

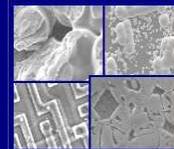


PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

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

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS INDUSTRIAIS DE
FABRICAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES BIFACIAIS EM
SILÍCIO CZ**

Rita de Cássia da Costa

Licenciada em Física

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

Porto Alegre

Janeiro, 2009

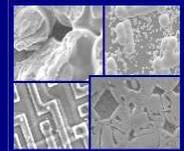


PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

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

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS INDUSTRIAIS DE FABRICAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES BIFACIAIS EM SILÍCIO CZ

Rita de Cássia da Costa

Licenciada em Física

Orientadora: Profa. Dra. Izete ZanESCO

Co-orientador: Prof. Dr. Adriano Moehlecke

Dissertação 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.

**Porto Alegre
Janeiro, 2009**

“Os problemas significativos que enfrentamos não podem ser resolvidos no mesmo nível de pensamento em que estávamos quando os criamos.”

Albert Einstein

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todas as pessoas que confiam na possibilidade de construir e desenvolver tecnologia sem comprometer o equilíbrio do planeta, minimizando os impactos ambientais e contribuindo para que as próximas gerações possam viver em um ambiente limpo, rico e saudável, preservando o bem estar de todos os seres.

Também dedico a todos os colegas, cientistas, investigadores que se preocupam em desenvolver células solares fotovoltaicas de alta eficiência e baixo custo para suprir a demanda energética no planeta.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus que é na minha vida a fonte de todas as idéias, é a energia que me incentiva, que me sustenta, que me constrói e me impulsiona a seguir em frente estudando, conhecendo e produzindo em benefício de todos e principalmente dos que não tiveram a mesma sorte e oportunidades.

Deus é quem me estimula a lutar por uma sociedade humana e justa, capaz de criar bens, reduzir o desconforto das minorias e proporcionar meios para que todos convivam em harmonia.

Agradeço aos meus pais, que sem dúvida nenhuma estiveram presente em todos os momentos possibilitando a conclusão deste curso. À eles e aos familiares, o meu amor e a gratidão pelo estímulo nas etapas mais difíceis, e pela confiança que me transmitiram de que com certeza a dedicação me conduziria a vitória.

Agradeço aos meus orientadores, Profa. Dra. Izete Zanesco e Prof. Dr. Adriano Moehlecke pelo empenho, determinação, ensinamentos, amizade e oportunidades que tornaram possível concretizar este sonho e vencer mais uma etapa importante na minha vida. Com carinho agradeço ao Prof. Dr. João da Rocha Bernardes pelo apoio, confiança e incentivo no momento difícil de decisão. Agradeço aos professores e aos meus colegas do NT-Solar, pelo contribuição e aprendizado que culminaram na conclusão deste curso. Encontrei em muitos colegas e professores, amigos, que se destacaram durante este período, entre eles deixo um agradecimento especial ao Prof. Dr. Carlos Alexandre dos Santos, Profa. Dra. Nara Basso, Profa. Dra. Eleani da Costa, a amiga mestranda Juliane Marcolino, aos mestres, Gabriel Filomena, Tiago Cassol, Márcia Pereira, Jaqueline Ludvig, Eduardo Zenzen, Moussa Ly e Filipe Febras.

Agradeço à CEEE, Eletrosul, Petrobrás e FINEP pelo estágio no âmbito do projeto “Planta Piloto para a Produção de Módulos Fotovoltaicos com Tecnologia Nacional”.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	4
AGRADECIMENTOS	5
SUMÁRIO	6
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE SÍMBOLOS	13
RESUMO	15
ABSTRACT	16
1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	22
2.1. Objetivos Específicos	22
3. CÉLULAS SOLARES BIFACIAIS	23
3.1. A Célula Solar	23
3.1.1. Tempo de Vida dos Portadores de Carga Minoritários	25
3.1.2. Formação da Junção pn	27
3.1.3. Texturação e Processo Básico de Fabricação de Células Solares	28
3.1.4. Processos de Metalização	32
3.1.4.1. Metalização por Serigrafia	32
3.1.4.1.1. <i>O processo de Serigrafia</i>	32
3.1.4.2. Metalização por Evaporação de Metais	39
3.1.4.3. Metalização por Electroless	41
3.1.5. Caracterização Elétrica	42
3.2. A Célula Solar Bifacial	45
3.2.1. Células Solares Bifaciais com Diferentes Estruturas	45
3.2.1.1. Células Bifaciais com Duas Junções	46
3.2.1.2. Células Bifaciais com Campo Retrodifusor.....	47
3.2.1.3. Células com Passivação com Dielétricos	52
3.2.2. Células Solares com Diferentes Metalizações.....	53
3.2.2.1. Células Bifaciais com Metalização por Evaporação	53
3.2.2.2. Células Bifaciais com Metalização por Serigrafia	54

4. DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE CÉLULAS BIFACIAIS	55
4.1. Células Bifaciais n⁺pn⁺	55
4.1.1. Metodologia	55
4.1.1.1. Texturação e Limpeza Química RCA1 e RCA2	57
4.1.1.2. Difusão com POCl ₃ e Alumínio	58
4.1.1.3. Passivação e Oxidação	59
4.1.1.4. Filme Antirreflexo e Metalização	59
4.1.2. Influência do Filme AR na Metalização Posterior	60
4.1.3. Análise da Formação de BSF Seletivo de Al	64
4.1.4. Comparação dos Melhores Resultados	70
4.2. Células Bifaciais n⁺pp⁺	71
4.2.1. Formação das Regiões p ⁺ com BBr ₃	71
4.2.1.1. Metodologia	71
4.2.1.2. Difusão de Boro a 1000 °C	74
4.2.1.3. Difusão de Boro a 900 °C	78
4.2.2. Formação da Região p ⁺ com Dopante PBF20	83
4.2.2.1. Metodologia	83
4.2.2.2. Influência da Oxidação para Proteger o Emissor	84
4.2.2.3. Difusão de Boro e Oxidação no Mesmo Processo Térmico	87
4.2.2.4. Influência da Espessura do Dopante	90
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE	94
6 REFERÊNCIAS	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Evolução dos negócios ligados à produção de módulos fotovoltaicos [5].	20
Figura 3.1. Seção transversal de uma célula fotovoltaica [6].	24
Figura 3.2. Células PERL com pirâmides invertidas, emissores passivados, difusão posterior localizada e com dupla camada antirreflexo [8], [11].	24
Figura 3.3. Equipamento WCT 100, utilizado para a medição do tempo de vida dos portadores minoritários em substratos de silício [12].	26
Figura 3.4. Esquema representativo da formação de pares elétron – lacuna [16].	28
Figura 3.5. Superfície de silício texturada.	29
Figura 3.6. Trajetória de um raio solar incidindo verticalmente em uma superfície texturada que sofre reflexão interna total [20].	29
Figura 3.7. Reflexões em superfícies texturadas com diferentes ângulos de inclinação da superfície (θ) [20].	30
Figura 3.8. Processo básico de fabricação de células n^+pp^+ .	32
Figura 3.16. Evaporadora de metais em alto vácuo para processos de metalização por evaporação de células solares.	40
Figura 3.17. Curva J-V de uma célula solar industrial desenvolvida pela equipe do NT-Solar da Faculdade de Física da PUCRS.	44
Figura 3.19. Módulo fotovoltaico concentrador estático com células solares bifaciais [23].	45
Figura 3.20. Estrutura de uma célula solar bifacial com BSF para base n [7], [23].	49
Figura 3.21. Característica I-V quando a célula solar bifacial é iluminada pela (a) junção p^+n e pela (b) região n^+n [7].	50
Figura 3.22. Eficiência quântica externa relativa quando a célula bifacial é iluminada pelas faces frontal e posterior [7].	51
Figura 4.1. Esquema do processo de fabricação de células solares bifaciais n^+pn^+ com difusão de fósforo com $POCl_3$ (a) sem BSF de alumínio,	

- denominado de processo A e (b) com BSF de alumínio, denominado de processo B.56
- Figura 4.2. Forno Tystar utilizado para a difusão de fósforo e oxidação da superfície das lâminas. (a) Vista dos quatro tubos do forno e (b) detalhe da retirada das lâminas após processo de difusão.58
- Figura 4.3 Equipamento utilizado para realização do processo de serigrafia.60
- Figura 4.4 Malha de metalização das células solares.60
- Figura 4.5 Características elétricas J-V da melhor célula solar bifacial (L3-23/06/08) obtida com o processo A-1 e $T_Q = 880\text{ }^\circ\text{C}$62
- Figura 4.6 Características elétricas J-V da melhor célula solar bifacial (L4-23/06/08) obtida com o processo A-1 e $T_Q = 930\text{ }^\circ\text{C}$63
- Figura 4.7 Características elétricas J-V da melhor célula solar bifacial (L2-26/06/08) obtida com o processo A-2 e $T_Q = 880\text{ }^\circ\text{C}$64
- Figura 4.8 Esquema da deposição do filme AR e da metalização com os processos B-1 e B-2.65
- Figura 4.10 Esquema dos processos de deposição do filme AR e pasta de Al e metalização para o processo **B-3**.67
- Figura 4.11 Características do processo **B-4** de fabricação de células bifaciais com BSF de Al metalizado antes da aplicação do filme AR de TiO_2 , em 01/07/08.67
- Figura 4.12 Características elétricas J-V da melhor célula solar bifacial (L2-01/07/08) obtida com o processo B-4 e $T_Q = 880\text{ }^\circ\text{C}$69
- Figura 4.14. Características elétricas da melhor célula bifacial processada com difusão de BBr_3 a $900\text{ }^\circ\text{C}$ e concentração de 0,07 %.....79
- Figura 4.15. Características elétricas da melhor célula bifacial processada com difusão de BBr_3 a $900\text{ }^\circ\text{C}$ e concentração de 0,1 % (C-A1-16/09/08). 81
- Figura 4.16. Esquema do processo de fabricação de células solares bifaciais industriais com formação da região p^+ com o dopante PBF 20.84
- Figura 4.17. Curva J-V para a melhor célula solar bifacial fabricada com difusão de boro com PBF20 e processo similar à difusão com BBr_3 (D-L1-28/10/08).86

- Figura 4.18. Curva J-V para a melhor célula solar bifacial com difusão de boro com PBF20 e sem oxidação após difusão de boro para proteger esta face da difusão de fósforo. (D-L7-28/10/08). 87
- Portanto, constata-se que a difusão de boro com PBF20 resulta em um processo de fabricação de células solares bifaciais industriais eficientes e possibilita a redução de passos térmicos, como oxidação. 87
- Figura 4.19. Esquema do processo de fabricação de células solares bifaciais industriais com formação da região p^+ com o dopante PBF 20 e processo térmico de difusão de boro e oxidação em passo único..... 88
- Figura 4.20. Curva J-V para a melhor célula solar bifacial com difusão de boro com PBF20 e passo térmico único para a difusão do boro e oxidação (D-L8-04/11/08). 89
- Figura 4.21. Curva J-V para a melhor célula solar bifacial com difusão de boro com PBF20 e passo térmico único para a difusão do boro e oxidação, com duplo filme do dopante e secagem na estufa na posição vertical (D-L7-27/11/08) 93

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Características elétricas das células PERL para diferentes espessuras de óxido de silício [11].	25
Tabela 3.2. Eficiência das melhores células solares bifaciais desenvolvidas [7], [24],[25],[26].	46
Tabela 3.3. Tensão de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente elétrica de curto-circuito (J_{sc}), fator de forma (FF) e eficiência (η) da melhor célula bifacial em Si-FZ, tipo n, para iluminação frontal e posterior [27].	48
Tabela 3.4. Densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF) eficiência (η) em função da iluminação pelas regiões p^+n e n^+n [7].	50
Tabela 4.1. Tensão de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), fator de forma (FF) e eficiência (η) das células solares bifaciais em função da temperatura da queima das pastas de metalização (T_Q) fabricadas com o processo A-1.	61
Tabela 4.2. Tensão de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), fator de forma (FF) e eficiência (η) das células solares bifaciais para a temperatura de queima das pastas de metalização de 880 °C fabricadas com o processo A-2.	63
Tabela 4.3. Tensão de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), fator de forma (FF) e eficiência (η) medidas em ambas as faces das células solares bifaciais para a temperatura de queima das pastas de metalização e difusão de Al (T_{Q-D}) simultaneamente de 880 °C nos processos B-1 e B-2.	66
Tabela 4.4. Tensão de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), fator de forma (FF) e eficiência (η) das células solares bifaciais em função da temperatura de queima das pastas de metalização e difusão de Al (T_{Q-D}) fabricadas com o processo B-3.	68
Tabela 4.5. Tensão de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), fator de forma (FF) e eficiência (η) das células solares bifaciais em função da temperatura de queima das pastas de metalização e difusão de Al (T_{Q-D}), fabricadas com o processo B-4.	69
Tabela 4.6. Características elétricas das melhores células bifaciais com estrutura n^+pn^+ , para os processos A e B.	70

Tabela 4.7. Características elétricas das células bifaciais n^+pp^+ em função da concentração de BBr_3	74
Tabela 4.8. Características elétricas das células bifaciais n^+pp^+ para comparação em relação à ordem da difusão de boro.	76
Tabela 4.9. Características elétricas das células bifaciais com difusão de BBr_3 em função da temperatura de difusão com o dopante $POCl_3$	77
Tabela 4.10. Características elétricas das células solares bifaciais com difusão de fósforo ($POCl_3$) e boro (BBr_3) na temperatura 900 °C e concentração de BBr_3 de 0,07 % em função da temperatura de queima das pastas de metalização.	79
Tabela 4.11. Características elétricas das células solares bifaciais com difusão de fósforo ($POCl_3$) e boro (BBr_3) na temperatura 900 °C e concentração de BBr_3 de 0,1 % em função da temperatura de queima das pastas de metalização.	80
Tabela 4.12. Características elétricas das células solares bifaciais com difusão de fósforo ($POCl_3$) e boro (BBr_3) na temperatura 900 °C e concentração de BBr_3 de 0,15 % em função da temperatura de queima das pastas de metalização.	82
Tabela 4.13. Características elétricas das células solares bifaciais com formação da região p^+ com o dopante PBF20 e temperatura de queima das pastas de metalização de 870 °C.	85
Tabela 4.14. Características elétricas das células solares bifaciais com formação da região p^+ com o dopante PBF20, temperatura de queima das pastas de metalização de 870 °C e sem a oxidação após a difusão de boro.	86
Tabela 4.15. Características elétricas das células solares bifaciais com formação da região p^+ com o dopante PBF20 e passo simultâneo para difusão de boro e oxidação para as temperaturas de queima das pastas de metalização de 850 °C e 860 °C.	89
Tabela 4.16. Características elétricas das células solares bifaciais com formação da região p^+ com o dopante PBF20 e passo simultâneo para difusão de boro e oxidação para as temperaturas de queima das pastas de metalização de 860 °C e 870 °C, com filme duplo e simples de PBF20.	90
Tabela 4.17. Características elétricas das células solares bifaciais com formação da região p^+ com o dopante PBF20 e passo simultâneo para difusão de boro e oxidação, com filme duplo e simples de PBF20 e posição vertical e horizontal durante a secagem na estufa.	92

LISTA DE SÍMBOLOS

AR	Antirreflexo	
BSF	Campo Retrodifusor	
CZ	Czochralski	
FZ	Fusão Zonal Flutuante	
PERL	Emissor Passivado e Difusão na Região Posterior	
TCA	Tri-cloro Etano	
FF	Fator de forma	
Θ	Ângulo de inclinação da superfície	
R	Refletância Total	
IL	Corrente Gerada pela Radiação Solar	
K	Constante de Boltzmann	
I_0	Corrente de Saturação	
$P_{m\acute{a}x}$	Potência Máxima	
P_{inc}	Potência de Radiação Solar Incidente	
MC	Multicristalino	
I_{sc}	Corrente de curto-circuito	
J_{sc}	Densidade de corrente de curto-circuito	mA/cm ²
q	Carga do elétron	C
R_{\square}	Resistência de folha	Ω/\square
T	Temperatura	°C
T_Q	Temperatura de Queima	°C
V_{oc}	Tensão de circuito aberto	mV
τ	Tempo de vida dos portadores minoritários	μs
η	Eficiência	%
IEA	Agência Internacional de Energia	
CEEE	Companhia Estadual de Energia Elétrica	
MCT	Museu de Ciência e Tecnologia	
SMIC	Secretaria Municipal de Produção, Indústria e Comércio de Porto Alegre	
SEMC-RS	Secretaria Estadual de Energia, Minas e Comunicação	
SCT-RS	Secretaria Estadual de Ciência e Tecnologia	

NT- Solar Núcleo Tecnológico de Energia Solar
CB- Solar Centro Brasileiro para Desenvolvimento da Energia Solar Fotovoltaica
RCA Limpeza Química Padrão

RESUMO

COSTA, Rita. C. **Desenvolvimento de Processos Industriais de Fabricação de Células Solares Bifaciais em Silício Cz.** Porto Alegre, 2009. Dissertação Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A célula solar bifacial é ativa em ambas as faces e associada a sistemas ópticos de concentração possibilita redução de custo. Este trabalho centrou-se no desenvolvimento de processos para fabricação de células solares bifaciais industriais, de 62 cm² com metalização por serigrafia em Si-Cz, do tipo p. Foram desenvolvidos dispositivos com as estruturas n⁺pn⁺ e n⁺pp⁺. Para as células solares sem formação de campo retrodifusor (n⁺pn⁺), verificou-se que a deposição da malha de Al/Ag na face posterior sobre ou sob o filme antirreflexo (AR) não afeta os resultados e a eficiência, de 6,1 % na face frontal, é baixa. Para os processos com emissor seletivo de Al, verificou-se que a pasta de Al deve ser depositada diretamente sobre o substrato de Si, resultando em células solares com eficiência de 11,5 % e 1,2 %, para a face frontal e posterior, respectivamente. Nas células n⁺pp⁺ a região posterior foi formada com boro. Nos processos com difusão de boro a 1000 °C com BBr₃, verificou-se que com a concentração de 0,1 % de dopante no ambiente do forno as células solares apresentam parâmetros elétricos próximos aos obtidos com concentração de 0,07 %. A melhor célula bifacial apresentou a eficiência de 12,2 % na face frontal e 5,4 % na face posterior. Para a difusão a 900 °C, analisaram-se as concentrações de BBr₃ de 0,07 %, 0,1 % e 0,15 %. Constatou-se que as melhores eficiências de 12,8 % e 8,4 %, ocorrem para a concentração de 0,1 %. As células solares fabricadas com o mesmo processo, porém com formação da região p⁺ com o dopante líquido PBF20, depositado por *spin-on*, apresentaram eficiências de 13,4 % e de 9,4 %, similares às do processo com BBr₃. A melhor célula solar foi processada com passo térmico único para a difusão de boro e oxidação, atingindo as eficiências de 14,3 % e 10,9 %. Observou-se que para deposição de uma única camada do filme do dopante, os melhores resultados ocorrem quando as lâminas são secadas na estufa na posição horizontal. Porém, com filme duplo e secagem na posição vertical foram alcançadas maiores eficiências.

Palavras-Chaves: Célula solar bifacial, silício Cz, processo de fabricação.

ABSTRACT

COSTA, Rita. C. **Development of Industrial Processes to Fabricate Bifacial Solar Cells on Cz-Silicon**. Porto Alegre. 2009. Master/ Pos-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Bifacial solar cells are active on both faces and when associated to optical concentrators can reduce the cost of photovoltaic moduls. The purpose of this work was to develop fabrication processes to obtain industrial bifacial solar cells on Si-Cz, p-type wafers, with 62 cm² and metal grid deposited by screen-printing. Devices were developed with n⁺pn⁺ and n⁺pp⁺ structures. For cells without back surface field (n⁺pn⁺), the deposition of Al/Ag paste on the rear face, above or under the antireflection coating, do not affect the results and a low front face efficiency of 6.1 % was measured. For the process with Al selective emitter, we concluded that Al paste has to be deposited directly on the silicon wafer, producing solar cells with efficiency of 11.5 % and 1.2 %, for front face and rear face illumination, respectively. Rear p⁺ region in n⁺pp⁺ cells was formed by boron diffusion. For diffusion processes of boron at 1000 °C with BBr₃ as doping source, we observed that 0.1 % of BBr₃ in the furnace ambient results in cells similar to that produced with 0.07 % of BBr₃, a standard value. Best bifacial cell achieve efficiencies of 12.2 % for frontal illumination and 5.4 % for rear illumination. Three BBr₃ concentrations, that is, 0.07 %, 0.1 % and 0.15 %, were used for boron diffusion at 900 °C. We observed that concentration of 0.1% produced the better cells, obtaining efficiencies of 12.8 % and 8.4 % (front/rear face). Solar cells processed with the same fabrication sequence but using liquid dopant PBF20 deposited by spin-on instead of BBr₃ produced 13.4 % and 9.4 % efficient solar cells, for frontal and rear face illumination, respectively. These results are similar to that obtained with boron diffusion based on BBr₃. Best cell was fabricated following a sequence process with an only step for boron diffusion and oxide growth, presenting efficiencies of 14.3 % and 10.9 %. Concerning number of dopant layers and how it is dried, we observed that for one layer best results are obtained for horizontal position in the dry oven. However, for double layer, vertical distribution in the dry oven allows the production of cells with higher efficiency.

Key-words: Bifacial solar cell, Cz silicon, fabrication process.

1. INTRODUÇÃO

A série “Caos no Clima”, apresentada no programa de televisão “Fantástico”, em fevereiro de 2007, enfatizou a necessidade de mudança no comportamento das pessoas que habitam as diversas regiões do planeta. Essas mudanças têm por objetivo a diminuição de poluentes emitidos na atmosfera, provenientes da queima de combustíveis de origem fóssil.

Um dos principais alvos de combate da comunidade científica no momento é o dióxido de carbono. O CO₂ há milhares de anos protege a Terra, impedindo seu resfriamento acelerado e encontra-se nas camadas superiores da atmosfera. Atualmente, o CO₂ é um dos principais vilões que causam mudanças climáticas intensas, destruindo a fauna, a flora e ameaçando a vida do homem no planeta.

O problema surge justamente com a quantidade de dióxido de carbono acumulado na atmosfera, pois o volume de gases que provoca o efeito estufa está aumentando e causando sérias preocupações para a comunidade científica.

O aquecimento do planeta o qual chamamos de “efeito estufa”, provoca o degelo das calotas polares, aquece as águas dos oceanos, modifica o curso dos ventos, o nível e a intensidade das chuvas entre outros problemas, gerando catástrofes e danos de enormes proporções.

Segundo pesquisadores o aumento gradual da temperatura é um processo lento. Nos últimos 50 anos a temperatura média no Brasil aumentou 0,7 °C [1]. As regiões que mais serão influenciadas pelos efeitos destas alterações climáticas são

as de clima temperado, pois as torna mais sensíveis a alterações, como por exemplo, o Rio Grande do Sul.

Como este processo de aquecimento acontece? As árvores funcionam como um filtro separando os átomos de oxigênio do átomo de carbono, absorvendo-o e liberando o oxigênio para a atmosfera. Quando queimamos as árvores elas devolvem para a natureza o carbono [2]. Isto também acontece, ao perfurarmos o solo para extrairmos o petróleo, pois este foi produzido em camadas profundas da Terra na decomposição de árvores, vegetais e seres vivos soterrados a milhares de anos.

Conseqüentemente, todo o carbono que a natureza retirou da atmosfera, o homem está trazendo de volta, por não possuir uma política energética capaz de gerenciar o desenvolvimento sem afetar a “saúde do planeta Terra”.

O resultado deste processo contínuo e descontrolado é a erradicação de várias espécies e o comprometimento da sobrevivência humana em função de violentas tempestades, enchentes, ciclones, avalanches e tornados com poder destrutivo de grandes proporções.

Um levantamento de dados a respeito da freqüência de incidência destes fenômenos comprova o crescimento gradativo destes eventos nos últimos anos. Certamente o Homem corre risco e também em alguns anos, cidades serão destruídas pelas águas. O aquecimento global é uma ameaça séria e mesmo que providências sejam tomadas imediatamente para conter a propagação de seus efeitos, serão necessários muitos anos até que a camada espessa de gases que provocam o efeito estufa sofra uma diminuição considerável.

Para minimizar os prejuízos é necessário que a população recicle seus hábitos reaprendendo a utilizar energia, porém este processo leva tempo, não é imediato. O climatologista Stephen Schneider [3], da Universidade Stanford nos Estados Unidos, analisa a situação e afirma que as pessoas devem se acostumar às

mudanças e apoiar as grandes transformações. Relata também que a economia e a política necessitam de tempo para a adaptação.

A União Européia em reunião no início de 2007, no Fórum Social Mundial, se propôs a encontrar maneiras de reduzir em 20 % os prejuízos na atmosfera com a emissão de gases poluentes até o ano de 2020. Este projeto só terá êxito, com o uso de tecnologias limpas e fontes de energia renováveis e alternativas, como o biodiesel, a energia solar, a energia eólica e com o “consumo eficiente” da energia.

Este é o momento de refletir sobre as fontes energéticas utilizadas não só no Brasil, mas principalmente em todo o planeta. Quais as vantagens e desvantagens de usinas termoelétricas e hidroelétricas? Quais os recursos necessários para a construção e para mantê-las em funcionamento satisfatoriamente? Quais os prejuízos provenientes da construção destas centrais elétricas? Para citar um exemplo, a Companhia Estadual de Energia Elétrica (CEEE), informou que em 2006 apenas para manter equipes de prontidão para atender a qualquer chamado em dias de chuva forte, com material básico de reposição, necessitou disponibilizar cerca de R\$ 497.700,00. Este valor cobriu apenas as despesas para as equipes em caso de emergência em Porto Alegre e região metropolitana. Não estão incluídos os danos em subestações, linhas de transmissão de energia elétrica, manutenção, viaturas, funcionários, corpo técnico e outros setores atuantes dentro da empresa [4].

O uso de energias alternativas está crescendo, devido aos benefícios ao meio ambiente, ao crescimento da demanda energética e de investimentos em desenvolvimento tecnológico, industrialização de tecnologias em grande escala, incentivos para aplicações e para formação de recursos humanos especializados. A energia solar destaca-se neste cenário, pois é renovável e a matéria prima é abundante. A principal característica é que não é poluente durante o processo de transformação de energia solar e os processos industriais contaminam pouco o meio ambiente. A evolução dos investimentos ligados à geração de energia elétrica a partir da solar no mundo, segundo a *International Energy Agency (IEA)*, cresceu significativamente de 0,4 bilhões de dólares em 1990, para 17 bilhões de dólares em

2005. A expectativa é que atinja cerca de 150 bilhões de dólares no ano de 2015 [5], conforme ilustra a Figura 1.1.

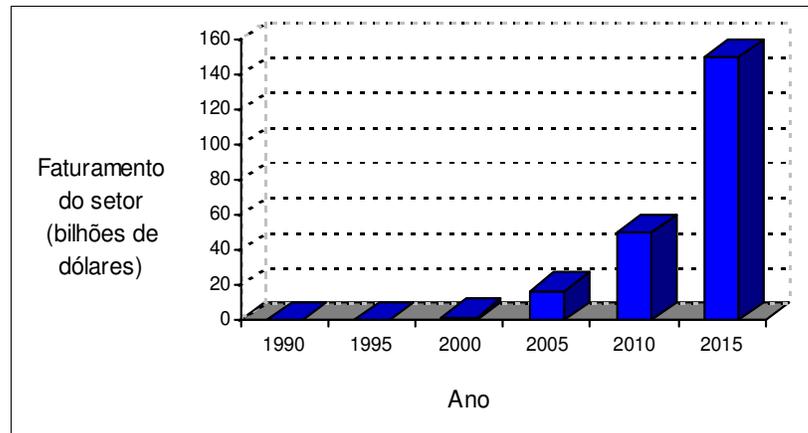


Figura 1.1. Evolução dos negócios ligados à produção de módulos fotovoltaicos [5].

Atualmente, os módulos fotovoltaicos vêm sendo utilizados em vários projetos sociais, agropastoris, de irrigação, telecomunicações bem como em edificações urbanas ou em grandes centrais de produção de energia elétrica.

Estes dispositivos são constituídos de células solares, as quais convertem energia solar em energia elétrica. As facilidades de sistemas fotovoltaicos tais como: reciclabilidade, modularidade, baixos custos de manutenção e vida útil longa, fazem com que sejam de importância para instalações em lugares desprovidos da rede elétrica ou em meios urbanos.

Como exemplo de empreendedorismo na área de fabricação e comercialização de módulos fotovoltaicos, dois nomes podem ser citados, Stanford Ovshinsky e Zhengrong Shi. Estes empreendedores de sucesso alcançaram projeção internacional investindo na fabricação de módulos fotovoltaicos. Eles contribuíram para viabilizar o uso da energia solar fotovoltaica, com investimento em pesquisas.

O custo das células solares tem sido reduzido significativamente, passando de 30 dólares por watt em 1980, para 4 dólares por watt nos dias de hoje, podendo

atingir a cifra de 1 dólar por watt nos próximos anos, igualando-se a energia proveniente de combustíveis fósseis [5].

No ano de 2006 a *Energy Conversion Devices*, empresa de Stanford Ovshinsky alcançou 90 milhões de dólares [5] em vendas de módulos fotovoltaicos, transformando-se na maior produtora de dispositivos fotovoltaicos dos Estados Unidos.

Outro grande fabricante de módulos fotovoltaicos é a Suntech. Para 2007 assinou um contrato com o governo espanhol para fornecimento de 120.000 módulos fotovoltaicos para construção do maior parque fotovoltaico do mundo, projetado para ocupar 65 hectares de área [5].

No Brasil, para minimizar os problemas ocasionados com a geração e consumo de energia elétrica, um grupo de pesquisadores direcionou seus esforços para o desenvolvimento de energias limpas, preocupando-se com a relação custo-benefício, e visando reduzir os danos causados na área ambiental. Para isto, os professores Adriano Moehleck e Izete Zanescos contaram com o apoio do Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT), Secretaria Estadual de Energia, Minas e Comunicações (SEMC-RS), da Secretaria Estadual da Ciência e Tecnologia (SCT-RS), da Secretaria Municipal de Produção, Indústria e Comércio de Porto Alegre (SMIC), da Companhia Estadual de Energia Elétrica (CEEE) e da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), a fim de implantar nas instalações do NT-Solar da Faculdade de Física da PUCRS, o Centro Brasileiro para Desenvolvimento da Energia Solar Fotovoltaica (CB-Solar), no ano de 2004 [6].

Este grupo desenvolveu um processo de fabricação de células solares de alta eficiência e insumos de baixo custo, bem como desenvolveu módulos fotovoltaicos concentradores com potencial de redução de custos de 30 %. Atualmente, a equipe tem como uma das principais metas, o desenvolvimento de uma linha de produção pré-industrial para fabricação de células solares e módulos fotovoltaicos com tecnologia nacional [6].

2. OBJETIVOS

Uma das linhas seguidas para reduzir o custo de módulos fotovoltaicos é o desenvolvimento de módulos concentradores com células solares bifaciais. Este tipo de célula solar é ativa em ambas as faces [7] e, portanto, se associada a sistemas ópticos de concentração adequados pode produzir mais que o dobro de energia elétrica para a mesma área do substrato de silício.

O objetivo deste trabalho centrou-se no desenvolvimento de processos para fabricação de células solares bifaciais industriais, com metalização por serigrafia em lâminas de silício Czochralski (Si-Cz) do tipo p. A área das células solares foi de 62 cm² pseudo quadrado de (8 cm x 8 cm) e foram desenvolvidos dispositivos com as estruturas n⁺pn⁺ e n⁺pp⁺.

2.1. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos foram:

- Desenvolver células solares n⁺pn⁺ com e sem campo retrodifusor seletivo de Al;
- Analisar a influência do filme anti-reflexo na metalização na face pn⁺;
- Desenvolver células solares n⁺pp⁺, com difusão de boro por BBr₃ a 1000 °C e 900 °C
- Desenvolver células solares n⁺pp⁺, com difusão de boro por deposição do dopante por *spin-on*;
- Analisar a difusão de boro e oxidação no mesmo processo térmico;
- Analisar a influência da espessura do dopante depositado por *spin-on*.

3. CÉLULAS SOLARES BIFACIAIS

3.1. A Célula Solar

Em 1839 Edmund Becquerel verificou pela primeira vez que nos extremos da estrutura de um material semicondutor exposto a uma fonte luminosa, surgia uma diferença de potencial. O primeiro dispositivo fotovoltaico foi fabricado em 1876, resultado de estudos na área do estado sólido. Somente em 1956 ocorreu o início da produção de células solares em razão do desenvolvimento da microeletrônica. A utilização de células solares foi decisiva para os programas espaciais. Como conseqüência, a tecnologia fotovoltaica teve um significativo crescimento e altos investimentos para o desenvolvimento de processos de fabricação e para o aumento da eficiência de conversão da energia solar em elétrica [8], [9], [10].

O uso de células solares não ficou restrita aos programas espaciais, pois com a crise mundial de energia, nos anos 70 os estudos se intensificaram para que este tipo de energia pudesse contribuir para o fornecimento de energia elétrica no meio terrestre. Um processo típico de fabricação de células solares consiste em ataques químicos superficiais no substrato de silício, difusão de impurezas dopantes, passivação das superfícies, deposição de filme antirreflexo e metalização. O substrato de silício pode ser multicristalino ou cristalino crescido pelas técnicas da fusão zonal flutuante (*float zone*) ou Czochralski. Na Figura 3.1 apresenta-se o esquema de funcionamento de uma célula solar típica.

Em 1990, foi desenvolvida a célula solar com emissor passivado e difusão posterior localizada, denominada de PERL (*Passivated Emitter and Rear Locally Difused*), com pirâmides invertidas, representada na Figura 3.2. Apresentou a eficiência de conversão da radiação solar em energia elétrica maior que 23 %. A região p^+ é localizada e uma das maiores vantagens da célula PERL foi a

passivação da superfície por meio do crescimento de óxido de silício com tri-cloro etano (TCA). Este óxido também serve como filme antirreflexo e juntamente com a formação de pirâmides invertidas e o duplo filme antirreflexo provoca a redução de reflexão para 3 % na superfície frontal da célula solar [11].

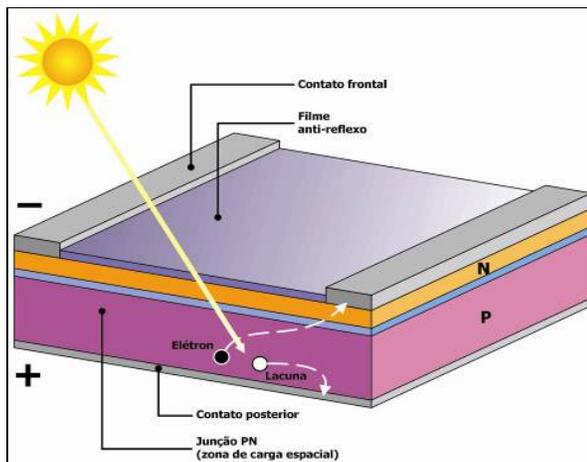


Figura 3.1. Seção transversal de uma célula fotovoltaica [6].

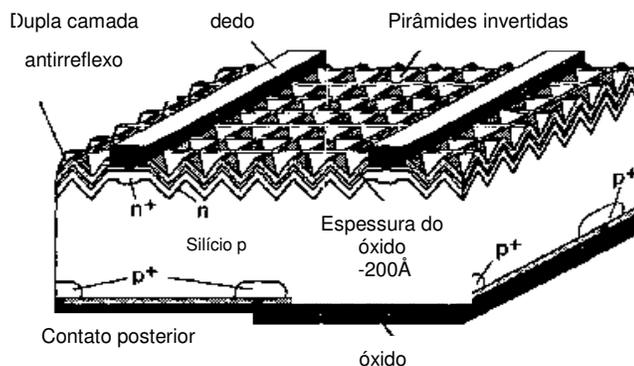


Figura 3.2. Células PERL com pirâmides invertidas, emissores passivados, difusão posterior localizada e com dupla camada antirreflexo [8], [11].

Os contatos metálicos na superfície posterior da célula foram feitos por meio de pequenos buracos no óxido de silício ($10 \mu\text{m}$ por $10 \mu\text{m}$), resultando em baixa velocidade de recombinação nesta região. As células PERL alcançaram a eficiência de 23,5 % [10], [11]. Após a metalização por fotolitografia e evaporação de metais na face frontal, as células foram recozidas em *forming gas* à uma temperatura de $370 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 minutos.

O desempenho da célula PERL foi estudado em relação à espessura da camada de óxido de silício e foi constatado que à medida que a espessura aumenta, não só aumenta a densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), mas também a tensão de circuito aberto (V_{oc}) conforme mostra a Tabela 3.1 [11].

Tabela 3.1: Características elétricas das células PERL para diferentes espessuras de óxido de silício [11].

Célula	Espessura do SiO_2 (Å)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (mV)
W4-19-2E	200	36,5	682
Z4-16-2E	600	37,5	697
W4-6-1H	1100	40,7	703

A célula possui um fator de forma de 81,2 %, que é relativamente alto. A metalização foi realizada em uma seqüência com duas etapas. Foi utilizada uma resina fotossensível à radiação ultravioleta com a finalidade de definir a área da metalização. Na segunda etapa foi evaporado Ti, Pd e Ag.

Em 1994 foi publicado um artigo intitulado, “24 % *Efficient Silicon Solar Cells*” [11], destacando progressos significativos no desempenho de células solares, que pela primeira vez atingiram uma eficiência de 24 %.

Esta eficiência foi alcançada por meio da melhora e combinação de vários mecanismos utilizados na fabricação. Por exemplo, foi reduzida a recombinação na face frontal da célula solar por meio da passivação do silício com dióxido de silício e foi diminuída a resistência série da célula solar. A refletância também foi reduzida com o revestimento da lâmina com uma camada dupla de filme antirreflexo. Esta dupla camada resultou em um aumento na densidade de corrente elétrica de curto-circuito de 3 %, comparada à camada única de dióxido de silício [11].

3.1.1. Tempo de Vida dos Portadores de Carga Minoritários

Um parâmetro importante de caracterização na fabricação de células solares é o tempo de vida dos portadores minoritários na lâmina de silício, no início, durante

e ao final do processo. Uma das técnicas utilizadas para medir o tempo de vida dos portadores minoritários é a de decaimento da fotocondutividade. Esta técnica possui as vantagens de não necessitar de contatos para a realização das medidas e não danificar o substrato [12].

A lâmina é colocada sobre uma bobina conectada a um circuito de rádio frequência, que ao ser iluminada gera portadores de carga e altera a condutividade do material semiconductor. Isto provoca uma diferença de tensão elétrica que é captada por um osciloscópio. Quando a radiação incidente na lâmina é retirada, a tendência é voltar ao equilíbrio a uma taxa proporcional ao número de recombinações dos portadores na amostra [12].

Para que a medição do tempo de vida seja determinada com baixa incerteza, o período do pulso de radiação deve ser muito menor que o tempo de recombinação dos portadores.

O equipamento mais utilizado para medir o tempo de vida dos minoritários é o WCT 100 da empresa *Sinton Consulting*, ilustrado na Figura 3.3.

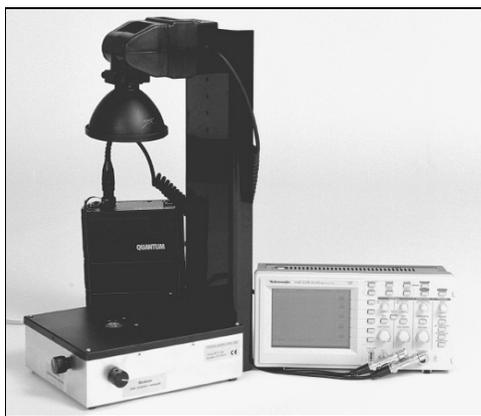


Figura 3.3. Equipamento WCT 100, utilizado para a medição do tempo de vida dos portadores minoritários em substratos de silício [12].

Também é importante salientar que os defeitos em volume e em superfície influenciam diretamente no tempo de vida dos portadores minoritários da lâmina de silício. Para a redução da recombinação em superfície e medição do tempo de vida

dos minoritários no semicondutor é necessário passivar a amostra, submergindo-a em produtos químicos como o HF ou solução de iodo + etanol [12].

3.1.2. Formação da Junção pn

O semicondutor mais usado na indústria de microeletrônica e de células solares é o silício. Seus átomos se caracterizam por possuírem quatro elétrons que se ligam aos vizinhos, formando uma rede cristalina.

Ao se adicionarem átomos com cinco elétrons na última camada, como o fósforo, por exemplo, sempre haverá elétrons em excesso, fracamente ligados aos seus átomos de origem. Isto faz com que, com pouca energia térmica, estes elétrons saltem para a banda de condução. Portanto, o fósforo é um dopante doador de elétrons e denomina-se dopante tipo n.

Por outro lado, introduzindo-se átomos com apenas três elétrons na última camada, como é o caso do boro, haverá falta de um elétron para completar as ligações com os quatro átomos de silício da rede cristalina. Esta falta de um elétron é denominada de lacuna e ocorre que, com pouca energia térmica, um elétron de um átomo vizinho pode se deslocar e passar a ocupar esta posição, fazendo com que a lacuna se desloque. Portanto, o boro é dopante tipo p, [8], [13], [14], [15].

Partindo de uma lâmina de silício tipo p, introduzindo átomos de fósforo em uma face forma-se a junção denominada pn. Nessa junção formam-se íons positivos no lado n e negativos no lado p, dando origem a um campo elétrico permanente que dificulta a passagem de mais elétrons do lado n para o lado p, e vice-versa.

Este processo alcança o equilíbrio quando o campo elétrico forma uma barreira capaz de barrar a passagem de mais elétrons livres para o lado p e lacunas para o lado n.

A célula solar é uma estrutura capaz de transformar a radiação solar incidente em sua superfície em energia elétrica, como ilustra a Figura 3.4.

Ao incidir na parte interna do material, os fótons interagem com a matéria e fazem com que elétrons das camadas mais externas sejam arrancados dos átomos, formando pares elétrons-lacunas que adquirem movimento aleatório dentro do material. O campo elétrico interno possibilita a separação dos elétrons para o lado n e das lacunas para o lado p.

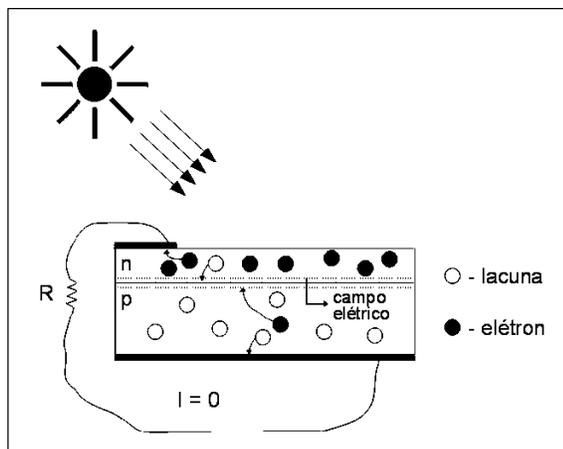


Figura 3.4. Esquema representativo da formação de pares elétron – lacuna [16].

3.1.3. Texturação e Processo Básico de Fabricação de Células Solares

O processo de texturação consiste em formar micro-pirâmides nas superfícies da lâmina de silício mediante ataques químicos anisotrópicos com KOH e álcool isopropílico. O processo visa aumentar a eficiência das células solares, diminuindo a reflexão frontal e posterior, por meio do aprisionamento da radiação solar.

O processo anisotrópico é realizado na temperatura de 80 °C a 90 °C, usando uma concentração de 10 % a 30 % em massa de KOH com adição de isopropanol e tempo de imersão das lâminas entre 20 minutos a 30 minutos. Os parâmetros importantes são: adequada preparação da superfície, controle da temperatura e concentração dos produtos químicos da solução com H₂O deionizada. Após a texturação do silício monocristalino com orientação <100>, os planos (111) ficam expostos, com a formação de micro-pirâmides como ilustra a Figura 3.5, [17], [18], [19]. O processo de texturação reduz a reflexão da superfície do silício monocristalino para valores inferiores a 12 %.

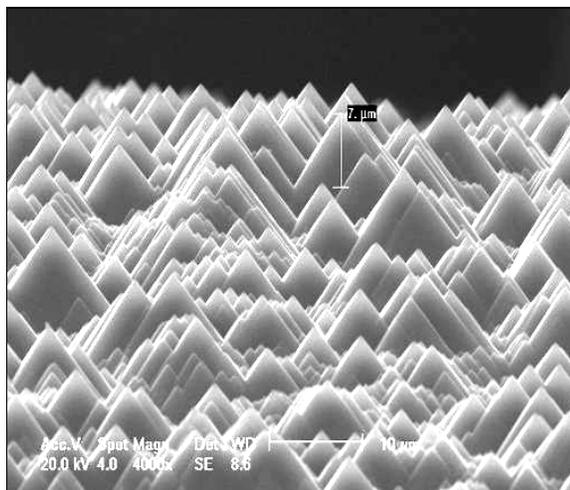


Figura 3.5. Superfície de silício texturada.

A incidência dos raios solares no semiconductor com superfície texturada é oblíqua e a parte da radiação infravermelha refletida na superfície posterior da lâmina retorna à superfície frontal, sofrendo reflexão interna total, em consequência da mudança do índice de refração na interface, desta vez entre o silício e o ar. Este processo é importante, pois aumentando a trajetória dos fótons dentro da lâmina, aumenta a probabilidade de absorção da radiação solar no semiconductor.

A Figura 3.6 mostra o esquema de um raio solar incidindo verticalmente sobre a face de uma das pirâmides da superfície do silício. Parte da radiação solar incidente é refletida batendo na face de outra pirâmide e a outra parte é refratada incidindo na face posterior da célula [20].

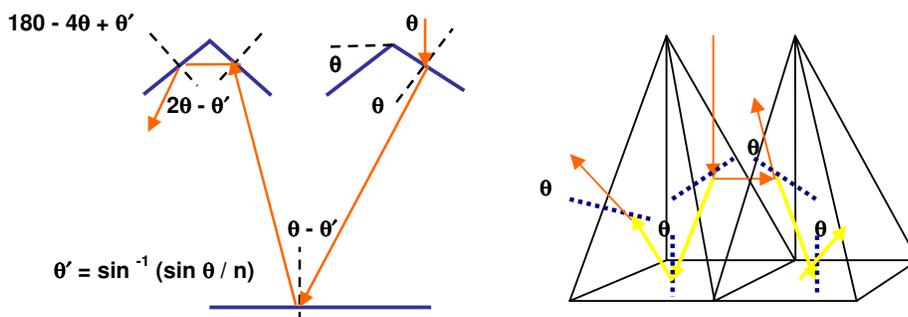


Figura 3.6. Trajetória de um raio solar incidindo verticalmente em uma superfície texturada que sofre reflexão interna total [20].

O número de reflexões aumenta com o aumento crescente do ângulo de inclinação da superfície (θ) como mostra a Figura 3.7. Para ângulos menores que 30° , a radiação solar não incide sobre outra pirâmide e se reflete da face da pirâmide para a atmosfera.

A radiação solar reflete duas vezes para os ângulos entre 45° e 54° e três vezes para ângulos entre 60° e $64,3^\circ$ [20].

Na Figura 3.7 nota-se que o número de reflexões que um raio solar sofre depende do ângulo de inclinação da superfície texturada. Este fato está quantificado na Equação 2.1, 2.2 e 2.3, onde R é a refletância total. Os sub-índices 1, 2 e 3 são referentes a ordem de incidência da radiação solar na superfície texturada [20]:

$$R = R_1, 0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ \quad (3.1)$$

$$R = R_1 R_2, 45^\circ \leq \theta \leq 54^\circ \quad (3.2)$$

$$R = R_1 R_2 R_3, 60^\circ \leq \theta \leq 64,5^\circ \quad (3.3)$$

Assim, a refletância diminui com o aumento do ângulo de incidência dos raios solares.

O número de reflexões depende do local de incidência da mesma na superfície e também da altura das pirâmides.

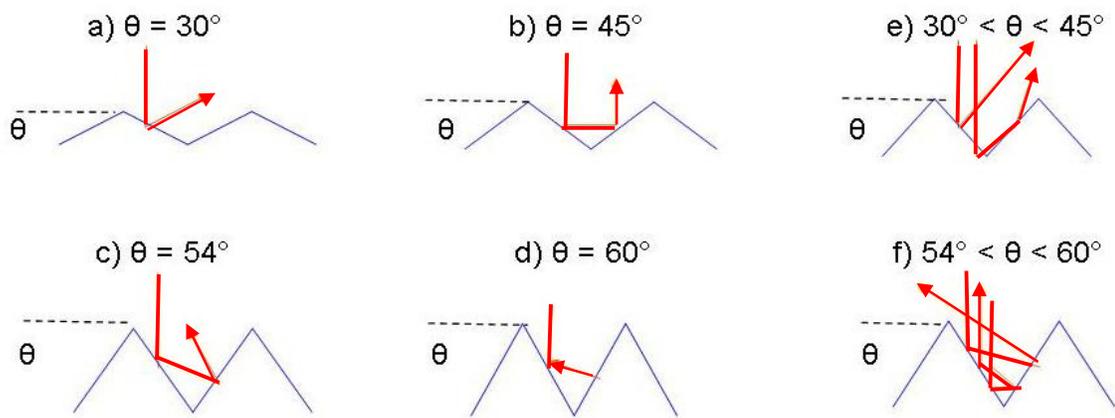


Figura 3.7. Reflexões em superfícies texturadas com diferentes ângulos de inclinação da superfície (θ) [20].

Em um processo básico para fabricação de células solares industriais, após a texturação, as lâminas são submetidas à limpeza RCA. Na Figura 3.8 mostra-se o esquema de um processo de fabricação de células solares n^+pp^+ , baseado na difusão de fósforo e alumínio em fornos convencionais.

Primeiramente, se cresce óxido de silício sobre as superfícies com uma espessura adequada para proteger uma face da lâmina da difusão de fósforo. Então, difunde-se fósforo a fim de formar a região de tipo n. O fósforo pode ser difundido entre 850 °C a 900 °C, com $POCl_3$ no ambiente. Depois da difusão de fósforo, o óxido é retirado em solução com ácido fluorídrico. Para evitar a contaminação das lâminas, uma limpeza RCA completa é realizada antes de cada passo térmico. Esta limpeza consiste na imersão das lâminas em $H_2O_2:NH_4OH:H_2O$ (1:1:5) a 80 °C a fim de atacar metais e rastros de resina e depois de uma lavagem em água deionizada, as lâminas são colocadas em uma solução de $H_2O_2:HCl:H_2O$ (1:1:5), a 80 °C, para atacar os metais restantes e evitar a deposição destes sobre a superfície do silício [7], [12], [19].

Então, deposita-se alumínio (dopante tipo p) na face posterior por evaporação em vácuo e realiza-se a difusão de alumínio e a redistribuição de ambos dopantes. Óxido de silício é crescido a fim de produzir a passivação da superfície e um filme anti-reflexo é depositado. Uma lâmina de silício polida reflete 33 % da radiação solar, uma texturada 11 % e uma com textura e recoberta com SiO_2 pode alcançar a refletância de 2 %.

A metalização é implementada por serigrafia e queima das pastas em forno de esteira. Para finalizar, a lâmina é processada em um sistema laser para isolar o emissor da base.

Durante os diversos passos realizados para obtenção de células solares, as lâminas de silício devem manter uma alta qualidade no que se refere à estrutura interna. A degradação da qualidade pelo surgimento de defeitos estruturais ou contaminação por metais acarreta em uma redução da eficiência de conversão fotovoltaica da célula solar.

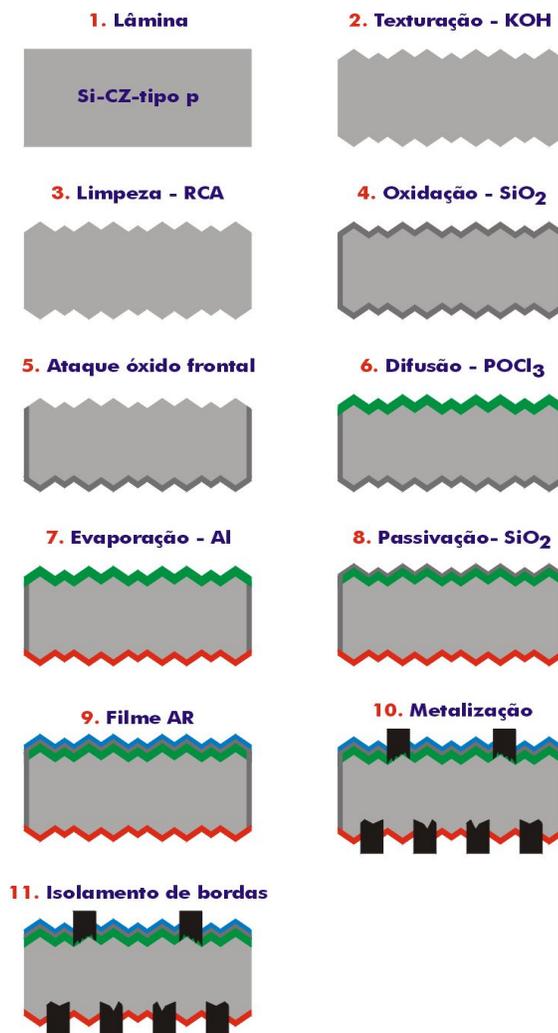


Figura 3.8. Processo básico de fabricação de células n⁺pp⁺.

3.1.4. Processos de Metalização

3.1.4.1. Metalização por Serigrafia

3.1.4.1.1 O processo de Serigrafia

Uma etapa importante na fabricação de células solares é a metalização. Essa etapa pode ser implementada por três processos: serigrafia, evaporação e deposição química sem eletrodos (*electroless*). É um fator que pode limitar a eficiência da célula como também pode determinar o custo do processo de fabricação [20], [21].

O processo de metalização por serigrafia é o mais usado para a fabricação de células solares em grande escala, pois produz pouco desperdício de material e pouco impacto ambiental. É um processo simples e pode facilmente ser automatizado e por estas razões é o mais utilizado em nível industrial. Sobre o substrato de silício, aplica-se uma pasta metálica condutora que normalmente é de prata ou alumínio e prata. Após a deposição, realiza-se a secagem e a queima da mesma para a produção dos contatos elétricos [20], [21].

Os contatos produzidos por serigrafia possuem uma penetração da ordem de 0,3 μm de profundidade na lâmina de silício quando a temperatura de queima é a adequada. Isto ocorre porque a pasta metálica possui uma mistura de óxidos metálicos e óxidos de silício que atacam o substrato [20].

Para que a metalização por serigrafia seja adequada é necessário que a profundidade da junção pn seja maior que 0,6 μm evitando, assim, que a prata atinja a região da junção durante o processo de queima. Para obter de baixa resistência de contato e não reduzir o fator de forma é necessário que a concentração em superfície do dopante seja da ordem de 10^{20} átomos/ cm^3 a 10^{21} átomos/ cm^3 [20].

As características para que o contato seja de qualidade são as seguintes: baixa resistência de contato com o silício, baixa resistência de trilha, resolução da trilha metálica e facilidade para soldagem. Esses fatores fazem com que a resistência série seja diminuída. Convém salientar que a pasta metálica utilizada na serigrafia é constituída de óxidos modificadores, porção metálica, solventes, polímeros não-voláteis ou resinas. A mistura de óxidos metálicos e de dióxido de silício é conhecida por *glass frit* e promove a incrustação da pasta condutora ao substrato durante o processo de queima a temperaturas elevadas. Esta mistura é fundida formando a parte vítrea [20], [21]. As resinas também denominadas ligantes são responsáveis pela fixação durante a impressão da pasta.

Os ligantes são compostos de solventes voláteis e polímeros não voláteis que tendem a evaporar durante os processos de secagem e queima. Estas resinas são completamente eliminadas a 400 °C. Os modificadores são combinações de elementos como Pb, Bi, Cd, Li, Ge, In e Zn. Em geral são aditivos específicos de

cada fabricante cuja função é de controle da pasta antes e depois do processo de serigrafia.

Portanto, são quatro fases que compõem a pasta condutora utilizada para serigrafia: funcional, de união, ligantes e de modificadores [20].

O processo de metalização por serigrafia segue as seguintes etapas:

1) Secagem: é um passo importante, pois é o momento em que se evaporam os solventes contidos na pasta metálica. Este processo pode causar bolhas de gás a altas temperaturas e isto provoca o rompimento das trilhas metálicas.

2) Pré-queima: etapa necessária para retirar ligantes orgânicos da pasta metálica sendo realizada entre 300 °C a 400 °C.

3) Queima: processo realizado em altas temperaturas de 700 °C a 950 °C, com o objetivo de fixar a prata ou alumínio no silício e ativar a parte metálica, consolidando o contato elétrico na célula. Esta etapa também promove a combustão dos ligantes. A cristalização do metal se dá durante o resfriamento da célula fotovoltaica.

Convém mencionar que o processo de secagem da pasta em uma célula solar não pode ocorrer simultaneamente nas duas faces, porém o processo de queima sim.

A pasta de serigrafia é colocada nos dois lados da lâmina para que ocorra o processo de queima simultaneamente. Este processo é realizado uma única vez, pois após a pasta ficar pronta, a queima da mesma poderá causar dano à liga e perda de eficiência.

Nos processos realizados em laboratório, geralmente a metalização é feita por evaporação de metais em alto vácuo e a definição das superfícies de contato passam por um processo de fotolitografia. Esta técnica é eficiente, porém é cara e necessita de muito tempo para a obtenção de bons resultados [20]. O processo de menor custo é a serigrafia, usado na indústria de células solares.

3.1.4.1.2 Deposição e Queima das Pastas

Primeiramente define-se a malha em que deverá ser colocada a pasta para o processo de serigrafia. Logo após a deposição, passa-se um rodo que espalha a pasta sobre a tela, conforme mostra a Figura 3.9. A tela possui aberturas por onde esta pasta atravessa e se fixa na lâmina.

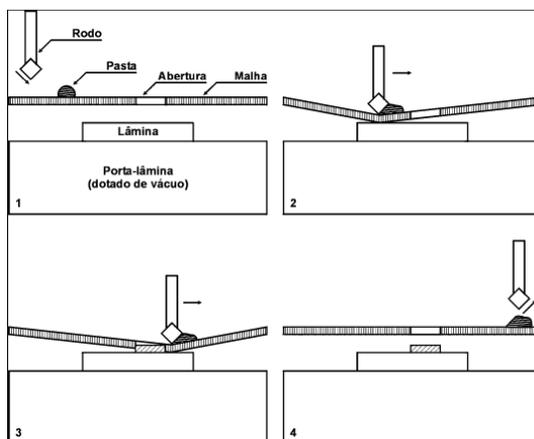


Figura 3.9. Esquema do processo de deposição da pasta metálica.

Os parâmetros que influenciam na deposição da pasta condutora sobre o substrato de silício são a viscosidade já citada, a área na qual é realizada a serigrafia, a tensão na tela por onde passa o rodo, e sobre a qual é feita a deposição da pasta condutora, a distância entre a lâmina e a tela e também a velocidade com que o rodo passa sobre a tela para distribuir a pasta condutora sobre a máscara [10], [20], [21].

Deve-se considerar também a composição da pasta para serigrafia. Esta deve ser densa o suficiente para que se consigam linhas contínuas durante a sua deposição sobre o substrato. Também sua viscosidade deve ser baixa para facilitar a deposição durante o processo de serigrafia, pois ela precisa passar através das aberturas da tela. A pasta é constituída de prata ou prata e alumínio.

Ao aquecer a pasta, inicia-se o processo de fusão do vidro, que começa a fundir a uma temperatura de 450 °C. Inicia-se um ataque de tal forma que a pasta metálica penetra através do filme antirreflexo (AR) [20]. As partículas de prata começam a se dissolverem no vidro. Uma vez que o silício foi atacado, a pasta de

vidro penetra por baixo do filme AR nas temperaturas entre 600 °C e 700 °C. A Figura 3.10 ilustra este processo de metalização com pasta de prata depositada por serigrafia.

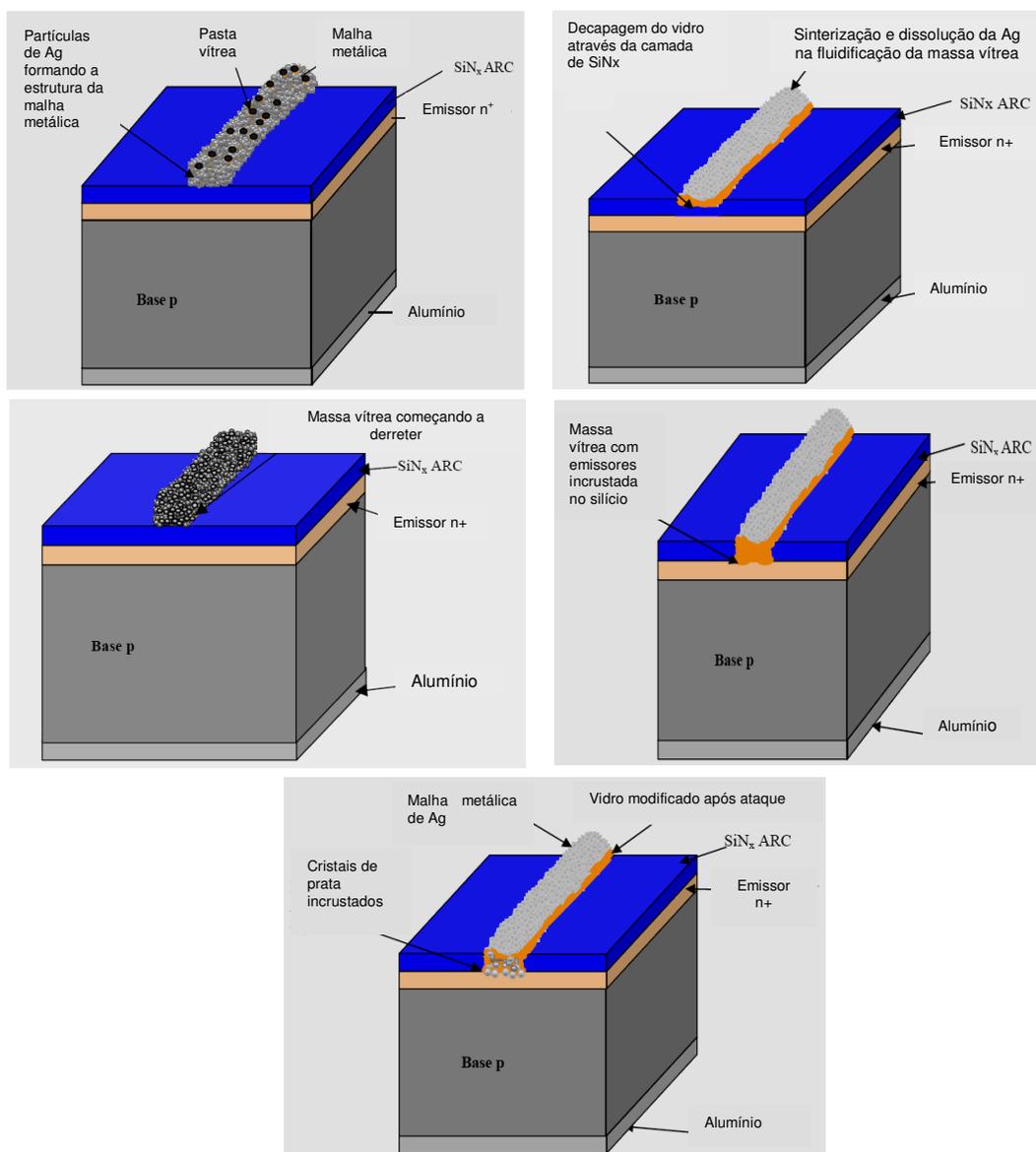


Figura 3.10. Processo de metalização (a) pasta depositada sobre o substrato (b) *glass frit* preparado para começar a fluir (c) partículas de prata se diluindo no vidro (d) vidro penetra no filme antirreflexo e ataca o Si e (e) partículas de prata se incrustam no substrato de silício propiciando um caminho para a condução de corrente [20].

Junto ao silício, o vidro se resfria e cristaliza epitaxialmente e alguns grãos de prata dissolvidos na lâmina, precipitam-se e conseguem incrustar na superfície do

silício, formando uma interface Ag-Si. Esta interface forma o contato direto com o emissor no Si, promovendo a interconexão para o transporte de corrente elétrica [20].

Em resumo, a pasta de serigrafia penetra por baixo do filme antirreflexo ao ser aquecida a uma temperatura de fusão dos seus constituintes. Ao penetrar o filme AR atinge a superfície da lâmina de silício e incrusta-se onde sofre resfriamento e cristalização no sentido de orientação dos átomos da rede, conforme ilustra a Figura 3.11. Nesta massa, estão os pequenos cristais de prata ficam em contato com o silício e possibilitam o transporte por tunelamento até a parte superior das trilhas por onde circulará a corrente elétrica [20].

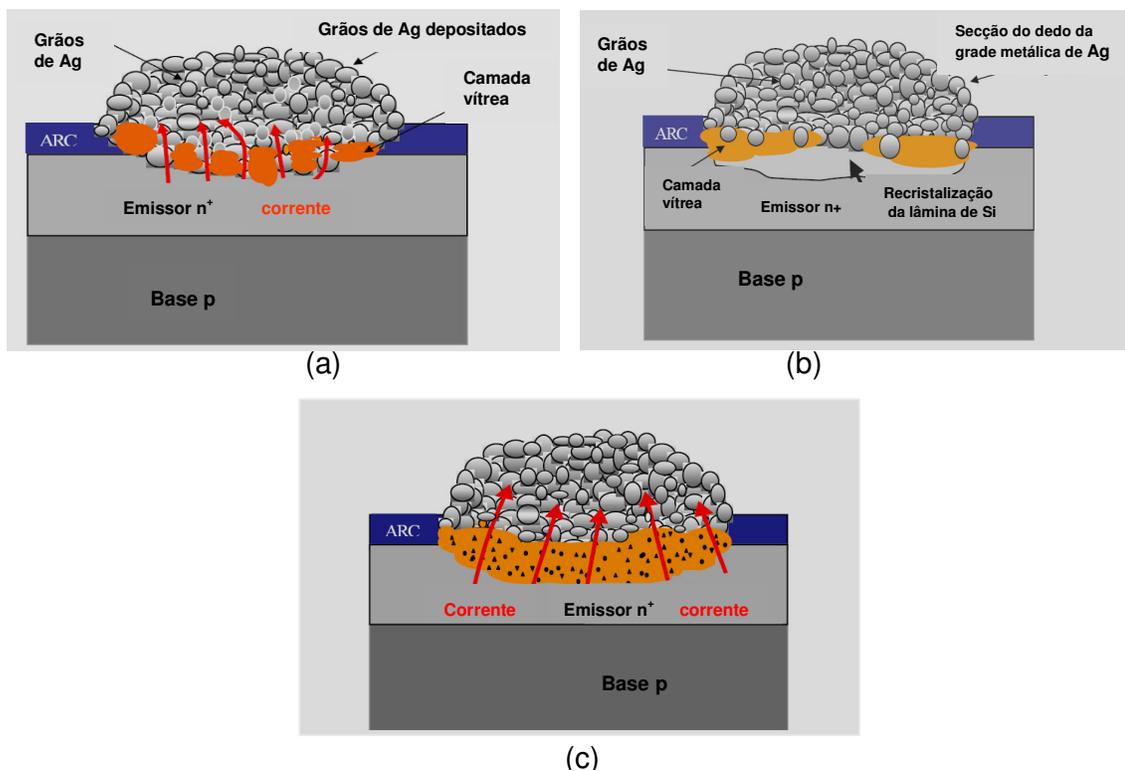


Figura 3.11. Pasta de serigrafia em contato com silício (a) camada vítrea com cristais de prata para conduzir corrente, (b) recristalização da camada de silício e (c) transporte por tunelamento [20].

Um dos problemas mais freqüentes em células solares no que diz respeito aos contatos em serigrafia é a alta resistência série. A camada vítrea é muito contínua e em conseqüência a fração da área onde a malha de pasta de prata faz contato diretamente com o silício é muito pequena. Baixa resistência de contato

pode ser obtida quando o vidro não tem tempo suficiente para escoar e fica na interface durante o ciclo de aquecimento, devido a baixa temperatura [20], [21]. Não é difícil imaginar a superfície do silício texturizada e a pasta serigráfica sobre as faces das micro-pirâmides por onde escoo o fluxo de corrente elétrica.

Em relação à tela para a deposição da pasta, ela é confeccionada com fios de nylon ou aço inox. Sobre os fios é colocada uma camada de emulsão orgânica com a finalidade de proteger a área por onde não deve passar a pasta serigráfica, conforme ilustram as Figuras 3.12 e 3.13 [20]. Os parâmetros de uma boa malha para a serigrafia na fabricação de células solares são:

- O número de fios por unidade de área, denominado “*mesh*”, geralmente dado em (fios/cm) ou (fios/polegada).
- A distância entre os fios contíguos da trama, a que denominamos de “abertura da malha”.
- A quantidade em percentual das aberturas de malha com relação à superfície total da mesma, ou seja, a superfície livre da malha [20].

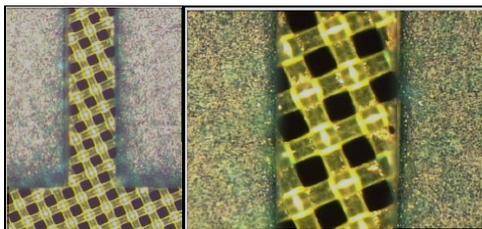


Figura 3.12. Tela de fios de nylon cobertos com emulsão orgânica nos locais onde não deve penetrar a pasta [10].

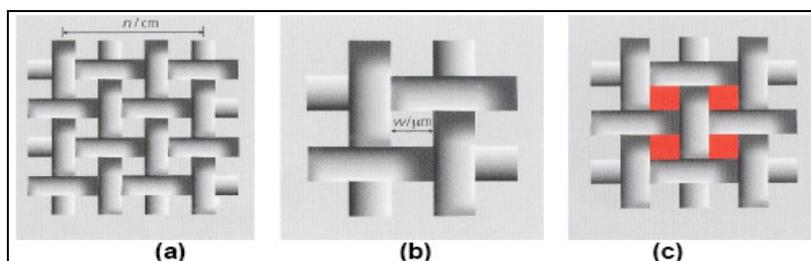


Figura 3.13. Parâmetros de uma malha serigráfica (a) *mesh* (b) abertura da malha (c) superfície livre [10].

A Figura 3.14 mostra o esquema de um forno de esteira, marca RTC, que é provido de lâmpadas com emissão de radiação eletromagnética com comprimentos de onda nas faixas do infravermelho e visível [10].

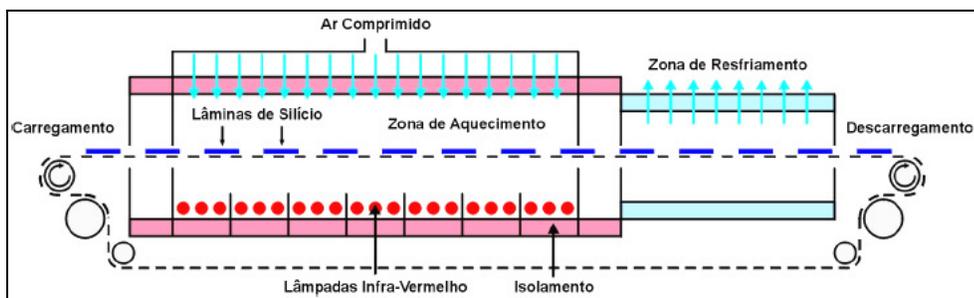


Figura 3.14. Esquema de um forno de esteira para secagem e queima das pastas de serigrafia [10].

As zonas de aquecimento são controladas de forma independente, pois a cada passo existe uma lâmpada com potência específica, como ilustra a Figura 3.15. O sistema de alimentação do forno é de uma esteira. Sua velocidade pode variar de 47 cm/min à 239 cm/min, atingindo uma temperatura máxima de 1000 °C. Para a queima da pasta, a célula passa por etapas de aumento da temperatura para criar uma rampa de aquecimento e evitar a subida brusca da temperatura na lâmina, que poderia ocasionar a formação de defeitos [10].

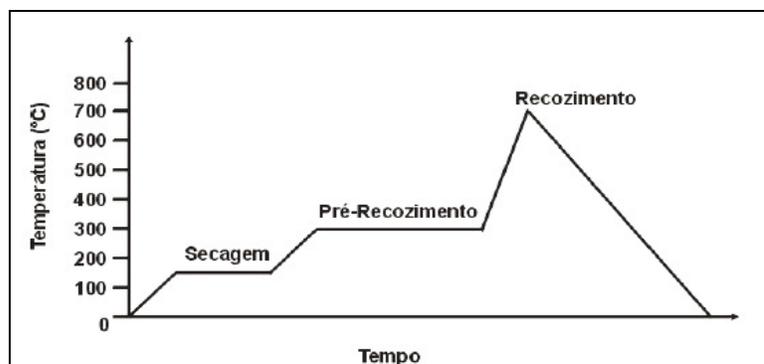


Figura 3.15. Perfil de temperaturas dos processos de secagem e queima das pastas serigráficas [20].

3.1.4.2. Metalização por Evaporação de Metais

A metalização por evaporação é realizada em alto vácuo com deposição de titânio, paládio e prata na superfície com difusão de fósforo e de alumínio, titânio,

paládio e prata na região p⁺. A espessura dos metais evaporados é da ordem de 50 nm a 1000 nm. Na Figura 3.16 mostra-se um equipamento para deposição de filmes metálicos por evaporação à vácuo.

A malha metálica na superfície da célula é definida por fotolitografia. Este processo possui quatro etapas que são: cobertura da lâmina com uma resina fotossensível, incidência de radiação ultravioleta nas trilhas metálicas, revelação da resina e ataque do óxido com solução de HF tampão.

Especificamente, abrem-se janelas na camada de óxido de silício definindo a malha de metalização e ficando o restante da lâmina recoberto com este óxido e resina fotossensível.

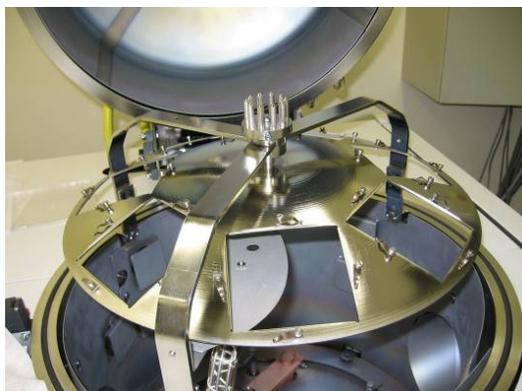


Figura 3.16. Evaporadora de metais em alto vácuo para processos de metalização por evaporação de células solares.

Em toda a superfície da lâmina com difusão de fósforo, após o processo de fotolitografia, evaporam-se os metais. O metal excedente é extraído pela técnica de *lift-off*. As lâminas são imersas em acetona e colocadas em um banho com agitação por ultra-som. Assim, o metal depositado sobre as regiões com resina se desprenderá da lâmina, permanecendo apenas na área definida por fotolitografia. Em seguida, implementa-se o crescimento eletrolítico de prata para obter trilhas metálicas de elevadas espessuras. Na outra face da lâmina depositam-se os metais, novamente por evaporação em vácuo e realiza-se um recozimento final em "*forming gas*" (95 % de N₂ e 5 % de H₂) para melhorar o contato metal-semicondutor e recuperar possíveis danos superficiais. O resultado do processo são malhas de

metalização com trilhas de alta definição, com largura da ordem de 10 μm a 15 μm [20], [21].

3.1.4.3. Metalização por Electroless

O processo de metalização por *electroless* também é conhecido por deposição química de metais sem eletrodos e consiste na deposição de níquel, cobre e prata para formar a malha metálica. Durante a deposição dos metais em solução química não são utilizados eletrodos, sendo que o processo ocorre por redução química controlada, catalisada por metal ou liga que está sendo gradativamente depositada [20], [21].

A malha metálica na superfície da célula é definida por fotolitografia da mesma forma que para a metalização por evaporação. O objetivo da deposição de níquel é estabelecer os contatos ôhmicos com o silício e seu crescimento na célula solar ocorre nas regiões que não possuem óxido.

Depois de mergulhar a lâmina de silício em solução com níquel cresce-se cobre e prata, em soluções específicas para cada metal, a fim de diminuir a resistência elétrica da malha de metalização e favorecer o processo de soldagem.

Pode-se destacar algumas vantagens do método de metalização por *electroless*:

- O processo possibilita a automação;
- O processo é de baixo custo;
- É possível metalizar as áreas frontal e posterior simultaneamente;
- O níquel é um ótimo obstáculo para a difusão de cobre no silício;
- Pode-se depositar níquel, cobre e prata sem perda de material e sem passos subsequentes de remoção das áreas onde não é necessária a deposição;
- O Ni tem uma baixa resistência de contato com o silício e este fato reduz a perda de eficiência da célula;

3.1.5. Caracterização Elétrica

A característica corrente-tensão de uma célula solar é a superposição da curva J-V de um diodo no escuro com a corrente elétrica gerada pela radiação solar.

A corrente elétrica de curto-circuito é definida como a corrente que circula pela célula quando a tensão entre seus contatos é zero. Em uma célula solar ideal, a I_{sc} e a corrente elétrica gerada pela radiação solar, I_L são iguais, sendo que assim se pode dizer que a I_{sc} é a corrente máxima que se pode obter de uma célula solar [13], [16], [19], [22].

$$I_{sc} = I(V = 0) = I_L \quad (3.4)$$

A corrente de curto-circuito depende de vários fatores como: área da célula solar, número de fótons incidente, espectro da radiação solar incidente, propriedades ópticas da célula solar e processos de recombinação de portadores de carga.

V_{oc} é a tensão que se mantém em uma célula quando esta se encontra em circuito aberto ($I=0$) definida pela equação:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_0} + 1\right) \quad (3.5)$$

onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, q é a carga do elétron e I_0 é a corrente de saturação. A Equação 3.5 demonstra a dependência da V_{oc} com a corrente de saturação e com a corrente gerada na célula solar.

Considerando que em células solares a corrente gerada rapidamente atinge valores de saturação, o aumento da V_{oc} e, deste modo, da eficiência, depende fortemente da redução da corrente de saturação, que varia em função da recombinação dos portadores minoritários [12], [16], [19], [22].

A potência máxima ($P_{\text{máx}}$) fornecida pela célula solar é o produto da corrente pela tensão no ponto de máxima potência.

O fator de forma (FF) é o parâmetro definido pela razão entre a potência máxima produzida pela célula solar e o produto da tensão de circuito aberto pela corrente de curto-circuito, ou seja:

$$FF = \frac{P_{\text{máx}}}{V_{\text{oc}} \cdot I_{\text{sc}}} \quad (3.6)$$

Quanto mais retangular for a curva de uma célula solar, isto é, quanto maior o FF, maior será a eficiência da célula [22], considerando os demais parâmetros elétricos fixos.

A eficiência (η) é o parâmetro mais importante na caracterização elétrica da célula solar e representa o percentual da radiação solar que é convertida em energia elétrica. É definida como a razão entre a máxima potência elétrica produzida por uma célula e a potência da radiação solar incidente, como segue:

$$\eta = \frac{P_{\text{máx}}}{P_{\text{inc}}} \quad (3.7)$$

Conhecendo-se a tensão de circuito aberto, a corrente de curto-circuito, o fator de forma e a potência da radiação solar incidente sobre a célula (P_{inc}) pode-se determinar a eficiência de conversão por:

$$\eta = \frac{FF \cdot V_{\text{oc}} \cdot I_{\text{sc}}}{P_{\text{inc}}} \quad (3.8)$$

Para caracterizar uma célula solar é necessário medir a curva da corrente elétrica gerada em função da diferença de potencial aplicada, quando a célula está exposta a uma irradiância de 1000 W/m^2 com espectro solar AM1,5G e a célula solar é mantida na temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. O controle da temperatura é um

parâmetro importante na medição da eficiência de células solares. Portanto, durante a medição da curva J-V deve-se manter a temperatura constante, sendo necessário refrigerar a célula solar, pois a mesma é aquecida pela irradiância incidente [13].

Na característica J-V, representada na Figura 3.17, os principais parâmetros extraídos para a análise são [13]: corrente elétrica de curto-circuito (I_{sc}) ou densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), ponto de máxima potência, fator de forma (FF) e eficiência (η).

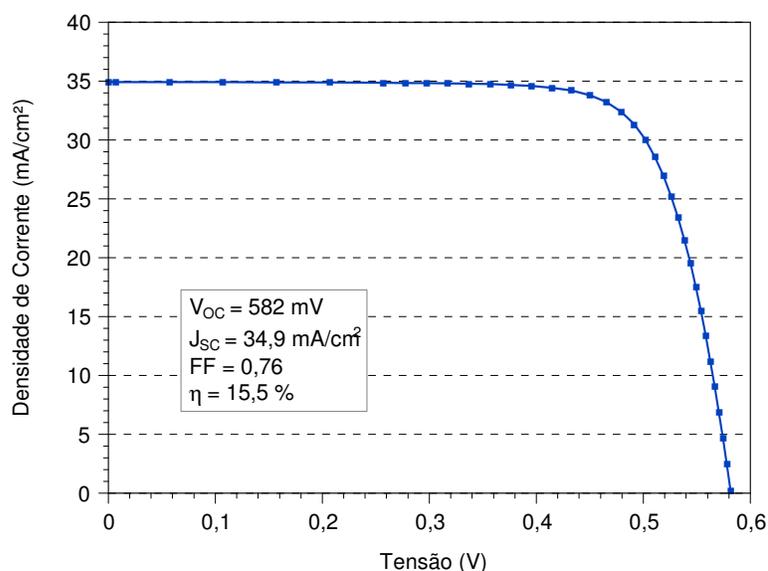


Figura 3.17. Curva J-V de uma célula solar industrial desenvolvida pela equipe do NT-Solar da Faculdade de Física da PUCRS.

A medição da característica J-V é realizada em um simulador solar. A célula solar é colocada sobre uma plataforma metálica, conforme mostra a Figura 3.18, para realizar o contato elétrico e térmico. A parte posterior da célula foi fixada sobre esta plataforma metálica por meio de vácuo. Os contatos elétricos na face frontal são realizados por meio de ponteiras.

Por meio de um programa computacional, fonte de tensão/corrente e multímetros aplica-se uma diferença de potencial e mede-se a corrente elétrica, com a célula sob iluminação.

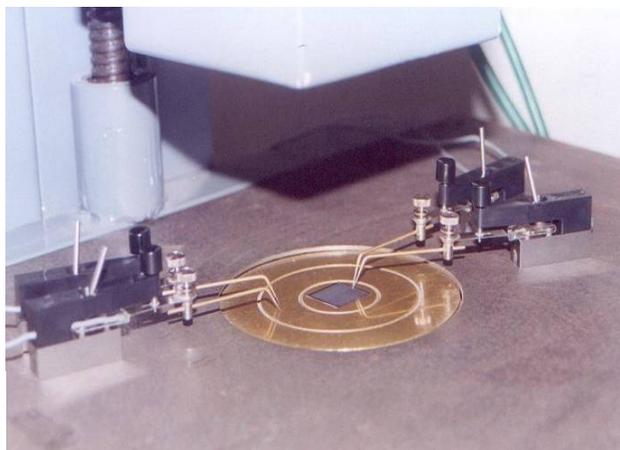


Figura 3.18. Ponteiras utilizadas para estabelecer o contato elétrico entre a célula solar e os equipamentos de medida [15].

3.2. A Célula Solar Bifacial

3.2.1. Células Solares Bifaciais com Diferentes Estruturas

As células solares bifaciais se diferem pela estrutura e tipo de substratos, tais como Si-Cz, Si-FZ e Si-MC, com diferentes resistividades de base. Uma das principais aplicações das células solares bifaciais é em módulos concentradores, como o ilustrado na Figura 3.19.



Figura 3.19. Módulo fotovoltaico concentrador estático com células solares bifaciais [23].

As primeiras células solares bifaciais foram desenvolvidas na década de 60. Nos anos 70, dois laboratórios apresentaram o desenvolvimento de estruturas

bifaciais com eficiência da ordem de 7 % [23], [24], [25]. A proposta para o desenvolvimento de células bifaciais foi a geração de mais energia utilizando a radiação refletida por meio de um concentrador estático.

Foram propostas estruturas com duas junções pn, com formação de uma junção pn em uma face e a formação de um campo retrodifusor (nn^+ ou pp^+) na outra face e células com passivação com dielétricos [23]. Estas propostas de estrutura de célula solar contribuíram de forma significativa para o desenvolvimento da célula solar bifacial. Na Tabela 3.2 resume-se a eficiência das melhores células solares desenvolvidas, com diferentes tecnologias de fabricação e áreas.

Tabela 3.2. Eficiência das melhores células solares bifaciais desenvolvidas [7], [24], [25], [26].

Autores	Frontal	Posterior	Ano
A. Moehlecke, I. Zanesco e A. Luque	19,1 %	18,1 %	1994
A.Hübner, A.G.Aberle, R. Hezel	20,1 %	17,2 %	1997
S.W.Glunz, J. Knobloch, D. Biro, W. Wettling	20,6 %	20,2 %	1997
C.Z.Zhou, P.J.Verlinden, R.A.Crane, R.M.Swanson, R.A.Sinton	21,9 %	13,9 %	1997
C.Z.Zhou, P.J.Verlinden, R.A.Crane, R.M.Swanson, R.A.Sinton	20,6 %	15,2 %	1997
H.Ohtsuka, M. Sakamoto, K.Tsutsui, Y.Yazawa	21,3 %	19,8 %	2000
Barañano F. R.	14,3 %	10,8 %	2003
Janben L., Rinio M., Borchert D., Windgassen H., Bätzner D.L., Kurtz H.	17,0 %	11,0 %	2007

3.2.1.1. Células Bifaciais com Duas Junções

A estrutura das primeiras células solares bifaciais p^+np^+ apresentava uma junção pn em cada face da lâmina. Os primeiros resultados foram patenteados ou publicados nos anos 60 relacionando este tipo de célula com sistemas de espelhos para iluminá-la em ambas as faces [24], [25].

Vários pesquisadores estudaram a célula-transistor, geralmente com a estrutura n^+pn^+ . Neste caso, os primeiros resultados foram apresentados nos

anos 70, com a eficiência de 12,7 %, para uma célula de 4 cm². A vantagem deste tipo de estrutura é que possibilita a utilização de materiais de baixa qualidade.

Este tipo de célula continua sendo estudado. Em 1997, Glunz et al. fabricaram uma célula de 4 cm² com a eficiência de 20,6 % e 20,2 %. O melhor resultado foi publicado em 2000 pelos pesquisadores da Hitachi, com eficiência de 21,3 % em uma face (frontal) e 19,8 % na outra face (posterior), [24], [25].

3.2.1.2. Células Bifaciais com Campo Retrodifusor

As células bifaciais possuem uma junção pn em uma das faces e na outra face é formada uma região de BSF nn⁺ ou pp⁺. O campo retro-difusor tem a função de diminuir a recombinação em superfície posterior da célula e, conseqüentemente, aumentar a Voc do dispositivo.

Estruturas de células bifaciais com BSF foram patenteadas em 1970 na Rússia, na Alemanha e nos Estados Unidos. Mais tarde, em 1977 também foi patenteada na Espanha e na França. Os primeiros resultados com eficiência significativa foram publicados para células de 5 cm² em substratos com resistividade de base do Si tipo p de 10 Ω.cm para aplicações com concentração da radiação solar. A eficiência foi de 15,7 % e 12,7 % [24], [25].

Nos anos 80 ocorreu uma evolução desta estrutura de célula bifacial para aplicações espaciais, processadas em substratos de Si de alta resistividade de base, para ser menos sensível à radiação no espaço [24], [25].

Somente em 1997 foi publicado à respeito de uma célula com eficiência de 19,1 % e 18,1 %. Para uma estrutura com contatos enterrados observaram eficiências de 19,0 % e 14,5 % e, em 2004, foi publicada a eficiência de 18,6 % e 16,2 %. Resultados para substratos de Si-Mc foram publicados em 2005 com eficiência de 15,6 % com iluminação frontal e 10,3 % com iluminação na face posterior [24].

Para a célula desenvolvida por Moehlecke, Zanesco e Luque [7] foi realizada uma análise da influência da resistividade de base na bifacialidade da célula. A bifacialidade é definida como a razão entre a eficiência medida na face frontal e a eficiência na face posterior. Os autores concluíram que para fabricar dispositivos bifaciais eficientes é necessário que a resistividade de base do substrato de silício cristalino seja superior a 20 $\Omega\cdot\text{cm}$. Na região p^+n a corrente elétrica gerada é maior do que para a região p^+p . No entanto, nas regiões n^+n e n^+p a corrente elétrica é similar.

Em setembro de 2006, na “21th European Photovoltaic Solar Energy Conference”, Dresden, Alemanha, foi apresentado um trabalho sobre a eficiência de células solares bifaciais metalizadas com o processo de serigrafia industrial e fabricadas em Si-FZ, tipo n, com área de 144 cm^2 [27].

Os autores observaram que os dispositivos apresentaram alta eficiência quando a radiação incidia na face posterior da célula. A Tabela 3.3 mostra os parâmetros elétricos da melhor célula bifacial em Si-FZ para iluminação frontal e posterior. A eficiência na face frontal foi de 15,9 % e na face posterior de 14,7 %, com J_{sc} de 36,1 mA/cm^2 .

Tabela 3.3: Tensão de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente elétrica de curto-circuito (J_{sc}), fator de forma (FF) e eficiência (η) da melhor célula bifacial em Si-FZ, tipo n, para iluminação frontal e posterior [27].

Iluminação	FF	J_{sc} mA/cm^2	V_{oc} (mV)	η (%)
frontal	72,7	36,1	605	15,9
posterior	74,4	30,0	601	14,7

Segundo A. Moehlecke, I. Zanesco e A. Luque [7], [23], o processo para a produção de células bifaciais pode ser semelhante ao utilizado para fabricação de células monofaciais. A alta resistividade de base e elevado tempo de vida dos minoritários constituem um fator importante na obtenção de simetria da corrente elétrica gerada em cada face.

O processo de fabricação de células solares bifaciais com a estrutura p^+nn^+ [7], representada na Figura 3.20 foi desenvolvido em laboratório para

células de 4 cm^2 , com metalização por evaporação de metais. O material utilizado foi Si-Fz, tipo n, com resistividade de $20 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ a $60 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$.

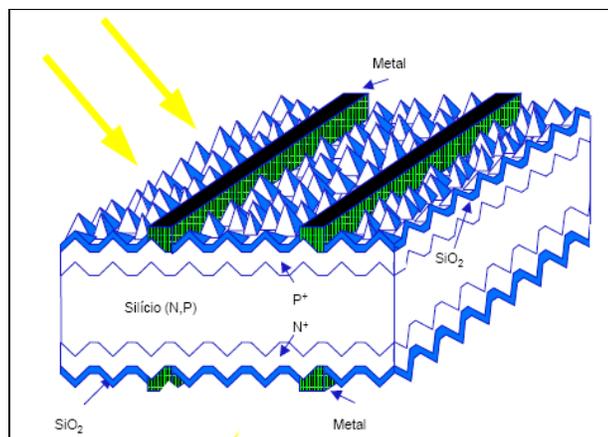


Figura 3.20. Estrutura de uma célula solar bifacial com BSF para base n [7], [23].

A janela para determinar a área ativa foi definida por fotolitografia e as micro-pirâmides produzidas pelo processo de texturação apresentaram altura de $3 \text{ } \mu\text{m}$ a $5 \text{ } \mu\text{m}$.

Esse processo de fabricação de células bifaciais consiste em duas difusões, uma para formar a região n^+ com POCl_3 em condições de supersaturação e outra para formar a região p^+ , isto é, o campo retro-difusor, com difusão de boro.

Para obter boa simetria entre a corrente elétrica gerada em cada uma das faces, o tempo de vida dos portadores minoritários na base foi mantido elevado para permitir que estes portadores pudessem ser coletados pela junção pn [7]. Neste processo, foi realizada uma oxidação a fim de passivar a superfície com SiO_2 .

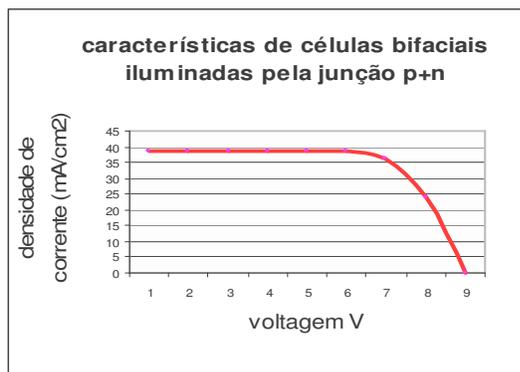
A malha metálica foi definida por fotolitografia e a metalização foi implementada por evaporação de Ti-Pd-Ag na face n^+ e Al-Ti-Pd-Ag na face p^+ . Estas células apresentaram eficiência de $18,1 \%$ quando iluminadas pela junção np^+ e $19,1 \%$ com iluminação na região de BSF nn^+ . A densidade de corrente de curto-circuito, a tensão de circuito aberto, o fator de forma e a eficiência são apresentados na Tabela 3.4. Nota-se que a densidade de corrente de curto-circuito é similar em ambas as faces bem como a tensão de circuito-aberto, demonstrando elevado valor

do tempo de vida dos minoritários. Os valores medidos deste parâmetro foram de 400 μ s a 800 μ s [7].

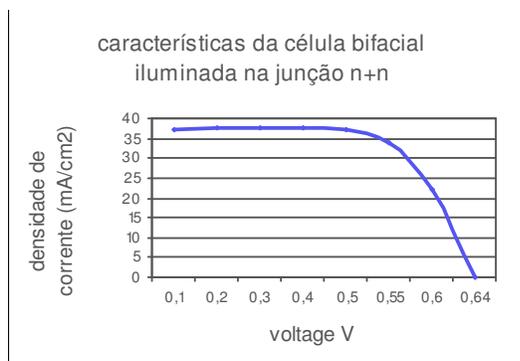
Tabela 3.4. Densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF) eficiência (η) em função da iluminação pelas regiões p^+n e n^+n [7].

Iluminação na junção p^+n	Iluminação na região n^+n
$\eta = 18,1 \%$	$\eta = 19,1 \%$
FF = 0,759	FF = 0,778
$V_{oc} = 635 \text{ mV}$	$V_{oc} = 636 \text{ mV}$
$J_{sc} = 37,54 \text{ mA/cm}^2$	$J_{sc} = 38,74 \text{ mA/cm}^2$

Nas Figuras 3.21-a e 3.21-b mostram-se as características J-V quando a célula foi iluminada pela junção p^+n e pela região n^+n , respectivamente. Na Figura 3.22 apresenta-se a eficiência quântica externa em cada face da célula bifacial, que demonstra a simetria deste dispositivo.



(a)



(b)

Figura 3.21. Característica I-V quando a célula solar bifacial é iluminada pela (a) junção p^+n e pela (b) região n^+n [7].

Esta estrutura de célula solar bifacial também foi desenvolvida para substratos de Si-Cz, tipo p [20]. A eficiência medida na face n^+ foi de 17,7 % e na região p^+ foi de 15,2 %. As células solares fabricadas em Si-Cz diferenciam-se das células solares fabricadas em substrato de Si-FZ, porque possuem oxigênio e carbono, sendo que a concentração de oxigênio pode ser de 10^{17} à 10^{18} átomos/cm³ [20].

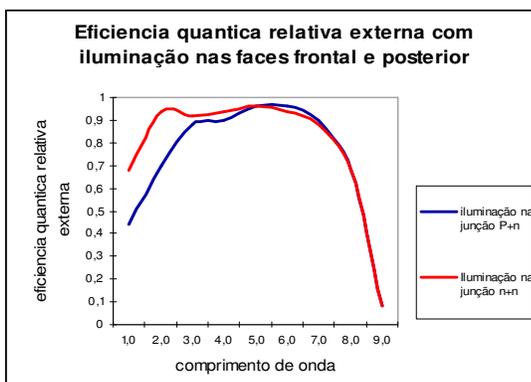


Figura 3.22. Eficiência quântica externa relativa quando a célula bifacial é iluminada pelas faces frontal e posterior [7].

Simulações com o programa PC-1D demonstraram que a menor performance da célula bifacial no lado p^+ deve-se a elevada velocidade de recombinação em superfície. Neste processo foi realizado um ataque controlado na região em que foi difundido boro, para diminuir a recombinação, devido à zona de depleção do perfil da difusão do boro. Este processo resultou em maiores valores da densidade de corrente de curto-circuito, porém a tensão de circuito aberto reduziu-se em média 10 mV. O desenvolvimento de células solares bifaciais contribuiu para a evolução da célula monofacial, principalmente devido a necessidade de reduzir a recombinação na superfície oposta ao emissor e aumentar o tempo de vida dos portadores minoritários no substrato. Estes dois parâmetros são fundamentais para a fabricação de células solares monofaciais de alta eficiência [22] [28].

Também é importante citar que em 1997 um artigo publicado por Andreas Hübner, Armin G., Aberle e Rudolf Hezel, descreve os resultados obtidos com a comparação entre células monofaciais e bifaciais em relação à temperatura de operação [29]. Em seu artigo "*Temperature behavior of Monofacial and Bifacial*

Silicon Solar Cells, os autores utilizaram lâminas com 300 μm de espessura, 15 $\Omega\cdot\text{cm}$ em silício FZ, texturadas em ambas as faces e com contatos por evaporação de Ti/Pd/Ag.

As células foram passivadas e receberam um filme antirreflexo de 65 nm de nitreto de silício. A diferença entre as células monofaciais e bifaciais estudadas é o desenho dos dispositivos. Nas células monofaciais o lado posterior não é texturado e possui contatos de alumínio, enquanto que a bifacial na face posterior é metalizada pela evaporação de alumínio para formar a malha metálica e a passivação é semelhante à da face frontal [29].

As conclusões obtidas neste trabalho revelaram que no infravermelho a absorção da radiação em células monofaciais é muito maior que a absorção da radiação em células bifaciais. Neste caso, a comparação resultou em 68 % para as monofaciais, enquanto que para as células bifaciais foi de 36 % em comprimentos de onda que variaram entre 1200 μm e 2200 μm [29].

3.2.1.3. Células com Passivação com Dielétricos

Chevalier e Chambouleyron [24], apresentaram a célula bifacial com uma única junção e passivada com SnO_2 . Somente anos depois foram processadas células solares com óxido de silício. A passivação com nitreto de silício (PECVD) foi utilizada por Jaeger e Hezel [24] na fabricação de uma célula solar com eficiência de 15,0 % e 13,2 %.

A característica desta célula solar é a formação de uma camada de inversão para formar a junção pn, empregando um isolante entre o metal e o semicondutor (*metal-insulator-semiconductor-inversion layer*) [24].

Anos depois, foi proposto substituir esta camada por uma junção pn para produzir células com eficiência de 20,1 % e 17,2 % [24]. Os pesquisadores da empresa *Sun Power* desenvolveram uma célula bifacial com 21,9 % na face frontal e 15 % na face posterior, pois a área metalizada é da ordem de 10 % a 20 % nesta face [24].

3.2.2. Células Solares com Diferentes Metalizações

3.2.2.1. Células Bifaciais com Metalização por Evaporação

As células fotovoltaicas podem ser analisadas, separando-as em três grupos segundo o tipo de substrato, por exemplo, Cz, Fz e Mc. As células com substrato em *float zone*, podem ser analisadas considerando-se a área, a estrutura, a passivação, o tipo de metalização e o fator de forma entre outros parâmetros [30].

Em 1994 na Universidade de Madrid, desenvolveu-se uma célula bifacial cujo fator de forma atingiu 0,80, metalizada por evaporação (frontal Ti-Pd-Ag e posterior Al-Ti-Pd-Ag). A face posterior nn^+ da célula foi dopada com fósforo e a frontal np^+ com boro. Esta célula p^+nn^+ de 20-60 Ω .cm de resistividade e tempo de vida 400-800 μ s, atingiu uma eficiência de 19,1 % na face posterior, junção n^+n e 18,1 % na frontal, junção np^+ , segundo o artigo "*Review on Bifacial solar cells structures for industrialization*", o qual foi apresentado na "*21st European Photovoltaic Solar Energy Conference*", Dresden/Alemanha, setembro 4-8 de 2006.

No mesmo artigo, também foi descrito o trabalho desenvolvido na Universidade de *New South Wales*, que foi citado no "*20th European Photovoltaic Solar Energy Conference*", Junho 6-10 de 2005, realizado em Barcelona/Espanha, no qual conseguiu-se um rendimento de 19 % em uma das faces e 14,5 % na outra. A passivação foi realizada com SiN_x , a região p^+ com difusão de boro. Era a célula (DSBC) de contatos enterrados [30].

Em 1997 o *Institute for Solar Energy, Hameln*, criou uma célula bifacial em substrato de *Si-Fz*, passivada com SiN_x , dopagem de alumínio e metalizada também por evaporação, cujo rendimento atingiu 20,1 % e 17,2 % [32]. Nesse mesmo ano, passivada com SiN_x , a célula bifacial atingiu um rendimento de 21,5 % e 17,7 %, também em Fz.

A *Sun Power* nesta época desenvolveu uma célula bifacial em Fz, com 160 μ m de espessura, com contatos pontuais com passivação e revestimento

antirreflexo de TiO_2 , segundo “Zhou e Verlinden”. A eficiência desta célula foi de 20,6 % - 15,2 % e 21,9 % - 13,9 %, segundo o processo empregado .

3.2.2.2. Células Bifaciais com Metalização por Serigrafia

Em 1999 no Instituto de Tecnologia da Georgia, foi desenvolvida a célula com passivação RTO/ SiN_x em substrato de Si-FZ e com metalização por serigrafia. A eficiência foi de 17,0 % e 11,6 % [31].

Na Universidade de País Vasco, em 2005, foi fabricada uma célula bifacial cuja eficiência foi de 14,2 % e 13,6 % em substrato similar às processadas no Instituto de Tecnologia da Geórgia. As lâminas, com espessura de 160 μm , foram metalizadas por serigrafia e dopadas com fósforo e boro [31].

Também foram desenvolvidas células solares em Si-Cz com espessura entre 100 μm e 140 μm , passivação com SiN_x e metalizadas por serigrafia. A eficiência de uma destas células foi de 15 % e 12,4 %. Em outro dispositivo foram medidas as eficiências de 14,6 % e 13 % [31].

4. DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE CÉLULAS BIFACIAIS

4.1. Células Bifaciais n^+pn^+

4.1.1. Metodologia

O objetivo desta etapa foi desenvolver um processo para fabricação de células solares bifaciais de 62 cm^2 de área, em substrato de silício Czochralski (Si-Cz), tipo p, orientação $\langle 100 \rangle$, resistividade de base de $7 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ a $13 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ e espessura da lâmina de $300 \text{ } \mu\text{m}$, com 100 mm de diâmetro. O processo de fabricação resume-se nas seguintes etapas:

- texturação e limpeza química RCA
- formação da região n^+ com POCl_3 , ataque do óxido e limpeza RCA
- passivação
- deposição de filme antirreflexo
- deposição e difusão de Al
- metalização e corte com radiação laser

Fabricaram-se células solares n^+pn^+ com dois processos diferentes. No primeiro processo, denominado de processo A, realizou-se a metalização padrão do NT-Solar com pasta de prata na face frontal e pasta composta de prata e alumínio na face posterior. Em um segundo processo, antes da metalização, implementou-se o campo retro-difusor seletivo na face posterior com pasta de alumínio PV .322 da DuPont. Na Figura 4.1 mostram-se de forma esquemática os dois processos de fabricação das células bifaciais desenvolvidas.

O processo representado na Figura 4.1-a pode ser de menor custo, com redução de etapas. Neste processo o filme é depositado antes da metalização por serigrafia. O segundo processo 4.1-b, denominado de processo B, com formação de BSF seletivo de alumínio, a deposição do filme antirreflexo é realizada antes e após a difusão de Al.

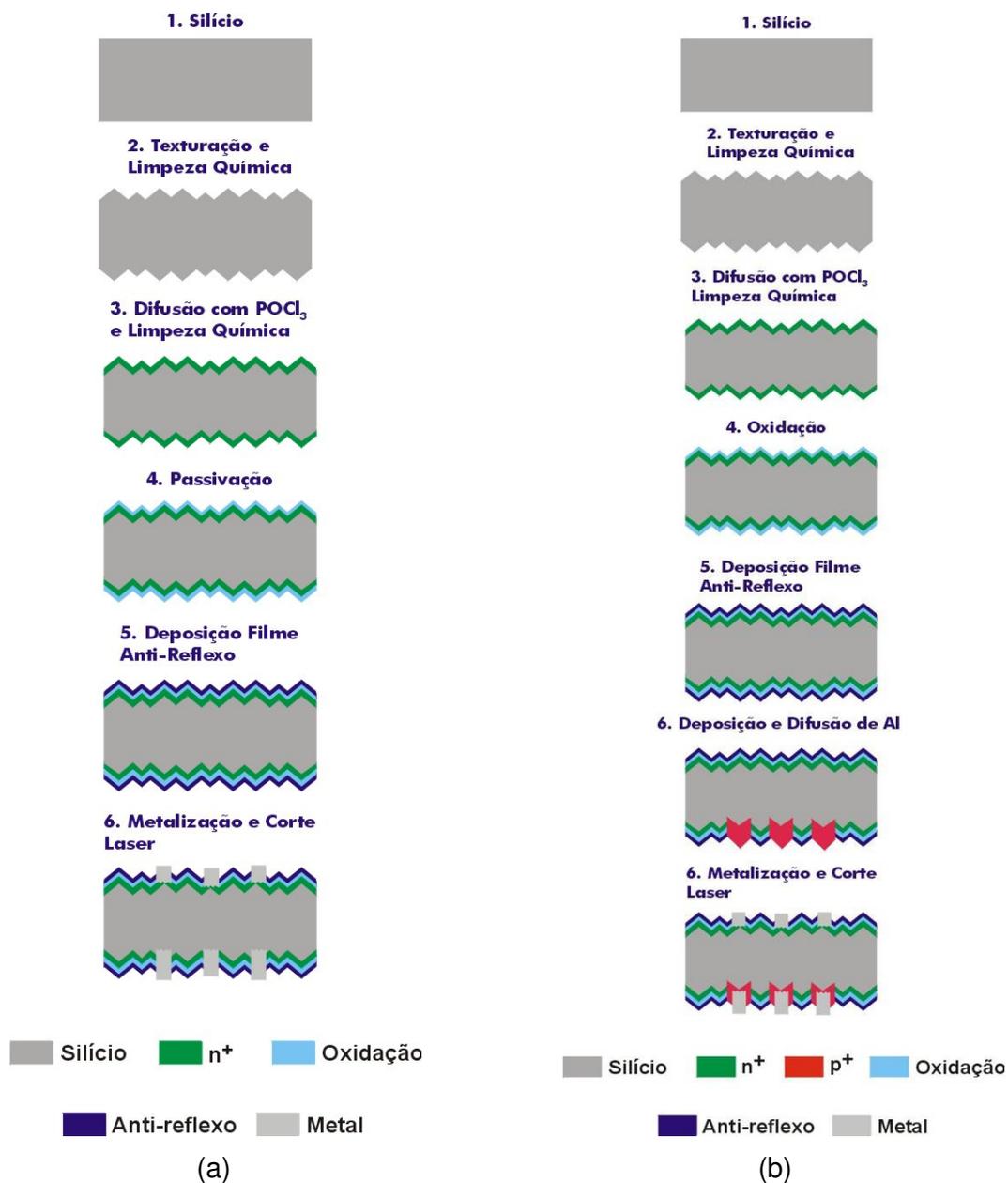


Figura 4.1. Esquema do processo de fabricação de células solares bifaciais n^+p^+ com difusão de fósforo com POCl_3 (a) sem BSF de alumínio, denominado de processo A e (b) com BSF de alumínio, denominado de processo B.

4.1.1.1. Texturação e Limpeza Química RCA1 e RCA2

O processo de fabricação de células solares inicia-se com a texturação da superfície das lâminas em solução com KOH e limpeza padrão após texturação. A etapa de texturação possibilita o confinamento da radiação solar na célula solar, por meio da exposição das micro-pirâmides que aparecem em razão da exposição dos planos cristalográficos (111) do silício. Estas micro-pirâmides na superfície do silício diminuem a refletância mantendo a radiação mais tempo dentro do cristal e aumentando a probabilidade de absorção.

As lâminas, antes da difusão de fósforo, foram submetidas à limpeza química superficial a fim de retirar contaminantes. Estes contaminantes degradam a superfície do material semicondutor e as impurezas indesejadas contidas na superfície podem ser posteriormente difundidas durante os processos térmicos a alta temperatura [12].

A limpeza padrão mais utilizada e que é largamente empregada na produção das células solares é a RCA, proposta por Kern [32], nos anos 70 e largamente difundida nos últimos trinta e cinco anos na indústria de dispositivos semicondutores. Esta limpeza química é constituída da solução RCA1 e solução RCA2.

As lâminas foram primeiramente imersas na solução RCA1 constituída de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1:5). Depois de uma lavagem com água deionizada, as lâminas foram mergulhadas durante o mesmo tempo na solução RCA2, constituída de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1:5), para evitar a deposição de metais que chegam na superfície do silício [22], [32]. Estes processos são implementados na temperatura de 80 °C.

A limpeza RCA1 serviu para remover as partículas orgânicas dissolvidas pela ação do hidróxido de amônia e pela ação oxidante do peróxido de hidrogênio. O hidróxido de amônia é também um forte agente complexante para alguns metais do grupo 1 e 2, tais como Cu, Ag, Ni, Co e Cd [12].

A solução RCA-2 foi usada para remover outros contaminantes metálicos, tais como Al, Fe, Mg, Au, Cu, Na, K. O ácido clorídrico reage com contaminantes, formando sais metálicos complexados ou dissolvidos [12].

4.1.1.2. Difusão com POCl_3 e Alumínio

A difusão de fósforo foi realizada com POCl_3 no ambiente a uma temperatura de 900 °C no forno de difusão convencional marca Tystar, ilustrado na Figura 4.2. Nesse processo, o POCl_3 foi arrastado para dentro do tubo de quartzo pela passagem de N_2 no líquido dopante e os átomos de fósforo difundem-se no silício em alta temperatura. O emissor n^+ pode ser criado em toda a superfície da lâmina, com uma concentração em superfície e profundidade que dependem da temperatura e tempo de difusão e da concentração de POCl_3 no ambiente [33].

A resistência de folha da região n^+ foi medida com o equipamento denominado de 4 pontas e o tempo de vida dos portadores minoritários nas lâminas foi medido com o equipamento WCT 100 da *Sinton Consulting*.

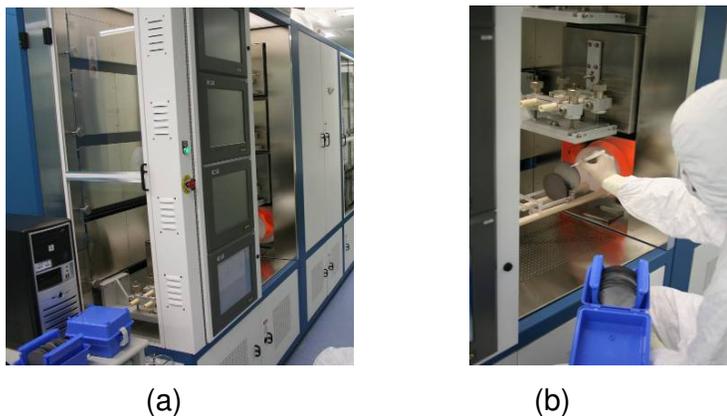


Figura 4.2. Forno Tystar utilizado para a difusão de fósforo e oxidação da superfície das lâminas. (a) Vista dos quatro tubos do forno e (b) detalhe da retirada das lâminas após processo de difusão.

No processo B foi formada uma região de BSF ou campo retrodifusor seletivo com Al. Usando a máscara de metalização da face posterior, foi depositada por serigrafia a pasta de Al PV 322, da DuPont, somente na região das trilhas de metalização e barra coletora (*busbar*). Após a secagem da pasta no forno de esteira,

foi realizada a difusão no mesmo forno. Desta forma, formou-se uma região p⁺ somente sob a malha de metalização.

A função da região de BSF é criar um campo elétrico que pode repelir os portadores minoritários, reduzindo a velocidade de recombinação em superfície. Também contribui para reduzir a resistência de contato entre a base e a malha de metalização.

4.1.1.3. Passivação e Oxidação

Após a difusão de fósforo, o óxido foi retirado em solução de HF e foi crescida uma nova camada de óxido de silício para passivar as superfícies.

Para obter células solares com boa eficiência faz-se necessária a passivação da superfície da lâmina de silício, para completar as ligações rompidas na superfície e, desta forma, reduzir a velocidade de recombinação na superfície. As técnicas mais utilizadas são: o crescimento de uma camada de óxido de silício a alta temperatura no forno convencional ou a deposição de nitreto de silício. A oxidação para passivação foi realizada no forno *Tystar*, representado na Figura 4.2.

4.1.1.4. Filme Antirreflexo e Metalização

Após a oxidação foi depositado um filme antirreflexo (AR) de TiO₂ de 68 nm de espessura por meio da evaporação em alto vácuo, em ambas as faces da célula bifacial.

O processo de metalização usado foi a serigrafia, típico da indústria de células solares. Com o auxílio da máscara de metalização e o equipamento específico para serigrafia, denominado de *screen printing* e ilustrado na Figura 4.3, foi depositada a malha de metalização.

Após a deposição da pasta de metalização em uma das faces da lâmina, foi realizada a secagem no forno de esteira. Em seguida foi impressa a malha de

metalização na outra face e após secagem, as pastas foram queimadas simultaneamente, com velocidade de esteira de 180 cm/min.

Esse processo resulta em células solares de 62 cm² de área e malha com trilhas metálicas de 100 μm, representada na Figura 4.4. Essa malha foi implementada em ambas as faces da célula solar.

Na face frontal foi depositada a pasta de Ag PV 156 e na face posterior a pasta PV 202, ambas da DuPont.



Figura 4.3 Equipamento utilizado para realização do processo de serigrafia.

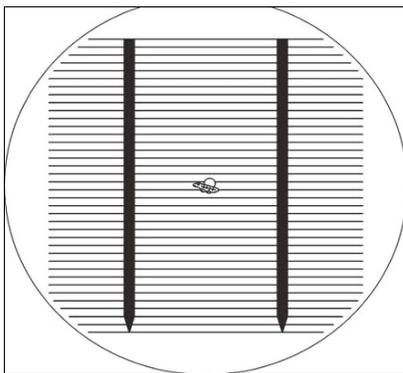


Figura 4.4 Malha de metalização das células solares.

4.1.2. Influência do Filme AR na Metalização Posterior

O processo A-1 foi realizado em sete lâminas divididas em dois grupos que se diferenciaram apenas pela temperatura de queima da pasta de serigrafia. Conforme mostra a Figura 4.1, este processo consiste em: texturação, limpeza RCA,

difusão de fósforo em ambas as faces, retirada do óxido e limpeza RCA, passivação com SiO₂ deposição de filme AR em ambas as faces, metalização e corte laser.

As lâminas após serem retiradas do forno de oxidação receberam em ambas as faces uma camada de 68 nm de (TiO₂), antes da etapa de metalização.

Três lâminas foram submetidas ao processo de queima da pasta a uma temperatura de 880 °C, enquanto as outras quatro foram queimadas com temperatura de 930 °C. Os resultados obtidos neste processo de fabricação são mostrados na Tabela 4.1. Nota-se claramente que as características elétricas das células bifaciais foram muito baixas nas duas faces.

Tabela 4.1. Tensão de circuito aberto (Voc), densidade de corrente de curto-circuito (Jsc), fator de forma (FF) e eficiência (η) das células solares bifaciais em função da temperatura da queima das pastas de metalização (T_Q) fabricadas com o processo A-1.

FACE FRONTAL					
T _Q (°C)	Células	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)
880	A1-L1-23-06-08	326	30,5	0,479	4,8
	A1-L2-23-06-08	345	30,0	0,462	4,8
	A1-L3-23-06-08	362	30,3	0,492	5,4
	Média	344 ± 18	30,3 ± 0,3	0,478 ± 0,015	5,0 ± 0,4
930	A1-L1-23-06-08	424	28,5	0,490	5,9
	A1-L2-23-06-08	409	28,0	0,450	5,2
	A1-L3-23-06-08	399	27,6	0,451	5,0
	A1-L4-23-06-08	406	28,4	0,449	5,2
	Média	410 ± 11	28,1 ± 0,4	0,460 ± 0,025	5,3 ± 0,4
FACE POSTERIOR					
T _Q (°C)	Células	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)
880	A1-L1-23-06-08	232	4,3	0,502	0,5
	A1-L2-23-06-08	227	4,3	0,442	0,4
	A1-L3-23-06-08	258	4,2	0,522	0,6
	Média	239 ± 17	4,3 ± 0,1	0,49 ± 0,04	0,5 ± 0,1
930	A1-L1-23-06-08	277	4,1	0,555	0,6
	A1-L2-23-06-08	272	4,1	0,508	0,6
	A1-L3-23-06-08	271	3,9	0,434	0,5
	A1-L4-23-06-08	287	3,9	0,423	0,5
	Média	277 ± 7	4,0 ± 0,1	0,48 ± 0,06	0,6 ± 0,1

Pode-se perceber claramente analisando a Tabela 4.1 que, independentemente da temperatura de queima das pastas, os valores de fator de forma, da eficiência e da tensão de circuito aberto são extremamente baixos. Observa-se que na face frontal a média é de 5,0 % e 5,3 %, para T_Q de 880 °C e

930 °C, respectivamente. Nesse caso, somente a J_{sc} apresenta um valor próximo ao esperado. Na face posterior, para ambas temperaturas de queima, a eficiência média foi de 0,5 %.

O resultado da medição da resistência de folha em uma das lâminas revelou que a média dos valores na face frontal foi de $34 \Omega/$ e na face posterior da célula é $36 \Omega/$, com um desvio de 14 % sobre a média. O tempo de vida dos portadores minoritários na base é de $160 \mu s$ ao final do processo, valor típico para *gettering* com fósforo.

As Figuras 4.5 e 4.6 mostram a curva da densidade de corrente elétrica em função da tensão aplicada (curva J-V), das melhores células bifaciais para a T_Q de 880 °C e 930 °C, respectivamente. Para a T_Q igual a 930 °C, a eficiência em ambas as faces do melhor dispositivo foi de 5,4 % medida na face frontal e 0,6 % na face posterior. Cabe comentar que células monofaciais industriais fabricadas com processo similar, porém com malha de metalização diferente na face posterior, apresentam a eficiência de 12,6 %.

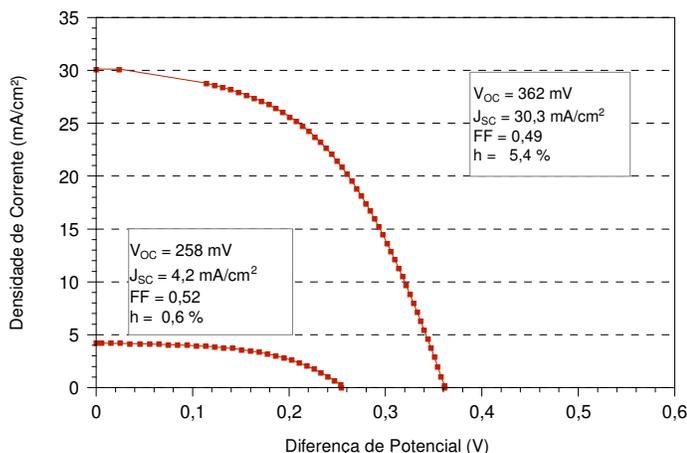


Figura 4.5 Características elétricas J-V da melhor célula solar bifacial (L3-23/06/08) obtida com o processo A-1 e $T_Q = 880 \text{ °C}$

Para avaliar a influência do filme AR na metalização na face posterior, foram fabricadas células solares com o processo A, porém implementando primeiro a

metalização na face posterior e então, a deposição do filme AR. Este processo foi denominado de processo A-2.

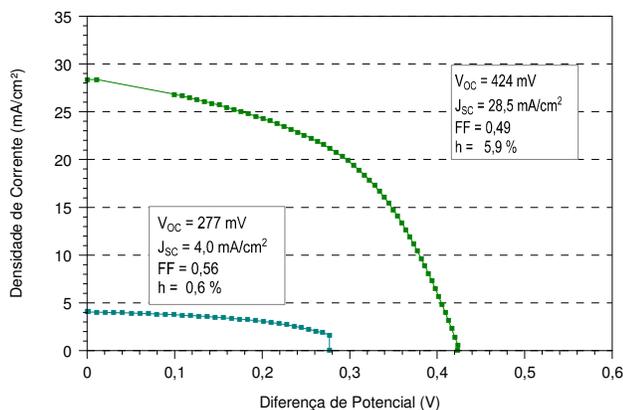


Figura 4.6 Características elétricas J-V da melhor célula solar bifacial (L4-23/06/08) obtida com o processo A-1 e $T_Q = 930\text{ }^\circ\text{C}$

Em resumo, as células bifaciais fabricadas com processo A-2 receberam o filme antirreflexo de TiO_2 antes da metalização na face frontal. Em seguida a face posterior foi metalizada com pasta Al/Ag e, então, foi depositado o filme antirreflexo nesta face.

Na Tabela 4.2 apresentam-se os resultados para a temperatura de queima das pastas de metalização de $880\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabela 4.2. Tensão de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), fator de forma (FF) e eficiência (η) das células solares bifaciais para a temperatura de queima das pastas de metalização de $880\text{ }^\circ\text{C}$ fabricadas com o processo A-2.

FACE FRONTAL				
Células	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)
A2-L1-26-06-08	390	30,3	0,509	6,0
A2-L2-26-06-08	404	30,6	0,491	6,1
A2-L3-26-06-08	399	27,5	0,500	5,5
A2-L4-26-06-08	372	23,2	0,483	4,2
Média	391 ± 12	28 ± 3	0,496 ± 0,011	5,5 ± 0,9
FACE POSTERIOR				
Células	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)
A2-L1-26-06-08	298	4,0	0,548	0,7
A2-L2-26-06-08	324	4,1	0,574	0,8
A2-L3-26-06-08	319	3,6	0,538	0,6
A2-L4-26-06-08	266	3,1	0,465	0,4
Média	302 ± 23	3,7 ± 0,5	0,53 ± 0,05	0,6 ± 0,2

Comparando a Tabela 4.2 com a Tabela 4.1, verifica-se que os resultados são similares, com ligeira melhora no FF e Voc. Com o processo A-2, a eficiência na face frontal e posterior de melhor célula bifacial é de 6,1 % e 0,8 %, respectivamente, como mostra a Figura 4.7. Desta análise, pode-se concluir que em células bifaciais n^+pn^+ o filme AR sob a malha metálica afeta pouco o desempenho dos dispositivos.

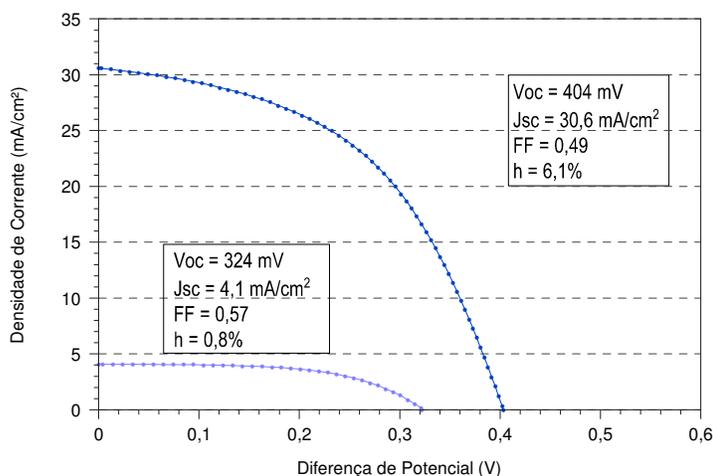


Figura 4.7 Características elétricas J-V da melhor célula solar bifacial (L2-26/06/08) obtida com o processo A-2 e $T_O = 880\text{ }^\circ\text{C}$

4.1.3. Análise da Formação de BSF Seletivo de Al

A diferença entre os processos B e o processo A é que nos processos B foi implementado o BSF seletivo com pasta de Al PV 322. Foram desenvolvidos processos B diferenciados em relação a deposição do filme AR, formação do BSF e metalização na face posterior, para analisar a influência do BSF seletivo e do filme AR na metalização desta face.

As lâminas fabricadas com o processo B-1, após deposição do filme antirreflexo em ambas as faces receberam a deposição da pasta de alumínio na face posterior para formar o BSF seletivo.

Após a secagem da pasta de Al no forno de esteira, foi realizada a metalização com pasta de Ag na face frontal e pasta Ag/Al na face posterior. Nesse

caso, a difusão de Al e a queima das pastas de metalização são simultâneas. A única diferença do processo B-2 em relação ao processo B-1 está na metalização na face posterior.

Ao invés de colocar a pasta de Al/Ag sobre a pasta de alumínio, optou-se por colocar a mesma pasta de prata da face frontal sobre a de Al.

Na Figura 4.8 apresenta-se um esquema da parte final dos processos B-1 e B-2.

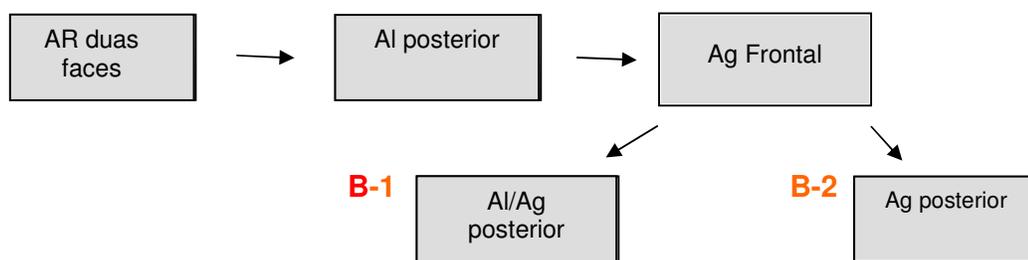


Figura 4.8 Esquema da deposição do filme AR e da metalização com os processos B-1 e B-2.

Desta forma, foi possível analisar a influência do BSF seletivo e a metalização na face posterior, quando a difusão do Al e a queima das pastas são realizadas em um único passo térmico.

Na Tabela 4.3 mostram-se os resultados obtidos com os processos B-1 e B-2. Pode-se verificar que os valores da eficiência são muito baixos e inferiores aos apresentados na Tabela 4.2. Também fica evidente que, neste caso, deve ser usada a pasta de Al/Ag na face posterior, pois a J_{sc} e V_{oc} diminuem abruptamente quando se usa a pasta de Ag sobre o BSF de Al.

A média dos valores da resistência de folha foi de $28 \Omega/$ para a superfície frontal e $31 \Omega/$ na posterior. O tempo de vida dos portadores minoritários ao final do processo foi de $100 \mu s$. Estes resultados são típicos após a difusão de fósforo e demonstram que a baixa eficiência é provocada pela forma com que a região de BSF, filme AR e metalização são realizadas.

Tabela 4.3. Tensão de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), fator de forma (FF) e eficiência (η) medidas em ambas as faces das células solares bifaciais para a temperatura de queima das pastas de metalização e difusão de Al ($T_{Q,D}$) simultaneamente de 880 °C nos processos B-1 e B-2.

FACE FRONTAL				
Célula	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)
B1-L1-26-06-08	185	28,8	0,285	1,5
B1-L2-26-06-08	298	29,3	0,381	3,3
B1-L3-26-06-08	212	27,3	0,309	1,8
B1-L4-26-06-08	286	24,6	0,336	2,4
B1-L5-26-06-08	98	17,2	0,258	0,4
Média	215,8 ± 81,4	25,4 ± 4,9	0,314 ± 0,047	1,9 ± 1,1
B2-L1-26-06-08	38	9,9	0,229	0,1
B2-L2-26-06-08	27	6,7	0,251	0,1
B2-L3-26-06-08	51	12,7	0,253	0,2
B2-L4-26-06-08	26	7,7	0,248	0,1
B2-L5-26-06-08	41	10,2	0,251	0,1
B2-L6-26-06-08	33	13,7	0,251	0,1
Média	36 ± 9	10,2 ± 2,7	0,247 ± 0,009	0,12 ± 0,04
FACE POSTERIOR				
Célula	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)
B1-L1-26-06-08	53	3,6	0,279	0,1
B1-L2-26-06-08	133	3,4	0,323	0,2
B1-L3-26-06-08	80	3,3	0,297	0,1
B1-L4-26-06-08	101	3,4	0,272	0,1
B1-L5-26-06-08	29	3,0	0,251	0,0
Média	80 ± 40	3,34 ± 0,22	0,284 ± 0,027	0,10 ± 0,05
B2-L1-26-06-08	10	1,7	0,253	0,0
B2-L2-26-06-08	13	3,0	0,240	0,0
B2-L3-26-06-08	13	2,1	0,248	0,0
B2-L4-26-06-08	10	2,5	0,235	0,0
B2-L5-26-06-08	14	2,9	0,243	0,0
B2-L6-26-06-08	8	2,9	0,232	0,0
Média	11,3 ± 2,3	2,5 ± 0,5	0,242 ± 0,008	0,0 ± 0,0

Neste processo também foi observado que na malha de metalização o alumínio na face posterior começou a se soltar da célula durante a caracterização elétrica, conforme nos mostra a Figura 4.9.

Para analisar experimentalmente a influência do filme AR depositado sob a pasta de Al, nos processos B-3 e B-4 a deposição da pasta para a formação do emissor seletivo p^+ na face posterior foi realizada antes da deposição do filme AR.

No processo B-3, representado na Figura 4.10, a pasta de Al é depositada após o filme AR na face frontal e sobre o filme AR na face posterior.

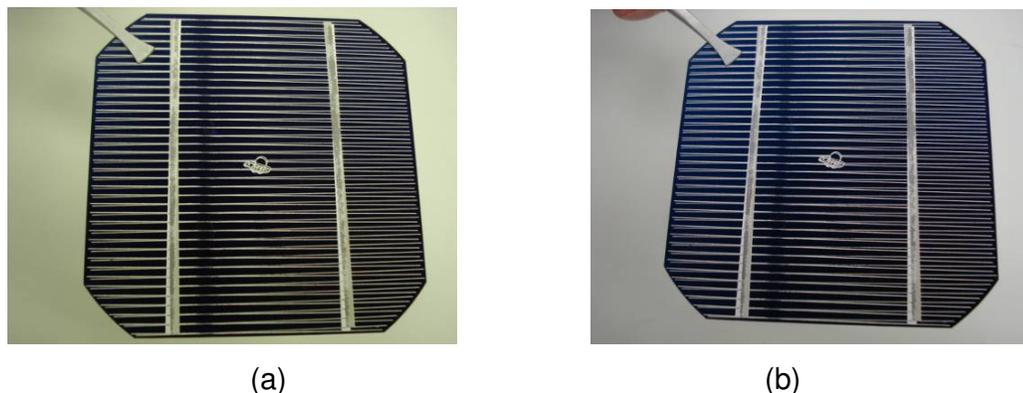


Figura 4.9 (a) e (b): Células bifaciais com perda da malha de metalização na face posterior. As células solares foram fabricadas com o processo B-1.

Portanto, na face posterior foi depositado: pasta de Al, filme AR, pasta de metalização Ag/Al e, então, realizada a difusão de Al e queima das pastas simultaneamente na temperatura de 880 °C e 900 °C. Neste processo, ocorreu contato de Al diretamente com o substrato de Si.

A seqüência da etapa final do processo B-4 está mostrada na Figura 4.11. Neste processo, inicialmente foi depositada a pasta de Al e então o filme antirreflexo em ambas as faces e a metalização padrão. Neste caso, também a pasta de Al, fez contato direto com o substrato de Si.

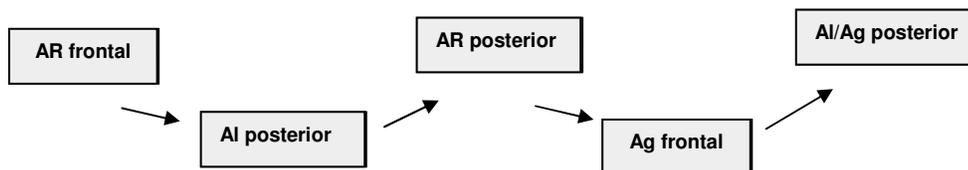


Figura 4.10 Esquema dos processos de deposição do filme AR e pasta de Al e metalização para o processo **B-3**.

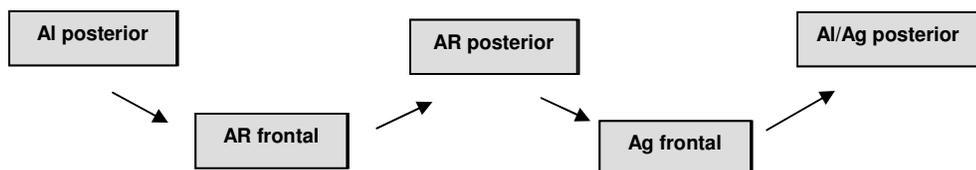


Figura 4.11 Características do processo **B-4** de fabricação de células bifaciais com BSF de Al metalizado antes da aplicação do filme AR de TiO₂, em 01/07/08.

As Tabelas 4.4 e 4.5 mostram os resultados obtidos durante a caracterização das células solares bifaciais com os processos B-3 e B-4, respectivamente.

Tabela 4.4. Tensão de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), fator de forma (FF) e eficiência (η) das células solares bifaciais em função da temperatura de queima das pastas de metalização e difusão de Al (T_{Q-D}), fabricadas com o processo B-3.

FACE FRONTAL					
T_{Q-D} (°C)	Células	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)
880	B3-L1-01/07/08	505	30,6	0,728	11,3
	B3-L2-01/07/08	507	30,8	0,712	11,1
	Média	506 ± 1	30,7 ± 0,1	0,720 ± 0,011	11,2 ± 0,1
900	B3-L3-01/07/08	521	30,7	0,713	11,4
	B3-L4-01/07/08	515	30,8	0,717	11,4
	B3-L5-01/07/08	516	30,4	0,707	11,1
	Média	517 ± 3	30,6 ± 0,2	0,712 ± 0,005	11,3 ± 0,2
FACE POSTERIOR					
T_{Q-D} (°C)	Células	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)
880	B3-L1-01/07/08	441	3,5	0,725	1,1
	B3-L2-01/07/08	456	3,5	0,713	1,2
	Média	449 ± 11	3,5 ± 0,7	0,719 ± 0,008	1,15 ± 0,07
900	B3-L3-01/07/08	459	3,5	0,714	1,2
	B3-L4-01/07/08	450	3,6	0,713	1,2
	B3-L5-01/07/08	454	3,5	0,708	1,1
	Média	454 ± 4	3,53 ± 0,07	0,712 ± 0,003	1,17 ± 0,06

Nota-se que a eficiência média na face frontal é de 11,3 %, devido principalmente ao aumento na Voc e FF. Para o processo B-4 a melhor temperatura de queima das pastas e difusão do Al (T_{Q-D}) foi de 880 °C, e para o processo B-3 os resultados são similares para ambas T_{Q-D} . No entanto, a eficiência na face posterior é muito baixa, da ordem de 1,1 % para ambos os processos. A resistência de folha medida em ambas as faces foi 30 Ω/\square e 23 Ω/\square e o valor do tempo de vida dos minoritários após difusão de fósforo foi de 120 μs , comprovando que os baixos valores da eficiência na face posterior são resultados dos processos B-3 e B-4. Portanto, os resultados destes processos são similares.

Na Figura 4.12 apresenta-se a curva J-V para a melhor célula solar, com eficiência de 11,5 % na face frontal e 1,2 % na face posterior. Portanto pode-se concluir que este processo resulta em células solares bifaciais com baixa eficiência na face posterior.

Tabela 4.5. Tensão de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), fator de forma (FF) e eficiência (η) das células solares bifaciais em função da temperatura de queima das pastas de metalização e difusão de Al (TQ-D), fabricadas com o processo B-4.

FACE FRONTAL					
T_{Q-D} (°C)	Células	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
880	B4-L1-01/07/08	519	31,2	0,709	11,5
	B4-L2-01/07/08	520	31,0	0,716	11,5
	B4-L3-01/07/08	512	31,0	0,705	11,2
	B4-L4-01/07/08	514	30,9	0,695	11,0
	Média	516 ± 4	31,0 ± 0,1	0,706 ± 0,009	11,3 ± 0,2
900	B4-L5-01/07/08	513	30,9	0,636	10,1
	B4-L6-01/07/08	515	30,8	0,680	10,8
	B4-L7-01/07/08	507	30,5	0,659	10,2
		Média	512 ± 4	30,7 ± 0,2	0,658 ± 0,022
FACE POSTERIOR					
T_{Q-D} (°C)	Células	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
880	B4-L1-01/07/08	456	3,5	0,703	1,1
	B4-L2-01/07/08	457	3,5	0,710	1,2
	B4-L3-01/07/08	451	3,5	0,707	1,1
	B4-L4-01/07/08	451	3,6	0,705	1,1
	Média	454 ± 3	3,50 ± 0,06	0,706 ± 0,003	1,10 ± 0,06
900	B4-L5-01/07/08	451	3,5	0,694	1,1
	B4-L6-01/07/08	452	3,5	0,704	1,1
	B4-L7-01/07/08	440	3,5	0,671	1,1
		Média	448 ± 7	3,5 ± 0,0	0,690 ± 0,017

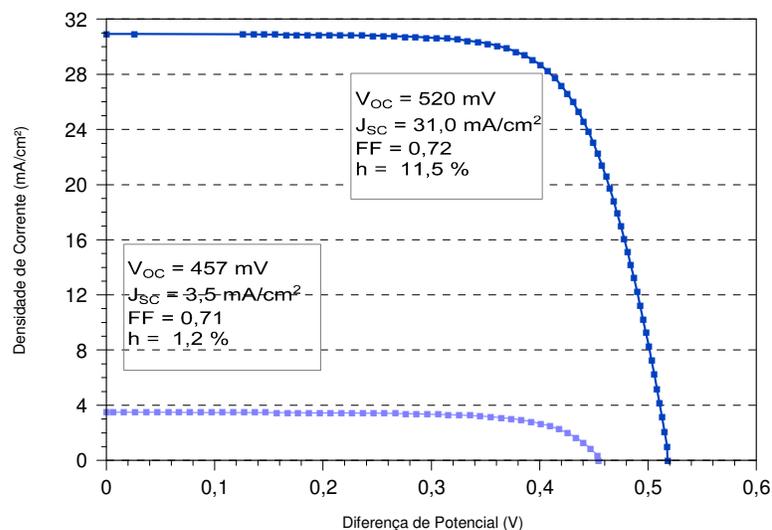


Figura 4.12 Características elétricas J-V da melhor célula solar bifacial (L2-01/07/08) obtida com o processo B-4 e $T_Q = 880$ °C

4.1.4. Comparação dos Melhores Resultados

Na Tabela 4.6 apresentam-se as características elétricas das melhores células solares bifaciais para os processos A e B. Pode-se concluir que células solares sem BSF seletivo de Al (processo A) apresentam baixa eficiência, da ordem de 6 % na face frontal e da ordem de 0,7 % na face posterior.

Também se constatou que os resultados são similares para a deposição do filme AR na face posterior sob ou sobre a malha de metalização formada por pasta de Ag/Al.

Tabela 4.6. Características elétricas das melhores células bifaciais com estrutura n^+pn^+ , para os processos A e B.

FACE FRONTAL						
Processo	T_{Q-D} (°C)	Célula	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)
A-1	930	L4-23/06/08	424	28,5	0,490	5,9
A-2	880	L2-26/06/08	404	30,6	0,491	6,1
B-1	880	L2-26/06/08	298	29,3	0,381	3,3
B-3	900	L3-01/07/08	521	30,7	0,713	11,4
B-4	880	L2-01/07/08	520	31,0	0,716	11,5
Média			430 ± 90	30,0 ± 1,1	0,56 ± 0,15	8 ± 4
FACE POSTERIOR						
Processo	T_{Q-D} (°C)	Célula	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)
A-1	930	L4-23/06/08	277	4,1	0,555	0,6
A-2	880	L2-26/06/08	324	4,1	0,574	0,8
B-1	880	L2-26/06/08	133	3,4	0,323	0,2
B-3	900	L3-01/07/08	459	3,5	0,714	1,2
B-4	880	L2-01/07/08	457	3,5	0,710	1,2
Média			330 ± 140	3,7 ± 0,4	0,580 ± 0,160	0,8 ± 0,4

No entanto, para os processos com emissor seletivo de Al, verificou-se que a pasta de Al deve ser depositada diretamente sobre o substrato de Si. A eficiência de 3,3 % na face frontal da melhor célula solar (processo B-1) com o filme AR sob a pasta de Al é inferior a eficiência de 11,5 %, para o processo com a pasta de Al diretamente em contato com o substrato de Si (processos B-3 e B-4).

Todas as células solares com os processos A e B apresentaram baixa eficiência na face posterior, provocada principalmente pela baixa densidade de corrente de curto-circuito.

Esta reduzida densidade de corrente de curto-circuito em células n^+pn^+ foi observada por Barañano [26]. Para comparar diferentes estruturas ou técnicas de fabricação o autor utilizou, além dos parâmetros elétricos típicos, o fator de simetria de corrente elétrica de curto-circuito. Este parâmetro é definido como a razão entre a corrente de curto-circuito da célula bifacial quando a mesma é iluminada pela face posterior e a corrente de curto-circuito quando há iluminação na face frontal.

Barañano [26] comenta que estruturas n^+pn^+ teoricamente podem atingir fator de simetria de 9 % para lâminas de 300 μm de espessura. Os resultados experimentais demonstraram valores do fator de simetria de 7 % e 15 %.

Em relação aos resultados da Tabela 4.6, pode-se determinar que o fator de simetria fica entre 11 % e 14 %, concordando com os resultados experimentais de Barañano. É interessante comentar que no mesmo trabalho há uma observação sobre a possibilidade de melhorar a célula com a formação de regiões p^+ seletivas com pasta de Al, mas não são apresentados resultados experimentais.

4.2. Células Bifaciais n^+pp^+

4.2.1. Formação das Regiões p^+ com BBr_3

4.2.1.1. Metodologia

O objetivo desta atividade foi desenvolver células solares bifaciais com difusão de boro em uma das faces para formar a região p^+ , a qual será denominada de face posterior.

Este processo possui diferenças significativas em relação aos processos A e B, principalmente no que se refere ao número de passos no processamento. Os processos de texturação e limpezas químicas são iguais aos dos processos A e B, como mostra a Figura 4.13. Este processo foi denominado de processo C e é constituído das etapas descritas a seguir:

- Texturação

- Limpeza RCA completa.
- Oxidação
- Aplicação de resina, ataque do óxido e limpeza da resina.
- Limpeza RCA completa.
- Difusão com BBr_3 .
- Ataque em HF e limpeza RCA completa.
- Oxidação
- Aplicação de resina, ataque do óxido e limpeza da resina.
- Limpeza RCA completa.
- Difusão com $POCl_3$.
- Ataque do óxido com HF + RCA_2 .
- Filme Anti-reflexo de TiO_2 .
- Metalização com Ag na face frontal e Al/Ag na face posterior da célula e corte com laser.

Após texturação e limpeza inicial, as lâminas são oxidadas para proteger a face frontal (n^+) da difusão de boro. A oxidação foi realizada no forno Tystar a 1000 °C durante 120 minutos.

Após a oxidação foi depositada resina fotossensível na face frontal e retirado o óxido na face posterior com HF tampão. Então as lâminas foram submetidas à limpeza química RCA e foi realizada a difusão no forno convencional, marca Bruce, com BBr_3 para formar a região de BSF p^+ em toda a superfície da lâmina. Após o ataque do óxido, as lâminas foram novamente oxidadas para proteger a região p^+ da difusão com $POCl_3$. A face posterior p^+ foi recoberta com resina e retirado o óxido na face frontal em solução HF tampão. Novamente as lâminas foram submetidas à limpeza química para posterior difusão de fósforo para formar o emissor na face frontal. Após a difusão com $POCl_3$, o óxido nas lâminas foi retirado e depositado o filme AR.

O filme antirreflexo de 68 nm de espessura de TiO_2 foi depositado nas duas faces antes da metalização. A metalização por serigrafia e a malha metálica em ambas as faces é igual àquela dos processos A e B.

Em todas as células a metalização padrão com Ag na face frontal e na face posterior Al/Ag foi realizada com velocidade de esteira de 180 cm/min.



Figura 4.13. Esquema do processo de fabricação de células solares bifaciais com o dopante BBr_3 para formar a região p^+ .

O objetivo desta etapa foi analisar a influência da temperatura de difusão de fósforo e de boro, a concentração de BBr_3 no ambiente durante a difusão e a ordem da difusão de fósforo e boro.

4.2.1.2. Difusão de Boro a 1000 °C

A difusão de boro com o dopante BBr_3 foi realizada nas temperaturas 1000 °C e 900 °C, mantendo os outros parâmetros constantes. Inicialmente, para a temperatura de difusão de fósforo de 900 °C, foi realizada a difusão de boro a 1000 °C, com concentrações de BBr_3 no ambiente de 0,07 % e 0,1 %. A temperatura da queima das pastas metálicas foi de 870 °C.

Para o processo com concentração de BBr_3 de 0,07 %, a resistência de folha média na região p^+ foi elevada com valor de $(330 \pm 8) \Omega/\square$. O valor médio deste parâmetro para a concentração de BBr_3 de 0,1 % foi de $(100 \pm 50) \Omega/\square$.

Em ambos os processos, a R_{\square} na região n^+ variou entre $25 \Omega/\square$ e $30 \Omega/\square$ e o tempo de vida dos portadores minoritários após a difusão de boro foi baixo, variando de 30 μs a 60 μs .

Na Tabela 4.7 apresentam-se o resultado da V_{oc} , J_{sc} , FF e η das células em função da concentração percentual do dopante de boro.

Tabela 4.7 - Características elétricas das células bifaciais n^+pp^+ em função da concentração de BBr_3 .

FACE FRONTAL					
BBr_3 (%)	Células	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	η (%)
0,07	C-L1-29/07/08	570	29,3	0,728	12,2
	C-L2-29/07/08	537	30,2	0,526	8,5
	Média	554 ± 23	29,8 ± 0,6	0,63 ± 0,14	10,4 ± 2,6
0,1	C-L3-14/08/08	551	27,0	0,721	10,7
	C-L4-14/08/08	541	29,0	0,709	11,1
	Média	546 ± 7	28,0 ± 1,4	0,715 ± 0,009	10,9 ± 0,3
FACE POSTERIOR					
BBr_3 (%)	Células	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	η (%)
0,07	C-L1-29/07/08	550	12,9	0,756	5,4
	C-L2-29/07/08	476	3,7	0,617	1,1
	Média	510 ± 50	8 ± 7	0,69 ± 0,10	3 ± 3
0,1	C-L3-14/08/08	530	11,0	0,746	4,4
	C-L4-14/08/08	516	10,1	0,743	3,9
	Média	520 ± 10	10,6 ± 0,6	0,745 ± 0,002	4,2 ± 0,4

Nota-se que a concentração de BBr_3 de 0,07 % resulta em células com melhores valores da tensão de circuito aberto (V_{oc}) e densidade de corrente de

curto-circuito com iluminação na face frontal. Porém não aconteceu o mesmo na face posterior da lâmina. Aumentando-se o percentual de boro para 0,1 % durante a difusão em média, aumentou-se a densidade de corrente de curto-circuito e a tensão de circuito aberto para iluminação na face posterior com boro.

Também, verifica-se que com a concentração de 0,1 % as células solares apresentam parâmetros elétricos uniformes. No entanto, para a concentração de 0,07 % os valores são muito dispersos. Portanto, apesar da melhor célula com eficiência de 12,2 % na face frontal e 5,4 % na face posterior ter sido fabricada com 0,07 % de BBr_3 , os melhores valores médios foram obtidos com a maior concentração: 10,9 % na face frontal e 4,2 % na face posterior. De qualquer modo, para ambas as concentrações a eficiência na face posterior é baixa.

Na tentativa de melhorar a eficiência na face posterior comparou-se o resultado de processos com difusão de fósforo antes da difusão de boro, ou seja, no processo representado na Figura 4.13, a etapa 11 substituiu a etapa 7 e vice-versa. As células L1 e L2 receberam a difusão de boro com dopante BBr_3 primeiro e as células L3, L4 e L5 difundiu-se primeiramente o fósforo.

A difusão de boro nas lâminas L1 e L2 foi implementada na temperatura de 1000 °C durante 60 minutos. Após a difusão, limpeza química e oxidação durante 120 minutos, deposição de resina e limpeza química foi realizada a difusão de fósforo a 900 °C.

As lâminas L3, L4, e L5 receberam a difusão de fósforo primeiramente na temperatura de 930 °C. Após passarem pelas mesmas etapas de limpeza, oxidação e resina, foi realizada a difusão de boro a 900 °C durante 60 minutos. Em todas as células foi depositado o filme antirreflexo e a metalização padrão. A queima das pastas serigráficas de metalização foi realizada a 860 °C.

A resistência de folha em uma lâmina-amostra com difusão de boro a 1000 °C anterior a difusão de fósforo foi de 330 Ω/\square . Provavelmente durante a oxidação a 1000 °C houve segregação de boro, pois o valor de 120 Ω/\square foi medido

na região p^+ com difusão de fósforo em primeiro lugar. Neste caso, a temperatura de difusão de boro foi realizada a 900 °C. Quando o boro é difundido primeiro, o tempo de vida dos minoritários após a difusão de fósforo é maior, com valor de 60 μs em relação ao valor de 40 μs , para o processo com difusão de fósforo ao princípio.

Os resultados são apresentados na Tabela 4.8. Observa-se que quando a difusão de fósforo é realizada primeiramente, a eficiência na face frontal com fósforo diminui, porém a eficiência na face posterior aumenta. Neste caso, as células apresentaram bifacialidade maior do que as células difundidas com boro antes do fósforo.

Tabela 4.8 – Características elétricas das células bifaciais n^+pp^+ para comparação em relação à ordem da difusão de boro.

FACE FRONTAL					
Difusão	Células	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)
1° Boro	C-L1-29/07/08	570	29,3	0,728	12,2
	C-L2-29/07/08	537	30,2	0,526	8,5
	Média	553 ± 23	29,8 ± 0,6	0,63 ± 0,14	10,4 ± 2,6
1° Fósforo	C-L3-29/07/08	555	24,0	0,712	9,3
	C-L4-29/07/08	523	22,1	0,700	8,1
	C-L5-29/07/08	526	22,5	0,704	8,3
	Média	535 ± 18	22,9 ± 1,0	0,705 ± 0,006	8,6 ± 0,6
FACE POSTERIOR					
Difusão	Células	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η
1° Boro	C-L1-29/07/08	550	12,9	0,756	5,4
	C-L2-29/07/08	476	3,7	0,617	1,1
	Média	510 ± 50	8 ± 6	0,69 ± 0,10	3 ± 3
1° Fósforo	C-L3-29/07/08	558	21,4	0,715	8,5
	C-L4-29/07/08	494	6,8	0,741	2,5
	C-L5-29/07/08	498	7,1	0,743	2,6
	Média	520 ± 40	12 ± 8	0,733 ± 0,016	5 ± 3

A eficiência da melhor célula com difusão de boro primeiro é de 12,2 % e 5,4 %, com bifacialidade de 0,44. Define-se bifacialidade como a razão entre a eficiência com iluminação pela face frontal e a eficiência quando a célula é iluminada na face posterior, com BSF de boro.

A Tabela 4.9 mostra o resultado das características elétricas para a difusão de fósforo a 875 °C e 900 °C. A concentração de BBr_3 foi de 0,1 %.

Tabela 4.9 - Características elétricas das células bifaciais com difusão de BBr_3 em função da temperatura de difusão com o dopante $POCl_3$.

FACE FRONTAL					
T_D (°C)	Células	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)
875	C-L1-04/09/08	539	30,5	0,588	9,7
	C-L2-04/09/08	540	30,6	0,586	9,7
	C-L3-04/09/08	540	30,2	0,602	9,8
	C-L4-04/09/08	543	30,3	0,636	10,5
	C-L5-04/09/08	543	30,5	0,631	10,5
	Média	541,0 ± 1,9	30,4 ± 0,2	0,609 ± 0,024	10,0 ± 0,4
900	C-L3-14/08/08	551	27,0	0,721	10,7
	C-L4-14/08/08	541	29,0	0,709	11,1
	Média	546 ± 7	28,0 ± 1,4	0,715 ± 0,009	10,9 ± 0,3
FACE POSTERIOR					
	Células	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)
875	C-L1-04/09/08	504	7,3	0,714	2,6
	C-L2-04/09/08	504	7,1	0,718	2,6
	C-L3-04/09/08	506	7,6	0,729	2,8
	C-L4-04/09/08	518	10,1	0,720	3,8
	C-L5-04/09/08	517	10,1	0,727	3,8
	Média	510 ± 7	8,4 ± 1,5	0,722 ± 0,006	3,1 ± 0,6
900 °C	C-L3-14/08/08	530	11,0	0,746	4,4
	C-L4-14/08/08	516	10,1	0,743	3,9
	Média	520 ± 10	10,6 ± 0,6	0,745 ± 0,002	4,2 ± 0,4

Por outro lado, a melhor célula com difusão de boro inicial (C-L3-29/07/08) resultou na eficiência de 9,3 % e 8,5 %, com bifacialidade de 0,89. Para avaliar a influência do emissor foram implementados processos, segundo o esquema apresentado na Figura 4.13, com difusão de $POCl_3$ a 875 °C e 900 °C.

As células cuja difusão de fósforo foi realizada à temperatura de 900 °C apresentaram maior eficiência, fator de forma, tensão de circuito aberto (Voc), nas duas faces da célula. A densidade de corrente de curto-circuito das mesmas foi maior somente na face posterior das células.

A bifacialidade das células solares n^+pp^+ difundidas com $POCl_3$ a temperatura de 900 °C também é maior comparada a bifacialidade das células cuja difusão do dopante foi à temperatura de 875 °C.

As eficiências de 10,7 % e 4,4 % foram encontradas na melhor célula com difusão de fósforo a 900 °C. No entanto, a melhor célula com POCl₃ difundido na temperatura de 875 °C apresentou a eficiência de 10,5 % e 3,8 %.

4.2.1.3. Difusão de Boro a 900 °C

Foram realizados processos para fabricação de células solares com difusão de boro com BBr₃ na temperatura de 900 °C. Avaliou-se a influência da concentração de boro no ambiente de 0,07 %, 0,1 % e 0,15 % para diferentes temperaturas de queima das pastas de serigrafia.

A Tabela 4.10 resume os resultados obtidos na caracterização das células solares bifaciais no processo com concentração de BBr₃ de 0,07 % e temperatura de difusão de POCl₃ de 900 °C para as temperaturas de queima das pastas de metalização de 860 °C, 880 °C e 890°C.

Nesse processo o tempo de vida dos portadores minoritários após a difusão de fósforo, é da ordem de 60µs e a resistência de folha é de $(26 \pm 2) \Omega/\square$ e $(180 \pm 30) \Omega/\square$ na região n⁺ e p⁺, respectivamente.

Analisando os resultados para os três T_Q pode-se verificar que as melhores eficiências ocorrem para a menor temperatura de queima. A Voc, Jsc, e η, em ambas faces das células, decrescem com aumento da T_Q. A Jsc na face posterior e o fator de forma apresentam valores baixos.

Como mostra a Figura 4.14, a melhor célula apresenta a eficiência 11,3 % e 7,6 %, com bifacialidade de 0,65. Esta eficiência é maior que a eficiência da melhor célula com a mesma concentração de boro e temperatura de difusão de 1000 °C.

Nos processos seguintes, a concentração de boro foi alterada para 0,1 % de dopante e a temperatura da queima das pastas de metalização foi variada de 840 °C a 870 °C. Analisando os dados apresentados na Tabela 4.11, nota-se que as temperaturas de queima de 840 °C e de 860 °C resultam nas maiores eficiências médias, tanto para a face frontal quanto para a face posterior. Também se verifica que a Jsc na face posterior continua baixa.

Tabela 4.10. Características elétricas das células solares bifaciais com difusão de fósforo (POCl_3) e boro (BBr_3) na temperatura 900 °C e concentração de BBr_3 de 0,07 % em função da temperatura de queima das pastas de metalização.

FACE FRONTAL					
T_a (°C)	Células	Voc (mV)	Jsc (mA/cm^2)	FF	η (%)
860	C-L1-14/07/08	562	31,6	0,635	11,3
	C-L2-14/07/08	556	32,7	0,589	10,7
	C-L3-14/07/08	555	32,9	0,620	11,3
	Média	558 ± 4	32,4 ± 0,6	0,615 ± 0,024	11,1 ± 0,4
880	C-L4-14/07/08	548	32,5	0,595	10,6
	C-L5-14/07/08	547	32,3	0,608	10,7
	C-L6-14/07/08	548	32,6	0,603	10,8
	Média	547,7 ± 0,7	32,5 ± 0,2	0,602 ± 0,014	10,7 ± 0,1
890	C-L7-14/07/08	542	31,5	0,590	10,1
	C-L8-14/07/08	546	31,8	0,614	10,7
	C-L9-14/07/08	546	31,8	0,605	10,5
	Média	544,7 ± 2,4	31,7 ± 0,1	0,603 ± 0,012	10,4 ± 0,3
FACE POSTERIOR					
T_a (°C)	Células	Voc (mV)	Jsc (mA/cm^2)	FF	η (%)
860	C-L1-14/07/08	551	20,6	0,672	7,6
	C-L2-14/07/08	539	18,7	0,629	6,4
	C-L3-14/07/08	542	18,1	0,679	6,7
	Média	544 ± 6	19,1 ± 1,3	0,660 ± 0,027	6,9 ± 0,6
880	C-L4-14/07/08	535	16,2	0,672	5,8
	C-L5-14/07/08	532	15,7	0,679	5,7
	C-L6-14/07/08	532	16,3	0,679	5,9
	Média	533,0 ± 1,7	16,1 ± 0,3	0,677 ± 0,004	5,8 ± 0,1
890	C-L7-14/07/08	524	13,5	0,663	4,7
	C-L8-14/07/08	528	13,8	0,694	5,1
	C-L9-14/07/08	529	14,8	0,683	5,4
	Média	527,0 ± 2,7	14,0 ± 0,7	0,680 ± 0,016	5,1 ± 0,3

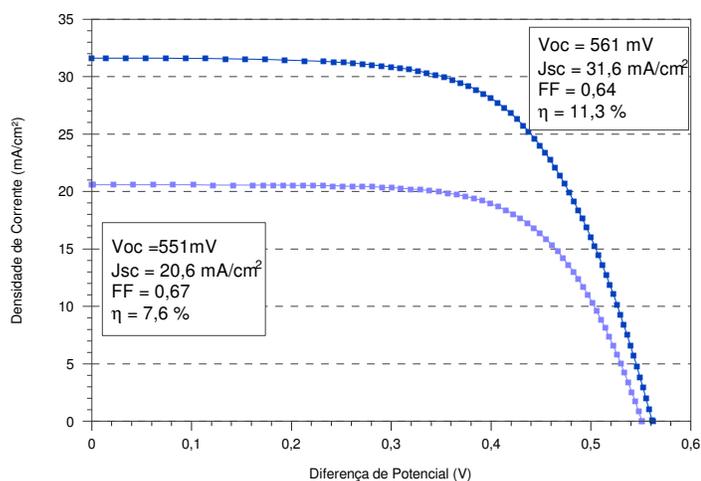


Figura 4.14. Características elétricas da melhor célula bifacial processada com difusão de BBr_3 a 900 °C e concentração de 0,07 %

Tabela 4.11. Características elétricas das células solares bifaciais com difusão de fósforo (POCl_3) e boro (BBr_3) na temperatura 900 °C e concentração de BBr_3 de 0,1 % em função da temperatura de queima das pastas de metalização.

FACE FRONTAL					
T_Q (°C)	Células	Voc (mV)	Jsc (mA/cm^2)	FF	η (%)
840	C-L1-01/10/09	553	31,7	0,647	11,3
	C-L2-01/10/09	542	31,0	0,641	10,8
	Média/	548 ± 8	31,4 ± 0,5	0,644 ± 0,004	11,1 ± 0,4
850	C-L3-01/10/09	551	26,3	0,614	8,9
	C-L4-01/10/09	543	31,5	0,617	10,6
	C-L5-01/10/09	537	31,1	0,617	10,3
	Média	544 ± 7	29,6 ± 2,9	0,616 ± 0,002	9,9 ± 0,9
860	C-A1-16/09/08	575	33,0	0,676	12,8
	C-A2-16/09/08	572	33,9	0,654	12,7
	C-L6-01/10/09	551	32,7	0,624	11,2
	C-L7-01/10/09	548	30,9	0,621	10,5
	Média	562 ± 14	32,6 ± 1,3	0,644 ± 0,026	11,8 ± 1,1
870	C-A3-16/09/08	561	33,2	0,623	11,6
	C-A4-16/09/08	545	30,9	0,599	10,1
	C-L5-16/09/08	540	30,2	0,618	10,1
	C-L8-01/10/09	539	31,0	0,608	10,2
	C-L9-01/10/09	541	30,1	0,571	9,3
	Média	545 ± 9	31,1 ± 1,2	0,604 ± 0,021	10,3 ± 0,8
FACE POSTERIOR					
T_Q (°C)	Células	Voc (mV)	Jsc (mA/cm^2)	FF	η (%)
840	C-L1-01/10/09	528	12,0	0,714	4,5
	C-L2-01/10/09	508	10,4	0,641	3,4
	Média	518 ± 14	11,2 ± 1,2	0,68 ± 0,05	4,0 ± 0,8
850	C-L3-01/10/09	534	16,6	0,648	5,7
	C-L4-01/10/09	504	8,3	0,649	2,7
	C-L5-01/10/09	496	9,2	0,567	2,6
	Média	510 ± 20	11 ± 5	0,62 ± 0,05	3,7 ± 1,8
860	C-A1-16/09/08	562	20,9	0,714	8,4
	C-A2-16/09/08	558	20,6	0,708	8,1
	C-L6-01/10/09	524	12,3	0,665	4,28
	C-L7-01/10/09	514	9,9	0,659	3,35
	Média	540 ± 24	16 ± 6	0,687 ± 0,029	6,1 ± 2,6
870	C-A3-16/09/08	545	17,90	0,663	6,47
	C-A4-16/09/08	512	8,91	0,669	3,05
	C-L5-16/09/08	501	7,13	0,672	2,40
	C-L8-01/10/09	498	8,69	0,611	2,65
	C-L9-01/10/09	503	7,74	0,622	2,42
	Média	512 ± 19	13 ± 5	0,648 ± 0,029	3,4 ± 1,7

A célula solar com maior eficiência, de 12,8 % face frontal e 8,4 % na face posterior, conforme mostra a Figura 4.15, foi processada com $T_Q = 860$ °C. A Voc de 575 mV na face frontal foi o maior valor medido e demonstra que ocorreu BSF. No entanto, a Jsc na face posterior é baixa bem como o fator de forma quando a célula é iluminada pela região n^+ .

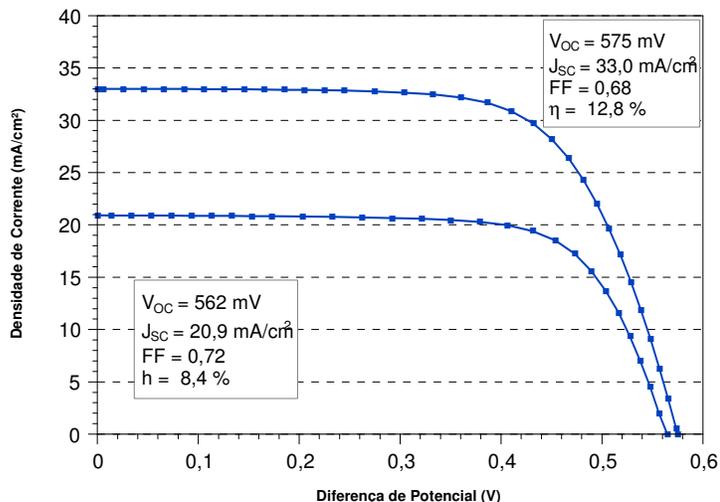


Figura 4.15. Características elétricas da melhor célula bifacial processada com difusão de BBr_3 a 900 °C e concentração de $0,1\%$ (C-A1-16/09/08).

Analisando os parâmetros apresentados na Tabela 4.11, observou-se que ocorre uma significativa dispersão de valores. Para avaliar a influência da difusão de boro, foram realizadas difusões em lâminas-amostras com $POCl_3$ e com BBr_3 separadamente. Ambas as difusões foram realizadas a 900 °C.

Constatou-se que as médias das medidas da resistência de folha em três lâminas com difusão de boro foram (300 ± 60) Ω/\square , (290 ± 90) Ω/\square e (90 ± 30) Ω/\square . De fato, a difusão de BBr_3 é pouco uniforme em uma amostra e varia significativamente entre lâminas.

Os resultados deste parâmetro para a difusão de fósforo foram: (24 ± 3) Ω/\square , (26 ± 2) Ω/\square , e (23 ± 2) Ω/\square . Portanto, a dispersão nas características elétricas das células bifaciais com BSF formado com difusão de BBr_3 é provocada pela difusão não uniforme de boro de uma lâmina para outra.

A concentração de BBr_3 no ambiente foi aumentada para $0,15\%$, para verificar se aumenta a uniformidade da difusão entre lâminas. Neste processo, a temperatura de queima das pastas de metalização foi variada de 850 °C a 880 °C. Os resultados dos parâmetros da caracterização das células bifaciais são comparados na Tabela 4.12. Nota-se que a dispersão entre os valores da eficiência é similar aos resultados para a concentração de BBr_3 de $0,1\%$ e é maior na face p^+ .

A maior eficiência média ocorre para a $T_Q = 850$ °C. Observa-se que, em média, a V_{oc} , J_{sc} e eficiência diminuem com o aumento da temperatura.

Tabela 4.12. Características elétricas das células solares bifaciais com difusão de fósforo ($POCl_3$) e boro (BBr_3) na temperatura 900 °C e concentração de BBr_3 de 0,15 % em função da temperatura de queima das pastas de metalização.

FACE FRONTAL					
T_Q (°C)	Célula	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
850	C-L1-23/09/08	552	32,3	0,635	11,3
	C-L2-23/09/08	535	30,5	0,614	10,0
	C-L3-23/09/08	535	30,0	0,632	10,2
	Média	540 ± 10	30,9 ± 1,2	0,627 ± 0,011	10,5 ± 0,7
860	C-L4-23/09/08	545	31,5	0,604	10,4
	C-L5-23/09/08	529	30,4	0,577	9,3
	C-L6-23/09/08	535	30,0	0,607	9,7
	Média	536 ± 8	30,6 ± 0,8	0,596 ± 0,017	9,8 ± 0,6
870	C-L7-23/09/08	540	30,5	0,611	10,1
	C-L8-23/09/08	532	29,5	0,599	9,41
	Média	536 ± 6	30,0 ± 0,7	0,605 ± 0,009	9,8 ± 0,5
880	C-L9-23/09/08	530	29,5	0,565	8,9
FACE POSTERIOR					
T_Q (°C)	Células	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
850	C-L1-23/09/08	534	16,3	0,674	5,9
	C-L2-23/09/08	490	6,5	0,660	2,1
	C-L3-23/09/08	495	6,5	0,726	2,3
	Média	506 ± 24	10 ± 6	0,69 ± 0,03	3,4 ± 2,1
860	C-L4-23/09/08	524	14,2	0,653	4,8
	C-L5-23/09/08	475	5,7	0,579	1,6
	C-L6-23/09/08	494	6,8	0,685	2,3
	Média	498 ± 25	9 ± 5	0,64 ± 0,05	2,9 ± 1,7
870	C-L7-23/09/08	512	9,9	0,689	3,5
	C-L8-23/09/08	492	6,5	0,684	2,2
	Média	502 ± 14	8,2 ± 2,4	0,687 ± 0,004	2,9 ± 0,9
880	C-L9-23/09/08	484	5,1	0,712	1,8

A eficiência de 5,9 % na face posterior da melhor célula bifacial é inferior ao resultado com concentração de 0,1 %. Na face frontal os valores são similares. Novamente se observam baixos valores do fator de forma.

Para as concentrações de 0,07 % e 0,15 % de BBr_3 no ambiente, a temperatura de queima que resultou nas melhores células foi 850 °C. Da mesma forma, para a concentração de 0,1 %, as melhores células bifaciais foram encontradas para T_Q de 840 °C e 860 °C.

Portanto, pode-se concluir que para o processo de fabricação de células bifaciais com BSF formado com difusão de boro a partir de BBr_3 , a melhor temperatura de difusão de boro é $900\text{ }^\circ\text{C}$, com concentração de dopante de 0,1 %. Para a difusão de fósforo com POCl_3 os melhores resultados também foram encontrados para a temperatura de $900\text{ }^\circ\text{C}$.

4.2.2. Formação da Região p^+ com Dopante PBF20

4.2.2.1. Metodologia

O objetivo desta atividade foi desenvolver um processo de fabricação de células solares industriais com difusão de boro com o dopante PBF 20, da *Filmtronics*. Este processo foi denominado processo D. Os processos de texturação, limpezas químicas, deposição de resina fotossensível, oxidação e difusão de fósforo foram similares ao processo com difusão com BBr_3 . A diferença, neste processo, está no método e no dopante utilizado para formar a região p^+ , como ilustra a Figura 4.16.

Após o ataque em HF tampão, a lâmina foi colocada no *spinner* e, então, o dopante líquido PBF20, com boro, foi depositado no centro da lâmina e imediatamente a amostra foi colocada em rotação. Desta forma, forma-se um filme homogêneo do dopante. Depois da evaporação dos solventes em estufa, as lâminas foram inseridas no forno convencional Bruce para a difusão de boro a $900\text{ }^\circ\text{C}$, durante 20 minutos.

A seguir, realizou-se um ataque em HF e limpeza RCA para prepará-las para a oxidação. Somente após a deposição da resina, ataque em HF tampão e limpeza da resina seguida de RCA, foi difundido fósforo com POCl_3 a $900\text{ }^\circ\text{C}$. Antes da deposição do filme AR de TiO_2 , as amostras foram submetidas a um ataque em HF e limpeza RCA.

A metalização por serigrafia foi implementada, com velocidade de esteira durante o processo de queima das pastas de 180 cm/min .

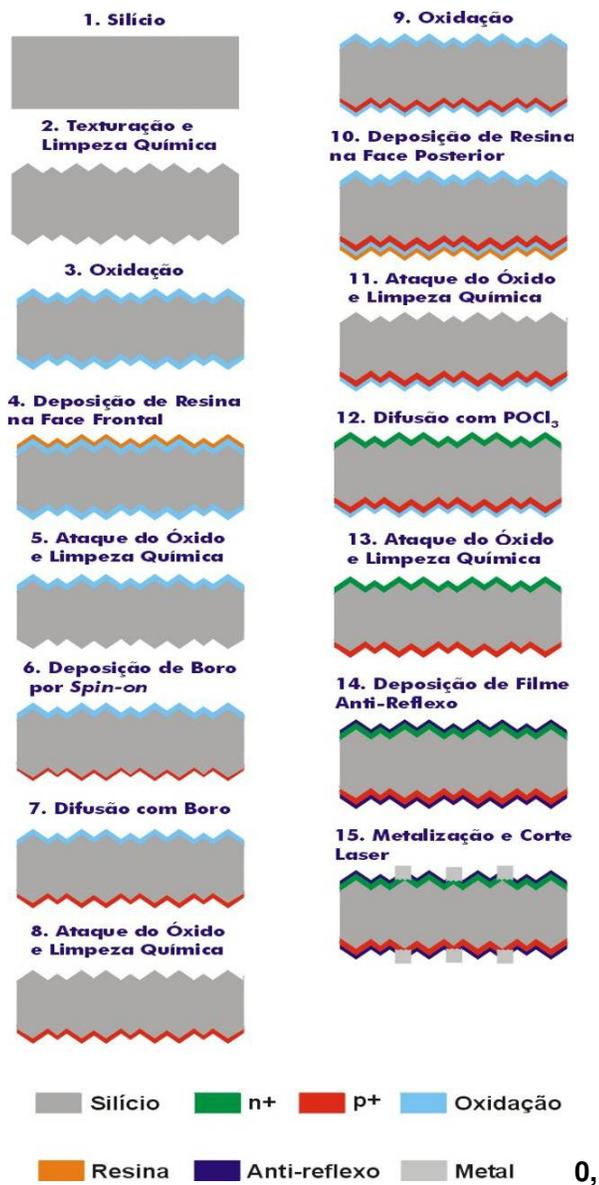


Figura 4.16. Esquema do processo de fabricação de células solares bifaciais industriais com formação da região p^+ com o dopante PBF 20.

4.2.2.2. Influência da Oxidação para Proteger o Emissor

Com a finalidade de comparar a eficiência de células solares bifaciais com difusão de boro com BBr_3 e PBF20, foi implementado o processo ilustrado na Figura 4.16. Os resultados das células solares desse processo, com temperatura de queima das pastas de metalização de $870\text{ }^\circ\text{C}$, estão apresentados na Tabela 4.13. A eficiência média foi de 12,1 % e 7,4 % para a face frontal e posterior,

respectivamente. Esses valores médios são similares aos melhores resultados encontrados com difusão de boro com BBr_3 ($\eta_F = 12,8\%$ e $\eta_P = 8,4\%$). Os valores médios da J_{sc} e a V_{oc} na face frontal foram de 563 mV e $34,0\text{ mA/cm}^2$, superiores aos valores obtidos com difusão de BBr_3 . A dispersão dos valores de todos os parâmetros elétricos é baixa, ao contrário do que ocorre com a eficiência para células com BBr_3 . Somente o fator de forma continua baixo.

Tabela 4.13. Características elétricas das células solares bifaciais com formação da região p^+ com o dopante PBF20 e temperatura de queima das pastas de metalização de $870\text{ }^\circ\text{C}$.

FACE FRONTAL				
Células	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)
D-L1-28/10/08	576	34,3	0,676	13,4
D-L2-28/10/08	551	33,4	0,620	11,4
D-L3-28/10/08	550	33,4	0,595	11,0
D-L4-28/10/08	573	34,9	0,645	12,9
Média	563 ± 14	34,0 ± 0,7	0,63 ± 0,03	12,2 ± 1,2
FACE POSTERIOR				
Células	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)
D-L1-28/10/08	566	24,0	0,690	9,4
D-L2-28/10/08	529	19,3	0,602	6,1
D-L3-28/10/08	522	18,4	0,563	5,4
D-L4-28/10/08	558	23,6	0,653	8,6
Média	544 ± 21	21,3 ± 2,9	0,63 ± 0,06	7,4 ± 1,9

O uso do dopante PBF20 possibilita projetar um processo de fabricação de células bifaciais com redução de passos térmicos e, conseqüentemente, com redução de custo. Para avaliar a influência da oxidação após a difusão de boro, processaram-se células solares sem proteger com óxido a face com o dopante PBF20.

Após a difusão de boro, nas lâminas aplicou-se diretamente resina na face onde foi difundido boro. Após o ataque em HF tampão, implementou-se a difusão com $POCl_3$ e seguiu-se o processo apresentado na Figura 4.16.

A curva J-V da melhor célula é apresenta na Figura 4.17. A eficiência máxima foi de 13,4 % na face frontal e de 9,4 % na face posterior. Para esta célula solar a bifacialidade é de 0,70. Na face frontal a J_{sc} foi de $34,3\text{ mA/cm}^2$ e a V_{oc} de 576 mV. Na face posterior, os valores da J_{sc} são baixos.

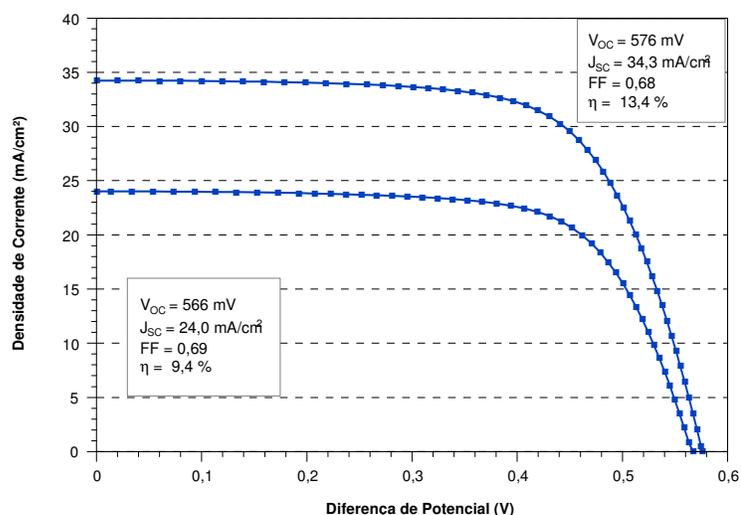


Figura 4.17. Curva J-V para a melhor célula solar bifacial fabricada com difusão de boro com PBF20 e processo similar à difusão com BBr_3 (D-L1-28/10/08).

Na Tabela 4.14 apresentam-se as características elétricas para a temperatura de queima das pastas de metalização de 870 °C. Comparando a Tabela 4.14 com a Tabela 4.13, observa-se que a eficiência média na face frontal diminui ligeiramente para o processo sem uma oxidação, porém os parâmetros elétricos médios na face posterior são similares. A eficiência na face frontal diminui devido a redução na J_{sc} , pois a V_{oc} e o FF são similares aos encontrados com o processo com oxidação para proteger a face com boro da difusão de fósforo.

Tabela 4.14. Características elétricas das células solares bifaciais com formação da região p^+ com o dopante PBF20, temperatura de queima das pastas de metalização de 870 °C e sem a oxidação após a difusão de boro.

FACE FRONTAL				
Célula	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)
D-L5-28/10/08	565	29,0	0,616	10,1
D-L6-28/10/08	555	33,2	0,636	11,7
D-L7-28/10/08	567	33,5	0,681	13,0
Média	562 ± 6	31,9 ± 2,5	0,64 ± 0,03	11,6 ± 1,5
FACE POSTERIOR				
Célula	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)
D-L5-28/10/08	551	20,2	0,614	6,8
D-L6-28/10/08	539	19,3	0,657	6,8
D-L7-28/10/08	553	20,9	0,708	8,2
Média	548 ± 8	20,1 ± 0,8	0,66 ± 0,05	7,3 ± 0,8

Da Figura 4.18 pode-se verificar que a eficiência da melhor célula com o processo com a supressão de uma oxidação é similar ao processo completo.

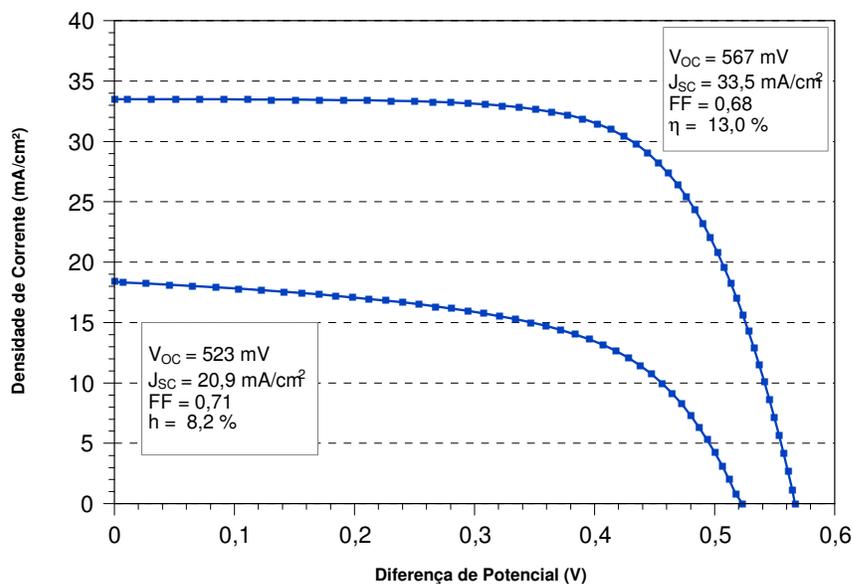


Figura 4.18. Curva J-V para a melhor célula solar bifacial com difusão de boro com PBF20 e sem oxidação após difusão de boro para proteger esta face da difusão de fósforo. (D-L7-28/10/08).

Portanto, constata-se que a difusão de boro com PBF20 resulta em um processo de fabricação de células solares bifaciais industriais eficientes e possibilita a redução de passos térmicos, como oxidação.

4.2.2.3. Difusão de Boro e Oxidação no Mesmo Processo Térmico

Foram processadas células solares com a difusão de boro e oxidação no mesmo passo térmico. Deste modo, além de reduzir passos e custo do processo, evita-se a segregação do boro durante a oxidação. Especificamente, no processo representado na Figura 4.16, os passos 7 e 9 são realizados juntos e o passo 8 é evitado. O processo completo com as etapas de difusão de boro e oxidação em único passo térmico está resumido na Figura 4.19. A difusão do dopante PBF20 foi realizada durante 20 minutos [29] e, então, iniciou-se a oxidação durante 60 minutos na temperatura de 900 °C, a mesma da difusão. A temperatura de difusão de fósforo foi de 875 °C.



Figura 4.19. Esquema do processo de fabricação de células solares bifaciais industriais com formação da região p^+ com o dopante PBF 20 e processo térmico de difusão de boro e oxidação em passo único.

Os resultados obtidos com o processo de oxidação e difusão simultaneamente são mostrados na Tabela 4.15. Os melhores valores médios da eficiência bem como da J_{sc} , V_{oc} e FF ocorreram para a T_Q de 860 °C. A eficiência média foi de 13,9 % e 9,4 %. Na face frontal, os valores médios da V_{oc} e da J_{sc} foram de 570 mV e 34,2 mA/cm², respectivamente. Para a $T_Q = 860$ °C a eficiência de todas as células solares foi superior a 13,6 %, na face frontal.

A melhor célula solar atingiu a eficiência de 14,3 % e 10,9 %, como mostra a Figura 4.20. Este dispositivo apresentou uma V_{oc} de 588 mV na face frontal e bifacialidade de 0,76.

Tabela 4.15. Características elétricas das células solares bifaciais com formação da região p⁺ com o dopante PBF20 e passo simultâneo para difusão de boro e oxidação para as temperaturas de queima das pastas de metalização de 850 °C e 860 °C.

FACE FRONTAL					
T _a (°C)	Célula	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
850	D-L1-04/11/08	580	34,5	0,691	13,8
	D-L2-04/11/08	567	33,8	0,679	13,0
	D-L3-04/11/08	568	33,9	0,659	12,7
	D-L4-04/11/08	567	34,4	0,654	12,8
	Média	571 ± 6	34,2 ± 0,4	0,671 ± 0,017	13,1 ± 0,5
860	D-L5-04/11/08	574	34,8	0,683	13,6
	D-L6-04/11/08	579	35,0	0,689	14,0
	D-L7-04/11/08	574	35,1	0,678	13,7
	D-L8-04/11/08	588	34,8	0,700	14,3
	Média	579 ± 7	34,90 ± 0,15	0,688 ± 0,010	13,9 ± 0,3
FACE POSTERIOR					
T _a (°C)	Célula	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
850	D-L1-04/11/08	565,41	21,6	0,728	8,9
	D-L2-04/11/08	550,69	19,5	0,727	7,8
	D-L3-04/11/08	554,11	20,4	0,702	7,9
	D-L4-04/11/08	553,53	20,5	0,699	7,9
	Média	556 ± 6	20,5 ± 0,9	0,714 ± 0,016	8,1 ± 0,5
860	D-L5-04/11/08	561	20,9	0,708	8,3
	D-L6-04/11/08	567	22,2	0,716	9,0
	D-L7-04/11/08	563	23,6	0,705	9,4
	D-L8-04/11/08	578	25,8	0,728	10,9
	Média	567 ± 8	23,1 ± 2,1	0,714 ± 0,010	9,4 ± 1,1

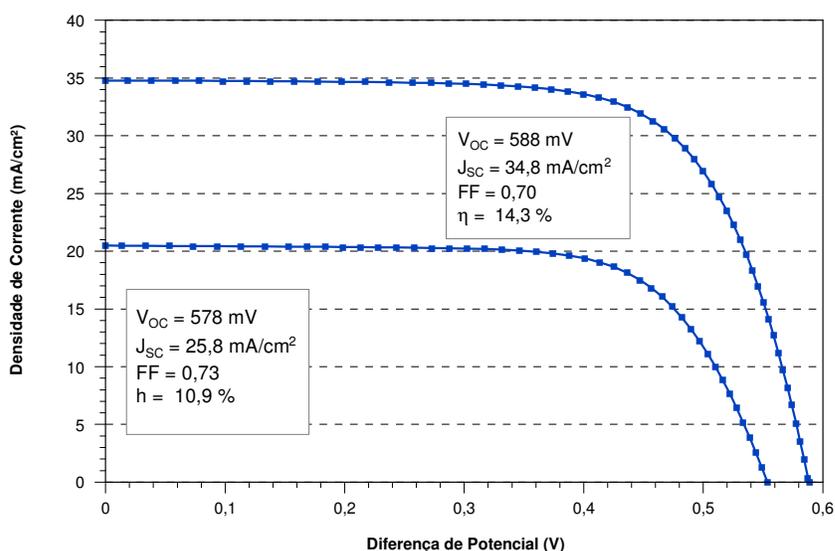


Figura 4.20. Curva J-V para a melhor célula solar bifacial com difusão de boro com PBF20 e passo térmico único para a difusão do boro e oxidação (D-L8-04/11/08).

4.2.2.4. Influência da Espessura do Dopante

Estudos anteriores demonstraram que um filme mais espesso do dopante PBF20 aumenta a uniformidade da difusão [22]. Para avaliar a influência da espessura do filme, o processo esquematizado na Figura 3.19, com difusão de boro e oxidação no mesmo passo térmico, foi implementado com deposição dupla do dopante PBF20 em metade das amostras. Na outra metade, para referência, foi depositada somente uma camada de PBF20. Após a deposição as amostras foram secadas na estufa. As pastas de metalização foram queimadas nas temperaturas de 860 °C e 870 °C. A comparação dos parâmetros elétricos das células bifaciais é mostrada na Tabela 4.16. Observa-se que os melhores resultados são encontrados para $T_Q = 860$ °C. Para esta temperatura, em ambas faces, verifica-se um pequeno aumento de 0,7 % (absoluto) na eficiência com duplo filme do dopante. Neste caso, a eficiência média foi de 11,7 %, inferior ao resultado médio apresentado na Tabela 4.15.

A célula solar com maior eficiência de 12,3 % e 7,0 % foi processada com filme duplo e $T_Q = 870$ °C. Estes valores são menores que os valores mostrados na Tabela 4.15.

Outro fator que pode influir na uniformidade da espessura do filme do dopante PBF20 é a posição das lâminas durante o processo de secagem na estufa, após a deposição. Em todos os processos anteriores, durante a evaporação dos solventes na estufa, as amostras foram colocadas na posição vertical em um suporte de quartzo, típico para processos térmicos em fornos convencionais.

Para avaliar a influência da posição das amostras durante a secagem e confirmar os resultados mostrados na Tabela 4.16, o processo com difusão de boro e oxidação simultâneas, foi implementado para lâminas com filme simples e duplo e com secagem na posição vertical e horizontal. A temperatura de queima das pastas de serigrafia foi de 860 °C.

Na Tabela 4.17 mostram-se os resultados. Observa-se que para deposição de uma única camada do filme, isto é, menos espesso, os melhores valores médios

ocorrem para a posição horizontal, com eficiência média de 12,1 % e 7,5 %. Embora o melhor dispositivo fabricado com camada simples tenha apresentado a eficiência de 13,1 % e 8,3 %, as com duplo filme de PBF20 foram melhores. Neste caso, as maiores eficiências médias de 12,9 % e 9,4 % ocorrem para a secagem com as amostras na vertical, típica dos processos anteriores porém, observa-se que a maior eficiência com duplo filme de dopante, de 13,3 % e 9,6 %, ocorreu com a lâmina na posição horizontal.

Tabela 4.16. Características elétricas das células solares bifaciais com formação da região p^+ com o dopante PBF20 e passo simultâneo para difusão de boro e oxidação para as temperaturas de queima das pastas de metalização de 860 °C e 870 °C, com filme duplo e simples de PBF20.

FACE FRONTAL						
T_a (°C)	Filme	Célula	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)
860	Simples	D-L1-11/01/08	552	32,4	0,591	10,6
		D-L2-11/01/08	556	32,6	0,624	11,3
		Média	554,0 ± 2,8	32,5 ± 0,14	0,608 ± 0,023	11,0 ± 0,5
	Duplo	D-L3-11/01/08	558	32,9	0,666	12,2
		D-L4-11/01/08	552	32,9	0,613	11,1
		Média	555 ± 4	32,9 ± 0,0	0,64 ± 0,04	11,7 ± 0,8
870	Simples	D-L5-11/01/08	553	22,5	0,629	7,8
		D-L6-11/01/08	552	30,6	0,580	9,8
		Média	553 ± 1	27 ± 6	0,61 ± 0,04	8,8 ± 1,4
	Duplo	D-L7-11/01/08	553	31,1	0,611	10,5
		D-L8-11/01/08	564	33,9	0,640	12,3
		Média	559 ± 8	32,5 ± 2,0	0,626 ± 0,021	11,4 ± 1,3
FACE POSTERIOR						
T_a (°C)	Filme	Célula	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)
860	Simples	D-L1-11/01/08	530	14,2	0,644	4,8
		D-L2-11/01/08	536	14,3	0,657	5,0
		Média	533 ± 4	14,3 ± 0,1	0,651 ± 0,009	4,9 ± 0,14
	Duplo	D-L3-11/01/08	537	14,5	0,695	5,4
		D-L4-11/01/08	529	14,1	0,660	4,9
		Média	533 ± 6	14,3 ± 0,3	0,678 ± 0,022	5,2 ± 0,4
870	Simples	D-L5-11/01/08	527	9,6	0,610	3,1
		D-L6-11/01/08	526	12,1	0,618	3,9
		Média	526,5 ± 1,0	10,9 ± 1,8	0,614 ± 0,006	3,5 ± 0,6
	Duplo	D-L7-11/01/08	521	9,8	0,595	3,0
		D-L8-11/01/08	550	18,5	0,693	7,0
		Média	536 ± 20	14 ± 6	0,64 ± 0,07	5,0 ± 2,8

Na Figura 4.21 compara-se a curva J-V da melhor célula com filme duplo de PBF20. Verifica-se que a eficiência é de 13,2 % e 9,6 % na face frontal e posterior, respectivamente.

Tabela 4.17. Características elétricas das células solares bifaciais com formação da região p+ com o dopante PBF20 e passo simultâneo para difusão de boro e oxidação, com filme duplo e simples de PBF20 e posição vertical e horizontal durante a secagem na estufa.

FACE FRONTAL						
Filme	Secagem	Célula	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)
Simples	Vertical	D-L1-27/11/08	571	33,1	0,546	10,3
		D-L2-27/11/08	571	31,5	0,529	9,5
		Média	571 ± 0	32,3 ± 1,1	0,538 ± 0,012	9,9 ± 0,6
	Horizontal	D-L3-27/11/08	572	32,7	0,590	11,0
		D-L4-27/11/08	572	34,4	0,665	13,1
		Média	572 ± 0	33,6 ± 1,2	0,63 ± 0,05	12,1 ± 1,5
Duplo	Vertical	D-L5-27/11/08	573	34,3	0,643	12,6
		D-L6-27/11/08	574	34,9	0,657	13,2
		Média	574 ± 1	34,6 ± 0,4	0,650 ± 0,010	12,9 ± 0,4
	Horizontal	D-L7-27/11/08	573	34,5	0,673	13,3
		D-L8-27/11/08	558	33,3	0,613	11,4
		Média	566 ± 11	33,9 ± 0,9	0,64 ± 0,04	12,4 ± 1,4
FACE POSTERIOR						
Filme	Secagem	Células	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)
Simples	Vertical	D-L1-27/11/08	555	21,1	0,499	5,8
		D-L2-27/11/08	555	20,9	0,496	5,7
		Média	555 ± 0	21,0 ± 0,2	0,498 ± 0,002	5,8 ± 0,1
	Horizontal	D-L3-27/11/08	558	21,4	0,571	6,8
		D-L4-27/11/08	558	21,3	0,693	8,3
		Média	558 ± 0	21,4 ± 0,1	0,63 ± 0,09	7,6 ± 1,1
Duplo	Vertical	D-L5-27/11/08	564	24,5	0,661	9,1
		D-L6-27/11/08	564	25,2	0,679	9,6
		Média	564 ± 0	24,9 ± 0,5	0,670 ± 0,013	9,4 ± 0,4
	Horizontal	D-L7-27/11/08	565	24,6	0,695	9,6
		D-L8-27/11/08	544	23,2	0,600	7,6
		Média	555 ± 15	23,9 ± 1,0	0,65 ± 0,07	8,6 ± 1,4

Portanto, desta análise de processamento de células solares industriais em substratos de Si-Cz com 62 cm² de área, conclui-se que a formação da região p⁺ com o dopante PBF20, depositado por *spin-on* e difusão em forno convencional possibilita a redução de passos térmicos com difusão do boro e oxidação no mesmo processo térmico. Com este processo, foram fabricadas as células bifaciais com maior eficiência, de 14,3 % e 10,9 %, para a face frontal e posterior. Este resultado é muito próximo ao melhor valor publicado para este tipo de metalização e substrato, cuja eficiência é de 14,6 % e 13 % [32].

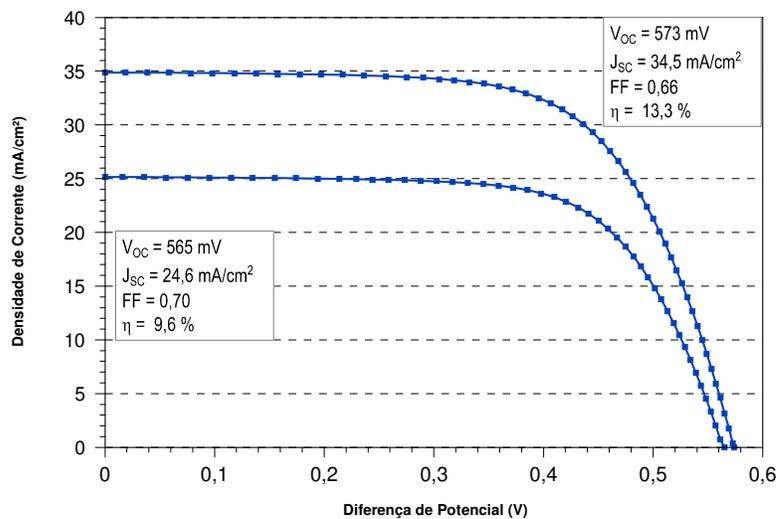


Figura 4.21. Curva J-V para a melhor célula solar bifacial com difusão de boro com PBF20 e passo térmico único para a difusão do boro e oxidação, com duplo filme do dopante e secagem na estufa na posição vertical (D-L7-27/11/08)

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE

O objetivo deste trabalho centrou-se no desenvolvimento de processos para fabricação de células solares bifaciais industriais, de 62 cm^2 , com metalização por serigrafia em Si-Cz, do tipo p. Foram desenvolvidos dispositivos com as estruturas n^+pn^+ e n^+pp^+ .

Para as células solares n^+pn^+ sem formação de campo retrodifusor, verificou-se que a deposição da malha de Al/Ag na face posterior sobre ou sob o filme antirreflexo (AR) não afeta os resultados. Com este processo, a máxima eficiência alcançada foi de 6,1 % com iluminação na face frontal e 0,8 % na face posterior. Estes valores foram baixos, pois em células monofaciais industriais fabricadas com processo similar, porém com malha de metalização diferente na face posterior, mediu-se a eficiência de 12,6 %.

Para os processos com emissor seletivo de Al, verificou-se que a pasta de Al deve ser depositada diretamente sobre o substrato de Si, resultando em células solares com eficiência de 11,5 % e 1,2 % na face frontal e posterior, respectivamente. A melhor temperatura de queima das pastas de metalização e difusão de Al simultâneas (T_{Q-D}), foi de 880 °C.

Nas células n^+pp^+ a região posterior foi formada com boro. Nos processos com difusão a 1000 °C e com BBr_3 como fonte dopante, verificou-se que com a concentração de 0,1 % de dopante no ambiente do forno, as células solares apresentam parâmetros elétricos próximos aos obtidos com concentração de 0,07 %. A melhor célula bifacial apresentou a eficiência de 12,2 % na face frontal e 5,4 % na face posterior fabricada com 0,1 % de BBr_3 no ambiente. Também, se verificou que com a concentração de 0,1 % as células solares apresentaram

parâmetros elétricos mais uniformes. Na avaliação da ordem das difusões de boro e fósforo, constatou-se que a eficiência da melhor célula com difusão de fósforo primeiro foi de 12,2 % e 5,4 %, com bifacialidade de 0,44. Por outro lado, a melhor célula com difusão de boro ao princípio do processo resultou na eficiência de 9,3 % e 8,5 %, com bifacialidade de 0,89.

Para a difusão a 900 °C, analisaram-se as concentrações de BBr_3 de 0,07 %, 0,1 % e 0,15 %. Constatou-se que a melhor célula com 12,8 % e 8,4 % de eficiência foi obtida para a concentração de 0,1 %. Para as concentrações de 0,07 % e 0,15 % de BBr_3 no ambiente a temperatura de queima das pastas que resultou nas melhores células foi de 850 °C. Da mesma forma, para a concentração de 0,1 % as melhores células foram produzidas com T_Q de 840 °C e 860 °C

As células solares fabricadas com o mesmo processo, porém com formação da região p^+ com o dopante PBF20, depositado por *spin-on* e com difusão em forno convencional, apresentaram eficiências de 13,4 % e de 9,4 %, similares às do processo com BBr_3 . A eficiência média foi de 12,1 % e 7,4 % com iluminação na face frontal e posterior, respectivamente. Estes valores médios são similares aos melhores resultados encontrados com difusão com BBr_3 ($\eta_F = 12,8$ % e $\eta_P = 8,4$ %). Os valores médios da J_{sc} e a V_{oc} na face frontal foram de 563 mV e 34,0 mA/cm², superiores aos valores obtidos com difusão de boro com BBr_3 .

A melhor célula solar foi processada com passo térmico único para a difusão de boro e oxidação, atingindo a eficiência de 14,3 % e 10,9 % para iluminação frontal e posterior respectivamente. Os melhores valores médios da eficiência bem como da J_{sc} , V_{oc} e FF ocorreram para a T_Q de 860 °C e a eficiência de todas as células solares foi superior a 13,6 %, na face frontal. A eficiência média foi de 13,9 % e 9,4 %. Para iluminação pela face frontal, os valores médios da V_{oc} e da J_{sc} foram de 570 mV e 34,2 mA/cm², respectivamente.

Observou-se que para deposição de um único filme do dopante, os melhores resultados ocorrem quando as lâminas são secadas na estufa na posição horizontal. Porém, com filme duplo e secagem na posição vertical foram alcançadas maiores eficiências.

Portanto, desta análise de processamento de células solares industriais em substratos de Si-Cz com 62 cm^2 de área, conclui-se que a formação da região p^+ com o dopante PBF20, depositado por *spin-on* e difusão em forno convencional possibilita a redução de passos térmicos, com difusão do boro e oxidação no mesmo processo térmico. Com este processo, foram fabricadas as células bifaciais com maior eficiência, de 14,3 % e 10,9 %, para a face frontal e posterior. Este resultado é muito próximo ao melhor valor publicado para este tipo de metalização e substrato, cuja eficiência é de 14,6 % e 13 %.

Como continuidade deste trabalho sugere-se otimizar as resistências de folha das regiões dopadas e da malha de metalização das regiões dopadas, por simulação e experimentalmente. Também se sugere a otimização experimental da passivação das superfícies, principalmente da região p^+ . Outro ponto a ser estudado é a redução de passos térmicos para reduzir o custo do processo bem como desenvolver um processo para substratos de Si-FZ. As lâminas tipo n de Si-FZ são de melhor qualidade, com potencial de obter células solares de alta eficiência. Portanto, para a estrutura n^+np^+ será desenvolvido o processo completo, com foco na otimização das regiões dopadas e na passivação das superfícies.

6 REFERÊNCIAS

[1] Gonzatto, M. Por que tanto calor? **Zero Hora**, Porto Alegre, 05 jan. 2007, Reportagem especial, p. 4.

[2] Aquecimento Global, **Fantástico**, Rio de Janeiro, fev. 2007. Disponível em: <http://fantastico.globo.com/>. Acesso em: fev. 2007.

[3] TEIXEIRA, S. Jr. A Nova Era da Energia. **Exame**, p. 30-31, dez 2006.

[4] CEEE, Relatórios de prejuízos anual, em função de catástrofes climáticas nas subestações de energia setor de transmissão e geração de energia elétrica.

[5] OLIVEIRA, M. Os Barões da Energia Limpa, **Exame**, p. 80-81, dez 2006.

[6] CB-Solar. Disponível em: < www.pucrs.br/cbsolar>. Acesso em: mar. 2007.

[7] MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I.; LUQUE, A., Practical High Efficiency Bifacial Solar Cells. In: First World Conference On Photovoltaic Energy Conversion, 1, 1994. **Proceedings of the Twenty Fourth IEEE Photovoltaic Specialists Conference**, Hawaii: Waikoloa, 1994, p. 1663- 1666.

[8] BECQUEREL, E.; **Memoires sur les effets electriques produits sous l'influence des rayons, Comptes Rendues** 9 (1839) 561

[9] LUQUE, A.; HEGEDUS, S.; **Handbook of Photovoltaic Science and Engineering**, 2003, 1138 p.

- [10] MALLMANN, A. P. **Metalização serigráfica de células solares bifaciais fabricadas por processos térmicos rápidos**. 2006. 94 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais)-PGETEMA, PUCRS, 2006.
- [11] ZHAO, J; PIETRO, P.; ALTEMART; STUART, R.; WENHAM; GREEN, A.; **24% efficient silicon solar cells**, . In: First World Conference On Photovoltaic Energy Conversion, 1., 1994. **Proceedings of the Twenty Fourth IEEE Photovoltaic Specialists Conference**, Hawai: Waikoloa, 1994, p. 5-9.
- [12] PAN, A. C. **Processos de fabricação de células solares bifaciais em fornos de aquecimento rápido**. 2004. 123 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais)-PGETEMA, PUCRS, 2004.
- [13] GREEN, A. M. **Solar Cells: Operating principles, technology and system applications**. Sydney: UNSW, 1992. 274 p.
- [14] MOEHLECKE, A. **Conceptos avanzados de tecnologia para células solares con emisores p⁺ dopados com boro**. 1996. 218 p. Tese (Doutorado em Engenharia)-UPM, Madri, Espanha, set. 1996.
- [15] MOEHLECKE, A.; Células solares eficientes e de baixo custo e produção. Brasília: **Prêmio Jovem Cientista e Prêmio Jovem Cientista do Futuro**, p. 15-76, 2002.
- [16] EBERHARDT, D. **Desenvolvimento de um sistema completo para caracterização de células solares**. 2005. 104 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e tecnologia de Materiais)-PGETEMA, Porto Alegre, 2005.
- [17] LY, M. **Desenvolvimento e análise de filme anti-reflexo de sulfeto de zinco para células solares**, 2007, 65 p., Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais)- PGETEMA, Porto Alegre, 2007.
- [18] SWART, J. W. In: **Materiais Elétricos: Fundamentos e Semicondutores**. Estrutura de dispositivos semicondutores. Campinas: Unicamp, 2004. cap 5. p 13.

[19] GOLTZEMBERGER, A.; KNOBLOCH, J.; BERNHARD, V.; Crystalline silicon solar cells, England, 1998, 238 p.

[20] HILALY, M. **Understanding and development of manufacturable screen-printed contacts on high sheet-resistance emitters for low-cost silicon solar cells**, 2005, 286 p., Tese (Doutorado em Engenharia)-Instituto de Tecnologia, Georgia, 2005.

[21] WEHR, G. **Otimização das regiões dopadas e desenvolvimento de células solares industriais em substratos de silício multicristalino**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais)- PGETEMA PUCRS, 2006.

[22] LUDVIG, J. **Análise de getterin do campo retro-difusor de células solares dopadas com boro**, 2007. 99 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais)-PGETEMA, PUCRS, 2007.

[23] ZANESCO, I. **Concentradores estáticos com células bifaciales para sistemas fotovoltaicos autônomos**. 1996.155 p. Tese (Doutorado em Engenharia)-UPM, Madri, Espanha, julho. 1996.

[24] CUEVAS, A.; The early history of bifacial solar cells, In: Proceedings of the twenty European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2005. **Proceedings of the twenty Conference on Photovoltaic Solar Energy. Espanha**

[25] COELHO, J.; CAÑIZO, C.; LUQUE, A.; Review on Bifacial solar cells structures for industrialization, In: Proceedings of the twenty one Conference on Photovoltaic Solar Energy, 2006. **Proceedings of the twenty one Photovoltaic Solar Energy Conference. Alemanha.**

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

[27] BUCK, I.; KOPECEK, R.; LIBAL, J.; HERGUTH, A.; PETER, K.; ROVER, I.; WAMBACH, K.; GEERLIGS, B.; Industrial screen printed n-type silicon solar cells with front boron emitter and efficiencies exceeding 17%, In: Proceedings of the twenty one Conference on Photovoltaic Solar Energy, 21., 2006. **Proceedings of the twenty one Photovoltaic Solar Energy Conference. Alemanha.**

[28] ZENZEN, Eduardo, **Desenvolvimento de Técnicas para Processamento de emissores Seletivos em Células Solares.** 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - PGETEMA, Porto Alegre, 2008.

[29] HÜBNER A., ABERLE A.G., HEZEL R., Temperature behavior of monofacial and bifacial silicon solar cells, In: Proceedings of the twenty six Conference on Photovoltaic Solar Energy, 26., 1997. **Proceedings of the twenty six Conference on Photovoltaic Solar Energy.**

[30] CUEVAS, A.; LUQUE, A.; EGUREN, J.; DEL ALAMO, J.; Solar Cells: High efficiency bifacial back surface field solar cells. v. 3, n. 4, p.337-340, 1981.

[31] CHAMBOULEYRON; CHEVALIER, Y. Silicon Double solar cell, In: Proceedings of the First Conference on Photovoltaic Solar Energy, 1., 1978. **Proceedings of the First Conference on Photovoltaic Solar Energy**, Luxembourg, p.967-976

[32] KERN, W.; The evolution of silicon wafer cleaning technology. **Journal Electrochemical Society**, v.137, n.6, p.1887-1891, 1990.

[33] MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I.; CANIZO, del C.; LUQUE, A.; Experimental comparison between p and n bases for bifacial solar cells, In: Proceedings of the **thirteenth** European Photovoltaic Solar Energy Conference, 13., 1995. **Proceedings of the thirteenth Conference on Photovoltaic Solar Energy. França.**