Centrífuga para *spin-on*. (b) Estufa para secagem dos solventes. Adaptado de [21].

O equipamento laser utilizado no NT-Solar é o FOBA Nd:YAG modelo DP20F, mostrado na Figura 2.20, com comprimento de onda na faixa do infravermelho de 1064 nm. Esse laser possui uma potência nominal de 18 W e uma potência máxima de 25 W. A frequência de pulsos pode ser variada de 20 kHz a 100 kHz.



Figura 2.20. Sistema de laser utilizado na dissertação.

O laser DP20F é um laser de estado sólido e utiliza um cristal de Nd:YAG (Ítrio-Alumínio-Granada dopado com neodímio) como meio ativo. O cristal é bombeado por lâmpadas *flash* de alta potência, que fornecem energia para excitar os átomos no cristal, até que se atinja a condição de inversão de população, levando a uma emissão de radiação laser na faixa do infravermelho. A emissão é amplificada em um ressonador óptico composto por dois espelhos altamente refletivos, sendo por fim,

direcionada a uma lente que foca o feixe. A Figura 2.21 mostra um esquema das principais partes do equipamento laser.

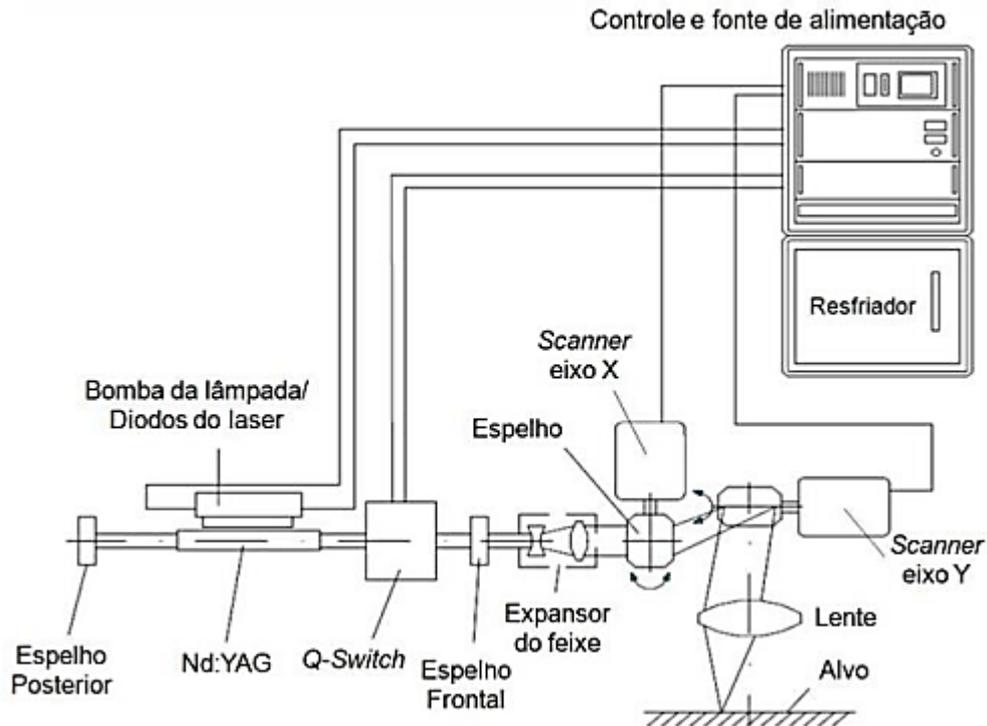


Figura 2.21. Esquema do sistema a laser DPF20 FOBA [82].

Após o término da difusão a laser todas as lâminas passam novamente por uma limpeza em HF com concentração de 1,2 % diluída em água deionizada seguida de limpeza em solução de RCA2.

2.4.3. Difusão dos dopantes em forno de tubo de quartzo

Após a difusão a laser de boro para a formação do emissor seletivo sob as trilhas metálicas, faz-se necessário realizar a difusão homogênea dos dopantes de boro e de fósforo para a formação das regiões p^+ e n^+ , respectivamente.

A difusão de boro ocorre em um forno de tubo de quartzo de alta pureza da marca Bruce, modelo BDF4, onde a lâmina de silício é aquecida a temperatura de 970 °C, sendo usados os gases N_2 e O_2 [83]. Durante a mesma etapa térmica também é realizado o processo de oxidação, em que a lâmina é mantida a 900 °C enquanto O_2 é injetado no tubo de processamento do forno de difusão. Essas condições levam ao

crescimento de uma camada mista chamada de silicato de boro [21]. Essa camada tem como função proteger a face dopada de boro durante a difusão do fósforo.

A difusão do fósforo é realizada em um forno de tubo de quartzo usando POCl_3 (oxicloreto de fósforo) como fonte do dopante para a formação da região n^+ . Na Figura 2.22 é apresentado o esquema padrão de um forno de difusão de tubo de quartzo que usa POCl_3 como fonte do dopante.

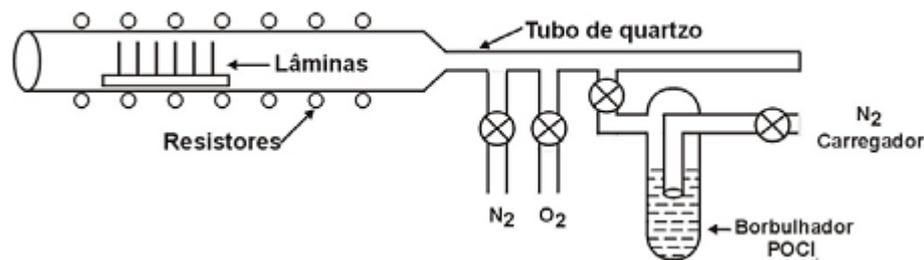


Figura 2.22. Configuração típica de um forno de difusão. Adaptado de [84].

Esse processo pode ser descrito pelas reações químicas demonstradas nas equações 2.2 e 2.3.



O processo de difusão dos dopantes está baseado na solicitação de patente junto ao INPI [83]. Durante essa etapa a lâmina de silício é aquecida a aproximadamente $845\text{ }^\circ\text{C}$.

O dopante líquido POCl_3 é injetado na camera de processamento do forno de difusão, sendo conduzido pelo gás portador N_2 . Ao chegar no tubo, o POCl_3 entra em contato com uma atmosfera rica em gás O_2 , reagindo para formar óxido de fósforo (P_2O_5). Este óxido se deposita sobre a lâmina de silício. O fósforo presente neste óxido se difunde no substrato de silício. Ao final do processo a lamina é submetida a mais uma etapa de remoção dos silicatos de boro e fósforo e uma limpeza em RCA2.

2.4.4. Oxidação

A oxidação é uma etapa térmica que tem por objetivo formar uma camada passivadora em ambas as faces da célula a fim de diminuir a velocidade de recombinação de superfície no silício. Essa etapa também ocorre em um forno de tubo de quartzo, em que a lâmina é aquecida enquanto está submetida a uma atmosfera rica em gás oxigênio por cerca de 45 min. Assim ocorre o crescimento de uma camada de SiO_2 em ambas as faces da lâmina.

2.4.5. Deposição do filme antirreflexo

A deposição do filme antirreflexo (AR) é uma etapa crucial para a fabricação de células solares eficientes, especialmente em células passivadas por SiO_2 já que essa camada apresenta um baixo índice de refração [85]. O filme AR tem por objetivo diminuir a refletância da superfície da célula solar. Nesse trabalho o filme AR utilizado foi o dióxido de titânio (TiO_2) depositado pela técnica de evaporação em alto vácuo com feixe de elétrons (*e-beam*). A evaporadora utilizada foi a BJD-2000 (Ferrotec), de suporte planetário, como ilustrada na Figura 2.23.

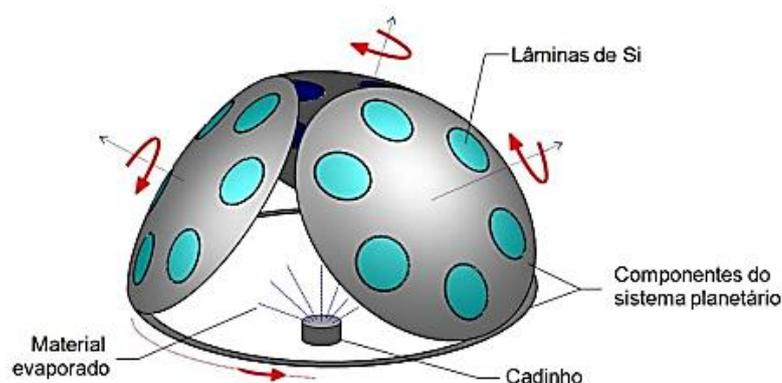


Figura 2.23. Representação da evaporadora com sistema do tipo planetário. Adaptado de [21].

2.4.6. Metalização por serigrafia

A metalização pela técnica de serigrafia é o padrão utilizado na indústria de confecção de módulos fotovoltaicos. Essa técnica consiste em aplicar uma pasta metálica de alumínio e prata sobre a lâmina através de uma malha com o desenho

desejado da trilha metálica. O equipamento utilizado para essa técnica foi o *Screen-Printer* MSP-485, da empresa *Affiliated Manufacturers Inc.* Esse equipamento possui um rodo ajustável que espalha a pasta através da trilha metálica, conforme ilustra a Figura 2.24.

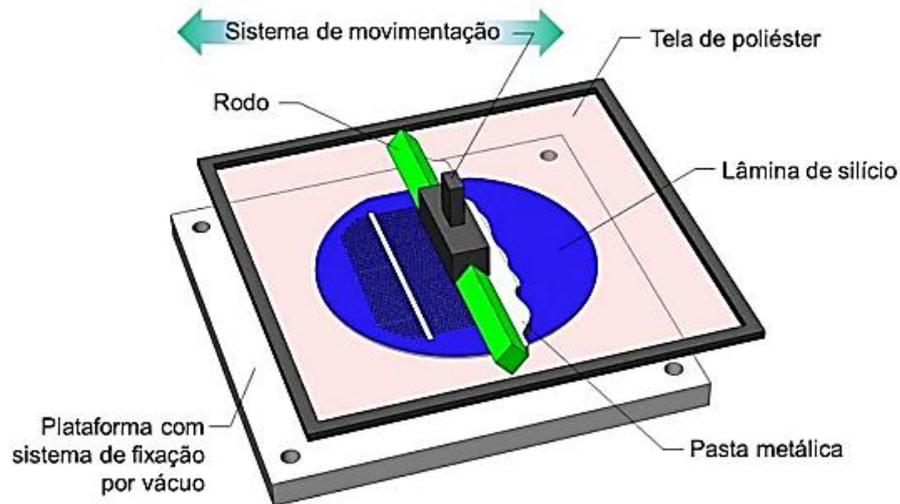


Figura 2.24. Representação da técnica de serigrafia. Adaptado de [21].

Para finalizar a confecção das trilhas metálicas, a lâmina passa pelo processo de queima das pastas metálicas realizado em um forno de esteira modelo LA-309 fabricado pela RTC (*Radiant Technology Corporation*). A lâmina é submetida a uma temperatura de 840 °C com velocidade de esteira de 300 cm/min seguindo o processo padrão do NT-Solar.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Preparação das Amostras

Foram processadas doze lâminas de silício monocristalino crescido pela técnica de fusão zonal flutuante (FZ), tipo n, dopadas com fósforo. Em cada uma das 12 lâminas de silício, foram processadas seis amostras quadradas de 4,18 cm² com difusão a laser seletiva e três amostras de 4,18 cm² com difusão a laser homogênea, totalizando 108 amostras. As amostras foram divididas em três processos distintos denominados de A, B e C especificados na Tabela 3.1, Tabela 3.2 e Tabela 3.3, respectivamente. No processo A, foi empregada a técnica de texturação seletiva proposta nessa dissertação. No processo B, a texturação foi realizada antes do processamento a laser, sendo essa a sequência convencional aplicada em indústrias e em outros trabalhos realizados no NT-Solar [19], [21]. Por fim no processo C foi realizado apenas o processamento a laser, a fim de se avaliar os danos ocasionados na superfície do silício sem a interferência de um dopante.

As oito lâminas de silício destinadas ao processo A passaram inicialmente por uma limpeza química em solução CP4 (solução de ácido nítrico, ácido fluorídrico e ácido acético) a fim de remover região superficial da lâmina de Si que foi degradada durante o corte a partir do lingote. Em seguida as lâminas de Si foram imersas em uma solução de ácido fluorídrico diluído em água deionizada, seguida de imersão em solução RCA2 constituída de peróxido de hidrogênio, ácido clorídrico e água deionizada na proporção de 1:1:5. Essa etapa de limpeza tem como função remover as impurezas metálicas da lâmina de silício, além de formar uma fina camada de óxido em sua superfície, protegendo-a de futuras impurezas do ambiente.

A técnica empregada para o processamento a laser foi a de difusão de impurezas pré-depositadas por fusão induzida por laser (LIMPID – *laser induced melting of pre-deposited impurity doping*). A fonte do dopante de boro utilizado foi o líquido PBF20, da *Filmtronics*. A deposição do dopante sobre a superfície da lâmina foi realizada pela técnica de *spin-coating*.

O processamento a laser foi realizado utilizando o equipamento FOBA Nd:YAG modelo DP20F, com comprimento de onda na faixa do infravermelho de 1064 nm.

Esse laser possui potência nominal de 18 W e potência máxima de 25 W. A frequência de pulsos pode ser variada de 20 kHz a 100 kHz.

Quadro 3.1. Sequência de etapas realizadas no processo A.

Etapa	Descrição das Etapas Processo A
1.	Limpeza CP4
2.	Limpeza RCA2
3.	Deposição de boro por <i>spin-coating</i> e evaporação dos solventes
4.	Formação do emissor seletivo e homogêneo com difusão a laser
5.	Texturação seletiva em quatro tempos: 20, 30, 45 e 60 min
6.	Limpeza após texturação.

Quadro 3.2. Sequência de etapas realizadas no processo B.

Etapa	Descrição das Etapas Processo B
1.	Ataque anisotrópico das superfícies (texturação)
2.	Limpeza RCA2
3.	Deposição de boro por <i>spin-coating</i> e evaporação dos solventes
4.	Formação do emissor seletivo e homogêneo com difusão a laser
5.	Limpeza RCA2

Quadro 3.3. Sequência de etapas realizadas no processo C.

Etapa	Descrição das Etapas Processo C
1.	Ataque anisotrópico das superfícies (texturação)
2.	Limpeza RCA2
3.	Processamento com laser.

As lâminas com boro depositado por *spin-coating* foram processadas com três diferentes configurações de laser (1, 2 e 3) conforme mostra a Fig. 3.1. Essas três configurações para o processamento a laser foram escolhidas com base nos processos realizados anteriormente no NT-Solar [19] e [21], sendo:

Configuração 1 baseada no trabalho de Salvador, 2019 [19]: Intensidade do laser de 95 %, velocidade de varredura do feixe de 3000 mm/s e frequência de pulsos de 30 kHz.

Configuração 2 baseada no trabalho de Garcia, 2016 [21] : Intensidade do laser de 95 %, velocidade de varredura do feixe de 500 mm/s e frequência de pulsos de 60 kHz.

Configuração 3: Possui os parâmetros do laser idênticos aos padrões anteriores, porém em toda a área de 4,18 cm² foi realizada a difusão de boro de forma homogênea. Isso se faz necessário para a realização da medida da resistência de folha pela técnica de quatro pontas.

Sendo:

3.1. Intensidade do laser de 95, velocidade do feixe 3000 mm/s e frequência de pulsos de 30 kHz.

3.2. Intensidade do laser de 95%, velocidade do feixe de 500 mm/s e frequência de pulsos de 60 kHz.

Após a difusão com laser as lâminas do processo A foram submetidas à texturação seletiva. Todas as lâminas foram imersas simultaneamente em uma solução de hidróxido de potássio, álcool isopropílico e água deionizada a uma temperatura de 80 – 90 °C. As lâminas foram removidas do banho em quatro tempos distintos, sendo eles 20 min, 30 min, 45 min e 60 min, a fim de averiguar como a superfície com difusão de boro com laser se comportaria durante o ataque anisotrópico. Nas lâminas destinadas aos processos B e C, a texturação foi realizada no padrão do NT-Solar com a lâmina de silício estando imersa na solução por 60 min.

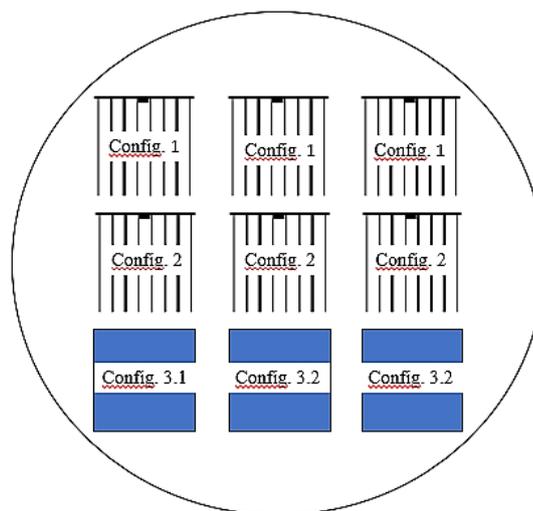


Figura 3.1. Esquema das amostras para análise do processamento com laser.

Após o término dos processos, as lâminas que passaram pelos processos A e B foram imersas na limpeza em HF diluído em água deionizada seguido de limpeza em solução de RCA2.

3.2. Técnicas de Caracterização

3.2.1. Microscopia óptica e eletrônica de varredura

A fim de analisar a superfície da célula solar e comparar a formação do emissor seletivo com laser nos processos A e B, adquiriram-se imagens via microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.

A análise em microscopia óptica foi a primeira caracterização realizada após o término dos processos. O equipamento usado foi o microscópio óptico BX51M, da marca Olympus. Foram adquiridas imagens dos dispositivos formados na coluna central da lâmina de silício, sendo duas imagens de cada configuração em 5x e 10x de aumento como indicado na Figura 3.2.

Para analisar de maneira mais detalhada a superfície das células, também foram realizadas imagens no MEV (microscópio eletrônico de varredura). A grande vantagem do MEV em relação ao microscópio óptico é sua alta resolução, podendo revelar detalhes extremamente pequenos, com resolução na ordem de 2 a 5 nm.

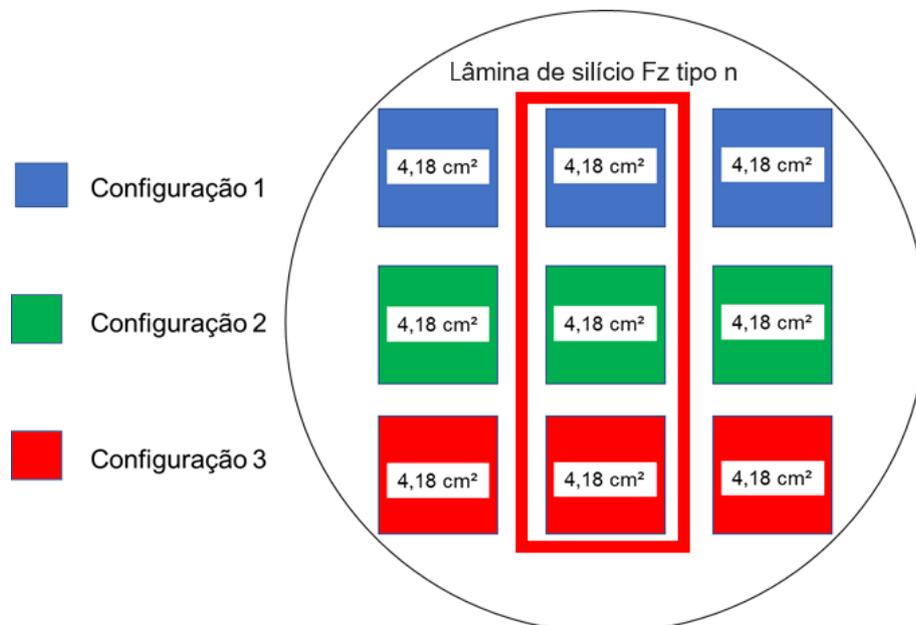


Figura 3.2. Esquema das amostras para análise por microscopia.

3.2.2. Refletância espectral e refletância média ponderada

A refletância de superfície se define como a fração de energia refletida sobre a fração de energia incidente em uma determinada região [89]. Para a medida utilizou-se um espectrofotômetro Lambda 950 marca Perkin-Elmer, disponível no NT-Solar. A medida de refletância foi realizada em cinco pontos da face posterior de cada uma das amostras (face sem processamento a laser) que passaram pelos processos A e B. O intervalo de comprimento de onda analisado foi de 350 nm a 1200 nm, faixa de resposta espectral das células solares de silício. A partir das medidas calculou-se a refletância média ponderada (ρ_w) das amostras conforme a Equação 3.3. A refletância média ponderada considera a refletância espectral do dispositivo ($\rho(\lambda)$), a resposta espectral (SR) e o espectro da radiação solar incidente ($G(\lambda)$) [90].

$$\rho_w = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} G(\lambda)\rho(\lambda)SR(\lambda)d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} G(\lambda)SR(\lambda)d\lambda} \quad (3.3)$$

3.2.3. Resistência de folha

A medida da resistência de folha (R_{sq}) de um dispositivo semiconductor permite realizar uma estimativa do nível de dopagem, além de uma medida indireta da homogeneidade do processo de difusão. A técnica utilizada no NT-Solar para a medida da resistência de folha é o método de quatro pontas ou *four point probe resistivity*. A Figura 3.3 mostra detalhes do equipamento. Nesse método quatro hastes condutoras espaçadas entre si são posicionadas em uma região de interesse sobre a superfície dopada do dispositivo. Uma corrente elétrica é aplicada nas duas hastes externas enquanto as hastes internas registram a diferença de potencial.

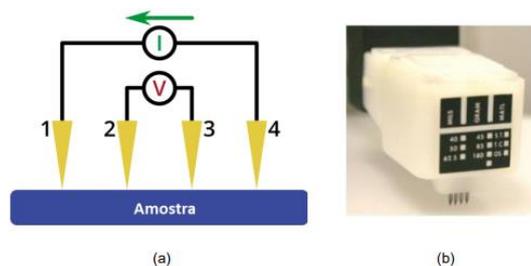


Figura 3.3. (a) Diagrama mostrando a técnica de quatro pontos e (b) cabeçote do equipamento para medição da Rsh do NT-Solar. Adaptado de [19].

A R_{SQ} depende apenas da resistividade do material (ρ) e de sua espessura (e) sendo fornecida pela Equação 3.1

$$R_{SQ} = \frac{\rho}{e} \quad (3.1)$$

A unidade de resistência de folha é ohms/quadrado ou Ω/sq .

No caso de amostras de dimensões muito maiores que o espaçamento entre as pontas e quando a espessura da amostra é inferior a 0,4 vezes o espaçamento entre as pontas de medição, pode-se calcular a resistência de folha pela Equação 3.2:

$$R_{SQ} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} = 4,53236 \frac{V}{I} \quad (3.2)$$

Onde I é a corrente elétrica e V a tensão elétrica.

3.2.4. Tempo de vida dos portadores de carga minoritários

A medição do tempo de vida dos portadores de carga minoritários (τ) foi realizada pela técnica do decaimento da fotocondutividade e reflexão de micro-ondas (μPCD). Nessa técnica, a lâmina de silício recebe radiação pulsada de um laser de modo a iniciar o processo de geração de pares elétron-lacuna. Micro-ondas de 10 GHz são direcionadas à lâmina de silício. As ondas eletromagnéticas de 10 GHz são refletidas pela lâmina, detectadas e amplificadas. A potência refletida de micro-ondas depende da condutividade da amostra e esta é relacionada à quantidade de portadores de carga minoritários [86]. A taxa de recombinação dos portadores minoritários é medida com base no tempo de decaimento da condutividade do dispositivo observado por meio da detecção da potência refletida das micro-ondas. A partir da taxa de recombinação obtém-se o tempo de vida dos portadores de carga minoritários [87]. O equipamento utilizado para esse tipo de medição foi o WT-2000PV, produzido pela Semilab. Para reduzir a recombinação em superfície, as lâminas de silício foram imersas em solução de iodo-etanol [88].

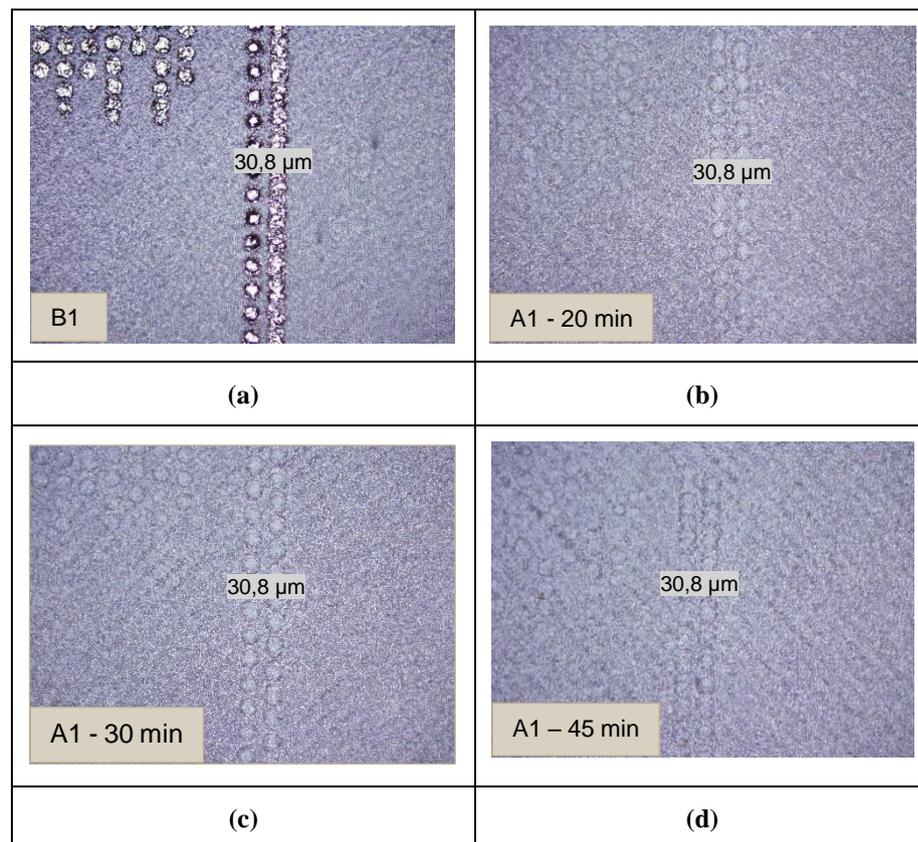


Figura 3.4. Equipamento WT-2000PV.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Análise das Trilhas por Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura

A Figura 4.1 apresenta as imagens obtidas durante a análise por microscopia óptica das trilhas do emissor seletivo formado no processo A com os quatro tempos distintos de texturação, comparando com o resultado do processo B, para a configuração de laser 1. A configuração 1 baseada no trabalho de Salvador (2019), foi projetada para que não ocorresse sobreposição do feixe do laser durante a difusão. Assim o laser atinge a lâmina de maneira pontual, evitando-se as múltiplas fusões.



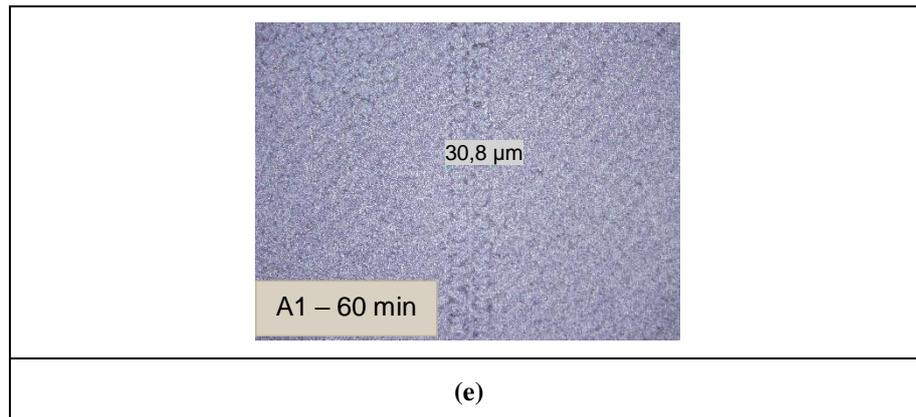
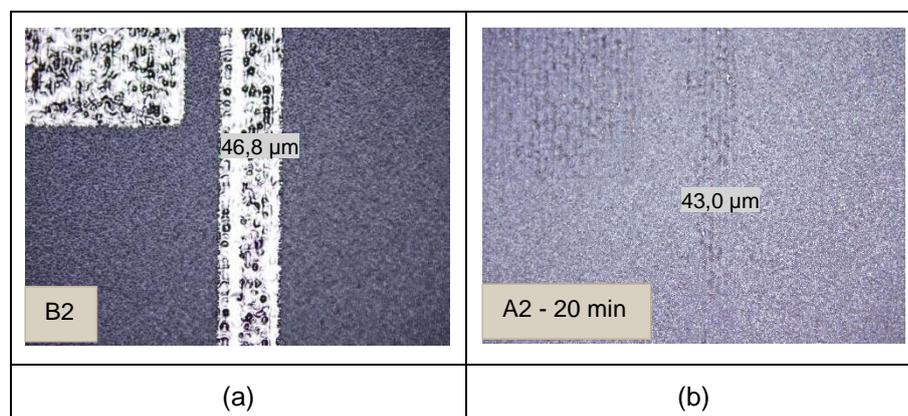


Figura 4.1. (a) Processo B1, (b) Processo A1- texturação por 20 min, (c) Processo A1- text. por 30 min, (d) Processo A1- text. por 45 min e (e) Processo A1- text. por 60 min.

Observando-se os resultados das imagens da Figura 4.1 é possível averiguar que a texturação seletiva removeu parcialmente a região do emissor formado com laser, sendo que acima de 45 min de texturação, torna-se muito difícil localizar a região do emissor seletivo.

A Figura 4.2 mostra as imagens obtidas por microscopia óptica das trilhas do emissor seletivo formado no processo A nos quatro tempos distintos, comparando com o resultado do processo B, para a configuração de laser 2. A configuração 2, baseada no trabalho de Garcia 2016, [21] foi projetada para formar uma trilha contínua na região onde posteriormente estarão as trilhas metálicas. Nessa configuração ocorre a sobreposição do feixe do laser durante a difusão. Assim o laser atinge a lâmina múltiplas vezes na região do emissor seletivo ocasionando múltiplas fusões. As múltiplas fusões aumentam a probabilidade de geração de defeitos da rede cristalina.



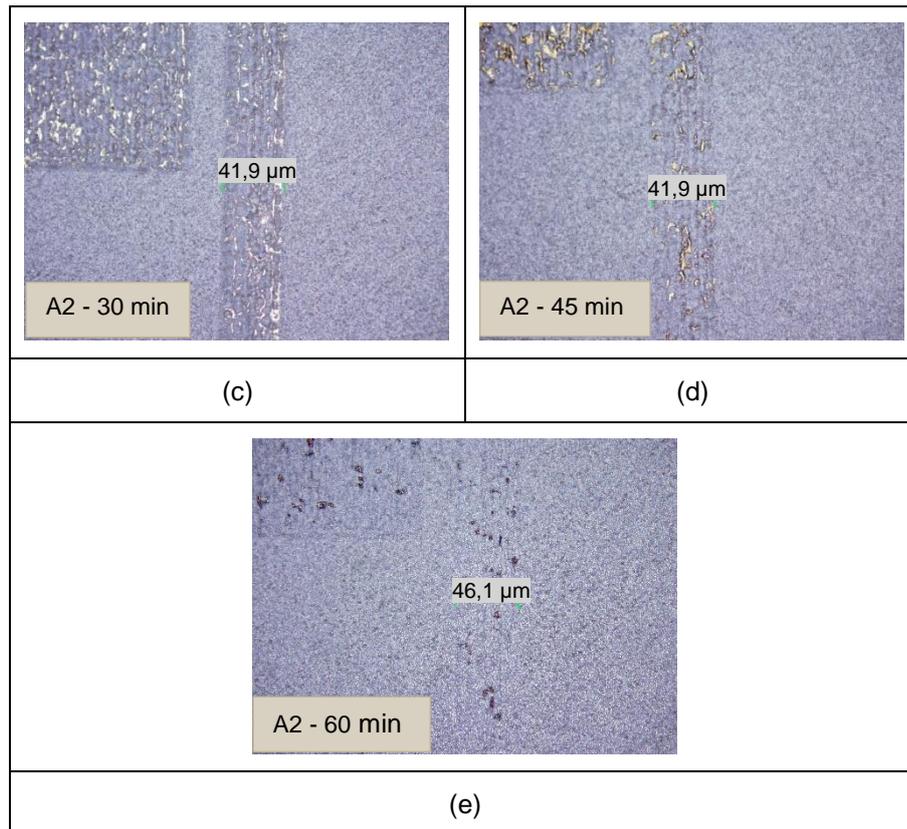


Figura 4.2. (a) Processo B2, (b) Processo A2 – texturação por 20 min, (c) Processo A2-text. por 30 min, (d) Processo A2-text. por 45 min e (e) Processo A2- text. por 60 min.

Analisando os resultados obtidos para a configuração 2, observa-se que a texturação seletiva foi capaz de remover parte da região formada durante o processamento com laser. Ainda é possível identificar as zonas, destacadas por sua coloração distinta, nos quatro tempos de texturação seletiva. Contudo, é difícil identificar essas regiões nas lâminas processadas com tempo de texturação a partir dos 45 min. Comparando as imagens destacadas nas Figuras 4.1 e 4.2, nota-se que as trilhas formadas na configuração 2 do laser são mais visíveis que as trilhas formadas pela configuração 1 do laser principalmente após os 45 min de texturação seletiva. Isso é um indicativo de que os emissores formados pela configuração 2 apresentam uma maior resistência à texturação seletiva.

A Figura 4.3 apresenta as imagens obtidas das trilhas do emissor seletivo por microscopia eletrônica de varredura formado no processo A nos quatro tempos distintos de texturação comparando com o resultado do processo B, para a configuração de laser 1.

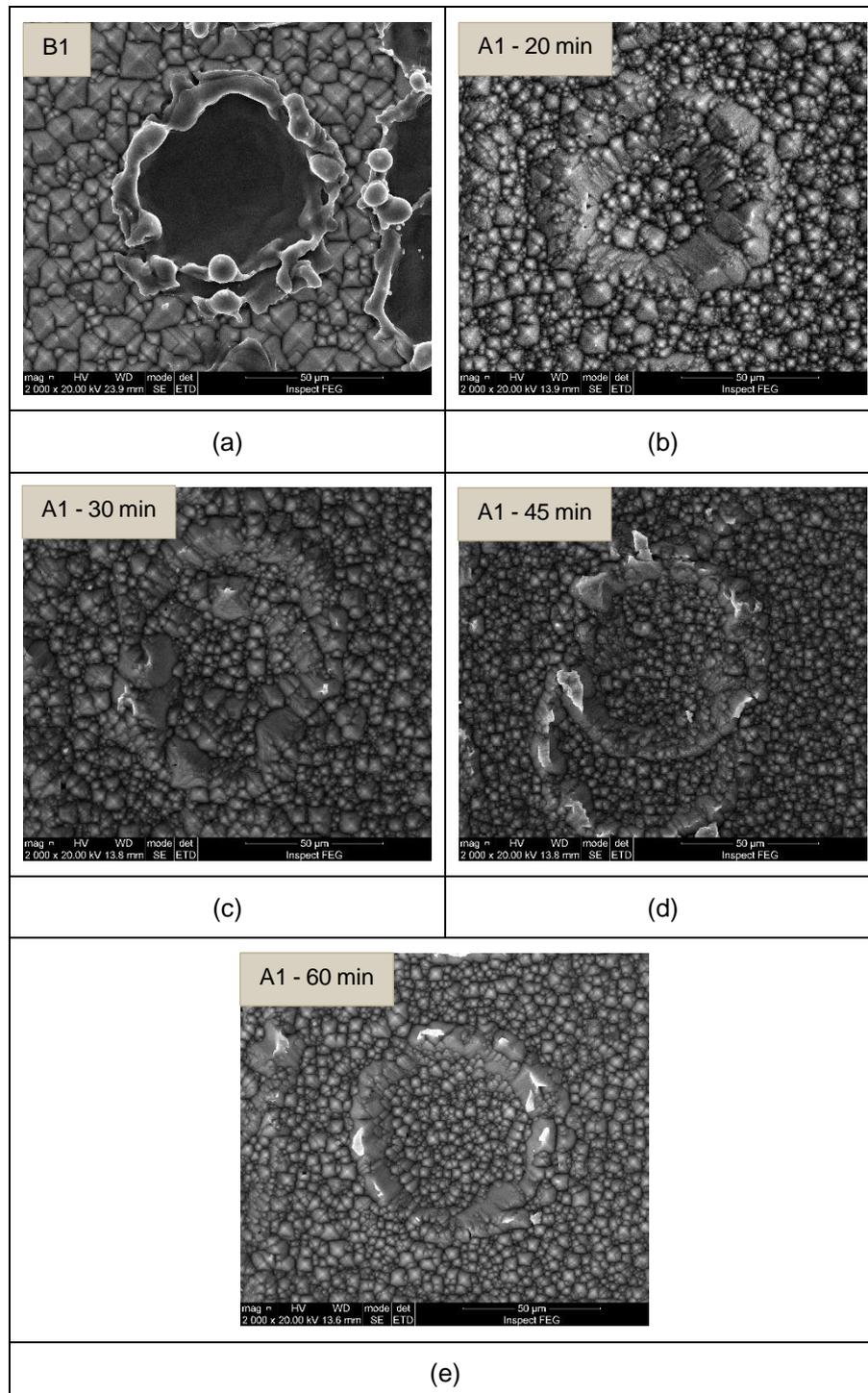
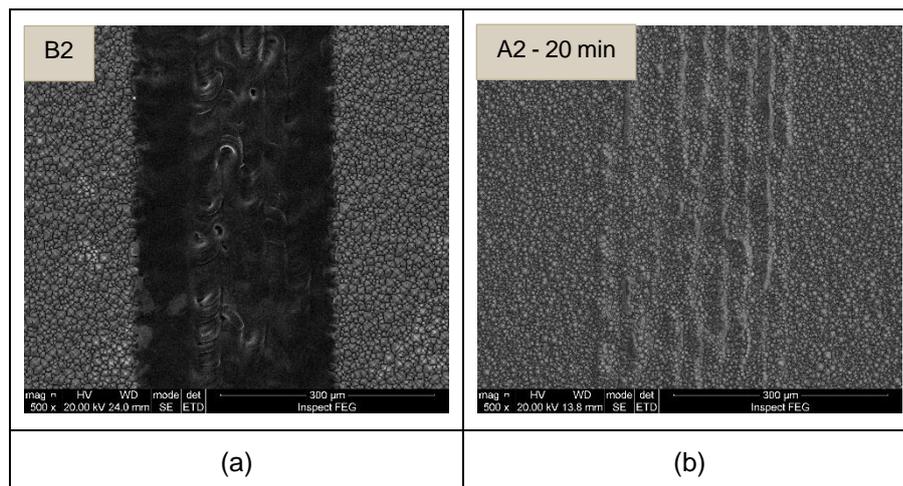


Figura 4.3. (a) Processo B1, (b) Processo A1- texturação por 20 min, (c) Processo A1- text. por 30 min, (d) Processo A1- text. por 45 min e (e) Processo A1- text. por 60 min.

A análise por MEV permite visualizar em detalhes as regiões com processamento a laser bem como a interferência da texturação seletiva na região do emissor. Observando a imagem referente ao processo B1 é possível verificar claramente a região não texturada formada pela radiação laser. Em comparação, ao se analisar as imagens obtidas para o padrão A1 com seus respectivos períodos de texturação seletiva, observa-se que aos 20 min de texturação seletiva a região do emissor já apresenta um certo nível de textura, especialmente na região central do ponto gerado pelo feixe laser. A partir dos 45 minutos de texturação seletiva a região do emissor encontra-se totalmente texturada, sendo possível visualizar apenas a região das bordas do ponto gerado pelo feixe laser.

A Figura 4.4 mostra as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do emissor seletivo formado no processo A nos quatro tempos distintos de texturação, comparando com o resultado do processo B, para a configuração de laser 2. Os resultados são semelhantes aos obtidos pela configuração 1 do laser, em que com 20 min de processamento a região do emissor já apresenta textura. O maior efeito de redução da região onde incidiu o laser e que permanece não texturada é observado a partir do processo com 45 minutos de imersão na solução de KOH. Para este tempo de processamento, restaram de forma aparente somente as regiões de “borda” formadas pelo feixe laser.



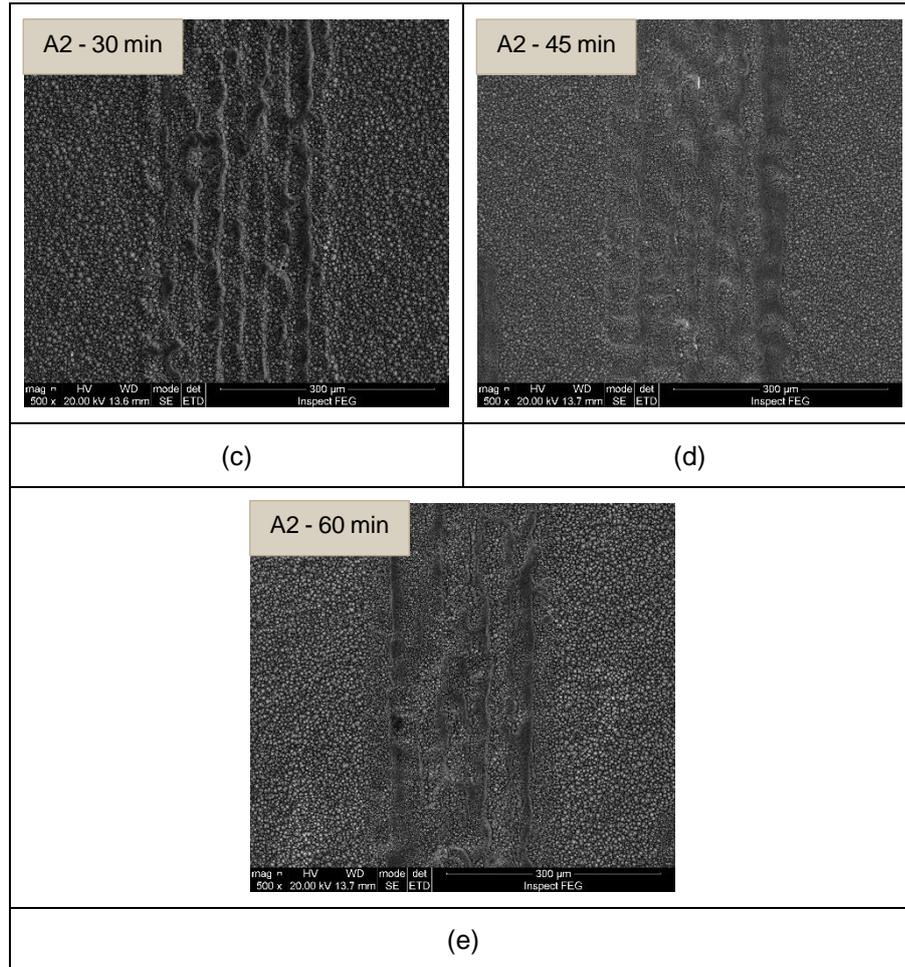


Figura 4.4. (a) Processo B2, (b) Processo A2- texturação por 20 min, (c) Processo A2- text. por 30 min, (d) Processo A2- text. por 45 min e (e) Processo A2- text. por 60 min.

4.2. Análise da Refletância da Superfície

A etapa de texturação de superfície é comumente a primeira etapa de fabricação das células fotovoltaicas. Essa texturação tem por objetivo criar micropirâmides na superfície da lâmina de silício de modo a gerar um maior aproveitamento da radiação solar incidente. A texturação seletiva tem por objetivo não apenas remover parte dos danos gerados pelo processamento a laser, mas também texturar toda a superfície da lâmina substituindo a etapa de texturação inicial. Determinou-se a refletância das amostras que passaram pelo processo A para serem comparadas com a refletância das amostras que passaram pelo processo B. A Tabela 4.1 resume os resultados obtidos para a refletância média ponderada e a Figura 4.5 apresenta a refletância espectral para a região central de cada lâmina.

Tabela 4.1. Refletância média ponderada das amostras em relação ao período de texturação.

Amostra	ρ_w (%)
Processo A: texturação de 20 min	$19,2 \pm 1,3$
Processo A: texturação de 30 min	$16,7 \pm 1,8$
Processo A: texturação de 45 min	$15,5 \pm 1,6$
Processo A: texturação de 60 min	$16,5 \pm 0,5$
Processo B texturação de 60 min pré-laser	$12,6 \pm 0,1$

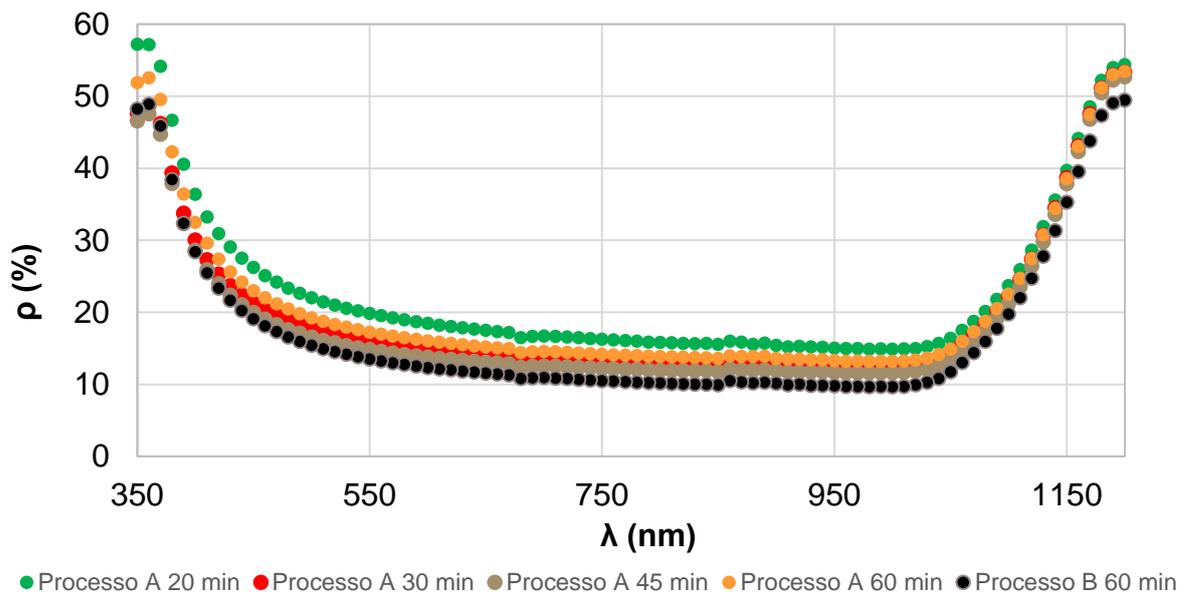


Figura 4.5. Refletância da região central de cada lâmina submetida aos diferentes processos.

Analisando os dados da Tabela 4.1 pode-se verificar que, a partir dos 45 min de texturação seletiva, as amostras apresentam um valor adequado de refletância média ponderada, considerando que ainda seria necessária a deposição de um filme antirreflexo nas amostras. Contudo todas as lâminas que passaram pelo processo A apresentaram valores maiores de refletância média ponderada em relação as lâminas que passaram pelo processo B. Observou-se na Tabela 4.1 que há uma diferença de praticamente 4 % na refletância média ponderada entre as lâminas que passaram pelo processo A com 60 min de texturação seletiva e do processo B também com 60 min

de texturação, porém antes da deposição do dopante. Esse resultado é um indicativo de que a presença do boro pode retardar o ataque anisotrópico em ambas as faces.

4.3. Análise de Resistência de Folha das Regiões Dopadas com Boro

As amostras com emissor homogêneo p^+ obtidos via processamento a laser com a configuração 3 foram utilizadas para a medição da resistência de folha, pois devido a reduzida largura das trilhas, não é possível analisar a resistência de folha das trilhas formadas com laser. Na região homogênea de $4,18 \text{ cm}^2$ foi possível obter três medidas de resistência de folha. Das oito lâminas submetidas ao processo A, quatro apresentaram problemas durante a difusão a laser, de modo a não formar emissores seletivos nem homogêneos. Assim, foi obtida a resistência de folha apenas das 4 lâminas restantes que passaram pelo processo A para comparar com a resistência de folha das lâminas que passaram pelo processo B. A Tabela 4.2 apresenta os valores da média e do desvio padrão obtidos para a resistência de folha do emissor dopado com boro e submetidas aos distintos processos e tempos de texturação seletiva.

Tabela 4.2. Média de resistência de folha obtida em cada amostra.

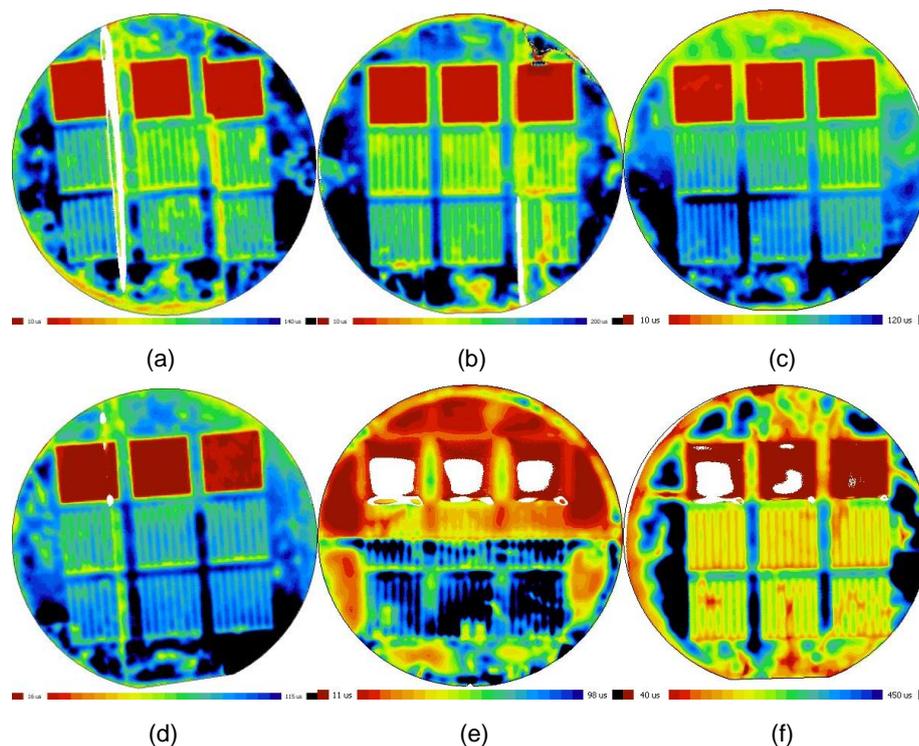
Amostra	Resistência de folha (Ω/Sq)
B 3.1	$28,2 \pm 1,5$
B 3.2	$26,5 \pm 1,4$
A 3.1 Text 20 min	$60,0 \pm 5,6$
A 3.2 Text 20 min	$60,0 \pm 1,9$
A 3.1 Text 30 min	$55,1 \pm 2,5$
A 3.2 Text 30 min	$53,4 \pm 2,9$
A 3.1 Text 45 min	$60,7 \pm 3,9$
A 3.2 Text 45 min	$60,4 \pm 0,8$
A 3.1 Text 60 min	$59,5 \pm 1,8$
A 3.2 Text 60 min	$60,6 \pm 1,6$

A resistência de folha é um parâmetro de caracterização da difusão de boro pelo processamento com laser. As amostras submetidas ao processo B apresentaram

valores adequados para a resistência de folha, com baixo desvio padrão, indicando que o emissor formado pela difusão com laser é equivalente ao emissor formado por difusão em fornos convencionais com tubo de quartzo [21]. Observa-se que os valores obtidos para todas as amostras que passaram por texturação seletiva, independentemente do tempo de texturação, apresentaram uma resistência de folha na faixa de 53 - 60 Ω/sq , sendo maiores que os valores obtidos nas amostras do processo B, que foi de 26 a 28 Ω/sq . Esses dados são um indicativo que a texturação seletiva pode ter afetado a concentração e a profundidade do dopante de boro. Contudo, destaca-se que esses valores estão de acordo com resistências de folha obtidas por outras pesquisas que produziram emissores seletivos com boro [91], [92].

4.4. Análise do Tempo de Vida dos Portadores de Carga Minoritários

O tempo de vida dos portadores de carga minoritários foi analisado pela técnica de decaimento de fotocondutividade. A fim de se passivar as superfícies das lâminas de silício, as mesmas foram imersas em solução de iodo-etanol durante a medição. Foram medidas quatro lâminas do processo A, duas lâminas do processo B e duas lâminas do processo C. A Figura 4.6 apresenta a distribuição bidimensional do τ obtido nas diferentes amostras.



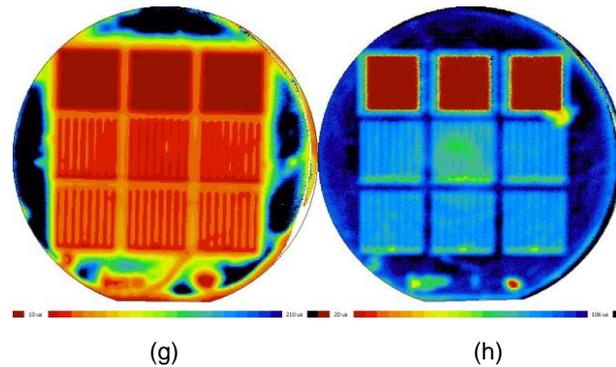


Figura 4.6. Distribuição bidimensional do τ obtido pela técnica μ PCD para: (a) amostra do processo A com texturação de 20 min (intervalo de 10 μ s à 140 μ s na escala), (b) amostra do processo A com texturação de 30 min (10 μ s à 200 μ s), (c) amostra do processo A, com texturação de 45 min (10 μ s à 120 μ s), (d) amostra do processo A com texturação de 60 min (16 μ s à 115 μ s), (e) Amostra do processo B1 (11 μ s à 98 μ s), (f) Amostra processo B2 (40 μ s à 450 μ s), (g) amostra do processo C (10 μ s à 210 μ s), (h) amostra processo C (20 μ s à 106 μ s).

A análise pelos mapas permite analisar os defeitos individuais de uma lâmina, porém não permitem uma comparação entre lâminas distintas, já que o tempo de vida dos portadores de carga na base das lâminas é diferente. Assim para verificar se a texturação seletiva afetou o tempo de vida dos portadores de carga minoritários, foi necessário realizar uma análise quantitativa dos dados. Utilizando o software de análise do equipamento WT-2000PV, traçou-se uma linha de pixels na região central da amostra de 4,18 cm², conforme representado na Figura 4.7. Em seguida foram extraídos os dados de tempo de vida de todos os pixels localizados na região da linha traçada e a partir desses dados gerou-se o gráfico destacado na Figura 4.8.

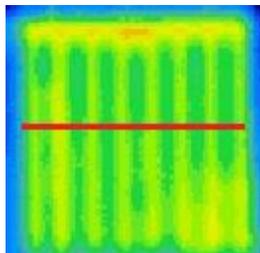


Figura 4.7. Amostra de 4,18 cm² com linha de pixels selecionada.

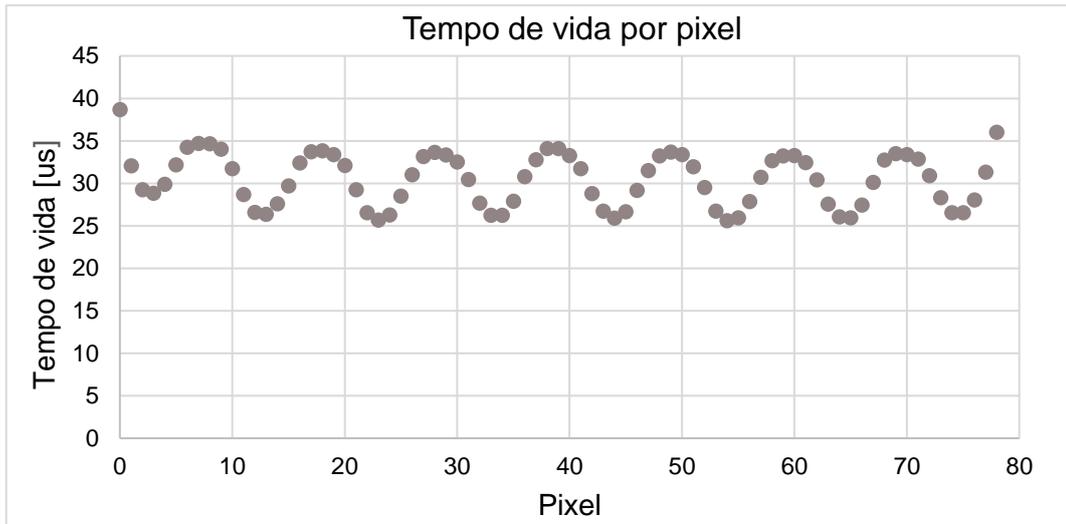


Figura 4.8. Valores de tempo de vida dos portadores minoritários de carga ao longo da linha de pixels destacada na Figura 4.7.

Os valores máximos presentes na Figura 4.8 correspondem ao tempo de vida das regiões centrais das zonas entre as trilhas, onde não ocorreu o processamento a laser. Os mínimos na Figura 4.8 refletem as regiões centrais das trilhas formadas pelo processamento a laser. Utilizando desses valores de tempo de vida dos portadores minoritários foram calculados os valores médios τ_{p+} das regiões das trilhas formadas pelo processamento a laser e os valores médios de $\tau_{sem\ difusão}$ para cada região entre as trilhas. Desta forma, foi possível calcular a diferença percentual entre $\tau_{sem\ difusão}$ e τ_{p+} , ou seja, $\Delta\tau$ (%), sendo um valor relativo que indica a degradação da região processada com laser ou as possíveis melhoras introduzidas pela texturação seletiva. Destaca-se que durante a medição do tempo de vida a amostra representada na Figura 4.6 (e) clivou, fazendo com que a solução passivadora não fosse distribuída de maneira uniforme. Assim, as amostras presentes nessa lâmina não puderam ser analisadas de maneira quantitativa. A Tabela 4.3 apresenta os resultados obtidos da análise quantitativa. Nas Figuras 4.9 e 4.10 é mostrada a variação de $\Delta\tau$ das amostras em relação ao tempo de texturação seletiva para as configurações 1 e 2 do laser, respectivamente.

Analisando os dados presentes na Tabela 4.3, não foi identificada uma diferença significativa no $\Delta\tau$ (%) das amostras processadas com a configuração 1 do laser em relação as amostras processadas com a configuração 2. Isto indica que, independentemente da sobreposição do feixe do laser, os danos ocasionados nas

lâminas durante o processamento foram equivalentes. Ao se comparar os resultados obtidos para os processos B e C, observa-se que o $\Delta\tau$ (%) das amostras são equivalentes. Assim, pode-se inferir que a presença do dopante de boro não interfere de maneira significativa no tempo de vida dos portadores de carga minoritários, sendo que a quantidade de danos ocasionados pelo processamento a laser é o fator mais importante na redução deste parâmetro.

Tabela 4.3. Média dos valores de τ_{p+} , τ_{sem} difusão e $\Delta\tau$ (%) obtidos para as amostras.

Processo	τ_{p+} médio (μs)	τ_{sem} difusão médio (μs)	$\Delta\tau$ (%)
B1	175 \pm 18	235 \pm 9	34 \pm 11
B2	157 \pm 5	200 \pm 8	28 \pm 5
C1	26 \pm 1	33 \pm 1	29 \pm 5
C2	24 \pm 2	32 \pm 2	33 \pm 11
A1 20 min	85 \pm 4	100 \pm 6	18 \pm 7
A2 20 min	78 \pm 5	93 \pm 7	20 \pm 10
A1 30 min	112 \pm 7	135 \pm 9	24 \pm 8
A2 30 min	99 \pm 4	117 \pm 4	18 \pm 5
A1 45 min	91 \pm 3	103 \pm 4	13 \pm 5
A2 45 min	76 \pm 5	86 \pm 7	13 \pm 11
A1 60 min	91 \pm 2	100 \pm 2	11 \pm 3
A2 60 min	80 \pm 3	91 \pm 3	13 \pm 5

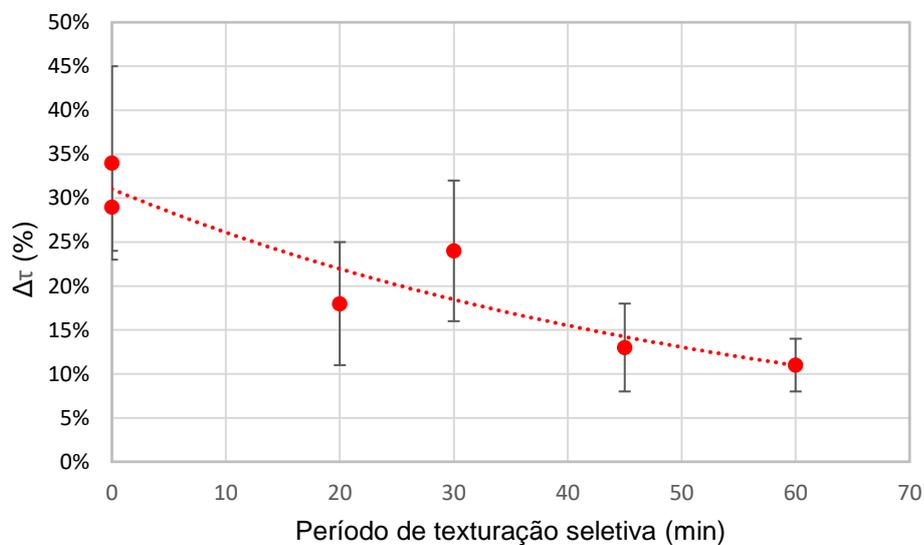


Figura 4.9. $\Delta\tau$ (%) em relação ao período de texturação seletiva das amostras processadas pela configuração 1 do laser. A linha pontilhada representa a linha de tendência.

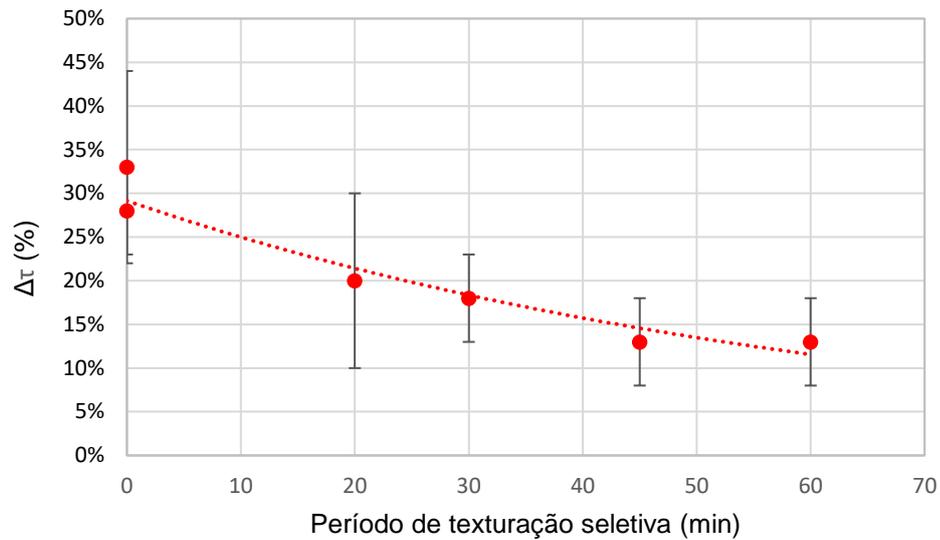


Figura 4.10. $\Delta\tau$ (%) em relação ao período de texturação seletiva das amostras processadas pela configuração 2 do laser. A linha pontilhada representa a linha de tendência.

Observa-se uma redução significativa do $\Delta\tau$ (%) das amostras que passaram pela texturação seletiva em relação as amostras que passaram pelos processos B e C. Observou-se que quanto maior o período de texturação seletiva menor é a diferença no $\Delta\tau$ (%), como evidenciado nas Figuras 4.9 e 4.10. Esses resultados indicam que a técnica de texturação seletiva é eficiente para a remoção de danos ocasionados pelo processamento a laser, aumentando o tempo de vida dos portadores de carga minoritários e fazendo com que o valor se aproxime das regiões sem o processamento a laser.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÃO DE CONTINUIDADE

Analisou-se a formação de emissores seletivos de boro obtidos com três distintas configurações de difusão com laser divididos em processos denominados de A, B e C. Analisou-se o emprego de quatro tempos de texturação seletiva com o intuito de remover os danos ocasionados pelo processamento a laser. A análise com microscopia óptica e eletrônica de varredura das regiões com difusão com laser indicou que a texturação seletiva foi capaz de remover parte da região formada durante o processamento a laser, independentemente da configuração do laser. Observou-se que as regiões do emissor não são facilmente identificadas pelas técnicas de microscopia após os 45 min de texturação seletiva.

As amostras desenvolvidas pelo processo B (processo de controle) apresentaram regiões dopadas com boro com resistências de folha de 26 – 28 Ω/sq , enquanto as amostras desenvolvidas com o processo A (processo com texturação seletiva) apresentaram um aumento nos valores de R_{sq} , sendo de 53 - 60 Ω/sq .

Pela análise da refletância na superfície, observou-se que as lâminas de silício desenvolvidas pelo processo de texturação seletiva (processo A) apresentaram valores mais elevados da refletância média ponderada quando comparadas às lâminas do processo com texturação pré-laser (processo B), sendo possível verificar uma diferença de 4% na refletância média ponderada entre as lâminas dos processos A e B para um mesmo período de imersão em solução de KOH.

Com relação a análise dos resultados de tempo de vida dos portadores minoritários de carga, não foi identificada diferença significativa no $\Delta\tau$ (%) das amostras processadas com a configuração 1 (pontos) do laser em relação as amostras processadas com a configuração 2 (pontos sobrepostos, formando linhas). Ao se comparar os processos com texturação pré-laser, com presença do dopante durante o processamento a laser (processo B) e sem presença do dopante (processo C), não foi possível identificar uma diferença nos valores de $\Delta\tau$ (%) das amostras. Pode-se inferir que os danos ocasionados pelo processamento a laser são mais relevantes na degradação do tempo de vida dos portadores de carga minoritários que a recombinação proporcionada pela dopagem com boro.

Observou-se que o processo de texturação seletiva, após a difusão de boro com laser, gerou um menor valor de $\Delta\tau$ (%) que o observado nas amostras do

processo B com texturação prévia ao processamento com laser. Quanto maior o tempo de texturação seletiva, menor foi a diferença do tempo de vida dos portadores de carga minoritários entre as regiões com e sem processamento a laser. Esses resultados são um indicativo de que o uso de um ataque anisotrópico com KOH pós-difusão com laser reduz os danos ocasionados pelo processamento a laser.

A análise da técnica de texturação seletiva proposta nessa pesquisa indicou que a mesma possui algumas vantagens e desvantagens em relação a técnica convencional da indústria para a formação de células solares com emissor seletivo. Destaca-se o potencial de redução de danos da técnica de texturação seletiva. A fim de comprovar sua eficácia sugere-se como continuidade da pesquisa fabricar células solares com os processos A e B. Assim será possível averiguar a influência da texturação seletiva nos parâmetros elétricos dos dispositivos fotovoltaicos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] IPCC. **Global Warming of 1.5°C**. [s.l.] Cambridge University Press, 2022.
- [2] NASA. **2020 Tied for Warmest Year on Record, NASA Analysis Shows**. Disponível em: <<https://www.nasa.gov/press-release/2020-tied-for-warmest-year-on-record-nasa-analysis-shows>>. Acesso em: 9 fev. 2023.
- [3] ROBSON OLIVEIRA DA ROSA -, A. Panorama da energia solar fotovoltaica no Brasil. **Revista Brasileira de Energia Solar Ano**, v. 7, p. 140–147, 2016.
- [4] RAMOS, C. et al. **Cadeia de Valor da Energia Solar Fotovoltaica no Brasil**. Sebrae, p. 364, 2018.
- [5] ABSOLAR. **ABSOLAR - Associação Brasileira de Energia Solar Fotovoltaica**. Disponível em: <<https://www.absolar.org.br/mercado/infografico/>>. Acesso em: 15 out. 2022.
- [6] SOPIAN, K.; CHEOW, S. L.; ZAIDI, S. H. **An overview of crystalline silicon solar cell technology: Past, present, and future**. 2017. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4999854>>.
- [7] VDMA. International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV) - 2021 Results. **13th Edition**, v. 1, n. 13, 2022.
- [8] JONES, D. et al. **European Electricity Review 2023 Ember’s analysis of the EU electricity transition Lead author Other contributors**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://ember-climate.org/insights/research/european-electricity-review-2023/>>. Acesso em: 26 maio. 2023.
- [9] ROHATGI, A. Road to cost-effective crystalline silicon photovoltaics. **3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion. Anais...2003**.
- [10] GREEN, M. A. The path to 25% silicon solar cell efficiency: History of silicon cell evolution. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 17, n. 3, p. 183–189, maio 2009.
- [11] MANDELKORN, J. et al. Fabrication and characteristics of phosphorous-diffused silicon solar cells. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 109, n. 4, p. 313, 1962.
- [12] CHEN, Y. Y. et al. $\eta > 25\%$ Large-area industrial silicon solar cell: learning from history and future prospective. **36th European PV Solar Energy Conference and Exhibition. Anais...WIP**, 22 out. 2019. Disponível em: <<http://www.eupvsec-proceedings.com/proceedings?paper=48287>>. Acesso em: 9 fev. 2023
- [13] BLAKERS, A. Development of the PERC Solar Cell. **IEEE Journal of Photovoltaics**, v. 9, n. 3, p. 629–635, maio 2019a.

- [14] GREEN, M. A. The passivated emitter and rear cell (PERC): from conception to mass production. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 143, p. 190–197, dez. 2015.
- [15] MIN, B. et al. A roadmap toward 24% efficient PERC solar cells in industrial mass production. **IEEE JOURNAL OF PHOTOVOLTAICS**, v. 7, n. 6, 2017.
- [16] HAVERKAMP, H. et al. Minimizing the electrical losses on the front side: Development of a selective emitter process from a single diffusion. 2008 **33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference**. **Anais...IEEE**, maio 2008. Disponível em: <<https://ieeexplore.ieee.org/document/4922443/>>.
- [17] KUO, C.-W. et al. impact of laser-doped selective emitters parameter for industrial mono PERC solar cells. 2018 **IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC)** (A Joint Conference of 45th IEEE PVSC, 28th PVSEC & 34th EU PVSEC). **Anais...2018**.
- [18] JÄGER, U. et al. Benefit of selective emitters for p-type silicon solar cells with passivated surfaces. **IEEE Journal of Photovoltaics**, v. 3, n. 2, p. 621–627, 2013.
- [19] SALVADOR, V. F. E. **Desenvolvimento e análise de células solares base N com emissor seletivo formado por radiação laser**. 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, Porto Alegre, 2019.
- [20] MUÑOZ-CERÓN, E. et al. Influence of different laser parameters in laser doping from phosphosilicate glass. **24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 21-25 September 2009, Hamburg, Germany**, p. 1771–1774, 18 nov. 2009.
- [21] GARCIA, S. B. **Desenvolvimento e comparação de células solares P+ NN+ com emissor seletivo e homogêneo**. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.
- [22] MOEHLECKE, A.; LUQUE, A. New approach to obtain boron selective emitters for Si solar cells. **Proceedings of 1994 IEEE 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion - WCPEC** (A Joint Conference of PVSC, PVSEC and PSEC). **Anais...IEEE**, 1994. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/520233/>>.
- [23] PETERSEN, K. E. Silicon as a mechanical material. **Proceedings of the IEEE**, v. 70, n. 5, p. 420–457, 1982.
- [24] HALL, R. N. Silicon photovoltaic cells. **Solid State Electronics**, v. 24, n. 7, p. 595–616, 1981.

- [25] HERSCH, P.; ZWEIBEL, K. **Basic photovoltaic principles and methods**. Golden, CO: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.osti.gov/servlets/purl/5191389-yrKYNd/>>.
- [26] DE CARVALHO, P. S. L.; MESQUITA, P. D.; ROCIO, M. A. R. A rota metalúrgica de produção de silício grau solar: uma oportunidade para a indústria brasileira? **BNDES Setorial**, v. 40, p. 205–234, 2014.
- [27] CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS - CGEE. **PRODUÇÃO DE SILÍCIO GRAU SOLAR NO BRASIL - Nota Técnica Estudo Prospectivo em Energia Fotovoltaica**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://www.cgee.org.br>>.
- [28] UCZAI, P. F. PEDRO F. et al. **Energia Solar Fotovoltaica no Brasil: Situação Atual e Perspectivas para Estabelecimento de Indústrias Apoiadas em Programas de P&D e Financiamento**. p. 275, 2022. [Online]. Disponível em: <<https://repositorio.pucrs.br/dspace/handle/10923/20963>>. Acessado: 9 de fevereiro de 2023.
- [29] SANTOSH K. KURINEC. **Emerging Photovoltaic Materials**. [s.l.] Wiley, 2018.
- [30] FRIEDRICH, J.; AMMON, W. VON; MÜLLER, G. Czochralski growth of silicon crystals. **Handbook of Crystal Growth**. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 45–104.
- [31] MACHADO, C. T.; MIRANDA, F. S. Photovoltaic solar energy: a briefly review. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 1, p. 126–143, 2015.
- [32] HOSHIKAWA, K.; HUANG, X. Oxygen transportation during Czochralski silicon crystal growth. **Materials Science and Engineering: B**, v. 72, n. 2–3, p. 73–79, 15 mar. 2000.
- [33] VEDDE, J.; CLAUSEN, T.; JENSEN, L. Float-zone silicon for high volume production of solar cells. **3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**, 2003. Proceedings of. **Anais...2003**.
- [34] CHEN, T. *et al.* Anomaly detection in float-zone crystal growth of silicon. **Procedia CIRP**, v. 107, p. 1515–1519, 1 jan. 2022.
- [35] SCHRÖDER, W.; RIEMANN, H.; LÜDGE, A. Silicon grown by the floating zone technique. *Em*: **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**. [s.l.] Elsevier, 2001. p. 8558–8563.
- [36] COTTER, J. E. *et al.* P-type versus n-type silicon wafers: prospects for high-efficiency commercial silicon solar cells. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 53, n. 8, p. 1893–1901, 2006.
- [37] SINGHA, B.; SOLANKI, C. S. N-type solar cells: advantages, issues, and current scenarios. **Materials Research Express**, v. 4, n. 7, p. 072001, 5 jul. 2017.

- [38] SONG, D. *et al.* Progress in n-type Si solar cell and module technology for high efficiency and low cost. **38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference. Anais...**2012.
- [39] GREEN, M. A. The future of crystalline silicon solar cells. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 8, n. 1, p. 127–139, jan. 2000.
- [40] SWANSON, R. M. A vision for crystalline silicon photovoltaics. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 14, n. 5, p. 443–453, ago. 2006.
- [41] MOEHLECKE, A.; CAMPOS, R. C. DE; ZANESCO, I. Células solares finas em silício tipo n: avaliação de diferentes pastas metálicas para contato elétrico da face dopada com boro. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, v. 14, n. 3, p. 250–256, 2017.
- [42] CRESTANI, T.; ZANESCO, I.; MOEHLECKE, A. influência da passivação em células solares de silício com campo retrodifusor seletivo de alumínio e boro. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, v. 14, n. 3, p. 236–242, 23 ago. 2017.
- [43] FELL, A. *et al.* Radiative recombination in silicon photovoltaics: Modeling the influence of charge carrier densities and photon recycling. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 230, p. 111198, set. 2021.
- [44] RICHTER, A. *et al.* Improved parameterization of auger recombination in silicon. **Energy Procedia**, v. 27, p. 88–94, 2012.
- [45] MADEIRA, J. C. V. **Caracterização de Silício por Fotoluminescência e Electroluminescência: Implementação de um Sistema de Medida.** Dissertação (Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente). Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2011.
- [46] SCHRODER, D. K. Carrier lifetimes in silicon. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 44, n. 1, p. 160–170, 1997.
- [47] SHOCKLEY, W.; READ, W. T. Statistics of the recombinations of holes and electrons. **Physical Review**, v. 87, n. 5, p. 835–842, 1 set. 1952.
- [48] MCEVOY, A. J. *et al.* **Solar cells: materials, manufacture and operation.** [s.l.] Academic Press, 2013.
- [49] BLAKERS, A. W. *et al.* 22.8% efficient silicon solar cell. **Applied Physics Letters**, v. 55, n. 13, p. 1363–1365, 25 set. 1989.
- [50] BLAKERS, A. Development of the PERC Solar Cell. **IEEE Journal of Photovoltaics**, v. 9, n. 3, p. 629–635, maio 2019a.
- [51] ZHAO, J.; WANG, A.; GREEN, M. A. 24% efficient PERL structure silicon solar cells. **IEEE Conference on Photovoltaic Specialists**, p. 333–335, 1990.

- [52] LEE, Y. *et al.* High-efficiency silicon solar cells: a review. **Israel Journal of Chemistry**, v. 55, n. 10, p. 1050–1063, out. 2015.
- [53] WANG, A. **High efficiency PERC and PERL silicon solar cells**. University of New South Wales, 1992.
- [54] SHENG, J. *et al.* Development of a large area n-type PERT cell with high efficiency of 22% using industrially feasible technology. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 152, p. 59–64, ago. 2016.
- [55] CHAN, C. *et al.* Edge isolation of solar cells using laser doping. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 132, p. 535–543, 2015.
- [56] KYEONG, D. *et al.* Laser edge isolation for high-efficiency crystalline silicon solar cells. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 55, n. 1, p. 124–128, 15 jul. 2009.
- [57] KRAY, D. *et al.* Study on the edge isolation of industrial silicon solar cells with waterjet-guided laser. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 17, p. 1638–1644, 15 out. 2007.
- [58] DANNENBERG, T. *et al.* Past, present, and future outlook for edge isolation processes in highly efficient silicon solar cell manufacturing. **Solar RRL**, p. 2200594, 26 out. 2022.
- [59] GHOSH, G. **Handbook of optical constants of solids: Handbook of thermo-optic coefficients of optical materials with applications**. [s.l.] Academic Press, 1998.
- [60] REDDY, S. R. *et al.* Development of laser edge isolation process for industrial solar cells. **International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology**, v. 2, n. 10, 2013.
- [61] PERROTTET, D. *et al.* PV processing. **Refocus**, v. 6, n. 3, p. 36–37, maio 2005.
- [62] TABIE, V. M. *et al.* **Water-Jet Guided Laser Cutting Technology- an Overview - Lasers in Manufacturing and Materials Processing**. Springer, 15 jun. 2019.
- [63] LI, Y. *et al.* Numerical and experimental research on the laser-water jet scribing of silicon. **Applied Sciences**, v. 12, n. 8, p. 4057, 17 abr. 2022.
- [64] SCHNEIDERLÖCHNER, E. *et al.* Laser-fired rear contacts for crystalline silicon solar cells. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 10, n. 1, p. 29–34, 2002.
- [65] DOBRZAŃSKI, L. A.; DRYGAŁA, A. Processing of silicon surface by Nd: YAG laser. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, v. 17, n. 1–2, 2006.

- [66] ENGELHART, P. *et al.* Laser processing for back-contacted silicon solar cells. **International Congress on Applications of Lasers & Electro-Optics. Anais...**Laser Institute of America, 2006.
- [67] EMANUEL, G. *et al.* High throughput laser isolation of crystalline silicon solar cells. **17th European Photovoltaic Solar Energy Conference**, Vol.2, 2001.
- [68] ZOLPER, J. C. *et al.* 16.7% efficient, laser textured, buried contact polycrystalline silicon solar cell. **Applied Physics Letters**, v. 55, n. 22, p. 2363, 4 jun. 1998.
- [69] DING, J. *et al.* A laser texturing study on multi-crystalline silicon solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 214, p. 110587, ago. 2020.
- [70] ZIELKE, D. *et al.* Direct laser texturing for high-efficiency silicon solar cells. **IEEE Journal of Photovoltaics**, v. 3, n. 2, p. 656–661, 2013.
- [71] FOGARASSY, E. *et al.* Silicon solar cells realized by laser induced diffusion of vacuum-deposited dopants. **Journal of Applied Physics**, v. 52, n. 2, p. 1076–1082, fev. 1981.
- [72] HAHN, G. Status of selective emitter technology. **25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. 5th World Conference on photovoltaic Energy Conversion. Anais...**2010.
- [73] SUGIANTO, A. *et al.* 18.5% laser-doped solar cell on CZ p-type silicon. **35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference. Anais...**2010.
- [74] TURNER, G. B. *et al.* Solar cells made by laser-induced diffusion directly from phosphine gas. **Applied Physics Letters**, v. 39, n. 12, p. 967–969, 15 dez. 1981.
- [75] KRAY, D. *et al.* Laser Chemical Processing (LCP)—A versatile tool for microstructuring applications. **Applied Physics A**, v. 93, n. 1, p. 99–103, 30 out. 2008.
- [76] COLVILLE, F. Laser-assisted selective emitters and the role of laser doping. **Photovoltaics International**, v. 5, n. 6, p. 1–7, 2009.
- [77] ORPELLA GARCÍA, A. *et al.* Optimization of laser processes in n⁺ emitter formation for c-Si solar cells. **24th European Photovoltaic Solar Energy Conference & Exhibition. Anais...**2009.
- [78] MOLPECERES, C. *et al.* **Influence of wavelength on laser doping and laser-fired contact processes for c-Si solar cells** (E. W. Reutzler, Ed.)12 out. 2012. Disponível:
<<http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?doi=10.1117/12.929456>>.

- [79] AMETOWOBLA, M. *et al.* Laser induced lifetime degradation in p-type crystalline silicon. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 11, p. 114515, jun. 2012.
- [80] SAUAIA, R. L. **Development and analysis of silicon solar cells with laser-fired contacts and silicon nitride laser ablation**. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.
- [81] PAPET, P. *et al.* Pyramidal texturing of silicon solar cell with TMAH chemical anisotropic etching. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 90, n. 15, p. 2319–2328, 22 set. 2006.
- [82] FOBA. **Operating manual laser marking system DP10F/DP20F/DP30F 106000/106200/107360**, 2011.
- [83] ZANESCO, I.; MOEHLECKE, A. Desenvolvimento de processos industriais para fabricação de células solares com pasta de Al e passivação. **Relatório Final de Projeto de P&D, Convênio ELETROSUL**, n. 1110140010, p. 379, 2016.
- [84] VELEDA, P. P. **Células solares com campo retrodifusor de alumínio formado em forno de esteira**. 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, Porto Alegre, 2009.
- [85] ZANESCO, I.; RAZERA, R. A. Z.; MOEHLECKE, A. Análise da passivação com SiO₂ na face posterior e frontal de células solares com campo retrodifusor seletivo. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, 2017.
- [86] ASADA, T.; ICHIKAWA, Y.; KATO, M. Carrier lifetime measurements in semiconductors through the microwave photoconductivity decay method. **Journal of Visualized Experiments**, n. 146, 18 abr. 2019.
- [87] SCHRODER, D. K. **Semiconductor Material and Device Characterization**. [s.l.] Wiley, 2005.
- [88] HORÁNYI, T. S.; PAVELKA, T.; TÜTTÖ, P. In situ bulk lifetime measurement on silicon with a chemically passivated surface. **Applied Surface Science**, v. 63, n. 1–4, p. 306–311, jan. 1993.
- [89] LY, M. **Desenvolvimento e análise de filme anti-reflexo de sulfeto de zinco para células solares**. 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, Porto Alegre, 2007.

- [90] ZHAO, J.; GREEN, M. Optimized antireflection coatings for high-efficiency silicon solar cells. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 38, n. 8, p. 1925-1934, 1991.
- [91] TOMIZAWA, Y.; IKEDA, Y.; SHIRO, T. Development of n-type selective emitter silicon solar cells by laser doping using boron-doped silicon paste. **Energy Procedia**, v. 92, p. 419–426, ago. 2016.
- [92] LIN, W. *et al.* Green-laser-doped selective emitters with separate BBr₃ diffusion processes for high-efficiency n-type silicon solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 210, p. 110462, jun. 2020.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Pró-Reitoria de Graduação
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar
Porto Alegre - RS - Brasil
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564
E-mail: prograd@pucrs.br
Site: www.pucrs.br