

# DESENVOLVIMENTO E COMPARAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES BIFACIAIS INDUSTRIAIS COM DEPOSIÇÃO DE DOPANTE COM BORO POR *SPIN-ON*

## Me. RITA DE CÁSSIA DA COSTA LICENCIADA EM FÍSICA MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

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

**Porto Alegre** 

Setembro, 2013



# DESENVOLVIMENTO E COMPARAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES BIFACIAIS INDUSTRIAIS COM DEPOSIÇÃO DE DOPANTE COM BORO POR *SPIN-ON*

# **Me. RITA DE CÁSSIA DA COSTA** LICENCIADA EM FÍSICA MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

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

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

Trabalho vinculado ao Projeto "Desenvolvimento de Tecnologias Industriais de Fabricação de Células Solares e Módulos Fotovoltaicos", financiado pela FINEP, convênio nº 01.08.0635.00, Ref. 1359/08.

## **Porto Alegre**

Setembro, 2013



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul Faculdade de engenharia PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

## DESENVOLVIMENTO E COMPARAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES BIFACIAIS INDUSTRIAIS COM DEPOSIÇÃO DE DOPANTE COM BORO POR SPIN-ON

### CANDIDATA: RITA DE CÁSSIA DA COSTA

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

areaco)

DRA. IZETE ZANESCO - ORIENTADORA

riano Machleche

DR. ADRIANO MOEHLECKE - CO-ORIENTADOR

**BANCA EXAMINADORA DE ENGENHARIA - UFRGS DR. ARNO KRENZINGER** ES DR. JOÃO BENARDES DA ROCHA FILHO - DA FACULDADE DE FÍSICA - PUCRS

DRA. ELEANI MARIA DA COSTA- DO PGETEMA/FENG - PUCRS



Campus Central Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900 Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625 E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br www.pucrs.br/feng

"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.

Dedico também 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, me sustenta, 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 mais humana e mais justa, capaz de criar, procurando reduzir o desconforto das minorias e proporcionar meios para que se possa desenvolver tecnologias limpas.

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 e que com certeza, a dedicação me conduziu 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. Sempre irei me lembrar do carinho e atenção que me dedicaram durante toda trajetória e a forma ética com que desempenham a orientação nos projetos.

Agradeço aos professores e aos meus colegas do NT-Solar, pela contribuição e aprendizado que culminaram na conclusão deste curso.

Agradeço à Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul pela bolsa de pós-graduação e à FINEP pelo subvenção do projeto de P&D.

# SUMÁRIO

SUMÁRIO	7
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	12
LISTA DE SÍMBOLOS	18
RESUMO	19
ABSTRACT	20
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	21
2. PROCESSOS DE FABRICAÇÃO E EFICIÊNCIA DE CÉLULAS SOLARES BIFACIAIS	27
2.1. Evolução da Célula Solar Bifacial	27
2.2. Tipos de Metalização	33
2.2.1. Metalização por Serigrafia	33
2.2.2. Metalização por Evaporação de Metais	38
2.2.3. Metalização por Electroless	39
2.3. Parâmetros da Caracterização	41
2.4. Células solares Bifaciais em Si-FZ	43
2.4.1. Substratos Tipo n	44
2.4.2. Substratos Tipo p	47
2.5. Células Solares Bifaciais em Si-CZ	48
2.6. Células Solares Bifaciais em Si-Mc	50
3. DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE CÉLULAS BIFACIAIS	51
3.1. Metodologia e Processos de Fabricação	51
3.1.1. Descrição dos Processos de Fabricação	51
3.1.2. Etapas do Processo de Fabricação	53
3.1.2.1 Texturação e Limpezas Químicas	53
3.1.2.2 Difusão de Fósforo com POCI <sub>3</sub>	55
3.1.2.3 Difusão de Boro e Oxidação	56
3.1.2.4 Filme Antirreflexo e Metalização	58

3.2. Cai	racterização das Células solares59
3.3. Cél	ulas Solares Processadas em Lâminas de Si-FZ60
3.3.	1. Difusão de Fósforo Seguida da Difusão de Boro61
3.3.1.1	Influência da Temperatura de Difusão de Boro61
3.3.1.2	Influência do Tempo de Difusão de Boro68
3.3.1.3	Influência da Passivação74
3.3.	2. Difusão de Boro Seguida da Difusão de Fósforo74
3.3.2.1	Influência do Tempo de Oxidação em Células Solares Processadas em
Si-FZ 7	5
3.3.2.2	Influência do Processo de Queima das Pastas de Metalização em
Células	Solares Processadas em Si-FZ77
3.3.	3. Comparação de Células Solares Processadas em Si-FZ84
3.4. Cél	ulas Solares Processadas em Lâminas de Si-Cz87
3.4.	1. Influência do Tempo de Oxidação em Células Solares de Si-Cz87
3.4.	2. Influência da Vazão dos Gases Durante a Difusão de Fósforo em
Células	Solares Processadas em Si-Cz96
3.4.	3. Influência do Processo de Queima das Pastas de Metalização em
Células	Solares Processadas em Si-Cz100
3.4.	4. Comparação de Células Solares Processadas em Si-Cz e Si-FZ106
3 CON	ICLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE109
4 REF	ERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS113
5 ART	IGOS PUBLICADOS

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Produção de células solares em (MW) entre 2001 e 2011 [1]22
Figura 1.2. Produção anual (MW) das 10 maiores companhias produtoras de células solares e módulos fotovoltaicos, em 2011 [1]22
Figura 1.3. Distribuição das tecnologias industriais de produção de células solares e módulos fotovoltaicos
Figura 2.1. Estrutura de uma célula solar bifacial com campo retrodifusor [2]27
Figura 2.2. Célula solar bifacial em frente a um espelho27
Figura 2.3. Radiação solar incidente em uma célula solar bifacial encapsulada com vidro ou outro material transparente nos dois lados
Figura 2.4. Módulo fotovoltaico concentrador estático com refletor especular e com células solares bifaciais [7]
Figura 2.5. (a) Esquema de funcionamento e (b) protótipo do módulo fotovoltaico plano com refletor difuso e células solares bifaciais [5], [6]29
Figura 2.6. Esquema do processo de deposição da pasta metálica
Figura 2.7. Parâmetros de uma malha para serigrafia (a) <i>mesh</i> (b) abertura da malha (c) superfície livre [14]35
Figura 2.8. Processo de metalização (a) pasta depositada sobre o substrato (b) <i>glass frit</i> preparado para começar a fluir (c) partículas de prata se diluindo no vidro (d) a pasta penetra no filme antirreflexo e ataca o Si e (e) partículas de prata penetram no substrato de silício realizando o contato elétrico [14]
Figura 2.9. Esquema de um forno de esteira para secagem e queima das pastas de serigrafia [16]37
Figura 2.10. Perfil de temperaturas dos processos de secagem e queima das pastas serigráficas [14]
Figura 2.11. Evaporadora de metais em alto vácuo para processos de metalização de células solares40
Figura 2.12. Curva J-V de uma célula solar industrial desenvolvida pela equipe do NT-Solar da Faculdade de Física da PUCRS41

Figura 2.13. Secção transversal de uma célula solar com emissor frontal de boro em silício, tipo n [4]46
Figura 2.14. Comparação da eficiência quântica externa (IQE) da célula solar bifacial processada em Si-FZ, tipo n, na face frontal (emissor) e posterior (BSF) [4]
Figura 2.15. Curva I-V de células solares bifaciais n <sup>+</sup> pp <sup>+</sup> e p <sup>+</sup> nn <sup>+</sup> com difusão simultânea dos dopantes a 950 °C em forno de esteira e metalização por serigrafia
Figura 3.1: Metodologia dos Processos A e B51
Figura 3.2. Superfície de silício após o processo de texturação
Figura 3.3. (a) Forno Tystar e (b) Bruce, utilizados para a difusão de fósforo e oxidação da superfície das lâminas
Figura 3.4. Equipamento utilizado para realização do processo de serigrafia58
Figura 3.5. Célula solar desenvolvida, onde se visualiza a forma da malha de metalização59
Figura 3.6. Ponteiras utilizadas para estabelecer o contato elétrico entre a célula solar e os equipamentos de medição60
Figura 3.7. Esquema da metodologia utilizada para lâminas de Si-FZ61
Figura 3.8. Resistência de folha média do emissor p <sup>+</sup> formado em lâminas de Si-FZ, tipo n, em função da temperatura para o tempo de difusão de boro (dopante PBF20) de 20 minutos. A unidade da resistência de folha é Ω/□
Figura 3.9. Resistência de folha média do campo retrodifusor n <sup>+</sup> formado em lâminas de Si-FZ, tipo n, em função da temperatura para o tempo de difusão de boro (dopante PBF20) de 20 minutos. A unidade da resistência de folha é Ω/□
Figura 3.10. Resistência de folha média do emissor p <sup>+</sup> formada em lâminas de Si-FZ, tipo n, em função do tempo de difusão de boro (dopante PBF20) para a temperatura de 1000 °C. A unidade da resistência de folha é Ω/□69
Figura 3.11. Resistência de folha média do campo retrodifusor n <sup>+</sup> formado em lâminas de Si-FZ, tipo n, em função do tempo de difusão de boro (dopante PBF20) para a temperatura de 1000 °C. A unidade da

Figura 3.12 Curvas J-V das	melhores células solares	fabricadas com o	processo A e
com o processo	B em Si-FZ tipo n		85

Figura 3.13. Esquema da metodologia utilizada para o processo B......87

- Figura 3.14. Curvas J-V das melhores células solares fabricadas com o processo B em Si-Cz tipo n em função do tempo de oxidação durante a mesma etapa térmica da difusão de boro, quando foram iluminadas (a) na face com boro e (b) na face com fósforo......93
- Figura 3.15. Curvas J-V das melhores células solares fabricadas com o processo B em Si-Cz tipo n em função do tempo de difusão de boro e de oxidação realizados a mesma etapa térmica. A entrada das lâminas de Si para a difusão de fósforo foi realizada na presença de nitrogênio.......95

- Figura 3.18. Comparação das curvas J-V das melhores células solares fabricadas com o processo B em lâminas de Si-Cz e Si-FZ, ambas tipo n.........107

### LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Eficiência de células solares bifaciais desenvolvidas [2], [10], [12], [13].32

- Tabela 2.2. Parâmetros elétricos da célula solar bifacial com regiões altamente<br/>dopadas formadas por serigrafia e difusão em forno de esteira e<br/>metalização por evaporação de metais [24]......45
- Tabela 2.3. Parâmetros elétricos da célula solar bifacial com regiões altamente<br/>dopadas formadas por serigrafia e difusão em forno de esteira e<br/>metalização por serigrafia [24].45
- Tabela 2.4. Parâmetros elétricos da célula solar bifacial com regiões altamente dopadas formadas pela difusão de boro a partir de BBr<sub>3</sub> e fósforo a partir de POCl<sub>3</sub> em Si-FZ, tipo n e metalização por serigrafia [4]......47
- Tabela 2.6. Parâmetros elétricos da célula solar bifacial com regiões altamente<br/>dopadas formadas por serigrafia e difusão em forno de esteira. A<br/>metalização foi realizada por serigrafia [24]......48
- Tabela 3.1. Valores médios da resistência de folha (R□) no emissor p<sup>+</sup> e região de BSF n<sup>+</sup>, em lâminas de Si-FZ, tipo n, para o tempo de difusão de 20 minutos em função da temperatura da difusão de boro (TDB), com difusão de fósforo seguida da difusão de boro......62
- Tabela 3.2. Valores do tempo de vida dos portadores minoritários (τ) medidos em lâminas de Si-FZ, tipo n, após a difusão de fósforo e boro, com o dopante PBF20. O tempo de difusão de boro foi de 20 minutos......63
- Tabela 3.3. Tensão de circuito aberto (V<sub>OC</sub>), densidade de corrente de curto-circuito  $(J_{SC})$ , fator de forma (FF) e eficiência ( $\eta$ ) das células solares bifaciais fabricadas em lâminas de Si-FZ, tipo n, com difusão de boro realizada a 900 °C durante 20 minutos. Processo PBFZn02......64
- Tabela 3.4. Tensão de circuito aberto (V<sub>OC</sub>), densidade de corrente de curto-circuito  $(J_{SC})$ , fator de forma (FF) e eficiência ( $\eta$ ) das células solares bifaciais fabricadas em lâminas de Si-FZ, tipo n, com difusão de boro realizada a 900 °C durante 20 minutos. Processo PBFZn03......65
- Tabela 3.5. Tensão de circuito aberto ( $V_{OC}$ ), densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{SC}$ ), fator de forma (FF) e eficiência ( $\eta$ ) das células solares bifaciais

fabricadas em lâminas de Si-FZ, tipo n, com difusão de boro realizada a 970 °C durante 20 minutos. Processo PBFZn05......65

- Tabela 3.7. Tensão de circuito aberto (V<sub>OC</sub>), densidade de corrente de curto-circuito (J<sub>SC</sub>), fator de forma (FF) e eficiência (η) das células solares bifaciais fabricadas em lâminas de Si-FZ, tipo n, com difusão de boro realizada a 1000 °C durante 20 minutos. Processo PBFZn04......67

- Tabela 3.10. Valores médios da resistência de folha (R□) no emissor p<sup>+</sup> e região de BSF n<sup>+</sup>, em lâminas de Si-FZ, tipo n em função do tempo de difusão de boro, com difusão de fósforo seguida da difusão de boro. A temperatura de difusão foi de 1000 °C......68
- Tabela 3.11. Valores do tempo de vida dos portadores minoritários (τ) medidos em lâminas de Si-FZ, tipo n, após a difusão de fósforo e boro, com o dopante PBF20, em função do tempo de difusão de boro. A temperatura de difusão de boro foi de 1000 °C.....70
- Tabela 3.12. Tensão de circuito aberto (V<sub>OC</sub>), densidade de corrente de curto-circuito (J<sub>SC</sub>), fator de forma (FF) e eficiência (η) das células solares bifaciais fabricadas em lâminas de Si-FZ, tipo n, com difusão de boro realizada a 1000 °C durante 10 minutos. Processo PBFZn12......70
- Tabela 3.13. Tensão de circuito aberto (V<sub>OC</sub>), densidade de corrente de curto-circuito (J<sub>SC</sub>), fator de forma (FF) e eficiência (η) das células solares bifaciais fabricadas em lâminas de Si-FZ, tipo n, com difusão de boro realizada a 1000 °C durante 15 minutos. Processo PBFZn11......71
- Tabela 3.14. Tensão de circuito aberto (V<sub>OC</sub>), densidade de corrente de curto-circuito (J<sub>SC</sub>), fator de forma (FF) e eficiência (η) das células solares bifaciais fabricadas em lâminas de Si-FZ, tipo n, com difusão de boro realizada a 1000 °C durante 25 minutos. Processo PBFZn15......72

- Tabela 3.15. Tensão de circuito aberto (V<sub>OC</sub>), densidade de corrente de curto-circuito (J<sub>SC</sub>), fator de forma (FF) e eficiência (η) das células solares bifaciais fabricadas em lâminas de Si-FZ, tipo n, com difusão de boro realizada a 1000 °C durante 30 minutos. Processo PBFZn10......72
- Tabela 3.16. Tensão de circuito aberto (V<sub>OC</sub>), densidade de corrente de curto-circuito (J<sub>SC</sub>), fator de forma (FF) e eficiência (η) das células solares bifaciais fabricadas em lâminas de Si-FZ, tipo n, com difusão de boro realizada a 1000 °C durante 35 minutos. Processo PBFZn13......73
- Tabela 3.17. Tensão de circuito aberto (V<sub>OC</sub>), densidade de corrente de curto-circuito (J<sub>SC</sub>), fator de forma (FF) e eficiência (η) das células solares bifaciais fabricadas em lâminas de Si-FZ, tipo n, com difusão de boro realizada a 1000 °C durante 40 minutos. Processo PBFZn14......73
- Tabela 3.19. Parâmetros elétricos das células solares bifaciais fabricadas em Si-FZ tipo n com o processo PBFZnBP07, com difusão de boro a (1000 °C, 20 minutos) seguida da difusão de fósforo (875 °C). A oxidação de 20 minutos e a difusão de boro foram realizadas em único passo térmico. 76
- Tabela 3.20. Parâmetros elétricos das células solares bifaciais fabricadas em Si-FZ tipo n com o processo PBFZnBP14, com difusão de boro a (1000 °C, 20 minutos) seguida da difusão de fósforo (875 °C). A oxidação de 30 minutos e a difusão de boro foram realizadas em único passo térmico. 77
- Tabela 3.21. Parâmetros elétricos das células solares bifaciais fabricadas em Si-FZ tipo n com o processo PBFZnBP12, com difusão de boro a (1000 °C, 20 minutos) seguida da difusão de fósforo (875 °C). A oxidação de 60 minutos e a difusão de boro foram realizadas em único passo térmico. 78
- Tabela 3.23. Parâmetros elétricos das células solares bifaciais fabricadas em Si-FZ tipo n com o processo PBFZnBP17, com difusão de boro a (1000 °C, 20 minutos) seguida da difusão de fósforo (875 °C) em função da velocidade da esteira (Ve) para a temperatura de queima de 870 °C. A

- Tabela 3.26. Temperatura (T<sub>DB</sub>) e tempo de difusão de boro, eficiência média (η<sub>média</sub>) e eficiência máxima (η<sub>máx</sub>) das células solares processadas em lâminas de Si-FZ, tipo n, com o processo A......84
- Tabela 3.27. Eficiência média (η<sub>média</sub>) e eficiência máxima (η<sub>máx</sub>) das células solares processadas em lâminas de Si-FZ, tipo n, com o processo B em função dos parâmetros do processo de queima das pastas de metalização.....86
- Tabela 3.28. Resistência de folha média do emissor de boro (R<sub>Boro</sub>) e da região deBSF de fósforo (R<sub>Fósforo</sub>).88
- Tabela 3.30. Parâmetros elétricos das células solares bifaciais fabricadas em Si-Cz tipo n com o processo PBCznBP13, com difusão de boro a (1000 °C, 20 minutos) seguida da difusão de fósforo (875 °C, 35 minutos). A oxidação, de 20 minutos, e a difusão de boro foram realizadas em único passo térmico.
- Tabela 3.32. Parâmetros elétricos das células solares bifaciais fabricadas em Si-Cz tipo n com o processo PBCznBP06, com difusão de boro a (1000 °C, 20

- Tabela 3.33. Parâmetros elétricos das células solares bifaciais fabricadas em Si-Cz tipo n com o processo PBCznBP12, com difusão de boro a (1000 °C, 20 minutos) seguida da difusão de fósforo (875 °C, 35 minutos). A oxidação, de 60 minutos, e a difusão de boro foram realizadas em único passo térmico.

- Tabela 3.36. Parâmetros elétricos das células solares bifaciais fabricadas em Si-Cz tipo n com o processo PBCznBP10, com difusão de boro a (1000 °C, 20 minutos) seguida da difusão de fósforo (875 °C, 35 minutos). A difusão de fósforo foi realizada na presença de oxigênio com vazão de 0,4 L/min.97
- Tabela 3.37. Parâmetros elétricos das células solares bifaciais fabricadas em Si-Cz tipo n com o processo PBCznBP03, com difusão de boro a (1000 °C, 20 minutos) seguida da difusão de fósforo (875 °C, 35 minutos). A difusão de fósforo foi realizada na presença de oxigênio com vazão de 0,7 L/min.97
- Tabela 3.38. Parâmetros elétricos das células solares bifaciais fabricadas em Si-Cz tipo n com o processo PBCznBP04, com difusão de boro a (1000 °C, 20 minutos) seguida da difusão de fósforo (875 °C, 35 minutos). A difusão de fósforo foi realizada na presença de nitrogênio.......98
- Tabela 3.40. Parâmetros elétricos das células solares bifaciais fabricadas em Si-Cz tipo n com o processo PBCznBP18, com difusão de boro a (1000 °C, 20 minutos) seguida da difusão de fósforo (875 °C), temperatura de queima das pastas de 830 °C em função da velocidade de esteira (Ve)....... 102

# LISTA DE SÍMBOLOS

А	Área	m <sup>2</sup>
Ca	Número de átomos na superfície do substrato	m⁻³
$D_L$	Coeficiente de difusão do líquido	m²/s
T <sub>f</sub>	Temperatura de fusão	°C
I <sub>sc</sub>	Corrente de curto-circuito	mA
$J_{sc}$	Densidade de corrente de curto-circuito	mA/cm <sup>2</sup>
V <sub>oc</sub>	Tensão de circuito aberto	mV
FF	Fator de forma	
η	Eficiência	%
τ	Tempo de vida dos portadores de carga minoritário	μS
P <sub>máx</sub>	Potência máxima	mW
Si-Mc	Silício multicristalino	
Si-FZ	Silício crescido pela fusão zonal flutuante	
Si-Cz	Silício Czochralski	
AR	Filme antirreflexo	
R□	Resistência de folha	Ω/□
Ve	Velocidade de esteira	cm/min
$T_{DB}$	Temperatura de difusão de boro	°C
Τq	Temperatura de queima das pastas de metalização	°C
PECVD	Plasma-enhanced chemical vapor deposition	
IQE	Eficiência quântica externa	

### RESUMO

COSTA, RITA DE CÁSSIA. Desenvolvimento e Comparação de Células Solares Bifaciais Industriais com Deposição de Dopante com Boro por *Spin-on*. Porto Alegre. 2013. Qualificação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O objetivo desta tese foi o desenvolvimento de células solares bifaciais industriais com metalização por serigrafia, em lâminas de silício Si-FZ e Si-Cz, ambas tipo n. A difusão de boro foi realizada com o dopante PBF-20. Avaliou-se a ordem da difusão dos dopantes e em um processo a oxidação foi realizada na mesma etapa térmica da difusão de boro. Para o processo com difusão de fósforo antes da difusão de boro foram desenvolvidas células solares bifaciais em lâminas de Si-FZ. A melhor célula solar foi processada com difusão de boro na temperatura de 1000 °C e o tempo de 20 minutos e alcançou a eficiência de 14,3 % (emissor) e 13,7 % (campo retrodifusor). Do processo com difusão de boro antes da difusão de fósforo e oxidação na mesma etapa que a difusão de boro, a melhor célula solar foi obtida com o tempo de oxidação de 30 minutos. O processo de queima das pastas metálicas foi realizado na temperatura de 860 °C e velocidade de esteira de 240 cm/min. A melhor célula solar bifacial alcançou a eficiência de 13,5 % (face com fósforo) e de 11,8 % (face com boro). O fator de forma, de 0,61 (emissor) limitou a eficiência. Foram desenvolvidas células solares bifaciais em lâminas de Si-Cz, com difusão de boro antes da difusão de fósforo. A melhor eficiência foi obtida para o tempo de oxidação de 40 minutos. Constatou-se que o aumento da vazão de oxigênio contribuiu para que as células solares apresentem eficiência mais uniforme. Porém, quando as células solares foram processadas na presença de somente nitrogênio, a eficiência foi reduzida, principalmente na face com o emissor. A melhor célula solar foi desenvolvida na temperatura de queima de 840 °C e velocidade de esteira de 200 cm/min e apresentou a eficiência de aproximadamente 13,3 %. Na face com o emissor, as células solares desenvolvidas com os dois tipos de substrato apresentaram eficiência similar da ordem de 13,3 % - 13,5 %. Na face do campo retrodifusor, a eficiência das células solares processadas em Si-FZ foi limitada pelo fator de forma.

Palavras-Chaves: células bifaciais, boro por spin-on, processos de fabricação.

### ABSTRACT

COSTA, RITA DE CÁSSIA. Development and Comparison of Industrial Bifacial Solar Cells with Deposition of Boron Dopant by Spin-on. Porto Alegre. 2013. Doctoral Qualify Examination. Pos-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The aim of this thesis was the development of industrial bifacial solar cell on ntype FZ-Si and Cz-Si wafers, metallized by screen printing. The boron diffusion was performed with the dopant PBF-20. The sequence of the dopant (B and P) diffusion was assessed and in a process the oxidation was done at the same thermal step of boron diffusion. Bifacial solar cells were developed in FZ-Si wafers using the process with phosphorus diffusion before the boron diffusion. The best solar cell was processed with boron diffusion at 1000° C during 20 minutes and achieved 14.3% (emitter) and 13.7% (back surface field) efficiencies. With boron diffusion before the phosphorus diffusion and oxidation in the same step that the boron diffusion, the best solar cell was developed with the oxidation of 30 minutes. The firing process of metal pastes was performed at 860 °C and belt speed of 240 cm/min. The best bifacial solar cell reached 13.5% (face with phosphorus) and 11.8% (side with boron) efficiencies. The fill factor of 0.61 (emitter) limited the efficiency. Bifacial solar cells were developed on Cz-Si wafers, with boron diffusion before the phosphorus diffusion. The best efficiency was achieved with oxidation of 40 minutes. The increase of oxygen flow produced solar cells with greater uniformity of efficiency. However, when the solar cells were processed in the presence of nitrogen, the efficiency was reduced mainly in the emitter. The firing temperature of the best solar cell was 840 °C and the belt speed was 200 cm/min. The efficiency was of approximately 13.3 % in both faces. When illuminated by the emitter, the solar cells developed in both kinds of substrate showed similar efficiency of 13.3 % -13.5 %. In the back surface filed, the efficiency of solar cells processed in FZ-Si was limited by fill factor.

Key-words: bifacial solar cells, boron by spin-on, fabrication processes.

## 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O aumento das necessidades energéticas da sociedade atual e a importância do impacto da política adotada para a sociedade e o meio ambiente tornam as fontes de energia renováveis e alternativas importantes para suprir a demanda de energia e servir de base para um desenvolvimento sustentável. A produção de energia elétrica a partir da conversão direta da energia solar, denominada de energia solar fotovoltaica, destaca-se por ser simples e rápida de instalar, ser modular, não contaminar o meio ambiente, ter uma fonte de energia inesgotável e gratuita, ser silenciosa e necessitar de pouquíssima manutenção. O dispositivo principal desta tecnologia é a célula solar que, por meio do efeito fotovoltaico, converte diretamente energia solar em elétrica. Para viabilizar o uso desta tecnologia, as células solares são conectadas eletricamente e encapsuladas para formar o módulo fotovoltaico. Estes dispositivos possuem resistência mecânica e durabilidade maior que 25 anos.

Nos últimos anos o mercado de células solares fotovoltaicas teve crescimento em vários países da Europa, Ásia e América do Norte. A Figura 1.1 mostra que o maior aumento na produção de células solares de 118 % ocorreu em 2010, com potência instalada de 27,2 MW [1]. Porém, em 2011 o aumento foi de 36 % [1], devido à crise econômica mundial. A grande maioria dos módulos foi instalada em sistemas fotovoltaicos conectados à rede elétrica em residências, condomínios, edifícios públicos e estabelecimentos comerciais. Outra aplicação dos módulos fotovoltaicos é em grandes centrais de produção de energia elétrica.

As dez maiores empresas produtoras de células solares fotovoltaicas são em ordem crescente *Kyocera, Gintech, Sharp, Motech, Yingli, Q-Cells, Trina, First Solar, JA Solar e Suntech* [1]. A Figura 1.2 mostra a produção de células solares em 2011, das dez maiores empresas na indústria de módulos fotovoltaicos do mundo.



Figura 1.1. Produção de células solares em (MW) entre 2001 e 2011 [1].

A empresa chinesa Suntech Power Holdings Co. Ltd. é uma das empresas produtoras de células solares de maior crescimento. É a maior produtora do mundo e em 2010 estabeleceu recorde de produção em 1600 MW. Cerca de 30 % da produção mundial é em células solares processadas em lâminas de silício monocristalino e 57 % da produção são células solares multicristalinas, como se pode ver na Figura 1.3.



## **Dez Maiores Produtores (MW)**

Figura 1.2. Produção anual (MW) das 10 maiores companhias produtoras de células solares e módulos fotovoltaicos, em 2011 [1].



Figura 1.3. Distribuição das tecnologias industriais de produção de células solares e módulos fotovoltaicos [1].

O Brasil é um país com elevados índices de radiação solar de norte a sul e possui grandes reservas de quartzo, a matéria-prima para a fabricação de células solares em silício cristalino. Além disso, ainda há milhões de brasileiros que não possuem energia elétrica em suas residências, geralmente em locais afastados e isolados, segundo o Ministério de Minas e Energia. Outro aspecto importante é a diversificação da matriz energética brasileira associada ao aumento da demanda de energia elétrica. Considerando que a matriz de energia elétrica é dominada por centrais hidrelétricas, a produção de energia por meio de sistemas fotovoltaicos é naturalmente complementar.

O Brasil está desenvolvendo pesquisa de ponta nas universidades e detém tecnologia para fabricação de células solares utilizando várias tecnologias e substratos diferentes, bem como para a instalação de sistemas fotovoltaicos interligados à rede elétrica. Com o desenvolvimento de processos de fabricação e o crescimento do mercado interno no Brasil empresas de dispositivos fotovoltaicos

podem se tornar grandes produtoras, competindo industrialmente no mercado internacional de produtos fotovoltaicos.

As células solares podem ser monofaciais ou bifaciais, quando projetadas para receberem radiação solar nas duas faces, dobrando a área útil para produção de energia. Ao contrário das células solares de silício monofaciais, com alumínio em toda a face posterior, os dispositivos bifaciais possuem na face posterior uma malha metálica similar àquela da face frontal. Desta forma, possibilita que a radiação solar incidente também na face posterior seja absorvida pelo silício e transformada em energia elétrica.

As células solares bifaciais estão sendo pesquisadas por vários grupos de pesquisa. Este tipo de dispositivo pode ser fabricado com três principais estruturas: células com duas junções, com campo retrodifusor (BSF- *back surface field*) e com camadas dielétricas para passivação [2]. Atualmente, as células solares bifaciais também incorporam o conceito de emissor seletivo e de passivação no emissor e na face posterior. Este último dispositivo é denominado de célula PERC (*passivated emitter and rear cell*). A empresa Sanyo Electric desenvolveu a célula solar bifacial denominada de HIT (*heterojuction with intrinsic thin layer*), que alcançou a eficiência de 20.2 % na face frontal, em produção em escala [2].

Algumas empresas começaram a comercializar módulos fotovoltaicos com células solares bifaciais. Módulos fotovoltaicos com este tipo de células solares aumentam mais que 20 % a potência elétrica produzida. Por exemplo, um módulo monofacial com 250 W pode produzir 307 W, se as células solares forem bifaciais [2]. Dependendo do projeto do módulo fotovoltaico com células bifaciais, a radiação solar incidente na face posterior pode ser direta ou difusa.

O objetivo deste trabalho está centrado no desenvolvimento de processos para a fabricação de células solares bifaciais industriais, com BSF e metalização por serigrafia, em lâminas de silício monocristalino crescido pela fusão zonal flutuante (Si-FZ) e pelo método Czochralski (Si-Cz). Foram desenvolvidos e comparados dispositivos com a estrutura  $p^+nn^+$  com difusão de fósforo a partir de POCl<sub>3</sub> e a difusão de boro foi realizada com a deposição por *spin-on* do dopante PBF-20 e

processamento em forno convencional de tubo de quartzo. A oxidação foi realizada na mesma etapa térmica da difusão de boro.

Este trabalho tem como objetivos específicos:

- desenvolver células solares bifaciais em lâminas de Si-FZ, tipo n, a partir da otimização experimental da temperatura e tempo de difusão de boro, a partir do dopante depositado por *spin-on* PBF20;

 avaliar a influência da ordem da difusão dos dopantes boro e fósforo em lâminas de Si-FZ, tipo n;

 avaliar a influência do tempo de oxidação e do processo de queima das pastas de metalização em células solares bifaciais processadas em lâminas de Si-FZ, tipo n;

 desenvolver células solares bifaciais em lâminas de Si-Cz, tipo n, a partir da avaliação do tempo de oxidação, da vazão de gases durante a entrada das amostras para a difusão de fósforo e do processo de queima das pastas de metalização;

- comparar células solares bifaciais fabricadas em substratos de Si-FZ e Si-Cz.

As principais inovações desta tese foram:

o desenvolvimento de células solares bifaciais com formação da região p<sup>+</sup>
pela difusão de boro realizada a partir da deposição por *spin-on* do dopante PBF-20
e processamento em forno convencional de tubo de quartzo,

- a implementação da oxidação na mesma etapa térmica da difusão de boro, com o objetivo de reduzir o custo de produção das células solares industriais e - a comparação de células solares bifaciais com a difusão de boro antes da difusão de fósforo e vice-versa.

# 2. PROCESSOS DE FABRICAÇÃO E EFICIÊNCIA DE CÉLULAS SOLARES BIFACIAIS

### 2.1. Evolução da Célula Solar Bifacial

A célula solar bifacial é um dispositivo que converte a radiação solar incidente em ambas as faces da lâmina diretamente em energia elétrica. A estrutura típica de uma célula solar bifacial com BSF está representada na Figura 2.1 e é ilustrada na Figura 2.2.



Figura 2.1. Estrutura de uma célula solar bifacial com campo retrodifusor [2].



Figura 2.2. Célula solar bifacial em frente a um espelho.

Uma das principais vantagens de uma célula bifacial é o aumento de área útil para a incidência de radiação solar, principalmente em módulos fotovoltaicos concentradores. A partir da mesma lâmina de silício, obtém-se o dobro da área útil na célula solar bifacial. Em módulos convencionais convertem também a radiação solar refletida pelo solo e pelo entorno que incide na face posterior [3].

Para receberem radiação solar também na face posterior, as células solares bifaciais podem ser encapsuladas em módulos transparentes nos dois lados, conforme mostra a Figura 2.3, ou associados a sistemas de concentração de radiação solar. Nestes casos, não há aumento de eficiência, porém há um aumento da potência elétrica produzida pelo módulo fotovoltaico. Testes com módulos com células solares bifaciais encapsuladas com vidro demonstraram um aumento de até 30 % em média durante o dia [4].



Figura 2.3. Radiação solar incidente em uma célula solar bifacial encapsulada com vidro ou outro material transparente nos dois lados.

As células bifaciais podem ser acopladas a sistemas de concentração da radiação solar. Módulos concentradores aumentam a potência elétrica em relação a módulos fotovoltaicos convencionais para a mesma área de células solares. A Figura 2.4 mostra um módulo concentrador fotovoltaico com refletor especular e com células solares bifaciais. Outro tipo de refletor é o difuso e com este tipo de refletor pode-se desenvolver módulos planos, como mostra a Figura 2.5 [5], [6].

Os portadores de carga minoritários formados pela radiação solar que chega na face posterior da célula solar bifacial precisam atravessar quase toda a espessura da célula sem se recombinarem para serem coletados pela junção pn, que está na face oposta da lâmina. Para que a célula apresente boa eficiência é necessário que a razão entre o comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários e a espessura da célula solar seja superior a 2,5 [4].



Figura 2.4. Módulo fotovoltaico concentrador estático com refletor especular e com células solares bifaciais [7].



Figura 2.5. (a) Esquema de funcionamento e (b) protótipo do módulo fotovoltaico plano com refletor difuso e células solares bifaciais [5], [6].

Resultados de simulações para células solares bifaciais, com região de BSF na face posterior, demonstraram que a razão entre a corrente de curto-circuito com iluminação na face posterior e frontal é de 60 %, quando o comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários é similar à espessura da base. Esta razão é também denominada de bifacialidade da célula solar. Porém, quando o comprimento de difusão for maior que duas vezes a espessura da célula solar, a bifacialidade tende a 100 % [8]. Portanto, a redução da espessura da base, isto é, da lâmina de silício, é uma forma para aumentar a bifacialidade das células solares [8]. Outro parâmetro que afeta a bifacialidade é a resistividade de base da lâmina de silício. Com maiores resistividades de base, obtém-se melhor bifacialidade [8], [9].

Em células solares bifaciais finas, a recombinação em superfície torna-se um parâmetro que limita a eficiência, pois há maior área superficial em relação à massa do dispositivo. Isto pode ser controlado com boa passivação das duas superfícies [4].

Uma outra vantagem da célula solar bifacial é que com o uso de boro para formar a região p<sup>+</sup> evita-se a possibilidade de abaulamento das lâminas finas com espessura menor do que 200  $\mu$ m. O abaulamento ocorre quando esta região é formada com pasta de alumínio, pois o coeficiente de dilatação térmica deste material é diferente do Si.

As células solares bifaciais podem se diferenciar pela estrutura, resistividade de base, tipo de metalização, área e tipo de substrato. As células solares podem ser produzidas em substrato Si-Cz, Si-FZ e silício multicristalino (Si-Mc). A técnica de formação dos lingotes é diferente e, em consequência, a qualidade do material também. O Si-FZ possui a melhor qualidade. O Si-Cz apresenta maior concentração de oxigênio e carbono e o Si-Mc é formado por grãos de cristais com diferentes orientações.

Em 1960, foram desenvolvidas as primeiras células solares bifaciais. O interesse no desenvolvimento destes dispositivos cresceu rapidamente nos últimos anos. Nas primeiras décadas do século XX, o foco de produção de células solares estava centrado na indústria aeroespacial e atualmente o principal uso desta tecnologia é em sistemas fotovoltaicos interligados à rede elétrica.

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 ainda nos anos 60, relacionando este tipo de célula com sistemas de espelhos para direcionar a radiação solar em ambas as faces [10]. Pesquisadores de dois laboratórios desenvolveram estruturas bifaciais nos anos 70, cuja eficiência chegava a 7 % [10]. Propostas de estruturas de células solares com duas junções pn, de células solares com formação de uma junção pn em uma face e a formação de um campo retrodifusor (nn<sup>+</sup> ou pp<sup>+</sup>) na outra face e células com passivação com dielétricos, contribuíram significativamente para o desenvolvimento da célula solar bifacial.

A célula-transistor foi estudada por muitos pesquisadores, e geralmente apresentava a estrutura n<sup>+</sup>pn<sup>+</sup>. Os primeiros resultados foram apresentados também nos anos 70, com a eficiência de 12,7 %, para uma célula de 4 cm<sup>2</sup>. Este tipo de estrutura apresenta a vantagem de possibilitar a utilização de materiais de baixa qualidade [10].

Mais tarde, em 1997, foi fabricada uma célula de 4 cm<sup>2</sup> com a eficiência de 20,6 % e 20,2 % [11]. O melhor resultado foi publicado no ano 2000 pelos pesquisadores da *Hitachi*, com eficiência de 21,3 % em uma face (frontal) e 19,8 % na outra face (posterior) [10]. A partir de então, diferentes processos de fabricação foram desenvolvidos e vários foram focados em células industriais, isto é, visando a razão entre a eficiência alcançada e o custo de produção, em diferentes tipos de substratos.

Na Tabela 2.1 resume-se a eficiência de células solares desenvolvidas com diferentes tecnologias de fabricação e áreas, antes de 2007. As melhores células solares bifaciais apresentam eficiência da ordem de 20 % em cada face. Estes dispositivos são de pequena área com metalização de alta qualidade.

Atualmente, a maioria das células bifaciais desenvolvidas possuem uma junção pn em uma das faces e na outra face é formado um campo retrodifusor nn<sup>+</sup> ou pp<sup>+</sup>. O campo retrodifusor, também denominado de BSF, tem a função de diminuir a recombinação na região posterior da célula solar e, consequentemente, aumentar a tensão de circuito aberto do dispositivo.

Conforme mostra a Tabela 2.1, somente em 1994 foram publicados os resultados de uma célula bifacial com eficiência de 19,1 % e 18,1 %, em Si-FZ [2]. Para uma estrutura com contatos enterrados foram obtidas eficiências de 19,0 % e 14,5 %. Em 2004, foi publicada a eficiência de 18,6 % e 16,2 % com contatos enterrados formados por radiação laser na face posterior. 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 [10].

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

Tabela 2.1. Eficiência de células solares bifaciais desenvolvidas [2], [10], [12], [13].

Moehlecke, Zanesco e Luque [2] realizaram uma análise da influência da resistividade de base na bifacialidade da célula. 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  $\Omega$ .cm. Também concluíram que na região p<sup>+</sup>n a corrente elétrica gerada é maior do que na região p<sup>+</sup>p. No entanto, nas regiões n<sup>+</sup>n e n<sup>+</sup>p a corrente elétrica é similar.

Segundo Moehlecke, Zanesco e Luque [2], [7], 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 portadores de carga minoritários constituem um fator importante na obtenção de simetria da corrente elétrica gerada em cada face.

Esta estrutura de célula solar bifacial também foi desenvolvida para substratos de Si-Cz, tipo p [14]. A eficiência medida na face n<sup>+</sup> foi de 17,7 % e na região p<sup>+</sup> foi de 15,2 % para dispositivos com 4 cm<sup>2</sup> de área e metalização por evaporação de metais. 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<sup>17</sup> a 10<sup>18</sup> átomos/cm<sup>3</sup> [14].

Segundo Cuevas [10], Chevalier e Chambouleyron apresentaram a célula bifacial com uma única junção e passivada com SnO<sub>2</sub>. Somente anos depois foram processadas células solares com óxido de silício. A passivação com nitreto de silício (PECVD) (*plasma enhanced chemical vapor deposition*) foi utilizada por Jaeger e Hezel [10] na fabricação de uma célula solar com eficiência de 15,0 % e 13,2 %.

#### 2.2. Tipos de Metalização

No processo de fabricação de células solares, uma das etapas importantes e que influencia diretamente na eficiência é a metalização. Esta etapa pode limitar a eficiência da célula e pode também aumentar o custo do processo de fabricação das células [14], [15]. A metalização de células solares fotovoltaicas pode ser realizada por três métodos diferentes, que são: serigrafia, evaporação de metais e deposição química sem eletrodos (*electroless*).

#### 2.2.1. Metalização por Serigrafia

A serigrafia é a técnica de metalização de células solares utilizada na indústria. A principal característica é a rapidez de produção, quando comparada com as outras técnicas de metalização. Este processo é o mais difundido industrialmente porque é rápido, quase não desperdiça material, o impacto ambiental é mínimo e é facilmente automatizado.

A metalização por serigrafia passa pelas seguintes etapas: deposição da malha metálica, secagem e queima das pastas metálicas. O primeiro passo é a definição da malha para depositar a pasta condutora de prata sobre a região n<sup>+</sup> e de alumínio ou prata/alumínio sobre a região p<sup>+</sup>. Após a deposição da pasta em uma face, passa-se um rodo que a espalha sobre a tela. Para isso, é utilizada uma máscara constituída de uma estrutura metálica e uma tela que possui aberturas por onde a pasta passa e é depositada na lâmina. Na Figura 2.6 está ilustrado o processo de deposição da malha metálica na superfície da célula solar.

Os parâmetros que influenciam na deposição da pasta condutora sobre o substrato de silício são: a viscosidade, a área na qual é realizada a serigrafia, a tensão na tela por onde passa o rodo, e sobre a qual é depositada a 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 [14], [15], [16].



Figura 2.6. Esquema do processo de deposição da pasta metálica.

A tela para a deposição da pasta é confeccionada com fios de nylon ou aço inoxidável. 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 ilustra a Figura 2.7 [14]. Os parâmetros da malha utilizada para o processo de 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 da trama, a que denomina-se de "abertura da malha" e a quantidade em percentual das aberturas de malha em relação à superfície total da mesma, ou seja, a superfície livre da malha [14].

A continuidade das trilhas formadas com a pasta de serigrafia durante o processo de deposição no substrato é devida à composição da pasta. A viscosidade deve ser baixa para facilitar a deposição durante o processo de serigrafia, pois ela precisa passar através das aberturas da tela.

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 no substrato durante o processo de queima a temperaturas elevadas. Esta mistura é fundida formando a parte vítrea [14], [15]. As resinas, também denominadas ligantes, são responsáveis pela fixação durante a impressão da pasta.



Figura 2.7. Parâmetros de uma malha para serigrafia (a) *mesh* (b) abertura da malha (c) superfície livre [14].

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 [14]. Atualmente, a maioria das pastas de metalização é livre de chumbo.

A metalização por serigrafia é constituída de três principais etapas: deposição da malha metálica sobre a lâmina de silício, secagem da pasta no forno de esteira e queima simultânea das pastas depositadas em cada face da lâmina de silício. No processo de metalização de células solares bifaciais deposita-se a pasta de prata na região n<sup>+</sup> e a pasta de alumínio e prata sobre a região p<sup>+</sup>. Após a secagem da pasta em cada face, o processo de queima é realizado simultaneamente para a malha metálica nas duas faces.

A etapa de secagem consiste na evaporação dos solventes contidos na pasta metálica. Este processo pode causar bolhas de gás a altas temperaturas e isto provoca o rompimento das trilhas metálicas. Logo em seguida, ocorre a pré-queima, etapa necessária para retirar ligantes orgânicos da pasta metálica, sendo realizada entre 300 °C e 400 °C. A queima é realizada em altas temperaturas de 700 °C a 950 °C com o objetivo de estabelecer o contato da prata ou alumínio com o silício e ativar a parte metálica, consolidando o contato elétrico na célula. A cristalização do metal se dá durante o resfriamento da célula fotovoltaica.

Após a secagem, é realizado o processo de queima. Ao aumentar a temperatura da pasta metálica, inicia-se o processo de fusão do vidro, que começa a fundir a uma temperatura de 450 °C. A pasta metálica penetra através do filme antirreflexo (AR) [14] e as partículas de prata começam a se dissolver no vidro. A pasta metálica começa a penetrar em temperaturas entre 600 °C e 700 °C. A Figura 2.8 ilustra este processo de metalização com pasta de prata depositada por serigrafia.

Durante o processo de queima, as partículas de prata são dissolvidas no vidro e a pasta ataca o filme antirreflexo, atingindo a superfície do silício. Com a penetração da prata no silício, forma-se a interface Ag-Si que estabelece o contato elétrico com o emissor, promovendo a interconexão para o transporte de corrente elétrica [14].

Um dos problemas em células solares com metalização por serigrafia é a alta resistência em série. A metalização pode resultar em alta resistência de contato quando os óxidos de vidro não têm tempo suficiente para dissolver e ficam na interface durante o ciclo de aquecimento, devido à baixa temperatura [14].

A Figura 2.9 mostra o esquema de um forno de esteira, que é constituído de lâmpadas com emissão de radiação eletromagnética com comprimentos de onda nas faixas do infravermelho e visível, uma esteira por onde as lâminas de silício são depositadas para o processamento, sistema de distribuição de ar comprimido e demais componentes complementares [16].


Figura 2.8. 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) a pasta penetra no filme antirreflexo e ataca o Si e (e) partículas de prata penetram no substrato de silício realizando o contato elétrico [14].



Figura 2.9. Esquema de um forno de esteira para secagem e queima das pastas de serigrafia [16].

As zonas de aquecimento são controladas de forma independente, pois a cada passo existe uma lâmpada com potência específica, como ilustra a Figura 2.10. A velocidade da esteira é variável da ordem de 30 cm/min a 300 cm/min e a temperatura máxima é de até 1000 °C. Para a queima das pastas, a lâmina de silício é submetida a etapas com 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 [16].

Os contatos produzidos durante o processo de queima 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 [14].



Figura 2.10. Perfil de temperaturas dos processos de secagem e queima das pastas serigráficas [14].

Para que a metalização por serigrafia seja adequada é necessário que a profundidade da junção pn seja maior que a profundidade da prata para evitar problemas de curto-circuito. Para obter 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<sup>20</sup> átomos/cm<sup>3</sup> a 10<sup>21</sup> átomos/cm<sup>3</sup> [14]. O processo de formação da malha metálica deve resultar em baixa resistência de contato com o silício, baixa resistência de trilha, elevada resolução da trilha metálica e facilidade para soldagem.

#### 2.2.2. 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<sup>+</sup>. A espessura dos metais evaporados é da ordem de 50 nm a 1000 nm.

A malha metálica na superfície da célula é definida por fotolitografia. O processo possui quatro etapas que são: cobertura da lâmina com uma resina fotossensível, incidência de radiação ultravioleta nas trilhas metálicas com auxílio de uma máscara, 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.

Em toda a superfície da lâmina com difusão de fósforo, após o processo de fotolitografia, evaporam-se os metais. Na Figura 2.11 mostra-se um equipamento para deposição de filmes metálicos por evaporação em vácuo. O metal excedente é extraído pela técnica de *lift-off.* As lâminas são imersas em acetona e colocadas em um banho com agitação por ultrassom. 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 N<sub>2</sub> e 5 % de H<sub>2</sub>) 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  $\mu$ m a 15  $\mu$ m [14], [15]. Este processo geralmente é utilizado para a produção de células solares de alta eficiência em laboratório. No entanto, é um processo muito caro e demorado e por isso não é usado na indústria de células solares.

# 2.2.3. Metalização por Electroless

O processo de metalização por *electroless* ou deposição química de metais sem eletrodos consiste na deposição de níquel, cobre e prata com a finalidade de formar a malha metálica da célula solar fotovoltaica. O processo é realizado em solução química, sem a utilização de eletrodos com redução química controlada, catalisada por metal ou liga que está sendo gradativamente depositada [14], [15].

A malha metálica na superfície da célula solar é definida por fotolitografia da mesma forma que para a metalização por evaporação de metais, atacando o óxido somente na região onde será formada a malha metálica. O objetivo da deposição de níquel é estabelecer o contato ôhmico com o silício e seu crescimento na célula solar ocorre nas regiões que não possuem óxido.



Figura 2.11. Evaporadora de metais em alto vácuo para processos de metalização de células solares.

Com o objetivo de diminuir a resistência elétrica da malha de metalização e favorecer o processo de soldagem, é necessário crescer cobre e prata, em soluções específicas para cada metal, logo após ter mergulhado a lâmina de silício em solução com níquel.

O método de metalização por *electroless* possui algumas vantagens que podem ser destacadas, como por exemplo, a possibilidade de automação. Também, pode-se dizer que é um processo de baixo custo e é possível realizar a metalização nas faces frontal e posterior simultaneamente, no caso de uma célula solar bifacial. Outra vantagem do processo de metalização por *electroless* é que o níquel é um ótimo obstáculo para a difusão de cobre no silício. O níquel possui baixa resistência de contato com o silício e este fato reduz a perda de eficiência da célula solar. Além disto, pode-se depositar níquel, cobre e prata sem perda de material, e sem passos subseqüentes de remoção das áreas onde não é necessária a deposição dos metais.

#### 2.3. Parâmetros da Caracterização

Para caracterizar uma célula solar é necessário medir a curva da corrente elétrica gerada em função da diferença de potencial aplicada (I-V), quando a célula está exposta a irradiância de 1000 W/m<sup>2</sup> com espectro solar AM1,5G e temperatura de 25 °C. O controle da temperatura é um parâmetro importante na medição da eficiência de células solares. Portanto, durante a medição da curva I-V deve-se manter a temperatura constante, sendo necessário refrigerar a célula solar, pois a mesma é aquecida pela irradiância incidente [17], [18]. A caracterização das células solares bifaciais é feita em ambas as faces da célula, com iluminação independente em cada face.

Na curva da densidade de corrente elétrica em função da tensão (J-V) representada na Figura 2.12, os principais parâmetros utilizados para a análise são [17]: 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 ( $\eta$ ).



Figura 2.12. Curva J-V de uma célula solar industrial desenvolvida pela equipe do NT-Solar da Faculdade de Física da PUCRS.

A característica corrente-tensão de uma célula solar é a superposição da curva I-V de um diodo no escuro com a corrente elétrica gerada pela incidência da 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 [17], [19].

$$I_{sc} = I(V = 0) = I_{L}$$
 (2.1)

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 minoritários.

A tensão de circuito aberto é a tensão que se mantêm em uma célula solar quando esta se encontra em circuito aberto (I = 0) e é definida pela equação:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} ln \left( \frac{l_{L}}{l_{o}} + 1 \right)$$
(2.2)

onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura em kelvin, q é a carga do elétron e  $I_o$  é a corrente de saturação. A Equação 2.2 demonstra a dependência da  $V_{oc}$  com a corrente de saturação e com a corrente gerada na célula solar.

A V<sub>oc</sub> depende da redução da corrente de saturação, que varia em função da recombinação dos portadores minoritários [17], [19].

A potência máxima (P<sub>máx</sub>) fornecida pela célula solar é o produto da corrente pela tensão no ponto de máxima potência.

O fator de forma 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:

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc}.I_{sc}}$$
(2.3)

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

A eficiência 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:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{inc}}$$
(2.4)

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<sub>inc</sub>) pode-se determinar a eficiência de conversão por:

$$\eta = \frac{FF.V_{oc}.I_{sc}}{P_{inc}}$$
(2.5)

# 2.4. Células solares Bifaciais em Si-FZ

Atualmente, as células solares bifaciais são processadas em lâminas de Si-FZ, Si-Cz e Si-Mc, tipo n e tipo p. A região n<sup>+</sup> geralmente é formada pela difusão de fósforo a partir do dopante POCl<sub>3</sub>. Para formar a região p<sup>+</sup>, na maioria dos casos, é usado boro, pois a radiação solar pode penetrar e ser absorvida pelo silício dopado com boro. A técnica mais empregada é a difusão de boro a partir de BBr<sub>3</sub>, porém nos últimos anos outros métodos foram desenvolvidos.

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

As etapas de alta temperatura são indispensáveis na fabricação de células solares. Além do processo de difusão do emissor, também é necessária alta temperatura para a formação da região de BSF. A difusão de boro geralmente não realiza *gettering*, isto é, não aumenta o tempo de vida dos portadores minoritários ou até pode reduzir este parâmetro [4]. Porém, a difusão de fósforo realiza *gettering*. Portanto, implementando primeiro a difusão de boro para o desenvolvimento de células solares bifaciais e em seguida a difusão de fósforo, é possível melhorar o tempo de vida dos portadores de carga minoritários. Porém, neste caso, a difusão de boro pode ser mais profunda, resultando em baixa resistência de folha da junção pn em substratos tipo n, podendo resultar em um emissor com recombinação maior que a desejada.

# 2.4.1. Substratos Tipo n

No mercado de produtos fotovoltaicos há um crescente interesse em substratos de silício tipo n, pois possui uma maior tolerância às impurezas tais como Fe ou O, que o silício tipo p. Outra vantagem do silício tipo n, é que neste caso, não ocorre degradação devido aos complexos B-O. Porém, em células solares de base n, o emissor frontal deve ser formado pela difusão de boro. A principal técnica para processar células solares bifaciais industriais de grande área é a serigrafia. Porém, células em nível de laboratório de 4 cm<sup>2</sup> de área, geralmente são metalizadas pela técnica de evaporação de metais [20 - 23].

Perez e colaboradores [24] desenvolveram um processo para fabricação de células solares bifaciais p<sup>+</sup>nn<sup>+</sup> em Si- FZ tipo n, com espessura de 160  $\mu$ m. As regiões n<sup>+</sup> e p<sup>+</sup> foram formadas pela deposição de pasta com o dopante pelo

processo de serigrafia e a difusão de boro foi realizada a 1000 °C em forno de esteira. Em seguida foi implementada a difusão de fósforo no mesmo forno, na temperatura de 850 °C. Em ambas as faces foi depositada uma camada passivadora constituída de SiO<sub>2</sub> + ZnS + Mg<sub>2</sub>F<sub>5</sub>. A malha metálica das células solares de 4 cm<sup>2</sup> foi formada pelo método da evaporação de metais. Para formar a malha de metalização no campo retrodifusor foi evaporado Ti/Pd/Ag e no emissor de boro os contatos foram formados com Al/Ti/ Pd/Ag. Na Tabela 2.2 são apresentados os parâmetros elétricos dos dispositivos. Na região do emissor a eficiência é de 14,2 %, sendo 0,6 % maior que quando a célula é iluminada no campo retrodifusor. O fator de forma limitou a eficiência das células solares.

Com este processo de fabricação também foram produzidas células solares bifaciais com metalização por serigrafia, difusão de boro e fósforo simultaneamente na mesma etapa térmica, na temperatura de 900 °C [24]. Observaram que a eficiência na face com o emissor reduziu-se para 8,3 %, continuando maior que o valor encontrado para outra face, conforme mostra a Tabela 2.3. Estas células solares apresentaram alta resistência em série.

Tabela 2.2. Parâmetros elétricos da célula solar bifacial com regiões altamente dopadas formadas por serigrafia e difusão em forno de esteira e metalização por evaporação de metais [24].

	η (%)	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)
Frontal (p <sup>+</sup> n)	14,2	544	35,2	69,6
Posterior (n⁺n)	13,6	544	33,4	70,4

Este processo de produção de células solares dispensa os fornos convencionais de tubos de quartzo para formar a região n<sup>+</sup> dopada com fósforo.

Tabela 2.3. Parâmetros elétricos da célula solar bifacial com regiões altamente dopadas formadas por serigrafia e difusão em forno de esteira e metalização por serigrafia [24].

	η (%)	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)	FF
Frontal (p⁺n)	8,3	526,3	27,1	48,8
Posterior (n⁺n)	8,0	522,5	25,2	52,8

Em células solares com emissor formado pela difusão de boro foi observado que uma camada de SiO<sub>2</sub> (20 nm) + SiN<sub>x</sub> (70 nm) melhora a eficiência da célula solar pois, o óxido de silício passiva melhor a região p<sup>+</sup> que o nitreto de silício. Tendo este fato em consideração, Buck e colaboradores [4] desenvolveram um processo para fabricação de células solares em Si-FZ de 144 cm<sup>2</sup> de área com metalização por serigrafia e difusão de boro e fósforo a partir de BBr<sub>3</sub> e POCl<sub>3</sub>. A difusão de boro foi realizada a 930 °C, resultando na resistência de folha de 60  $\Omega/\Box$ . Na região de BSF, com resistência de folha de 45  $\Omega/\Box$ , o filme antirreflexo (AR) foi de SiN<sub>x</sub>. Para evitar a etapa de oxidação que protege a face com boro da difusão de fósforo, foi depositado o filme AR de SiN<sub>x</sub> sobre o emissor antes da difusão de fósforo. A secção transversal da célula solar é mostrada na Figura 2.13.



Figura 2.13. Secção transversal de uma célula solar com emissor frontal de boro em silício, tipo n [4].

A metalização utilizada para a face frontal da célula com emissor de boro foi a pasta comercial de Ag/AI. Esta pasta possui maior resistividade elétrica que a pasta de Ag.

A eficiência com iluminação no emissor foi de 15,9 %. No entanto, a eficiência na região do BSF foi de 13,4 %, limitada principalmente pela corrente de curtocircuito, como se pode ver na Tabela 2.4. Esta redução é explicada pela comparação da eficiência quântica externa mostrada na Figura 2.14, menor na face com BSF. A eficiência quântica externa (IQE) com iluminação na face frontal (emissor), no intervalo de comprimentos de onda de 600 nm a 1000 nm, é superior a 90 %, enquanto que com iluminação pela face posterior com BSF, a IQE é inferior a 80 %. O fator de forma foi baixo, principalmente quando a célula solar foi medida com iluminação no emissor, devido a alta resistividade da malha de metalização de Al/Ag na face frontal p<sup>+</sup>.

Tabela 2.4. Parâmetros elétricos da célula solar bifacial com regiões altamente dopadas formadas pela difusão de boro a partir de BBr<sub>3</sub> e fósforo a partir de POCl<sub>3</sub> em Si-FZ, tipo n e metalização por serigrafia [4].

	d (µm)	FF (%)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (mV)	η (%)
Frontal (p⁺n)	200	72,7	36,1	605	15,9
Posterior (n⁺n)	200	74,4	30	601	13,4



Figura 2.14. Comparação da eficiência quântica externa (IQE) da célula solar bifacial processada em

Si-FZ, tipo n, na face frontal (emissor) e posterior (BSF) [4].

# 2.4.2. Substratos Tipo p

Com um processo apresentado por Perez e colaboradores [24] desenvolvido para substrato de Si-FZ, tipo p com espessura de 130  $\mu$ m e resistividade de base de 4  $\Omega$ .cm, foi alcançada a eficiência de 16,9 %, quando a célula solar foi iluminada pelo emissor formado pela difusão de fósforo com POCl<sub>3</sub> a 850 °C. A região de BSF foi formada pela deposição de dopante com boro por serigrafia e difusão em forno de esteira a 1000 °C. A metalização das células solares de 4 cm<sup>2</sup> foi realizada pela técnica de evaporação de metais. Porém, a eficiência na face posterior foi baixa, de 10,4 %, como mostra a Tabela 2.5. Neste processo, o filme antirreflexo foi formado por uma camada de SiO<sub>2</sub>, ZnS e Mg<sub>2</sub>F<sub>5</sub>.

Com metalização por serigrafia e a deposição dos dois dopantes por serigrafia e difusão em forno de esteira, no mesmo tipo de substrato, a eficiência é menor que os resultados apresentados na Tabela 2.5. A temperatura de difusão de fósforo e boro foi realizada a 950 °C. Neste caso, a eficiência foi de 11,6 % e 7,8 % quando a iluminação foi realizada na face com o emissor e com a região de BSF, respectivamente, como mostra a Tabela 2.6. O fator de forma e a densidade de corrente de curto-circuito são os parâmetros que mais decrescem. No entanto, este resultado obtido em Si-FZ tipo p é melhor que a eficiência obtida em substrato tipo n, apresentados na Tabela 2.3.

Tabela 2.5. Parâmetros elétricos da célula solar bifacial com emissor formado a partir do dopante POCl<sub>3</sub> e região de BSF com dopante com boro depositado por serigrafia e difusão em forno de esteira. A metalização foi realizada por evaporação de metais [24].

	η (%)	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)	FF
Frontal (n⁺p)	16,9	591	36,9	75,9
Posterior (p⁺p)	10,4	579	23,0	76,3

Tabela 2.6. Parâmetros elétricos da célula solar bifacial com regiões altamente dopadas formadas por serigrafia e difusão em forno de esteira. A metalização foi realizada por serigrafia [24].

	η%	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)	FF
Frontal (n⁺p)	11,6	580,2	29,3	66,7
Posterior (p⁺p)	7,8	568,1	20,3	66,6

#### 2.5. Células Solares Bifaciais em Si-CZ

Em substrato de Si-Cz, tipo n, G. Bueno e colaboradores [25] desenvolveram um processo de fabricação de células solares bifaciais com regiões altamente dopadas formadas pela deposição dos dopantes por serigrafia e difusão em forno de esteira. Após avaliarem a relação entre a temperatura de difusão e a resistência de folha, fabricaram células solares de 100 cm<sup>2</sup> com metalização por serigrafia e filme AR de TiO<sub>x</sub> em ambas faces. Em substratos de 0,8  $\Omega$ .cm de resistividade de base, verificaram que a difusão de fósforo, após a difusão de boro, recupera o tempo de vida dos portadores de carga minoritários, aumentando o valor de 50 µs para 140 µs. O tempo de vida dos minoritários, após difusão simultânea de fósforo e boro a 950 °C durante 4 minutos foi de 30 µs e 70 µs para Si-Cz tipo p e tipo n, respectivamente.

A difusão simultânea dos dopantes nestas condições resultou em células solares, base n, com eficiência de 8,5 % e com bifacialidade de 43,4 %. No entanto, em substratos tipo p, a eficiência foi maior, de 13,7 %, porém a bifacialidade foi de 8,5 %, como se pode comparar na Figura 2.15. Para iluminação no emissor, todos os parâmetros elétricos são menores para dispositivos em substrato tipo n [25].



Figura 2.15. Curva I-V de células solares bifaciais n<sup>+</sup>pp<sup>+</sup> e p<sup>+</sup>nn<sup>+</sup> com difusão simultânea dos dopantes a 950 °C em forno de esteira e metalização por serigrafia.

Células solares bifaciais de 125 mm x 125 mm em substratos finos, da ordem de 130 µm, em Si-Cz tipo n foram desenvolvidas por Recart e colaboradores [26], visando reduzir o custo devido a menor quantidade de silício em cada lâmina. Obtiveram a eficiência de 10,4 % e 13,6 %, com iluminação na face frontal e posterior, respectivamente. O processo baseou-se na difusão simultânea de boro (emissor) e fósforo (BSF), depositados por serigrafia e difusão em forno de esteira com lâmpadas que emitem no infravermelho e metalização por serigrafia.

Um processo industrial, para lâminas de Si-Cz, tipo p de 2  $\Omega$ cm, foi apresentado por Yang e colaboradores [3], com difusão dos dopantes com BBr<sub>3</sub> e

POCl<sub>3</sub>, filme AR de SiN<sub>x</sub> e metalização por serigrafia. A difusão de boro e de fósforo foi implementada a 1020 °C (resistência de folha de 45  $\Omega/\Box$ ) e 870 °C, respectivamente. A eficiência na face frontal e posterior foi de 16,6 % e 12,8%, respectivamente, com razão entre a corrente de curto-circuito de 76,8 %. O tempo de vida dos portadores minoritários ao final dos processos de difusão foi de 45 µs. A tensão de circuito aberto foi da ordem de 612 - 618 mV.

Células solares bifaciais também foram desenvolvidas com formação da região de BSF seletivamente formado pela difusão de boro com radiação laser [27]. O emissor ou BSF seletivo consiste em uma maior dopagem sob a malha metálica e uma dopagem mais leve entre as trilhas da malha metálica. Primeiramente foi realizada a difusão de boro, com menor dopagem, em forno convencional com tubo de quartzo em toda a face da lâmina de Si e, em seguida, foi realizada a dopagem mais profunda com radiação laser na região da malha metálica. Em células de 125 mm x 125 mm com BSF seletivo, com filme AR de SiN<sub>x</sub> e SiO<sub>2</sub> + SiN<sub>x</sub>, a eficiência na face frontal e posterior foi de 15,9 % e 14,1 %, respectivamente. Com a técnica da formação da região de BSF seletiva, a eficiência na face frontal e posterior foi de 0,3 % e 0,4 % (absoluto), respectivamente. Sem a formação do BSF seletivo, e com resistência de folha na face com boro de 55  $\Omega/\Box$ , as eficiências foram de 14,9 % e 11,8 %.

#### 2.6. Células Solares Bifaciais em Si-Mc

Foram desenvolvidas células solares bifaciais em silício multicristalino com região de BSF formada pela difusão de boro [28]. A razão entre a eficiência na face posterior e a eficiência na face frontal foi de 0,77 para dispositivos de 100 mm x 100 mm, com filme AR de  $SiO_2$  +  $SiN_x$  na face com boro e  $SiN_x$  na face com fósforo.

A região de BSF foi formada com BBr<sub>3</sub> em forno convencional com tubo de quartzo a 930 °C, resultando na resistência de folha de 60  $\Omega/\Box$ . O emissor foi formado com difusão de fósforo a partir de POCl<sub>3</sub>. A eficiência alcançada foi de 16,1 % e 12,4 % com iluminação na face frontal e posterior, respectivamente. O principal fator que limita a eficiência na face posterior é a densidade de corrente de curtocircuito de 26,9 mA/cm<sup>2</sup>, quando comparada com o valor medido na face frontal, de 34,3 mA/cm<sup>2</sup>.

# 3. DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE CÉLULAS BIFACIAIS

## 3.1. Metodologia e Processos de Fabricação

Foram desenvolvidos dois processos de fabricação de células solares bifaciais com a difusão dos dopantes em diferente ordem e em substratos de Si-FZ e Si-Cz. A seguir são descritas as etapas empregadas em cada processo de fabricação e os métodos de caracterização das lâminas de silício e das células solares. A comparação dos dispositivos foi realizada por meio dos parâmetros elétricos das células solares.

#### 3.1.1. Descrição dos Processos de Fabricação

Foram desenvolvidos dois processos industriais de fabricação de células solares bifaciais de 61,58 cm<sup>2</sup> com metalização por serigrafia, conforme mostra a Figura 3.1.



Figura 3.1: Metodologia dos Processos A e B.

No processo A, a difusão de fósforo foi realizada primeiramente, seguida da difusão de boro. Este processo foi implementado em lâminas de Si-FZ tipo n, orientação dos planos cristalinos {100} e resistividade de base de 1  $\Omega$ .cm a 15  $\Omega$ .cm, espessura da lâmina de 275  $\mu$ m a 300  $\mu$ m e tempo de vida dos portadores de carga

minoritários maior que 300 µs. A difusão de fósforo foi realizada em forno convencional com tubo de quartzo, Marca Tystar. A seguir são apresentadas as etapas deste processo de fabricação de células solares:

- texturação das lâminas de silício;
- limpeza química RCA2;
- oxidação;
- deposição de resina;
- ataque do óxido em uma face e limpeza da resina;
- limpeza química RCA1 e RCA2;
- difusão de fósforo;
- ataque do óxido e limpeza RCA2;
- deposição por spin-on e secagem do dopante PBF20;
- difusão de boro;
- ataque do óxido em HF e limpeza RCA2;
- deposição do filme AR em ambas as faces;
- metalização;
- isolamento das bordas com radiação laser;
- caracterização elétrica.

No outro processo, a difusão de boro foi implementada primeiramente e em seguida foi realizada a difusão de fósforo. Este processo foi denominado de processo B. Com este processo é possível reduzir as etapas do processo de fabricação. A difusão de boro e a oxidação foram implementadas no mesmo processo térmico. A realização da difusão de fósforo ao final pode melhorar o tempo de vida dos portadores de carga minoritários na base, mas em substratos tipo n resulta em um emissor mais profundo, aumentando a recombinação nesta região.

As etapas deste processo de fabricação são resumidas a seguir:

- texturação das lâminas de silício;
- limpeza química RCA2;
- deposição e secagem do dopante PBF20;
- difusão do boro em forno convencional e oxidação na mesma etapa térmica;

- deposição de resina, ataque do óxido em solução de HF tampão e limpeza da resina;
- limpeza RCA1 e RCA2
- difusão de fósforo a partir de POCl<sub>3</sub>;
- ataque do borosilicato e do óxido em HF e limpeza RCA2;
- deposição do filme AR em ambas as faces;
- metalização;
- isolamento das bordas com radiação laser;
- caracterização elétrica.

O processo B foi otimizado para lâminas de Si-FZ, tipo n, bem como para substrato de silício Czochralski, tipo n, com orientação dos planos {100}, resistividade de base de 1  $\Omega$ .cm a 20  $\Omega$ .cm e espessura da lâmina de (200 ± 30)  $\mu$ m, com 100 mm de diâmetro, para avaliar a influência do tipo de substrato em células solares bifaciais.

Foram fabricadas células solares p<sup>+</sup>nn<sup>+</sup> em Si-FZ, para comparar a influência da ordem das difusões dos dopantes. Em Si-Cz foram fabricados dispositivos com as estruturas p<sup>+</sup>nn<sup>+</sup> e o processo B, para comparar a influência do tipo de substrato.

### 3.1.2. Etapas do Processo de Fabricação

3.1.2.1 Texturação e Limpezas Químicas

O processo de fabricação de células solares inicia-se com a formação de micropirâmides na superfície das lâminas em solução com KOH. Este processo é denominado de texturação e possibilita o confinamento da radiação solar na célula solar.

Com o processo de texturação, os planos cristalinos (111) do silício ficam expostos, formando micropirâmides na superfície do silício, que diminuem a refletância [19], [29], [30]. Este 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 H<sub>2</sub>O deionizada. As micropirâmides resultantes do processo de texturação são ilustradas na Figura 3.2. O processo de texturação reduz a reflexão da superfície do silício monocristalino para valores inferiores a 12 %.



Figura 3.2. Superfície de silício após o processo de texturação.

A incidência dos raios solares no semicondutor com superfície texturada é oblíqua e a parte da radiação infravermelha refletida na superfície posterior da lâmina retorna à superfície frontal, podendo sofrer reflexão interna total, em consequência da mudança do índice de refração na interface 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 semicondutor.

As lâminas, antes dos processos térmicos, foram submetidas à limpeza química superficial a fim de retirar contaminantes da superfície. 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 [31].

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

utilizada pela indústria de dispositivos semicondutores. Esta limpeza química é constituída da solução RCA1 e solução RCA2.

A solução RCA1 é constituída de  $H_2O_2$ :NH<sub>4</sub>OH:H<sub>2</sub>O na proporção de (1:1:5). A limpeza RCA1 serve para remover as partículas orgânicas, que são 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 [32].

A solução RCA2 é constituída de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:HCI:H<sub>2</sub>O (1:1:5) e tem por objetivo evitar a deposição de metais que chegam na superfície do silício [32]. Estes processos serão implementados na temperatura de 80 °C. A solução RCA2 é usada para remover contaminantes metálicos, tais como AI, Fe, Mg, Au, Cu, Na, K. O ácido clorídrico reage com contaminantes, formando sais metálicos complexados ou dissolvidos [32].

Após a difusão de fósforo, o fosforosilicato foi atacado com ácido fluorídrico diluído (1,2 %). Porém, o borosilicato que se forma durante a difusão do dopante p<sup>+</sup> foi atacado em ácido fluorídrico 40 %, durante 15 minutos, ou menos, dependendo do tempo de oxidação.

#### 3.1.2.2 Difusão de Fósforo com POCl<sub>3</sub>

A difusão de fósforo foi realizada em forno convencional com tubo de quartzo a partir de POCl<sub>3</sub> no ambiente a uma temperatura de 875 °C. Para o processo A, foi utilizado o forno de difusão com maior controle de impurezas indesejadas, da marca Tystar, ilustrado na Figura 3.3-a. Para o processo com difusão final de fósforo, denominado de processo B, foi usado o forno da marca Bruce, pois as lâminas foram introduzidas no forno com o dopante com boro em uma das faces. Este forno é mostrado na Figura 3.3-b.

Durante a difusão, o POCl<sub>3</sub> é arrastado para dentro do tubo de quartzo pela passagem de N<sub>2</sub> no líquido dopante e os átomos de fósforo difundem-se no silício em alta temperatura. O emissor n<sup>+</sup> foi criado em toda a superfície da lâmina, com

uma concentração em superfície e profundidade que dependem da temperatura e do tempo de difusão, bem como da concentração de POCl<sub>3</sub> no ambiente [33]. No processo B com lâminas de Si-Cz foi variada a vazão dos gases durante a entrada das amostras no forno de quartzo para a difusão de fósforo.

A resistência de folha da região n<sup>+</sup> foi medida com o equipamento denominado de 4 pontas.



Figura 3.3. (a) Forno Tystar e (b) Bruce, utilizados para a difusão de fósforo e oxidação da superfície das lâminas.

A difusão de fósforo forma o emissor em substratos tipo p e o campo retrodifusor em lâminas de Si tipo n. A função da região de BSF é criar um campo elétrico que pode repelir os portadores de carga minoritários, reduzindo a velocidade de recombinação nesta região. Também contribui para reduzir a resistência de contato entre a base e a malha de metalização. A região de BSF deve ser profunda, enquanto que o emissor deve ter uma profundidade de aproximadamente 0,4 µm, porém com concentração do dopante em superfície elevada o suficiente para evitar alta resistência de contato [33].

3.1.2.3 Difusão de Boro e Oxidação

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 no forno convencional ou a deposição de nitreto de silício. A oxidação para passivação nas células solares fabricadas em Si-FZ foi realizada no forno Tystar, com o crescimento de uma camada de óxido de silício estimada de 10 nm na temperatura de 1000 °C

Para o processo A foi necessário o crescimento de uma camada de óxido de silício para proteger a face em que foi depositado boro, da difusão de fósforo. Para isso, inicialmente foi crescida uma camada da ordem de 100 nm, na temperatura de 1000 °C no forno com tubo de quartzo. A seguir foi depositada resina na face em que foi realizada a difusão de boro, com o auxílio do *spinner*. Foram colocadas gotas da resina fotossensível no centro da lâmina e na continuação a lâmina foi colocada em rotação. Um sistema de vácuo fixa a lâmina ao suporte do *spinner*. A seguir, foi atacado em HF tampão o óxido da face em que foi realizada a difusão de fósforo. Para concluir esta etapa, a resina foi retirada em acetona e as lâminas foram enxaguadas em álcool isopropílico e água deionizada.

Para realizar a difusão de boro, foi depositado o dopante PBF20, fabricado pela empresa Filmtronics em uma das faces da lâmina de silício, previamente limpa na solução RCA. 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. No processo B, durante a difusão de boro foi realizada também a oxidação para proteger a face com boro da difusão de fósforo. Desta forma, reduzem-se as etapas do processo e, consequentemente, o custo de produção. No processo B, aplicado em lâminas de Si-FZ e Si-Cz, a oxidação foi realizada a 1000 °C e durante 20 minutos.

Para o desenvolvimento do processo para fabricação de células solares bifaciais em lâminas de Si-FZ, tipo n, com difusão inicial de fósforo (processo A), foi otimizada a temperatura e tempo de difusão de boro. A temperatura foi variada de 900 °C a 1020 °C. Para a temperatura de 1000 °C, o tempo de difusão será variado de 10 minutos a 40 minutos. No processo B, otimizou-se o tempo de oxidação

## 3.1.2.4 Filme Antirreflexo e Metalização

Após a oxidação ou após a limpeza RCA2 foi depositado um filme antirreflexo de TiO<sub>2</sub> 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*, ilustrado na Figura 3.4, foram depositadas as malhas de metalização na face frontal e na face posterior.



Figura 3.4. Equipamento utilizado para realização do processo de serigrafia.

Após a deposição da pasta de metalização na face com fósforo 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.

Na face com fósforo foi depositada a pasta de Ag PV 156 e na face com boro foi depositada a pasta PV 202, ambas da DuPont.

No processo A, a queima das pastas metálicas no forno de esteira foi realizada na temperatura de 870 °C e velocidade de esteira de 180 cm/min. No processo B aplicado a substratos de Si-FZ, para otimizar o processo de queima das pastas metálicas, a velocidade de esteira foi variada de 160 cm/mim a 240 cm/min e

a temperatura de queima foi variada de 860 °C a 880 °C. Para as células processadas em substratos de Si-Cz, a velocidade de esteira foi variada de 160 cm/mim a 260 cm/min e a temperatura de queima foi variada de 830 °C a 870 °C.

A malha metálica utilizada na face posterior foi igual àquela utilizada na face frontal, constituída de duas barras coletoras com 38 trilhas de 100 µm, como mostra a Figura 3.5.

Após a metalização foi realizado o isolamento da junção pn da base nas bordas das células com um sistema com radiação laser. Por fim, todas as células foram caracterizadas por meio da medição da curva J-V. A medição foi realizada em cada face da célula solar.



Figura 3.5. Célula solar desenvolvida, onde se visualiza a forma da malha de metalização.

## 3.2. Caracterização das Células solares

A medição da característica J-V foi realizada em um simulador solar, sob condições padrão de medição. A célula solar é colocada sobre uma plataforma metálica, conforme mostra a Figura 3.6, para realizar o contato elétrico e térmico. A parte posterior da célula é fixada sobre esta plataforma metálica por meio de vácuo. Os contatos elétricos na face frontal foram realizados por meio de ponteiras.



Figura 3.6. Ponteiras utilizadas para estabelecer o contato elétrico entre a célula solar e os equipamentos de medição.

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 irradiância padrão e temperatura de 25 °C.

### 3.3. Células Solares Processadas em Lâminas de Si-FZ

Para avaliar a influência da ordem da difusão dos dopantes boro e fósforo em lâminas de Si-FZ, tipo n, foram implementados o processo A (com difusão de fósforo primeiro) e o processo B (com difusão de boro inicialmente). A Figura 3.7 apresenta o esquema da metodologia utilizada para lâminas de Si-FZ. No processo B foi avaliada experimentalmente a influência do tempo de oxidação, da temperatura de queima das pastas de metalização e da velocidade de esteira. As características elétricas médias e os melhores resultados obtidos com ambos os processos foram comparados.

Foi otimizado o emissor p<sup>+</sup>, com o dopante com boro PBF20 da Filmtronics, em lâminas de Si-FZ, tipo n. Estas lâminas foram fornecidas pela empresa Silicon Quest International (SQ) e fabricadas pela Topsil. Este tipo de substrato é de alta qualidade e possibilita a fabricação de células solares bifaciais de boa eficiência.



Figura 3.7. Esquema da metodologia utilizada para lâminas de Si-FZ.

As células solares bifaciais devem apresentar altos valores do tempo de vida dos portadores de carga minoritários para que o dispositivo apresente eficiência similar quando iluminado pela face p<sup>+</sup> e n<sup>+</sup>, independente se na região foi formado o emissor ou o campo retrodifusor.

### 3.3.1. Difusão de Fósforo Seguida da Difusão de Boro

3.3.1.1 Influência da Temperatura de Difusão de Boro

Com base em trabalhos anteriores [34], [35], inicialmente fixou-se o tempo de difusão de boro em 20 minutos e implementou-se o processo A para as temperaturas de difusão de boro de 900 °C, 970 °C, 990 °C, 1000 °C e 1020 °C, conforme mostra a Tabela 3.1. A difusão de fósforo no forno Tystar foi implementada na temperatura de 875 °C, durante 25 minutos.

Os valores médios da resistência de folha para a região  $p^+$  e  $n^+$  são apresentados na Tabela 3.1 e nas Figuras 3.8 e 3.9. Conforme esperado, observase que a resistência de folha do emissor diminuiu com o aumento da temperatura para o tempo de difusão de 20 minutos. A região de BSF de fósforo foi pouco afetada pela temperatura do processo de difusão de boro, diminuindo um pouco com

o aumento da temperatura. Também se nota que com o aumento da temperatura diminuiu o desvio padrão da resistência de folha da região p<sup>+</sup>.

Tabela 3.1. Valores médios da resistência de folha (R<sub>D</sub>) no emissor p<sup>+</sup> e região de BSF n<sup>+</sup>, em lâminas de Si-FZ, tipo n, para o tempo de difusão de 20 minutos em função da temperatura da difusão de boro (T<sub>DB</sub>), com difusão de fósforo seguida da difusão de boro.

Lâmina	Т <sub>DB</sub> ( °С)	R <sub>□</sub> Fósforo (Ω/□)	R <sub>□</sub> Boro (Ω/□)
MFZn-03	900	32 ± 3	131 ± 8
MFZn-05	970	27 ± 4	53 ± 3
MFZn-06	990	23 ± 2	28 ± 2
MFZn-07	1000	19 ± 1	28 ± 1
MFZn-08	1020	21 ± 2	22 ± 1



Figura 3.8. Resistência de folha média do emissor p<sup>+</sup> formado em lâminas de Si-FZ, tipo n, em função da temperatura para o tempo de difusão de boro (dopante PBF20) de 20 minutos. A unidade da resistência de folha é Ω/□.

O tempo de vida inicial dos portadores minoritários médio, medido em 46 amostras foi de  $(410 \pm 240) \mu s$ . Após a difusão de fósforo e boro foi medido o tempo de vida dos portadores minoritários em uma amostra e os resultados em função da temperatura de difusão de boro são mostrados na Tabela 3.2.



Figura 3.9. Resistência de folha média do campo retrodifusor n<sup>+</sup> formado em lâminas de Si-FZ, tipo n, em função da temperatura para o tempo de difusão de boro (dopante PBF20) de 20 minutos. A unidade da resistência de folha é Ω/□.

Tabela 3.2. Valores do tempo de vida dos portadores minoritários (τ) medidos em lâminas de Si-FZ, tipo n, após a difusão de fósforo e boro, com o dopante PBF20. O tempo de difusão de boro foi de 20 minutos.

-		
Processo	Т <sub>DB</sub> ( °С)	τ (µs)
MFZn03	900	195
MFZn05	970	163
MFZn06	990	116
MFZn07	1000	98
MFZn08	1020	87

Ao comparar esse parâmetro com o valor do tempo de vida inicial médio é possível avaliar se ocorre degradação do material ou processos de *gettering* durante a difusão de boro. Observa-se que para todos os processos, o tempo de vida dos portadores minoritários ( $\tau$ ) é menor que o inicial. Portanto, ocorre a degradação do substrato provavelmente devido à difusão de boro. Também se observa que este parâmetro diminuiu com o aumento da temperatura de difusão. O melhor valor do tempo de vida dos minoritários após a difusão de boro, de 195 µs, ocorreu em 900 °C. Para a T<sub>DB</sub> de 1000 °C, o  $\tau$  foi da ordem de 100 µs, menor que o valor médio inicial.

Na Tabela 3.3 comparam-se os parâmetros elétricos das células solares bifaciais fabricadas em lâminas de Si-FZ, com difusão de boro a 900 °C durante 20 minutos. Observa-se que o fator de forma é baixo quando as células solares são iluminadas pelo emissor de boro e pela região de BSF de fósforo, devido a problemas de resistência em série, especificamente de contato. Este resultado pode estar associado à baixa concentração em superfície do emissor de boro. Para a face com o emissor, a J<sub>SC</sub> é maior, com valor de 34,4 mA/cm<sup>2</sup>. Neste caso, a eficiência média foi de 10,3 %. Quando as células foram iluminadas pela face n<sup>+</sup>n, a eficiência média foi menor, de 9,5 %. Para confirmar os resultados, o processo foi repetido e as características elétricas das células solares são apresentadas na Tabela 3.4. Verificou-se que houve um pequeno aumento de todos os parâmetros elétricos em ambas as faces. A eficiência média na face p<sup>+</sup>n foi de 12,4 % e na face n<sup>+</sup>n é de 11,9 %, demonstrando que pode haver variação da ordem de 2 % na eficiência, ao se repetir o processo. Apesar da eficiência não ser elevada, houve uma boa simetria dos parâmetros elétricos quando se comparam os resultados para cada face da célula solar.

Tabela 3.3. Tensão de circuito aberto (V<sub>oc</sub>), densidade de corrente de curto-circuito (J<sub>SC</sub>), fator de forma (FF) e eficiência ( $\eta$ ) das células solares bifaciais fabricadas em lâminas de Si-FZ, tipo n, com difusão de boro realizada a 900 °C durante 20 minutos. Processo PBFZn02.

Face	Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>SC</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)
	BFZn02-1	545,4	34,5	0,541	10,2
	BFZn02-2	511,4	34,2	0,523	9,1
p⁺	BFZn02-3	550,0	34,6	0,559	10,6
(Boro)	BFZn02-4	554,8	34,5	0,574	11,0
	BFZn02-5	549,6	34,2	0,550	10,3
	Média	542 ± 20	34,4 ± 0,2	0,549 ± 0,019	10,3 ± 0,7
	BFZn02-1	544,5	31,7	0,552	9,5
	BFZn02-2	509,2	31,2	0,531	8,4
$n^{+}$	BFZn02-3	548,9	31,7	0,578	10,1
(Fósforo)	BFZn02-4	552,3	31,3	0,571	9,9
	BFZn02-5	548,7	31,3	0,575	9,9
	Média	541 ± 20	31,4 ± 0,3	0,561 ± 0,020	9,5 ± 0,7

Face	Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)
	BFZn03-1	561,1	35,3	0,607	12,0
	BFZn03-2	563,1	35,3	0,633	12,6
p' (Boro)	BFZn03-3	564,1	35,4	0,620	12,4
(2010)	BFZn03-4	565,0	34,9	0,630	12,4
	Média	563,0 ± 2,0	35,2 ± 0,2	0,623 ± 0,012	12,4 ± 0,2
n <sup>⁺</sup> (Fósforo)	BFZn03-1	563,2	32,8	0,635	11,7
	BFZn03-2	566,1	32,3	0,665	12,2
	BFZn03-3	565,3	32,6	0,647	11,9
	BFZn03-4	566,5	32,0	0,662	12,0
	Média	565,0 ± 1,0	32,4 ± 0,3	0,652 ± 0,014	11,9 ± 0,2

Tabela 3.4. Tensão de circuito aberto (V<sub>oc</sub>), densidade de corrente de curto-circuito (J<sub>sc</sub>), fator de forma (FF) e eficiência ( $\eta$ ) das células solares bifaciais fabricadas em lâminas de Si-FZ, tipo n, com difusão de boro realizada a 900 °C durante 20 minutos. Processo PBFZn03.

A temperatura da difusão de boro foi aumentada para 970 °C. Conforme se pode observar na Tabela 3.5, a eficiência na face com boro diminuiu em relação aos resultados apresentados na Tabela 3.4, devido à redução da  $J_{SC}$  em 34 %. Uma redução na corrente de curto-circuito também ocorreu na face com fósforo. A V<sub>OC</sub> e o FF aumentaram, mantendo a eficiência média na face com boro próxima ao valor apresentado na Tabela 3.3. Para a difusão de boro na temperatura de 970 °C, a eficiência na face com a região de BSF é maior, pois ocorre um aumento da profundidade da região altamente dopada.

Tabela 3.5. Tensão de circuito aberto ( $V_{OC}$ ), densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{SC}$ ), fator de forma (FF) e eficiência ( $\eta$ ) das células solares bifaciais fabricadas em lâminas de Si-FZ, tipo n, com difusão de boro realizada a 970 °C durante 20 minutos. Processo PBFZn05.

Face	Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)
	BFZn05-1	594,5	25,9	0,697	10,7
p <sup>+</sup>	BFZn05-2	592,5	23,8	0,713	10,1
(Boro)	BFZn05-3	574,5	19,6	0,735	8,3
	Média	587 ± 10	23 ± 3	0,715 ± 0,019	9,7 ± 1,3
	BFZn05-1	599,7	30,4	0,675	12,3
n <sup>+</sup>	BFZn05-2	597,7	29,8	0,684	12,1
(Fósforo)	BFZn05-3	582,4	28,5	0,699	11,6
	Média	593 ± 9	29,6 ± 1,0	0,686 ± 0,012	12,0 ± 0,4

Com o aumento da temperatura para 990 °C, a eficiência em ambas as faces das células solares bifaciais aumentou em relação aos processos de difusão de boro a 900 °C e 970 °C, como mostra a Tabela 3.6. Comparando os parâmetros elétricos com os resultados apresentados na Tabela 3.5, verifica-se que a eficiência média na face com boro aumentou de 9,7 % para 13,3, %, devido, principalmente, ao aumento da  $J_{SC}$  e  $V_{OC}$ . O FF aumentou quando a célula foi iluminada pela face com a região do campo retrodifusor e, consequentemente, a eficiência média subiu de 12,0 % para 12,4 %. A melhor célula solar alcançou a eficiência de 13,5 % e 12,9 % na face frontal (boro) e na face posterior (fósforo), respectivamente.

Face	Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)
	BFZn06-1	595,7	32,8	0,708	13,5
	BFZn06-2	593,1	32,4	0,704	13,5
pˈ (Boro)	BFZn06-3	594,5	32,3	0,700	13,5
(2010)	BFZn06-4	586,7	32,0	0,683	12,8
	Média	592 ± 4	32,4 ± 0,3	0,699 ± 0,011	13,3 ± 0,4
n⁺ (Fósforo)	BFZn06-1	598,6	29,7	0,724	12,9
	BFZn06-2	594,9	29,3	0,728	12,7
	BFZn06-3	596,3	29,2	0,711	12,4
	BFZn06-4	587,3	27,5	0,715	11,5
	Média	594 ± 5	28,9 ± 1,0	0,720 ± 0,008	12,4 ± 0,6

Tabela 3.6. Tensão de circuito aberto ( $V_{OC}$ ), densidade de corrente de curtocircuito ( $J_{SC}$ ), fator de forma (FF) e eficiência ( $\eta$ ) das células solares bifaciais fabricadas em lâminas de Si-FZ, tipo n, com difusão de boro realizada a 990 °C durante 20 minutos. Processo PBFZn06.

Para o processo de difusão de boro a 1000 °C foram realizados dois processos e os resultados são apresentados nas Tabelas 3.7 e 3.8. Da Tabela 3.7, nota-se que com o aumento da temperatura de 990 °C para 1000 °C, a eficiência média aumentou de 13,3 % para 13,9 % e de 12,4 % para 13,0 % quando a célula foi iluminada pela face com o emissor e pela face com BSF, respectivamente. O aumento no FF e na  $J_{SC}$  provocou o aumento da eficiência em ambas as faces das células solares bifaciais. O dispositivo que apresenta a maior eficiência é a célula solar BFZn04-3, com 14,3 % e 13,7 % quando foi iluminada pela região dopada com boro e fósforo, respectivamente. Porém, os resultados obtidos com o processo PBFZn07, mostrados na Tabela 3.8, são similares aos valores encontrados para o processo com temperatura de 990 °C para a região do emissor. No entanto, verificou-se que para a T<sub>DB</sub> de 1000 °C, a eficiência na face com BSF é de 13,1 %, maior que o resultado mostrado na Tabela 3.6, de 12,4 %. Neste caso, a difusão de

boro, afeta o perfil de fósforo, aumentando a profundidade da região altamente dopada, que provoca também o aumento da J<sub>SC</sub> na face frontal.

Tabela 3.7. Tensão de circuito aberto (V<sub>oc</sub>), densidade de corrente de curto-circuito (J<sub>SC</sub>), fator de forma (FF) e eficiência ( $\eta$ ) das células solares bifaciais fabricadas em lâminas de Si-FZ, tipo n, com difusão de boro realizada a 1000 °C durante 20 minutos. Processo PBFZn04.

Face	Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>SC</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)
	BFZn04-1	581,4	33,6	0,720	14,1
1	BFZn04-2	581,8	33,3	0,723	14,0
pˈ (Boro)	BFZn04-3	582,1	33,2	0,742	14,3
(20:0)	BFZn04-4	585,3	31,7	0,710	13,2
	Média	583,0 ± 2,0	32,9 ± 0,8	0,724 ± 0,013	13,9 ± 0,5
	BFZn04-1	600,1	30,6	0,721	13,3
+	BFZn04-2	600,1	30,3	0,734	13,3
n⁺ (Fósforo)	BFZn04-3	600,0	30,5	0,750	13,7
	BFZn04-4	585,8	27,6	0,726	11,7
	Média	596 ± 7	29,7 ± 1,5	0,733 ± 0,013	13,0 ± 0,9

Tabela 3.8. Tensão de circuito aberto ( $V_{OC}$ ), densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{SC}$ ), fator de forma (FF) e eficiência ( $\eta$ ) das células solares bifaciais fabricadas em lâminas de Si-FZ, tipo n, com difusão de boro realizada a 1000 °C durante 20 minutos. Processo PBFZn07.

Face	Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)
	BFZn07-1	595,9	32,3	0,703	13,5
+	BFZn07-2	596,7	32,2	0,705	13,5
p' (Boro)	BFZn07-3	589,0	31,8	0,720	13,5
	BFZn07-4	546,8	31,8	0,675	11,7
	Média	582 ± 20	32,0 ± 0,2	0,701 ± 0,019	13,1 ± 0,9
n <sup>⁺</sup> (Fósforo)	BFZn07-1	595,9	32,3	0,703	13,5
	BFZn07-2	596,7	32,2	0,705	13,5
	BFZn07-3	589,0	31,8	0,720	13,5
	BFZn07-4	546,8	31,8	0,675	11,7
	Média	582 ± 20	32,0 ± 0,2	0,701 ± 0,019	13,1 ± 0,9

Para a difusão de boro a 1020 °C somente foi processada uma célula solar, como mostra a Tabela 3.9. Comparando os valores médios das características elétricas representados na Tabela 3.7 com os valores da célula solar processada a 1020 °C, observa-se que são similares. Também se nota que com o aumento da temperatura, aumenta um pouco a  $V_{OC}$ .

Face	Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)
p⁺ (Boro)	BFZn08-1	593,0	32,6	0,704	13,6
n⁺ (Fósforo)	BFZn08-1	598,5	29,7	0,736	13,1

Tabela 3.9. Tensão de circuito aberto (V<sub>oc</sub>), densidade de corrente de curto-circuito (J<sub>SC</sub>), fator de forma (FF) e eficiência ( $\eta$ ) das células solares bifaciais fabricadas em lâminas de Si-FZ, tipo n, com difusão de boro realizada a 1020 °C durante 20 minutos. Processo PBFZn08.

A partir dos resultados dos processos desenvolvidos para otimizar experimentalmente a temperatura de difusão de boro, constatou-se que a temperatura deve ser igual ou superior a 1000 °C. Neste caso, a difusão de boro afeta um pouco o perfil de dopagem de fósforo.

# 3.3.1.2 Influência do Tempo de Difusão de Boro

Para a temperatura de difusão de boro de 1000 °C foi variado o tempo de difusão entre 10 a 40 minutos, a fim de avaliar a influência deste parâmetro na eficiência das células solares bifaciais. Os valores médios da resistência de folha em função do tempo de difusão de boro são mostrados na Tabela 3.10 e nas Figuras 3.10 e 3.11. O tempo de difusão de boro afetou pouco a resistência de folha do emissor, variando de 30  $\Omega/\Box$  (10 minutos) a 20  $\Omega/\Box$  (40 minutos). A resistência de folha de a região de BSF praticamente não foi afetada pelo tempo de difusão de boro e a resistência de folha foi da ordem de 20  $\Omega/\Box$ .

Tabela 3.10. Valores médios da resistência de folha (R $_{\Box}$ ) no emissor p<sup>+</sup> e região de BSF n<sup>+</sup>, em lâminas de Si-FZ, tipo n em função do tempo de difusão de boro, com difusão de fósforo seguida da difusão de boro. A temperatura de difusão foi de 1000 °C.

Lâmina	Tempo (min)	R <sub>□</sub> Fósforo (Ω/□)	R <sub>□</sub> Boro (Ω/□)
MFZn-2	10	19 ± 1	31 ± 2
MFZn-1	15	20 ±1	27 ± 2
MFZn-09	20	20 ± 1	25 ± 3
MFZn-15	25	26 ± 3	25 ± 2
MFZn-3	30	20 ± 2	21 ± 1
MFZn-10	35	20 ± 1	20 ± 3
MFZn-14	40	22 ± 1	21 ± 1



Figura 3.10. Resistência de folha média do emissor p<sup>+</sup> formada em lâminas de Si-FZ, tipo n, em função do tempo de difusão de boro (dopante PBF20) para a temperatura de 1000 °C. A unidade da resistência de folha é Ω/□.



Figura 3.11. Resistência de folha média do campo retrodifusor n<sup>+</sup> formado em lâminas de Si-FZ, tipo n, em função do tempo de difusão de boro (dopante PBF20) para a temperatura de 1000 °C. A unidade da resistência de folha é Ω/□.

Na Tabela 3.11 mostram-se os valores do tempo de vida dos portadores de carga minoritários em função do tempo de difusão de boro. O maior valor de  $\tau$ , de aproximadamente 150 µs, ocorreu para o menor tempo de difusão de boro. Os menores valores do tempo de vida dos portadores de carga minoritários ocorrem para o tempo de 25 e 30 minutos, indicando que a degradação da lâmina de Si provocada pela difusão de boro depende também do tempo de difusão.

Processo	Tempo (min)	τ ( <b>μs</b> )
MFZn12	10	149
MFZn11	15	105
MFZn09	20	116
MFZn15	25	80
MFZn10	30	91
MFZn13	35	117
MFZn14	40	121

Tabela 3.11. Valores do tempo de vida dos portadores minoritários (τ) medidos em lâminas de Si-FZ, tipo n, após a difusão de fósforo e boro, com o dopante PBF20, em função do tempo de difusão de boro. A temperatura de difusão de boro foi de 1000 °C.

Na Tabela 3.12 apresentam-se as características elétricas das três células solares, com difusão de boro durante 10 minutos. Comparando os resultados com os apresentados na Tabela 3.7, verifica-se que ocorreu uma pequena redução na eficiência na face com o emissor, devido à redução no fator de forma. Na região n<sup>+</sup>n, com a redução do tempo, a eficiência decresceu em aproximadamente 1 %, de 13,0 % para 12,1 %, devido à redução na J<sub>SC</sub>. Consequentemente, a célula solar com melhor eficiência, de 14 % e 12,7 %, apresentou eficiência na face dopada com boro similar que a melhor célula solar produzida com o tempo de difusão de 20 minutos. Portanto, o tempo de difusão de boro afeta principalmente a J<sub>SC</sub> na face dopada com fósforo.

Face	Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>SC</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)
	BFZn12-1	598,4	33,2	0,706	14,0
p⁺	BFZn12-2	597,9	33,3	0,713	14,2
(Boro)	BFZn12-3	564,3	33,1	0,686	12,8
	Média	587 ± 20	33,2 ± 0,1	0,701 ± 0,014	13,7 ± 0,7
n⁺ (Fósforo)	BFZn12-1	596,7	28,7	0,744	12,7
	BFZn12-2	597,0	28,8	0,742	12,7
	BFZn12-3	563,0	26,3	0,727	10,8
	Média	586 ± 20	27,9 ± 1,4	0,738 ± 0,009	12,1 ± 1,1

Tabela 3.12. Tensão de circuito aberto ( $V_{OC}$ ), densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{SC}$ ), fator de forma (FF) e eficiência ( $\eta$ ) das células solares bifaciais fabricadas em lâminas de Si-FZ, tipo n, com difusão de boro realizada a 1000 °C durante 10 minutos. Processo PBFZn12.

Para o tempo de difusão de 15 minutos foram processados poucos dispositivos, como mostra a Tabela 3.13. Nota-se uma pequena redução na eficiência média em ambas as faces, quando se comparam os resultados com aqueles da Tabela 3.12. Porém, como há pequena quantidade de células solares, os valores médios não são significativos. No entanto, a eficiência da melhor célula solar é similar a eficiência obtida com o tempo de difusão de boro de 10 minutos.

Tabela 3.13. Tensão de circuito aberto ( $V_{OC}$ ), densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{SC}$ ), fator de forma (FF) e eficiência ( $\eta$ ) das células solares bifaciais fabricadas em lâminas de Si-FZ, tipo n, com difusão de boro realizada a 1000 °C durante 15 minutos. Processo PBFZn11.

Face	Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)
p⁺ (Boro)	BFZn11-1	572,6	32,9	0,740	13,9
	BFZn11-2	565,8	32,9	0,685	12,8
	Média	569 ± 5	32,9	0,71 ± 0,04	13,3 ± 0,8
n <sup>⁺</sup> (Fósforo)	BFZn11-1	572,0	28,7	0,777	12,8
	BFZn11-2	563,9	26,0	0,726	10,7
	Média	568 ± 6	27,3 ± 1,9	0,75 ± 0,04	11,7 ± 1,5

A fim de verificar a influência do tempo de difusão de boro nas células solares, foi implementado um processo com tempo de difusão de boro de 25 minutos. Conforme resume a Tabela 3.14, observa-se que a eficiência média em ambas as faces é similar àquelas obtidas com o tempo de difusão de 20 minutos. A melhor célula solar apresentou eficiência similar na face com o emissor e 0,7 % menor na região de BSF.

Quando o tempo de difusão foi aumentado para 30 minutos, a eficiência foi praticamente a mesma que a mostrada na Tabela 3.14. Neste caso, como apresenta a Tabela 3.15, nota-se um aumento da  $V_{OC}$  em relação aos processos com tempo de difusão de 10, 15 e 25 minutos.

Os resultados para a difusão durante 35 minutos são apresentados na Tabela 3.16. Observa-se uma redução na eficiência, provocada pela diminuição da  $J_{SC}$ , em relação aos processos de difusão de boro realizados nos tempos de 20, 25 e 30 minutos, principalmente na região com o emissor de boro. Também se observa a tendência do aumento da V<sub>OC</sub> com o aumento do tempo de difusão.

Face	Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)
	BFZn15-1	584,7	33,2	0,716	13,9
	BFZn15-2	584,9	33,3	0,730	14,2
p <sup>⁺</sup> (Boro)	BFZn15-3	584,9	32,8	0,705	13,5
(====)	BFZn15-4	584,9	33,0	0,697	13,5
	Média	584,9	33,1 ± 0,2	0,712 ± 0,014	13,8 ± 0,3
n⁺ (Fósforo)	BFZn15-1	579,7	29,6	0,749	12,9
	BFZn15-2	579,8	29,5	0,758	13,0
	BFZn15-3	579,5	29,4	0,754	12,8
	BFZn15-4	579,4	29,3	0,730	12,4
	Média	579,6	29,4 ± 0,1	0,748 ± 0,012	12,8 ± 0,2

Tabela 3.14. Tensão de circuito aberto (V<sub>OC</sub>), densidade de corrente de curto-circuito (J<sub>SC</sub>), fator de forma (FF) e eficiência ( $\eta$ ) das células solares bifaciais fabricadas em lâminas de Si-FZ, tipo n, com difusão de boro realizada a 1000 °C durante 25 minutos. Processo PBFZn15.

Tabela 3.15. Tensão de circuito aberto ( $V_{OC}$ ), densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{SC}$ ), fator de forma (FF) e eficiência ( $\eta$ ) das células solares bifaciais fabricadas em lâminas de Si-FZ, tipo n, com difusão de boro realizada a 1000 °C durante 30 minutos. Processo PBFZn10.

Face	Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)
	BFZn10-1	596,3	33,2	0,706	14,0
	BFZn10-2	595,5	33,1	0,710	14,0
p⁺ (Boro)	BFZn10-3	593,6	32,9	0,710	13,9
(= )	BFZn10-4	596,4	33,1	0,692	13,7
	Média	595,5 ± 1,0	33,1 ± 0,1	0,704 ± 0,009	13,9 ± 0,2
n⁺ (Fósforo)	BFZn10-1	597,3	29,9	0,718	12,8
	BFZn10-2	596,7	30,0	0,730	13,0
	BFZn10-3	597,2	30,1	0,724	13,0
	BFZn10-4	597,7	30,1	0,708	12,7
	Média	597,2	30,0 ± 0,1	0,720 ± 0,009	12,9 ± 0,1

O maior tempo de difusão de boro foi de 40 minutos. As características elétricas das células solares são apresentadas na Tabela 3.17. A eficiência média na face com boro aumenta devido a um aumento no fator de forma, em relação aos resultados apresentados na Tabela 3.16. Os demais parâmetros elétricos permanecem praticamente os mesmos.
Face	Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)
p⁺ (Boro)	BFZn13-1	598,7	31,1	0,717	13,4
	BFZn13-2	599,3	31,1	0,699	13,0
	BFZn13-3	599,9	31,2	0,665	12,5
	Média	600,0 ± 1,0	31,1 ± 0,1	0,694 ± 0,026	13,0 ± 0,5
n⁺ (Fósforo)	BFZn13-1	600,9	28,2	0,736	12,5
	BFZn13-2	599,8	27,7	0,739	12,3
	BFZn13-3	601,3	28,3	0,731	12,5
	Média	601,0 ± 1,0	28,1 ± 0,3	0,735 ± 0,004	12,4 ± 0,1

Tabela 3.16. Tensão de circuito aberto (V<sub>OC</sub>), densidade de corrente de curto-circuito (J<sub>SC</sub>), fator de forma (FF) e eficiência ( $\eta$ ) das células solares bifaciais fabricadas em lâminas de Si-FZ, tipo n, com difusão de boro realizada a 1000 °C durante 35 minutos. Processo PBFZn13.

Tabela 3.17. Tensão de circuito aberto (V<sub>OC</sub>), densidade de corrente de curto-circuito (J<sub>SC</sub>), fator de forma (FF) e eficiência ( $\eta$ ) das células solares bifaciais fabricadas em lâminas de Si-FZ, tipo n, com difusão de boro realizada a 1000 °C durante 40 minutos. Processo PBFZn14.

Face	Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)
	BFZn14-1	557,0	31,7	0,790	14,0
p⁺	BFZn14-2	603,0	31,4	0,711	13,5
(Boro)	BFZn14-3	604,3	31,5	0,710	13,5
	Média	590 ± 30	31,5 ± 0,2	0,74 ± 0,05	13,6 ± 0,3
n <sup>⁺</sup> (Fósforo)	BFZn14-1	604,8	28,5	0,738	12,7
	BFZn14-2	603,2	27,8	0,735	12,3
	BFZn14-3	601,4	28,6	0,735	12,6
	Média	603,0 ± 2,0	28,3 ± 0,4	0,736 ± 0,002	12,6 ± 0,2

O fator de forma foi relativamente baixo para todos os tempos de difusão de boro, provavelmente devido à baixa concentração em superfície de boro, que causa alta resistência de contato com a metalização industrial por serigrafia. Também se observou que com o aumento do tempo de difusão há um aumento da tensão de circuito aberto, principalmente na região de BSF. A  $J_{SC}$ , em ambas as faces, aumenta até o tempo de difusão de boro de 20 minutos e começa a se reduzir a partir do tempo de difusão de 35 minutos. Consequentemente, a melhor eficiência foi obtida para o tempo de difusão de 20 minutos e temperatura de 1000 °C. Conforme Tabela 3.7, a melhor eficiência média obtida foi de  $(13,9 \pm 0,5)$  % e  $(13,0 \pm 0,9)$  % quando as células solares foram iluminadas pela face com o emissor e com a região de BSF, respectivamente. A melhor célula solar alcançou a eficiência de 14,3 % e 13,7 %.

#### 3.3.1.3 Influência da Passivação

Foram processadas células solares com crescimento de uma camada de SiO<sub>2</sub> em um processo térmico específico, após as difusões de fósforo e boro, para passivar as superfícies. A espessura do óxido foi da ordem de 10 nm. A difusão de boro foi realizada a 1000 °C durante 25 minutos. Os resultados dos parâmetros elétricos são apresentados na Tabela 3.18. Comparando esta tabela com a Tabela 3.14, que mostra os resultados das células solares fabricadas sem oxidação para passivação e com os demais parâmetros do processo iguais, nota-se que a eficiência em ambas as faces diminuiu, principalmente devido ao decréscimo da J<sub>SC</sub>. Na face com o emissor a redução na J<sub>SC</sub> foi de 5 % e na região de BSF a redução foi maior, de 22 %. Este resultado, provavelmente ocorre, pois houve uma redução da concentração em superfície de boro, devido à segregação durante a oxidação. Ou seja, a segregação de boro durante a oxidação pode reduzir significativamente a concentração de boro próximo da interface silício-óxido [36].

Tabela 3.18. Tensão de circuito aberto (V<sub>OC</sub>), densidade de corrente de curto-circuito (J<sub>SC</sub>), fator de forma (FF) e eficiência ( $\eta$ ) das células solares bifaciais fabricadas em lâminas de Si-FZ, tipo n, com difusão de boro realizada a 1000 °C durante 25 minutos e passivação das superfícies com óxido de silício. Processo PBFZn16.

Face	Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)
	BFZn16-1	581,7	31,4	0,690	12,6
+	BFZn16-2	581,7	31,4	0,685	12,5
pˈ (Boro)	BFZn16-3	581,5	31,6	0,682	12,5
(20.0)	BFZn16-4	579,0	30,9	0,704	12,6
	Média	581,0 ± 1,0	31,3 ± 0,3	0,690 ± 0,010	12,6 ± 0,1
	BFZn16-1	573,6	24,2	0,729	10,1
+	BFZn16-2	571,4	22,6	0,718	9,3
n⁺ (Fósforo)	BFZn16-3	571,5	22,7	0,735	9,5
	BFZn16-4	569,2	21,6	0,757	9,3
	Média	571,0 ± 2,0	22,8 ± 1,1	0,735 ± 0,016	9,6 ± 0,4

### 3.3.2. Difusão de Boro Seguida da Difusão de Fósforo

Para fins de comparação, desenvolveu-se um processo de fabricação de células solares bifaciais em Si-FZ, tipo n com a difusão de boro seguida da difusão

de fósforo, denominado de processo B. Realizando inicialmente a difusão de boro, é possível realizar a oxidação no mesmo processo térmico que a difusão, reduzindo o tempo e etapas de processamento e, consequentemente, o custo de produção.

Foram realizados 10 processos. Variaram-se os parâmetros da oxidação na mesma etapa da difusão de boro e do processo de queima das malhas de metalização. Novamente, a malha metálica na face com difusão de boro é a mesma que a usada na face com fósforo, representada na Figura 3.4.

## 3.3.2.1 Influência do Tempo de Oxidação em Células Solares Processadas em Si-FZ

Com base nos resultados apresentados anteriormente, a difusão de boro foi realizada a 1000 °C durante 20 minutos. A oxidação, realizada na mesma etapa térmica que a difusão de boro, foi implementada a 900 °C. A difusão de fósforo foi mantida na temperatura de 875 °C. Porém, esta difusão foi realizada no forno Bruce 2. A temperatura de queima e a velocidade de esteira foram as mesmas que as utilizadas no processo A: 870 °C e 180 cm/min.

Os resultados, para o tempo de oxidação de 20 minutos no mesmo processo térmico da difusão de boro, são apresentados na Tabela 3.19. A resistência de folha foi de (41 ± 3)  $\Omega/\Box$  e (28 ± 3)  $\Omega/\Box$  na região dopada com boro e com fósforo, respectivamente. A eficiência média foi de 11,9 % - 11,8% em ambas as faces. A V<sub>OC</sub> é menor que a obtida com o processo A, bem como o FF e a J<sub>SC</sub>. Salienta-se que as células bifaciais são simétricas, ou seja, a eficiência é similar em ambas as faces.

O tempo de oxidação foi aumentado para 30 minutos. Neste caso, a resistência de folha no emissor foi de (48 ± 7)  $\Omega/\Box$ . Portanto, o aumento do tempo de oxidação aumentou a segregação de boro e aumentou a resistência de folha. Obteve-se a eficiência de 12,4 % e 12,5 % para a face com boro e com fósforo, respectivamente. Novamente, nota-se que a eficiência é similar em ambas as faces. O aumento na eficiência deve-se principalmente ao aumento na J<sub>SC</sub>. A maior espessura da camada de óxido pode estar protegendo de forma mais eficaz a difusão de fósforo na face

com boro. Este resultado é comprovado pelo aumento da J<sub>SC</sub> de 30,1 mA/m<sup>2</sup> para 32,6 mA/m<sup>2</sup>.

Tabela 3.19. Parâmetros elétricos das células solares bifaciais fabricadas em Si-FZ tipo n com o processo PBFZnBP07, com difusão de boro a (1000 °C, 20 minutos) seguida da difusão de fósforo (875 °C). A oxidação de 20 minutos e a difusão de boro foram realizadas em único passo térmico.

lluminação na região p <sup>+</sup> (boro)							
Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>SC</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)			
BFZnBP07-1	579,2	30,7	0,692	12,3			
BFZnBP07-2	571,4	28,0	0,693	11,1			
BFZnBP07-3	573,7	29,4	0,695	11,7			
BFZnBP07-4	578,7	30,7	0,703	12,5			
BFZnBP07-5	578,8	30,7	0,701	12,4			
BFZnBP07-6	577,5	30,9	0,651	11,6			
Média	577 ± 3	30,1 ± 1,1	0,689 ± 0,019	11,9 ± 0,6			

Iluminação na região n<sup>⁺</sup> (fósforo)

Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)
BFZnBP07-1	576,2	32,1	0,659	12,2
BFZnBP07-2	569,8	31,7	0,636	11,5
BFZnBP07-3	572,3	31,9	0,649	11,9
BFZnBP07-4	577,0	32,3	0,658	12,3
BFZnBP07-5	576,9	32,0	0,670	12,4
BFZnBP07-6	575,0	31,8	0,591	10,8
Média	575 ± 3	32,0 ± 0,2	0,64 ± 0,03	11,8 ± 0,6

Na Tabela 3.21 apresentam-se as características elétricas das células solares com o tempo de oxidação das amostras de 60 minutos no mesmo processo térmico da difusão de boro. A resistência de folha no emissor e na região de BSF foi de (50,6  $\pm$  2,1)  $\Omega/\Box$  e de (46,7  $\pm$  2,5)  $\Omega/\Box$ , respectivamente. Conforme esperado, o aumento do tempo de oxidação aumentou a segregação de boro e aumentou a resistência de folha. Comparando com os resultados da Tabela 3.20, constata-se que a eficiência sofreu uma redução, provocada pela redução da V<sub>OC</sub> e J<sub>SC</sub>. Neste caso, a eficiência média também é similar em ambas as faces.

lluminação na região p⁺ (boro)							
Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)			
BFZnBP14-1	575,8	33,2	0,660	12,6			
BFZnBP14-2	573,6	32,9	0,691	13,1			
BFZnBP14-3	572,1	32,7	0,681	12,8			
BFZnBP14-4	571,1	32,1	0,639	11,7			
BFZnBP14-5	571,3	32,2	0,656	12,1			
Média	572,8 ± 1,9	32,6 ± 0,5	0,665 ± 0,021	12,4 ± 0,5			
	llumina	lção na região n <sup>⁺</sup> (fó	sforo)				
Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)			
BFZnBP14-1	580,8	31,2	0,697	12,6			
BFZnBP14-2	578,9	30,7	0,717	12,8			
BFZnBP14-3	574,6	30,6	0,709	12,5			
BFZnBP14-4	575,3	30,3	0,692	12,1			
BFZnBP14-5	575,8	30,8	0,707	12,5			
Média	577,1 ± 2,7	30,7 ± 0,3	0,704 ± 0,010	12,5 ± 0,3			

Tabela 3.20. Parâmetros elétricos das células solares bifaciais fabricadas em Si-FZ tipo n com o processo PBFZnBP14, com difusão de boro a (1000 °C, 20 minutos) seguida da difusão de fósforo (875 °C). A oxidação de 30 minutos e a difusão de boro foram realizadas em único passo térmico.

Portanto, concluiu-se que no âmbito dos processos desenvolvidos, o tempo de oxidação de 30 minutos é o mais adequado para o processo de difusão de boro e oxidação na mesma etapa térmica.

## 3.3.2.2 Influência do Processo de Queima das Pastas de Metalização em Células Solares Processadas em Si-FZ

O processo de queima das pastas metálicas também afeta a eficiência das células solares. Para avaliar a influência deste processo foi variada a temperatura de queima das pastas metálicas no forno de esteira e a velocidade da esteira. Salientase que a queima das pastas de Ag/AI, na face frontal, e de Ag, na face posterior, foi realizada simultaneamente no mesmo processo térmico.

A difusão de boro foi mantida a 1000 °C durante 20 minutos e a oxidação foi realizada durante 30 minutos. A difusão de fósforo foi implementada a 875 °C. A

resistência de folha no emissor foi de (36,1 ± 2,6)  $\Omega/\Box$ . Na região de BSF a resistência de folha foi de (32 ± 6)  $\Omega/\Box$ .

Tabela 3.21. Parâmetros elétricos das células solares bifaciais fabricadas em Si-FZ tipo n com o processo PBFZnBP12, com difusão de boro a (1000 °C, 20 minutos) seguida da difusão de fósforo (875 °C). A oxidação de 60 minutos e a difusão de boro foram realizadas em único passo térmico.

lluminação na região p⁺ (boro)							
Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>SC</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)			
BFZnBP12-1	554,2	30,7	0,661	11,3			
BFZnBP12-2	550,7	30,0	0,637	10,5			
BFZnBP12 -3	550,9	30,7	0,651	11,0			
BFZnBP12-4	565,3	30,4	0,679	11,7			
BFZnBP12-5	562,6	30,2	0,680	11,6			
BFZnBP12-6	554,2	30,4	0,654	11,0			
Média	556 ± 6	30,4 ± 0,3	0,661 ± 0,017	11,2 ± 0,4			

lluminação na região n<sup>+</sup> (fósforo)

Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>SC</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)
BFZnBP12-1	559,4	28,2	0,690	10,9
BFZnBP12-2	556,4	28,5	0,659	10,5
BFZnBP12-3	555,4	28,8	0,678	10,9
BFZnBP12-4	567,9	28,9	0,704	11,5
BFZnBP12-5	567,2	28,8	0,709	11,6
BFZnBP12-6	558,8	28,8	0,689	11,1
Média	561 ± 5	28,7 ± 0,3	0,688 ± 0,018	11,1 ± 0,4

Foram fixadas três temperaturas de queima: 860 °C, 870 °C e 880 °C e para cada temperatura de queima foram processadas células solares na velocidade da esteira (Ve) de 180 cm/min, 200 cm/min e 220 cm/min. Os resultados são apresentados nas Tabelas 3.22, 3.23 e 3.24. Para a temperatura de queima (Tq) de 860 °C, os melhores resultados foram obtidos para as duas maiores velocidades de esteira. As melhores eficiências médias de 11,6 % e 11,2 % foram obtidas para Ve = 200 cm/min. Ao contrário, para a Tq de 870 °C, as melhores eficiências médias de 11,9 % e 11,7 % foram obtidas para Ve = 180 cm/min. Portanto, no que se refere à temperatura de queima, as melhores eficiências médias foram obtidas foram obtidas para Tq = 870 °C.

Tabela 3.22. Parâmetros elétricos das células solares bifaciais fabricadas em Si-FZ tipo n com o processo PBFZnBP17, com difusão de boro a (1000 °C, 20 minutos) seguida da difusão de fósforo (875 °C) em função da velocidade da esteira (Ve) para a temperatura de queima de 860 °C. A oxidação de 30 minutos e a difusão de boro foram realizadas em único passo térmico.

lluminação na região p⁺ (boro)							
Ve (cm/min)	Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)		
	BFZnBP17-1	565,3	29,3	0,529	8,8		
	BFZnBP17-2	562,5	29,2	0,565	9,3		
180	BFZnBP17-3	559,8	30,0	0,578	9,7		
	BFZnBP17-4	565,6	30,4	0,578	9,9		
	Média	563,3 ± 2,7	29,7 ± 0,6	0,562 ± 0,023	9,4 ± 0,5		
	BFZnBP17-5	573,7	31,5	0,639	11,6		
	BFZnBP17-6	573,4	31,9	0,664	12,1		
200	BFZnBP17-7	571,3	31,5	0,645	11,6		
	BFZnBP17-8	569,9	31,9	0,600	10,9		
	Média	572,1 ± 1,8	31,7 ± 0,2	0,637 ± 0,027	11,6 ± 0,5		
	BFZnBP17-9	576,3	31,1	0,654	11,7		
	BFZnBP17-10	563,6	31,0	0,654	11,4		
220	BFZnBP17-11	561,2	31,9	0,660	11,6		
	BFZnBP17-12	568,4	32,1	0,647	11,8		
	Média	567 ± 7	31,4 ± 0,5	0,654 ± 0,005	11,6 ± 0,2		
		lluminação na re	egião n <sup>⁺</sup> (fósforo)				
Ve (cm/min)	Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>SC</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)		
	BFZnBP17-1	565,6	26,6	0,540	8,1		
	BFZnBP17-2	564,4	26,5	0,578	8,7		
180	BFZnBP17-3	565,3	28,4	0,579	9,3		
	BFZnBP17-4	566,5	27,8	0,580	9,2		
	Média	565,5 ± 0,9	27,3 ± 0,9	0,570 ± 0,020	8,8 ± 0,5		
	BFZnBP17-5	573,5	29,5	0,660	11,1		
	BFZnBP17-6	577,0	29,5	0,677	11,5		
200	BFZnBP17-7	571,2	28,9	0,665	11,0		
	BFZnBP17-8	570,2	29,1	0,660	10,9		
	Média	573 ± 3	29,2 ± 0,3	0,665 ± 0,008	11,1 ± 0,3		
	BFZnBP17-9	576,2	29,0	0,662	11,1		
	BFZnBP17-10	567,4	29,3	0,667	11,1		
220	BFZnBP17-11	565,6	29,3	0,687	11,4		
	BFZnBP17-12	570,3	29,1	0,683	11,3		
	Média	570 + 5	29.2 ± 0.2	0.675 ± 0.012	11.2 ± 0.2		

Tabela 3.23. Parâmetros elétricos das células solares bifaciais fabricadas em Si-FZ tipo n com o processo PBFZnBP17, com difusão de boro a (1000 °C, 20 minutos) seguida da difusão de fósforo (875 °C) em função da velocidade da esteira (Ve) para a temperatura de queima de 870 °C. A oxidação de 30 minutos e a difusão de boro foram realizadas em único passo térmico.

lluminação na região p⁺ (boro)							
Ve (cm/min)	Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)		
	BFZnBP17-13	561,3	31,6	0,602	10,7		
	BFZnBP17-14	570,8	32,0	0,673	12,3		
180	BFZnBP17-15	580,7	33,0	0,677	13,0		
	BFZnBP17-16	567,6	31,8	0,640	11,6		
	Média	570 ± 8	32,1 ± 0,6	0,65 ± 0,03	11,9 ± 0,9		
	BFZnBP17-17	580,4	31,9	0,647	12,0		
	BFZnBP17-18	562,5	30,8	0,549	9,5		
200	BFZnBP17-19	530,7	27,1	0,376	5,4		
	BFZnBP17-20	560,4	30,4	0,486	8,3		
	Média	558 ± 20	30,1 ± 2,1	0,52 ± 0,11	8,8 ± 2,7		
	BFZnBP17-21	554,1	29,5	0,478	7,8		
	BFZnBP17-22	556,9	29,4	0,536	8,8		
220	BFZnBP17-23	545,6	29,5	0,495	8,0		
	BFZnBP17-24	545,1	28,0	0,467	7,1		
	Média	550 ± 6	29,1 ± 0,7	0,49 ± 0,03	7,9 ± 0,7		
Iluminação na região n <sup>+</sup> (fósforo)							
		lluminação na re	gião n <sup>⁺</sup> (fósforo)				
Ve (cm/min)	Célula	lluminação na re V <sub>oc</sub> (mV)	gião n <sup>*</sup> (fósforo) J <sub>sc</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)		
Ve (cm/min)	Célula BFZnBP17-13	lluminação na re V <sub>oc</sub> (mV) 563,2	gião n <sup>*</sup> (fósforo) J <sub>sc</sub> (mA/cm²) 29,9	<b>FF</b> 0,621	<b>η (%)</b> 10,4		
Ve (cm/min)	Célula BFZnBP17-13 BFZnBP17-14	lluminação na re V <sub>oc</sub> (mV) 563,2 574,9	gião n <sup>*</sup> (fósforo) J <sub>sc</sub> (mA/cm²) 29,9 30,1	<b>FF</b> 0,621 0,706	<b>η (%)</b> 10,4 12,2		
Ve (cm/min) 180	Célula BFZnBP17-13 BFZnBP17-14 BFZnBP17-15	lluminação na re V <sub>oc</sub> (mV) 563,2 574,9 583,3	gião n <sup>*</sup> (fósforo) J <sub>sc</sub> (mA/cm²) 29,9 30,1 31,6	<b>FF</b> 0,621 0,706 0,704	<b>η (%)</b> 10,4 12,2 13,0		
<b>Ve (cm/min)</b> 180	Célula BFZnBP17-13 BFZnBP17-14 BFZnBP17-15 BFZnBP17-16	lluminação na re V <sub>oc</sub> (mV) 563,2 574,9 583,3 570,8	gião n <sup>*</sup> (fósforo) J <sub>sc</sub> (mA/cm²) 29,9 30,1 31,6 29,3	FF 0,621 0,706 0,704 0,672	<b>η (%)</b> 10,4 12,2 13,0 11,3		
<b>Ve (cm/min)</b> 180	Célula BFZnBP17-13 BFZnBP17-14 BFZnBP17-15 BFZnBP17-16 Média	lluminação na re V <sub>oc</sub> (mV) 563,2 574,9 583,3 570,8 573 ± 8	gião n <sup>*</sup> (fósforo) J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> ) 29,9 30,1 31,6 29,3 30,2 ± 0,9	FF 0,621 0,706 0,704 0,672 0,68 ± 0,04	<b>η (%)</b> 10,4 12,2 13,0 11,3 11,7 ± 1,1		
<b>Ve (cm/min)</b> 180	Célula BFZnBP17-13 BFZnBP17-14 BFZnBP17-15 BFZnBP17-16 Média BFZnBP17-17	Iluminação na re V <sub>oc</sub> (mV) 563,2 574,9 583,3 570,8 573 ± 8 579,9	gião n <sup>*</sup> (fósforo) J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> ) 29,9 30,1 31,6 29,3 30,2 ± 0,9 30,2	FF 0,621 0,706 0,704 0,672 0,68 ± 0,04 0,666	η (%)           10,4           12,2           13,0           11,3           11,7 ± 1,1           11,7		
<b>Ve (cm/min)</b> 180	Célula BFZnBP17-13 BFZnBP17-14 BFZnBP17-15 BFZnBP17-16 Média BFZnBP17-17 BFZnBP17-18	lluminação na re V <sub>oc</sub> (mV) 563,2 574,9 583,3 570,8 573 ± 8 579,9 565,3	gião n <sup>*</sup> (fósforo) J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> ) 29,9 30,1 31,6 29,3 30,2 ± 0,9 30,2 27,8	FF           0,621           0,706           0,704           0,672           0,68 ± 0,04           0,666           0,549	η (%)         10,4         12,2         13,0         11,3         11,7 ± 1,1         11,7         8,6		
Ve (cm/min) 180 200	Célula BFZnBP17-13 BFZnBP17-14 BFZnBP17-15 BFZnBP17-16 Média BFZnBP17-17 BFZnBP17-18 BFZnBP17-19	lluminação na re V <sub>oc</sub> (mV) 563,2 574,9 583,3 570,8 573 ± 8 579,9 565,3 524,3	gião n <sup>*</sup> (fósforo) J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> ) 29,9 30,1 31,6 29,3 30,2 ± 0,9 30,2 27,8 23,0	FF 0,621 0,706 0,704 0,672 0,68 ± 0,04 0,666 0,549 0,377	η (%)           10,4           12,2           13,0           11,3           11,7 ± 1,1           11,7           8,6           4,5		
Ve (cm/min) 180 200	Célula           BFZnBP17-13           BFZnBP17-14           BFZnBP17-15           BFZnBP17-16           Média           BFZnBP17-17           BFZnBP17-18           BFZnBP17-19           BFZnBP17-20	lluminação na re V <sub>oc</sub> (mV) 563,2 574,9 583,3 570,8 573 ± 8 579,9 565,3 524,3 563,9	gião n <sup>*</sup> (fósforo) $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) 29,9 30,1 31,6 29,3 30,2 ± 0,9 30,2 27,8 23,0 26,2	FF 0,621 0,706 0,704 0,672 0,68 ± 0,04 0,666 0,549 0,377 0,575	<b>η (%)</b> 10,4 12,2 13,0 11,3 11,7 ± 1,1 11,7 8,6 4,5 8,5		
Ve (cm/min) 180 200	Célula BFZnBP17-13 BFZnBP17-14 BFZnBP17-15 BFZnBP17-16 Média BFZnBP17-17 BFZnBP17-18 BFZnBP17-19 BFZnBP17-20 Média	lluminação na re V <sub>oc</sub> (mV) 563,2 574,9 583,3 570,8 573 ± 8 579,9 565,3 524,3 563,9 558 ± 20	gião n* (fósforo) $J_{sc}$ (mA/cm²)         29,9         30,1         31,6         29,3         30,2 ± 0,9         30,2 ± 0,9         27,8         23,0         26,2         27 ± 3	FF         0,621         0,706         0,704         0,672         0,68 ± 0,04         0,666         0,549         0,377         0,575         0,54 ± 0,12	η (%)         10,4         12,2         13,0         11,3         11,7 ± 1,1         11,7         8,6         4,5         8,5         8,0 ± 3		
Ve (cm/min) 180 200	Célula BFZnBP17-13 BFZnBP17-14 BFZnBP17-15 BFZnBP17-16 Média BFZnBP17-17 BFZnBP17-18 BFZnBP17-19 BFZnBP17-20 Média BFZnBP17-21	lluminação na re V <sub>oc</sub> (mV) 563,2 574,9 583,3 570,8 573 ± 8 579,9 565,3 524,3 563,9 558 ± 20 561,4	gião n' (fósforo) $J_{sc}$ (mA/cm²)29,930,131,629,330,2 ± 0,930,2 ± 0,927,823,026,227 ± 327,0	FF           0,621           0,706           0,704           0,672           0,68 ± 0,04           0,666           0,549           0,377           0,575           0,54 ± 0,12           0,514	η (%)         10,4         12,2         13,0         11,3         11,7 ± 1,1         11,7         8,6         4,5         8,5         8,0 ± 3         7,8		
Ve (cm/min) 180 200	Célula           BFZnBP17-13           BFZnBP17-14           BFZnBP17-15           BFZnBP17-16           Média           BFZnBP17-17           BFZnBP17-18           BFZnBP17-19           BFZnBP17-20           Média           BFZnBP17-21           BFZnBP17-21           BFZnBP17-21	lluminação na re V <sub>oc</sub> (mV) 563,2 574,9 583,3 570,8 573 ± 8 579,9 565,3 524,3 563,9 558 ± 20 561,4 559,8	gião n* (fósforo) $J_{sc}$ (mA/cm²)         29,9         30,1         31,6         29,3         30,2 ± 0,9         30,2 ± 0,9         27,8         23,0         26,2         27 ± 3         27,0         26,9	FF           0,621           0,706           0,704           0,672           0,68 ± 0,04           0,666           0,549           0,377           0,575           0,54 ± 0,12           0,514           0,487	η (%)         10,4         12,2         13,0         11,3         11,7 ± 1,1         11,7 ± 1,1         11,7         8,6         4,5         8,5         8,0 ± 3         7,8         7,3		
Ve (cm/min) 180 200 220	Célula           BFZnBP17-13           BFZnBP17-14           BFZnBP17-15           BFZnBP17-16           Média           BFZnBP17-17           BFZnBP17-18           BFZnBP17-19           BFZnBP17-20           Média           BFZnBP17-20           Média           BFZnBP17-21           BFZnBP17-22           BFZnBP17-23	lluminação na re V <sub>oc</sub> (mV) 563,2 574,9 583,3 570,8 573 ± 8 579,9 565,3 524,3 563,9 558 ± 20 561,4 559,8 551,3	gião n* (fósforo) $J_{sc}$ (mA/cm²)         29,9         30,1         31,6         29,3         30,2 ± 0,9         30,2 ± 0,9         27,8         23,0         26,2         27 ± 3         27,0         26,9         27,1	FF         0,621         0,706         0,704         0,672         0,68 ± 0,04         0,666         0,549         0,575         0,54 ± 0,12         0,514         0,487         0,488	η (%)         10,4         12,2         13,0         11,3         11,7 ± 1,1         11,7         8,6         4,5         8,5         8,0 ± 3         7,8         7,3         7,3		
Ve (cm/min) 180 200 220	Célula           BFZnBP17-13           BFZnBP17-14           BFZnBP17-15           BFZnBP17-16           Média           BFZnBP17-17           BFZnBP17-18           BFZnBP17-19           BFZnBP17-20           Média           BFZnBP17-21           BFZnBP17-22           BFZnBP17-23           BFZnBP17-24	lluminação na re V <sub>oc</sub> (mV) 563,2 574,9 583,3 570,8 573 ± 8 579,9 565,3 524,3 563,9 558 ± 20 561,4 559,8 551,3 542,52	gião n* (fósforo) $J_{sc}$ (mA/cm²)         29,9         30,1         31,6         29,3         30,2 ± 0,9         30,2 ± 0,9         30,2 ± 0,9         30,2 ± 0,9         30,2 ± 0,9         27,8         23,0         26,2         27 ± 3         27,0         26,9         27,1         23,8	FF           0,621           0,706           0,704           0,672           0,68 ± 0,04           0,666           0,549           0,575           0,54 ± 0,12           0,514           0,487           0,488           0,473	η (%)         10,4         12,2         13,0         11,3         11,7 ± 1,1         11,7 ± 1,1         11,7 ± 1,1         11,7         8,6         4,5         8,5         8,0 ± 3         7,8         7,3         7,3         6,1		

Tabela 3.24. Parâmetros elétricos das células solares bifaciais fabricadas em Si-FZ tipo n com o processo PBFZnBP17, com difusão de boro a (1000 °C, 20 minutos) seguida da difusão de fósforo (875 °C) em função da velocidade da esteira (Ve) para a temperatura de queima de 880 °C. A oxidação de 30 minutos e a difusão de boro foram realizadas em único passo térmico.

lluminação na região p <sup>+</sup> (boro)							
Ve (cm/min)	Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)		
	BFZnBP17-25	534,4	28,1	0,426	6,4		
	BFZnBP17-26	556,2	30,0	0,556	9,3		
180	BFZnBP17-27	556,8	30,2	0,541	9,1		
	BFZnBP17-28	563,0	30,0	0,555	9,4		
	Média	553,0 ± 12	29,6 ± 0,9	0,52 ± 0,06	8,5 ± 1,4		
	BFZnBP17-29	564,7	30,7	0,591	10,2		
	BFZnBP17-30	568,6	30,6	0,611	10,6		
200	BFZnBP17-31	569,6	31,0	0,584	10,3		
	BFZnBP17-32	555,9	29,5	0,545	8,9		
	Média	565 ± 6	30,4 ± 0,7	0,58 ± 0,03	10,0 ± 0,8		
	BFZnBP17-33	553,0	30,6	0,505	8,5		
220	BFZnBP17-34	546,0	27,0	0,445	6,6		
220	BFZnBP17-35	536,7	29,1	0,481	7,5		
	Média	545 ± 8	28,9 ± 1,8	0,48 ± 0,03	7,5 ± 0,9		
		lluminação na re	gião n <sup>⁺</sup> (fósforo)				
Ve (cm/min)	Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)		
	BFZnBP17-25	537,7	23,7	0,457	5,8		
	BFZnBP17-26	559,0	26,8	0,559	8,4		
180	BFZnBP17-27	562,5	27,5	0,543	8,4		
	BFZnBP17-28	564,8	27,9	0,576	9,1		
	Média	556 ± 10	26,5 ± 1,9	0,53 ± 0,05	7,9 ± 1,4		
	BFZnBP17-29	568,3	28,2	0,598	9,6		
	BFZnBP17-30	572,0	27,9	0,640	10,2		
200	BFZnBP17-31	575,2	29,1	0,621	10,4		
	BFZnBP17-32	561,9	27,2	0,558	8,5		
	Média	569 ± 6	28,1 ± 0,8	0,60 ± 0,03	9,7 ± 0,8		
	BFZnBP17-33	558,0	27,3	0,509	7,7		
220	BFZnBP17-34	538,9	25,9	0,388	5,4		
220	BFZnBP17-35	549,7	26,5	0,485	7,1		
	Média	549 ± 10	26,6 ± 0,7	0,46 ± 0,06	6,7 ± 1,2		

Comparando as Tabelas 3.22, 3.23 e 3.24, observa-se que a eficiência das células solares diminuiu para a temperatura de queima das pastas metálicas de 880 °C. Todos os parâmetros elétricos diminuíram em relação às temperaturas de queima de 860 °C e 870 °C. Provavelmente, neste caso ocorreu a degradação da malha metálica de prata na face posterior, devido a maior temperatura.

Um parâmetro que afeta a formação da região de BSF é a vazão de oxigênio durante a entrada das lâminas de silício no forno para a difusão de fósforo. Este parâmetro foi aumentado em 75 %. Para formar uma região de BSF mais profunda, o tempo da difusão de fósforo foi aumentado para 60 minutos, mantendo-se a mesma temperatura de 875 °C. Os parâmetros da difusão de boro e oxidação foram mantidos os mesmos: difusão de boro a 1000 °C durante 20 minutos e oxidação durante 30 minutos. Como resultado, a resistência de folha no emissor foi de (39,9 ± 2,6)  $\Omega/\Box$ . Na região de BSF, a resistência de folha foi de (49 ± 4)  $\Omega/\Box$ .

Com base nos resultados anteriores, aumentou-se a velocidade da esteira para 240 cm/min para a temperatura de queima de 860 °C. Para a Tq = 870 °C, a Ve foi reduzida para 180 cm/min e 160 cm/min. Os resultados são apresentados na Tabela 3.25. Observa-se que em todos os casos a eficiência na região de BSF foi maior que na face com o emissor. A melhor eficiência foi obtida para Tq = 860 °C e Ve = 240 cm/min. Na face com fósforo a eficiência média foi de 13,3 %, devido principalmente ao aumento do fator de forma. Nota-se que a tensão de circuito aberto é maior que a apresentada nas Tabelas 3.22, 3.23 e 3,24.

Para a Tq de 870 °C, a redução da Ve para 160 cm/min diminuiu a eficiência dos dispositivos. Portanto, concluiu-se que para células solares bifaciais em substrato de Si-Fz tipo n a melhor eficiência de 13,3 % (face com fósforo) e de 11,7 % foi obtida para o processo de queima a 860 °C e com Ve de 240 cm/min. O fator de forma é baixo em ambas as faces e é o principal limitador da eficiência. Provavelmente, este resultado está associado à baixa concentração em superfície do perfil de dopagem de boro, que para a pasta de Al/Ag resulta em alta resistência de contato. A alta resistência de trilha da pasta de Al/Ag também contribuiu.

Tabela 3.25. Parâmetros elétricos das células solares bifaciais fabricadas em Si-FZ tipo n com o processo PBFZnBP31, com difusão de boro a (1000 °C, 20 minutos) seguida da difusão de fósforo (875 °C) em função da temperatura de queima (Tq) e da velocidade da esteira (Ve). A oxidação de 30 minutos e a difusão de boro foram realizadas em único passo térmico.

lluminação na região p <sup>+</sup> (boro)						
Tq(°C)	Ve(cm/min)	Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)
		BFZnBP31-1	591,9	32,7	0,608	11,8
960	240	BFZnBP31-2	590,0	32,2	0,628	11,9
800	240	BFZnBP31-3	590,9	31,5	0,616	11,5
		BFZnBP31-4	589,6	32,1	0,610	11,6
	Média		590,6 ± 1,0	32,1 ± 0,5	0,616 ± 0,009	11,7 ± 0,2
		BFZnBP31-5	583,0	32,2	0,539	10,1
070	160	BFZnBP31-6	581,8	31,4	0,525	9,6
870	160	BFZnBP31-7	583,2	32,0	0,482	9,0
		BFZnBP31-8	585,2	32,4	0,527	10,0
	Média		583,3 ± 1,3	32,0 ± 0,4	0,518 ± 0,025	9,7 ± 0,5
		BFZnBP31-9	588,4	32,0	0,566	10,7
070	100	BFZnBP31-10	586,4	32,2	0,510	9,6
070	100	BFZnBP31-11	587,6	32,1	0,539	10,2
		BFZnBP31-12	588,1	32,5	0,552	10,5
	Média		587,6 ± 0,9	32,2 ± 0,2	0,541 ± 0,024	10,3 ± 0,5
		llui	ninação na regiá	ão n <sup>⁺</sup> (fósforo)		
	Célula		V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)
		BFZnBP31-1	595,1	32,4	0,703	13,5
960	240	BFZnBP31-2	592,0	31,7	0,702	13,2
800	240	BFZnBP31-3	593,0	31,1	0,714	13,2
		BFZnBP31-4	593,3	31,6	0,708	13,3
	Média		593,4 ± 1,3	31,7 ± 0,5	0,706 ± 0,005	13,3 ± 0,2
		BFZnBP31-5	585,1	31,6	0,644	11,9
970	160	BFZnBP31-6	582,1	31,1	0,634	11,5
870	100	BFZnBP31-7	584,1	31,2	0,626	11,4
		BFZnBP31-8	586,1	31,5	0,649	12,0
Média		584,4 ± 1,7	31,4 ± 0,2	0,638 ± 0,010	11,7 ± 0,3	
		BFZnBP31-9	589,4	31,9	0,634	11,9
870	180	BFZnBP31-10	587,4	31,4	0,614	11,3
070	100	BFZnBP31-11	589,2	31,5	0,655	12,2
		BFZnBP31-12	589,9	31,6	0,660	12,3
	Média		590,0 ± 1,1	31,6 ± 0,2	0,641 ± 0,021	11,9 ± 0,4

#### 3.3.3. Comparação de Células Solares Processadas em Si-FZ

Na Tabela 3.26 resumem-se os valores da eficiência média e máxima para cada processo A desenvolvido com difusão de fósforo antes da difusão de boro. Confirma-se que os melhores resultados ocorrem para a temperatura de difusão de boro a 1000 °C e tempo de difusão de 20 minutos. A melhor eficiência média foi de  $(13,9 \pm 0,5)$  % e  $(13,0 \pm 0,9)$  % quando as células solares foram iluminadas pela face com o emissor e com a região de BSF, respectivamente. A resistência de folha em ambas as faces foi similar. Neste caso, a resistência de folha foi de  $(27,6 \pm 1,0) \Omega/\Box$  e de  $(18,6 \pm 1,4) \Omega/\Box$  no emissor e na região de BSF, respectivamente.

Conforme mostra a Figura 3.12, a melhor célula solar alcançou a eficiência de 14,3 % e 13,7 %. Neste caso, os parâmetros elétricos no emissor foram:  $V_{OC}$  = 582 mV,  $J_{SC}$  = 33,2 mA/cm<sup>2</sup> e FF = 0,74. Na região de BSF obtiveram-se os seguintes valores:  $V_{OC}$  = 600 mV,  $J_{SC}$  = 30,5 mA/cm<sup>2</sup> e FF = 0,75. No emissor, a  $J_{SC}$  foi maior, pois como a difusão de fósforo foi realizada primeiramente, a região de BSF foi mais profunda, aumentando a  $J_{SC}$  no emissor.

Brosses	T (°C)	Tempo	p <sup>+</sup> (Boro)		n <sup>⁺</sup> (Fósforo)	
FIOCESSO	I <sub>DB</sub> (°C)	(min)	η <sub>máx</sub> (%)	η <sub>média</sub> (%)	η <sub>máx</sub> (%)	η <sub>média</sub> (%)
PMFZn-02	900		11,0	10,3 ± 0,7	10,1	9,5 ± 0,7
PMFZn-03	900		12,6	12,4 ± 0,2	12,2	11,9 ± 0,2
PMFZn-05	970		10,7	9,7 ± 1,3	12,3	12,0 ± 0,4
PMFZn-06	990	20	13,5	13,3 ± 0,4	12,9	12,4 ± 0,6
PMFZn-04	1000		14,3	13,9 ± 0,5	13,7	13,0 ± 0,9
PMFZn-07	1000		13,5	13,1 ± 0,9	13,5	13,1 ± 0,9
PMFZn-08	1020		13,6	13,6	13,1	13,1
PMFZn-12		10	14,2	13,7 ± 0,7	12,7	12,1 ± 1,1
PMFZn-11		15	13,9	13,3 ± 0,8	12,8	11,7 ± 1,5
PMFZn-09		20	14,3	14,1 ± 0,2	13,2	13,1 ± 0,1
PMFZn-15	1000	25	14,2	13,8 ± 0,3	13,0	12,8 ± 0,2
PMFZn-10		30	14,0	13,9 ± 0,2	13,0	12,9 ± 0,1
PMFZn-13		35	13,4	13,0 ± 0,5	12,5	12,4 ± 0,1
PMFZn-14	Ĩ	40	14,0	13,6 ± 0,3	12,7	12,6 ± 0,2

Tabela 3.26. Temperatura (T<sub>DB</sub>) e tempo de difusão de boro, eficiência média ( $\eta_{média}$ ) e eficiência máxima ( $\eta_{máx}$ ) das células solares processadas em lâminas de Si-FZ, tipo n, com o processo A.



Figura 3.12 Curvas J-V das melhores células solares fabricadas com o processo A e com o processo B em Si-FZ tipo n.

Conforme mostra a Tabela 3.17, a melhor eficiência média obtida com o Processo B foi de (11,67 ± 0,21) % e (13,29 ± 0,17) % na face dopada como boro e com fósforo, respectivamente. O processo de queima das pastas metálicas foi realizado na temperatura de 860 °C e velocidade de esteira de 240 cm/min. Este resultado foi obtido com a difusão de boro a 1000 °C durante 20 minutos e tempo de oxidação de 30 minutos e a difusão de fósforo na temperatura de 875 °C. A resistência de folha resultante foi de (39,9 ± 2,6)  $\Omega/\Box$  e de (49 ± 4)  $\Omega/\Box$  no emissor e na região de BSF, respectivamente. Estes valores são maiores que os encontrados para o processo A.

Como se pode ver na Figura 3.12, neste caso, a melhor célula solar apresentou as seguintes características elétricas na face com o emissor:  $V_{OC}$  = 595 mV,  $J_{SC}$  = 32,4 mA/cm<sup>2</sup> e FF = 0,70 e  $\eta$  = 13,5 %. Na face com a região de BSF os resultados foram:  $V_{OC}$  = 592 mV,  $J_{SC}$  = 32,7 mA/cm<sup>2</sup> e FF = 0,61 e  $\eta$  = 11,8 %. A  $J_{SC}$  e a  $V_{OC}$  são similares em ambas as faces. Somente o fator de forma é menor na face com o emissor de boro.

Novamente, nota-se que o fator de forma é o parâmetro que limita a eficiência. Da Figura 3.12, verifica-se que a célula solar produzida com o processo B apresentou maior resistência em série, devido à resistência de contato. Durante o processo térmico da difusão de boro seguida da oxidação ocorreu a segregação de boro, reduzindo a concentração em superfície do dopante e, consequentemente, aumentando a resistência de contato.

Comparando a eficiência média das células solares produzidas com o processo A e B, verifica-se que a eficiência média na face com fósforo foi similar para ambos os processos:  $(13,0 \pm 0,9)$  %, para o processo A e  $(13,29 \pm 0,17)$  %, para o processo B. No entanto, a diferença na eficiência ocorreu na face com o emissor de boro:  $(13,9 \pm 0,5)$  %, para o processo A e  $(11,67 \pm 0,21)$  %, para processo B. Conforme comentado anteriormente, a diferença está no fator de forma. No processo A o fator de forma médio foi de  $(0,724 \pm 0,013)$  e no processo B o valor foi de  $(0,616 \pm 0,009)$ . Também se nota que o desvio padrão para a eficiência das células solares fabricadas com o processo A foi maior que o desvio padrão obtido para processo B.

Considerando que o processo A possui duas etapas de processamento a mais, especificamente uma etapa térmica a 1000 °C e uma limpeza química, e que o processo B produz células solares industriais mais viáveis economicamente, devido à redução do custo de processamento, selecionou-se o processo B para desenvolver as células solares bifaciais em Si-Cz. Além disso, a principal diferença está no fator de forma na face do emissor, que pode ser melhorado.

Tabela 3.27. Eficiência média ( $\eta_{média}$ ) e eficiência máxima ( $\eta_{máx}$ ) das células solares processadas em
lâminas de Si-FZ, tipo n, com o processo B em função dos parâmetros do processo de queima das
pastas de metalização.

	Ve	p <sup>+</sup> (Boro)		n <sup>⁺</sup> (Fósforo)	
1q( C)	(cm/min)	η <sub>máx</sub> (%)	η <sub>média</sub> (%)	η <sub>máx</sub> (%)	η <sub>média</sub> (%)
860	240	11,9	11,7 ± 0,2	13,5	13,3 ± 0,2
870	160	10,1	9,7 ± 0,5	11,9	11,7 ± 0,3
870	180	10,7	10,3 ± 0,5	12,3	11,9 ± 0,4

#### 3.4. Células Solares Processadas em Lâminas de Si-Cz

As células solares bifaciais em lâminas de Si-Cz, tipo n, foram desenvolvidas a partir do processo B e a metodologia está resumida na Figura 3.13.



Figura 3.13. Esquema da metodologia utilizada para o processo B.

Salienta-se que as lâminas de Si-Cz, juntamente com as de silício multicristalino, são as mais utilizadas pela indústria de células solares. Para este tipo de substrato, foi realizada a avaliação experimental do tempo de oxidação, da vazão de gases durante a entrada das amostras para a difusão de fósforo, da temperatura de queima das pastas de metalização e da velocidade de esteira.

### 3.4.1. Influência do Tempo de Oxidação em Células Solares de Si-Cz

Com este tipo de substrato, o emissor p<sup>+</sup> foi formado pela difusão de boro e a região de BSF n<sup>+</sup> pela difusão de fósforo. Foram desenvolvidos 12 processos B para a otimização das difusões e do processo de queima das malhas de metalização.

Com base nos resultados obtidos para o substrato de Si-FZ, a difusão de boro foi realizada a 1000 °C durante 20 minutos e a difusão de fósforo a 875 °C no forno Bruce 2 com o dopante POCI<sub>3</sub>. Em cinco processos, a entrada das lâminas de Si no forno para a difusão de fósforo foi realizada na presença de oxigênio e em dois processos na presença de nitrogênio. A temperatura para a oxidação foi mantida em 900 °C. A temperatura de queima das pastas de metalização e a velocidade da esteira foram de 870 °C e de 180 cm/min.

Inicialmente variou-se o tempo da oxidação realizada na mesma etapa térmica que a difusão de boro e após esta difusão. Nestes processos, a entrada das lâminas de silício para a difusão de fósforo foi realizada na presença de oxigênio. Para o tempo de oxidação de 20 minutos, os valores médios da resistência de folha medida em 33 pontos de cada lâmina de silício são mostrados na Tabela 3.28. A resistência de folha média no emissor de boro variou de 40  $\Omega/\Box$  a 42  $\Omega/\Box$ . No entanto, este parâmetro no campo retrodifusor de fósforo variou de 30  $\Omega/\Box$  a 33  $\Omega/\Box$ .

Os parâmetros elétricos das células solares são apresentados na Tabela 3.29. A V<sub>OC</sub> e o FF são similares em ambas as faces das células solares bifaciais. Porém, a J<sub>SC</sub> é maior quando a célula solar foi iluminada na face com o emissor de boro, da ordem de 2 mA/cm<sup>2</sup>. O fator de forma foi baixo e limitou a eficiência em (10,7 ± 2,4) %, na face com boro e em (10,2 ± 1,9) %, na face com a região de BSF.

Tabela 3.28. Resistência de folha média do emissor de boro ( $R_{Boro}$ ) e da região de BSF de fósforo ( $R_{Fósforo}$ ).

Lâmina de Silício	R <sub>Boro</sub> (Ω/□)	R <sub>Fósforo</sub> (Ω/□)
7	42 ± 5	33 ± 6
11	40 ± 3	30 ± 5

Para confirmar os resultados apresentados na Tabela 3.29, o processo foi repetido. Das características elétricas das células solares mostradas na Tabela 3.30, constata-se que a eficiência obtida com o processo PBCznBP13 foi similar a encontrada com o processo PBCznBP07, confirmando a eficiência média da ordem de 10 % em ambas as faces das células solares. Para o tempo de oxidação de 20 minutos a V<sub>OC</sub> foi da ordem de 565 mV e o FF da ordem de 0,6. Ambos parâmetros elétricos são baixos.

Tabela 3.29. Parâmetros elétricos das células solares bifaciais fabricadas em Si-Cz tipo n com o processo PBCznBP07, com difusão de boro a (1000 °C, 20 minutos) seguida da difusão de fósforo (875 °C, 35 minutos). A oxidação, de 20 minutos, e a difusão de boro foram realizadas em único passo térmico.

lluminação na região p <sup>⁺</sup> (boro)						
Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)		
BCznBP07-1	568,5	32,1	0,679	12,4		
BCznBP07-2	567,1	32,0	0,629	11,4		
BCznBP07-3	568,4	32,3	0,625	11,5		
BCznBP07-4	567,5	31,5	0,561	10,0		
BCznBP07-5	566,0	30,3	0,523	8,9		
Média	567,0 ± 2,0	31,2 ± 1,3	0,60 ± 0,11	10,7 ± 2,4		
	llumin	lação na região n <sup>+</sup> (f	ósforo)			
Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)		
BCznBP07-1	566,7	29,6	0,686	11,5		
BCznBP07-2	564,6	29,7	0,575	11,0		
BCznBP07-3	567,0	30,3	0,638	10,9		
BCznBP07-4	565,0	29,4	0,586	9,7		
BCznBP07-5	564,6	28,9	0,538	8,8		
Média	566 ± 1,0	29,3 ± 0,5	0,61 ± 0,10	10,2 ± 1,9		

Tabela 3.30. Parâmetros elétricos das células solares bifaciais fabricadas em Si-Cz tipo n com o processo PBCznBP13, com difusão de boro a (1000 °C, 20 minutos) seguida da difusão de fósforo (875 °C, 35 minutos). A oxidação, de 20 minutos, e a difusão de boro foram realizadas em único passo térmico.

lluminação na região p⁺ (boro)						
Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)		
BCznBP13-1	565,5	31,3	0,599	10,6		
BCznBP13-2	570,8	21,4	0,616	11,0		
BCznBP13-3	551,9	29,8	0,570	9,4		
BCznBP13-4	569,5	31,1	0,629	11,1		
BCznBP13-5	561,7	30,7	0,615	10,6		
Média	564 ± 8	30,8 ± 0,6	0,610 ± 0,020	10,5 ± 0,7		
lluminação na região n <sup>⁺</sup> (fósforo)						
		, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	· /			
Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)		
Célula BCznBP13-1	V <sub>oc</sub> (mV) 570,8	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> ) 29,7	<b>FF</b> 0,640	<b>η (%)</b> 10,9		
Célula BCznBP13-1 BCznBP13-2	V <sub>oc</sub> (mV) 570,8 574,7	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)           29,7           29,7	<b>FF</b> 0,640 0,639	<b>η (%)</b> 10,9 10,9		
Célula BCznBP13-1 BCznBP13-2 BCznBP13-3	V <sub>oc</sub> (mV) 570,8 574,7 547,5	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)           29,7           29,7           25,9	<b>FF</b> 0,640 0,639 0,608	<b>n (%)</b> 10,9 10,9 8,6		
Célula BCznBP13-1 BCznBP13-2 BCznBP13-3 BCznBP013-4	V <sub>oc</sub> (mV) 570,8 574,7 547,5 572,4	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)           29,7           29,7           25,9           29,9	FF 0,640 0,639 0,608 0,644	<b>n (%)</b> 10,9 10,9 8,6 11,0		
Célula BCznBP13-1 BCznBP13-2 BCznBP13-3 BCznBP013-4 BCznBP13-5	V <sub>oc</sub> (mV) 570,8 574,7 547,5 572,4 562,0	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)           29,7           29,7           25,9           29,9           28,5	FF 0,640 0,639 0,608 0,644 0,632	<b>η (%)</b> 10,9 10,9 8,6 11,0 10,1		

Na Tabela 3.31 são apresentados os resultados para o tempo de oxidação de 30 minutos. A resistência de folha na face com o emissor foi de  $(41 \pm 5) \Omega/\Box$ , similar aos valores para o menor tempo de oxidação. Somente a resistência de folha na face com fósforo sofreu um pequeno aumento, com valor de  $(38,2 \pm 2,8) \Omega/\Box$ . Da Tabela 3.31, observa-se que com o aumento do tempo de oxidação de 10 minutos, ocorreu um pequeno aumento da V<sub>OC</sub>, com valor médio de 572 mV. Porém, a eficiência praticamente não foi alterada.

Tabela 3.31. Parâmetros elétricos das células solares bifaciais fabricadas em Si-Cz tipo n com o processo PBCznBP14, com difusão de boro a (1000 °C, 20 minutos) seguida da difusão de fósforo (875 °C, 35 minutos). A oxidação, de 30 minutos, e a difusão de boro foram realizadas em único passo térmico.

lluminação na região p⁺ (boro)					
Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)	
BCznBP14-1	569,0	29,7	0,563	9,5	
BCznBP14-2	556,9	29,1	0,524	8,5	
BCznBP14-3	577,3	31,1	0,620	11,2	
BCznBP14-4	579,0	31,5	0,623	11,4	
Média	571 ± 10	30,4 ± 1,1	0,583 ± 0,048	10,1 ± 1,4	
	llumina	ção na região n <sup>⁺</sup> (f	ósforo)		
Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)	
BCznBP14-1	571,4	29,5	0,609	10,3	
BCznBP14-2	559,7	29,1	0,548	8,9	
BCznBP14-3	578,5	29,9	0,666	11,5	
BCznBP14-4	580,8	30,3	0,663	11,7	
Média	573 ± 9	29,7 ± 0,5	0,62 ± 0,06	10,6 ± 1,3	

Na tentativa de melhorar os dispositivos, formando uma camada de óxido mais grossa para evitar a difusão de fósforo na face com boro, o tempo de oxidação foi aumentado para 40 minutos. Neste caso, há um pequeno aumento na resistência de folha na face com boro, com valor de  $(45 \pm 4) \Omega/\Box$ . A eficiência melhorou, como mostra a Tabela 3.32, e os valores médios medidos foram superiores a 11 % em ambas as faces. Observa-se que a V<sub>OC</sub> média foi similar em ambas as faces e um pouco maior que os valores mostrados na Tabela 3.31. Também se constata que a

 $J_{SC}$  e o FF na face com fósforo aumentaram em relação aos processos com menor tempo de oxidação.

A resistência de folha na face com o emissor de boro praticamente não foi afetada pelo tempo de oxidação, pois com o aumento do tempo de oxidação para 60 minutos a resistência de folha foi de (41,4 ± 0,9)  $\Omega/\Box$ . Neste processo, a resistência de folha na face com fósforo foi de (41,4 ± 2,4)  $\Omega/\Box$ , similar ao valor medido no emissor. Na Tabela 3.33 apresentam-se as características elétricas das células solares quando o tempo de oxidação das amostras foi de 60 minutos. Comparando estes resultados com os resultados da Tabela 3.29 e 3.30, verifica-se que a eficiência manteve-se praticamente a mesma em ambas as faces. Neste processo, a J<sub>sc</sub> diminuiu e o FF aumentou, principalmente na face com fósforo.

Tabela 3.32. Parâmetros elétricos das células solares bifaciais fabricadas em Si-Cz tipo n com o processo PBCznBP06, com difusão de boro a (1000 °C, 20 minutos) seguida da difusão de fósforo (875 °C, 35 minutos). A oxidação, de 40 minutos, e a difusão de boro foram realizadas em único passo térmico.

lluminação na região p⁺ (boro)						
Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)		
BCznBP06-1	578,4	31,9	0,631	11,6		
BCznBP06-2	581,1	31,8	0,651	12,0		
BCznBP06-3	583,2	31,5	0,612	11,2		
BCznBP06-4	583,4	31,9	0,610	11,4		
BCznBP06-5	582,6	31,9	0,613	11,4		
BCznBP06-6	558,7	30,1	0,599	10,1		
Média	578 ± 10	31,5 ± 0,7	0,620 ± 0,020	11,3 ± 0,7		
	llumin	ação na região n⁺ (i	fósforo)			
Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>SC</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)		
BCznBP06-1	579,2	30,8	0.654	11.7		
BCznBP06_2			- )	, -		
DOZIIDI 00-2	581,9	30,9	0,680	12,2		
BCznBP06-3	581,9 582,9	30,9 31,0	0,680 0,637	12,2 11,5		
BCznBP06-3 BCznBP06-4	581,9 582,9 584,2	30,9 31,0 31,2	0,680 0,637 0,647	12,2 11,5 11,8		
BCznBP06-3 BCznBP06-4 BCznBP06-5	581,9 582,9 584,2 583,0	30,9 31,0 31,2 31,0	0,680 0,637 0,647 0,658	12,2 11,5 11,8 11,9		
BCznBP06-3 BCznBP06-4 BCznBP06-5 BCznBP06-6	581,9 582,9 584,2 583,0 553,8	30,9 31,0 31,2 31,0 25,5	0,680 0,637 0,647 0,658 0,652	12,2 11,5 11,8 11,9 9,2		

Tabela 3.33. Parâmetros elétricos das células solares bifaciais fabricadas em Si-Cz tipo n com o processo PBCznBP12, com difusão de boro a (1000 °C, 20 minutos) seguida da difusão de fósforo (875 °C, 35 minutos). A oxidação, de 60 minutos, e a difusão de boro foram realizadas em único passo térmico.

lluminação na região p <sup>⁺</sup> (boro)						
Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)		
BCznBP12-1	564,5	29,5	0,646	10,7		
BCznBP12-2	562,2	29,3	0,653	10,8		
BCznBP12-3	560,7	29,5	0,641	10,6		
BCznBP12-4	566,2	29,6	0,587	9,9		
Média	563,4 ± 2,4	29,5 ± 0,1	0,63 ± 0,03	10,5 ± 0,4		
	llumina	ção na região n⁺ (1	fósforo)			
Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)		
BCznBP12-1	569,1	28,3	0,670	10,8		
BCznBP12-2	564,4	27,0	0,677	10,3		
BCznBP12-3	561,5	26,6	0,678	10,2		
BCznBP12-4	571,3	28,5	0,639	10,4		
Média	568 ± 4	27,6 ± 0,9	0,666± 0,018	10,4 ± 0,3		

Na Figura 3.14-a e 3.14-b comparam-se as características elétricas das melhores células solares processadas com diferentes tempos de oxidação, quando foram iluminadas na face com boro e na face com fósforo, respectivamente. A melhor célula solar foi obtida para o tempo de oxidação de 40 minutos, com eficiência de 12,0 % e 12,2 %. Para o tempo de oxidação de 20 minutos, a melhor célula solar apresentou a eficiência de 12,4 % (emissor) e 11,5 % (BSF). Somente para o maior tempo de oxidação a eficiência em ambas as faces diminuiu, devido provavelmente à segregação de boro, resultante do aumento do tempo de oxidação. Salienta-se também que durante a oxidação o boro continua a difusão no silício.

Desta etapa, concluiu-se que a melhor eficiência média foi obtida para o tempo de oxidação de 40 minutos. Portanto, o tempo de oxidação deve ser próximo a 40 minutos.

Nos últimos dois processos a entrada das lâminas de silício para a difusão de fósforo foi realizada na presença de nitrogênio. No primeiro processo, o tempo de oxidação foi de 30 minutos. A resistência de folha na face com boro foi similar a dos processos anteriores. Neste caso, o valor foi de  $(42 \pm 3) \Omega/\Box$ , antes da difusão de fósforo. Os parâmetros elétricos são mostrados na Tabela 3.34. Comparando a Tabela 3.34 com a Tabela 3.31, nota-se que a presença de nitrogênio ao invés de

oxigênio durante a entrada das amostras no forno para difusão de fósforo provocou um aumento da eficiência de 0,5 % na face com fósforo. Este aumento ocorreu devido ao aumento do fator de forma e principalmente da V<sub>oc</sub>.



Figura 3.14. Curvas J-V das melhores células solares fabricadas com o processo B em Si-Cz tipo n em função do tempo de oxidação durante a mesma etapa térmica da difusão de boro, quando foram iluminadas (a) na face com boro e (b) na face com fósforo.

Tabela 3.34. Parâmetros elétricos das células solares bifaciais fabricadas em Si-Cz tipo n com o processo PBCznBP04, com difusão de boro a (1000 °C, 20 minutos) seguida da difusão de fósforo (875 °C, 35 minutos). A oxidação, de 30 minutos, e a difusão de boro foram realizadas em único passo térmico.

lluminação na região p⁺ (boro)						
Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)		
BCznBP04-1	580,0	31,0	0,579	10,4		
BCznBP04-2	578,1	31,0	0,584	10,5		
BCznBP04-3	573,7	30,4	0,552	9,6		
Média	577 ± 3	30,8 ± 0,4	0,570 ± 0,020	10,2 ± 0,5		
	llumina	ação na região n⁺ (fớ	osforo)			
Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)		
BCznBP04-1	587,5	30,4	0,627	11,2		
BCznBP04-2	585,7	29,9	0,659	11,5		
BCznBP04-3	579,3	28,9	0,628	10,5		
Média	584 ± 4	29,7 ± 0,7	0,640 ± 0,020	11,1 ± 0,5		

No processo seguinte (PBCznBP05), o tempo de difusão de boro foi aumentado para 30 minutos e o tempo de oxidação de 30 minutos para 60 minutos. Neste caso, a resistência de folha no emissor diminuiu e o valor medido foi de (38,3  $\pm$  1,4)  $\Omega/\Box$ . Novamente, os resultados mostrados na Tabela 3.35 demonstram que o aumento do tempo de difusão de boro e do tempo de oxidação reduziu a eficiência das células solares, devido à segregação de boro e ao aumento da profundidade do emissor e, consequentemente, da recombinação dos portadores de carga minoritários. Esta explicação é comprovada pela redução da V<sub>oc</sub>. Na face com o emissor de boro a V<sub>oc</sub> média foi reduzida de 577 mV para 562 mV e na região de BSF a redução foi maior: de 584 mV para 563 mV.

As características elétricas das melhores células solares processadas com nitrogênio durante a entrada das lâminas de silício para a difusão de fósforo em função do aumento da profundidade do emissor de boro são comparadas na Figura 3.15. A melhor célula solar bifacial apresentou a eficiência de 10,5 % / 11,5 %. Com o aumento da profundidade do emissor de boro, a eficiência da melhor célula solar foi de 10,0 % / 9,3 %. A maior redução ocorreu na face dopada com fósforo, devido à redução da V<sub>OC</sub> e J<sub>SC</sub> provocada pelo aumento da recombinação dos portadores de carga minoritários. Também se verificou que em todos os casos o fator de forma foi baixo, devido à resistência em série, provavelmente provocada pela resistência de contato entre o emissor de boro de baixa concentração em superfície e a pasta

de Al/Ag bem como e pela resistência de trilha desta pasta. Salienta-se que este tipo de pasta foi desenvolvido para a metalização da face posterior de células solares, com quantidade maior de área coberta com metal.

Tabela 3.35. Parâmetros elétricos das células solares bifaciais fabricadas em Si-Cz tipo n com o processo PBCznBP05, com difusão de boro a (1000 °C, 30 minutos) seguida da difusão de fósforo (875 °C, 35 minutos). A oxidação, de 60 minutos, e a difusão de boro foram realizadas em único passo térmico.

lluminação na região p⁺ (boro)						
Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)		
BCznBP05-1	567,3	30,6	0,549	9,5		
BCznBP05-2	561,4	30,4	0,544	9,3		
BCznBP05-3	560,3	30,1	0,595	10,0		
BCznBP05-4	561,0	30,3	0,563	9,5		
Média	562 ± 3	30,3 ± 0,2	0,560 ± 0,020	9,6 ± 0,3		
	lluminaç	:ão na região n <sup>⁺</sup> (fớ	ósforo)			
Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)		
BCznBP05-1	571,8	29,2	0,567	9,4		
BCznBP05-2	560,7	27,0	0,608	9,2		
BCznBP05-3	560,2	25,6	0,648	9,3		
BCznBP05-4	561,0	26,6	0,609	9,1		
Média	563 ± 6	27,1 ± 1,5	0,61 ± 0,03	9,3 ± 0,2		



Figura 3.15. Curvas J-V das melhores células solares fabricadas com o processo B em Si-Cz tipo n em função do tempo de difusão de boro e de oxidação realizados a mesma etapa térmica. A entrada das lâminas de Si para a difusão de fósforo foi realizada na presença de nitrogênio.

# 3.4.2. Influência da Vazão dos Gases Durante a Difusão de Fósforo em Células Solares Processadas em Si-Cz

Foram desenvolvidos três processos para avaliar a influência, nos parâmetros elétricos das células solares, da vazão dos gases oxigênio e nitrogênio durante a entrada das lâminas de silício para a difusão de fósforo. Em dois processos, a entrada das amostras foi realizada na presença de oxigênio e em um processo o gás utilizado foi nitrogênio. A difusão de boro foi implementada a 1000 °C durante 20 minutos e para a oxidação, realizada na mesma etapa térmica, a temperatura empregada foi de 900 °C e o tempo de 30 minutos. A temperatura para a difusão de fósforo foi de 875 °C durante 35 minutos. A temperatura de queima das pastas de metalização e a velocidade da esteira foram de 870 °C e 180 cm/min.

No primeiro processo a vazão de oxigênio utilizada foi de 0,4 l/min, a mesma dos processos utilizados para a otimização do tempo de oxidação. Os resultados apresentados na Tabela 3.36 mostram que a eficiência média obtida foi de  $(10,9 \pm 1,5)$  % e  $(11,2 \pm 1,9)$  %, medida na face com o emissor e com a região de BSF, respectivamente. Neste caso, a eficiência foi um pouco maior na face com fósforo devido ao fator de forma.

Na Tabela 3.37 apresentam-se os resultados obtidos quando a vazão de oxigênio foi aumentada para 0,7 l/min. Neste caso, a resistência de folha na face com boro antes da difusão de fósforo foi de  $(43 \pm 3) \Omega/\Box$ . Após a difusão de fósforo, a resistência de folha no emissor aumentou para  $(28 \pm 4) \Omega/\Box$ . A resistência de folha na região do campo retrodifusor foi de  $(31 \pm 3) \Omega/\Box$ . A eficiência foi de 12,2 % em ambas as faces, devido ao aumento da V<sub>OC</sub> e do FF. Uma hipótese é que o aumento da vazão de oxigênio tenha aumentado a concentração em superfície de fósforo, reduzindo a resistência de contato ou aumento da V<sub>OC</sub>.

Tabela 3.36. Parâmetros elétricos das células solares bifaciais fabricadas em Si-Cz tipo n com o processo PBCznBP10, com difusão de boro a (1000 °C, 20 minutos) seguida da difusão de fósforo (875 °C, 35 minutos). A difusão de fósforo foi realizada na presença de oxigênio com vazão de 0,4 l/min.

lluminação na região p⁺ (boro)						
Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>SC</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)		
BCznBP10-1	574,3	31,5	0,596	10,8		
BCznBP10-2	579,7	31,9	0,674	12,5		
BCznBP10-3	574,8	31,7	0,619	11,3		
BCznBP10-4	577,6	31,7	0,636	11,7		
BCznBP10-5	526,0	29,6	0,540	8,4		
Média	566 ± 23	31,3 ± 0,9	0,61 ± 0,05	10,9 ± 1,5		
	llumina	ção na região n⁺ (fós	sforo)			

Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)
BCznBP10-1	576,7	30,5	0,642	11,3
BCznBP10-2	580,7	31,2	0,702	12,7
BCznBP10-3	577,4	30,8	0,657	11,7
BCznBP010-4	578,4	30,7	0,685	12,1
BCznBP10-5	530,0	27,4	0,548	8,0
Média	569± 22	30,1 ± 1,5	0,65 ± 0,06	11,2 ± 1,9

Tabela 3.37. Parâmetros elétricos das células solares bifaciais fabricadas em Si-Cz tipo n com o processo PBCznBP03, com difusão de boro a (1000 °C, 20 minutos) seguida da difusão de fósforo (875 °C, 35 minutos). A difusão de fósforo foi realizada na presença de oxigênio com vazão de 0,7 l/min.

lluminação na região p⁺ (boro)							
Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)			
BCznBP03-1	589,7	31,9	0,641	12,0			
BCznBP03-2	584,4	31,6	0,650	12,0			
BCznBP03-3	588,2	31,4	0,683	12,6			
BCznBP03-4	585,3	31,5	0,663	12,2			
Média	587 ± 2,0	31,6 ± 0,2	0,660 ± 0,020	12,2 ± 0,3			
	llumina	ção na região n <sup>⁺</sup> (fós	sforo)				
Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)			
BCznBP03-1	592,3	31,5	0,656	12,2			
BCznBP03-2	587,3	31,2	0,666	12,2			
BCznBP03-3	589,6	29,9	0,692	12,2			
BCznBP03-4	586,9	31,1	0,675	12,3			
Média	589 ± 2,0	30,9 ± 0,7	0,670 ± 0,020	12,2 ± 0,1			

Para avaliar a influência do oxigênio, foi realizado um processo com a entrada das lâminas de silício para a difusão de fósforo na presença de nitrogênio ao invés de oxigênio. A resistência de folha na face com boro antes da difusão de fósforo foi variou de  $(42 \pm 3) \Omega/\Box$  a  $(46 \pm 4) \Omega/\Box$ . Dos resultados apresentados na Tabela 3.38, ao contrário do comentado anteriormente (Tabela 3.34), nota-se que a presença de nitrogênio ao invés de oxigênio reduziu a eficiência em mais que 1 % e 2 % das células solares, na face com fósforo e com boro, respectivamente. Na face com a região de BSF o parâmetro afetado foi a  $J_{SC}$ . Na face com o emissor, todos os parâmetros elétricos diminuíram. Portanto, concluiu-se que a difusão de fósforo, realizada após a difusão de boro e oxidação, pode afetar o perfil de dopagem de boro. Uma hipótese é que o oxigênio durante a entrada das lâminas para a difusão de fósforo produza segregação de boro.

Tabela 3.38. Parâmetros elétricos das células solares bifaciais fabricadas em Si-Cz tipo n com o processo PBCznBP04, com difusão de boro a (1000 °C, 20 minutos) seguida da difusão de fósforo (875 °C, 35 minutos). A difusão de fósforo foi realizada na presença de nitrogênio.

lluminação na região p⁺ (boro)							
Célula	η (%)						
BCznBP04-1	580,0	31,0	0,579	10,4			
BCznBP04-2	578,1	31,0	0,584	10,5			
BCznBP04-3	573,7	30,4	0,552	9,6			
Média	577 ± 3	30,8 ± 0,4	0,570 ± 0,020	10,2 ± 0,5			

lluminação na região n<sup>+</sup> (fósforo)

Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)
BCznBP04-1	587,5	30,4	0,627	11,2
BCznBP04-2	585,7	29,9	0,659	11,5
BCznBP04-3	579,3	28,9	0,628	10,5
Média	584 ± 4	29,7 ± 0,7	0,640 ± 0,020	11,1 ± 0,5

Na Figura 3.16-a e 3.16-b comparam-se as melhores células solares processadas com diferentes gases durante a entrada das lâminas de silício para a difusão de fósforo, quando foram iluminadas na face com boro (emissor) e com fósforo (BSF), respectivamente. Observou-se que o aumento da vazão de oxigênio

melhora em média a eficiência das células solares, porém as melhores células solares não apresentam este comportamento. Pode-se concluir que o aumento da vazão de oxigênio produz células solares com maior uniformidade da eficiência. As melhores células solares apresentam eficiência similar para ambas as vazões de oxigênio. Porém, quando as células solares são processadas na presença de somente nitrogênio, a eficiência do melhor dispositivo foi reduzida, principalmente na face com o emissor, devido a redução da V<sub>OC</sub> e FF. Na face com fósforo, confirmase a redução principalmente na J<sub>SC</sub>.



Figura 3.16. Curvas J-V das melhores células solares fabricadas com o processo B em Si-Cz tipo n em função dos gases durante a entrada das lâminas de silício para a difusão de fósforo iluminadas (a) na face com boro e (b) na face com fósforo.

# 3.4.3. Influência do Processo de Queima das Pastas de Metalização em Células Solares Processadas em Si-Cz

Para avaliar a influência do processo de queima simultânea das pastas de Al/Ag (PV202) e Ag (PV156), que formaram a malha metálica na face frontal (emissor) e posterior (campo retrodifusor), respectivamente, variou-se a temperatura de queima e a velocidade de esteira do forno. Inicialmente, manteve-se a velocidade de esteira de 180 cm/min e processaram-se células solares para Tq de 840 °C e 870 °C. Os parâmetros elétricos das células solares são mostrados na Tabela 3.39. Verifica-se que para Tq = 840 °C a eficiência foi superior a 12 % em ambas as faces e para Tq = 870 °C a eficiência foi da ordem de 10,5 %. O aumento na eficiência com a redução da Tq foi provocado pelo aumento no fator de forma, chegado a um valor próximo a 0,7 em ambas as faces.

Tabela 3.39. Parâmetros elétricos das células solares bifaciais fabricadas em Si-Cz tipo n com o processo PBCznBP11, com difusão de boro a (1000 °C, 20 minutos) seguida da difusão de fósforo (875 °C, 35 minutos) e velocidade de esteira de 180 cm/min em função da temperatura de queima.

lluminação na região p⁺ (boro)								
Tq (°C)	Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)			
940	BCznBP11-1	576,5	31,5	0,695	12,6			
040	BCznBP11-2	573,5	31,3	0,692	12,4			
	Média	575,0 ± 2,1	31,4 ± 0,1	0,694 ± 0,002	12,5 ± 0,1			
970	BCznBP11-3	570,4	31,0	0,633	11,2			
870	BCznBP11-4	563,8	30,4	0,582	10,0			
	Média	567 ± 5	30,7 ± 0,4	0,61 ± 0,04	10,6 ± 0,8			
		lluminação r	na região n⁺ (fósfo	ro)				
Célula		V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)			
040	BCznBP11-1	582,2	30,6	0,716	12,7			
040	BCznBP11-2	572,9	29,3	0,699	11,8			
	Média	578 ± 7	29,9 ± 0,9	0,708 ± 0,012	12,2 ± 0,7			
970	BCznBP11-3	574,8	29,0	0,670	11,2			
670	BCznBP11-4	566,3	27,8	0,619	9,7			
	Média	570 ± 6	28,4 ± 0,9	0,64 ± 0,04	10,5 ± 1,0			

Portanto, processaram-se células solares com a temperatura de queima das pastas de metalização de 830 °C, 840 °C e 850 °C, variando a velocidade da esteira

entre 160 cm/min a 260 cm/min. Os parâmetros elétricos das células solares para as temperaturas de queima de 830 °C, 840 °C e 850 °C são apresentados nas Tabelas 3.40, 3.41 e 3.42, respectivamente. Neste caso, a resistência de folha foi de (42 ± 3)  $\Omega/\Box$  e de (21,2 ± 1,3)  $\Omega/\Box$  no emissor e na região de BSF, respectivamente.

Dos resultados da Tabela 3.40, constata-se que para Tq = 830 °C, a melhor eficiência média, de  $(12,0 \pm 0,3)$  % (emissor) e  $(12,3 \pm 0,3)$  % (BSF) foi obtida para Ve = 200 cm/min. Para as velocidades de esteira menores que este valor, o fator de forma cai significativamente, principalmente na face com boro. Porém, o aumento da Ve não reduziu muito o FF. O maior valor médio da J<sub>SC</sub>, de 32 mA/cm<sup>2</sup>, foi obtido para a menor Ve.

Para a temperatura de queima de 840 °C, a melhor eficiência média foi obtida para Ve = 220 cm/min, conforme mostra a Tabela 3.41. Para esta Tq, a eficiência média, de (12,8 ± 0,1) % (emissor) e (13,0 ± 0,3) % (BSF) foi superior àquela obtida para Tq = 830 °C. O fator de forma na face com fósforo foi superior a 0,7. Com o aumento da temperatura de queima ocorreu um aumento da J<sub>SC</sub> além do FF, na face com o emissor. Não se observa uma influência da Ve no fator de forma, na face com boro. Somente na face com fósforo, se observa uma melhora no fator de forma para a Ve maior ou igual a 220 cm/mim.

Na Tabela 3.42 são mostrados os resultados para Tq = 850 °C. A melhor eficiência média, de  $(12,1 \pm 0,2)$  % (emissor) e  $(12,4 \pm 0,5)$  % (BSF), foi obtida para a Ve de 240 cm/min. Não se observa uma influência da Ve sobre o FF. Na face com fósforo, se nota que todos os parâmetros elétricos diminuíram com o aumento da Tq de 840 °C para 850 °C. O mesmo foi observado quando as células bifaciais foram iluminadas na face com boro. Porém, nesta face, os parâmetros diminuíram menos.

Portanto, pode se concluir que as melhores células solares foram obtidas para Tq = 840 °C e Ve = 220 cm/min, com eficiência média de 12,8 % e 13,0 % na face com boro e com fósforo, respectivamente. Também se constatou que a melhor velocidade de esteira aumentou com o aumento da temperatura de queima.

Tabela 3.40. Parâmetros elétricos das células solares bifaciais fabricadas em Si-Cz tipo n com o processo PBCznBP18, com difusão de boro a (1000 °C, 20 minutos) seguida da difusão de fósforo (875 °C), temperatura de queima das pastas de 830 °C em função da velocidade de esteira (Ve).

lluminação na região p <sup>+</sup> (boro)							
Ve (cm/min)	Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	(n	J <sub>sc</sub> nA/cm²)	FF	η (%)	
	BCznBP30-1	587,6		32,1	0,482	9,1	
160	BCznBP30-2	586,1		32,2	0,585	11,1	
	BCznBP30-3	588,3		31,6	0,551	10,2	
Mé	dia	587,3 ± 1,1	32	2,0 ± 0,4	0,54 ± 0,05	10,1 ± 1,0	
	BCznBP30-4	591,1		31,6	0,571	10,7	
190	BCznBP30-5	585,0		31,2	0,510	9,3	
100	BCznBP30-6	583,0		30,1	0,481	8,5	
	BCznBP30-7	581,9		30,7	0,472	8,4	
Mé	édia	585 ± 4	30	),9 ± 0,7	0,51 ± 0,05	9,2 ± 1,1	
	BCznBP18-1	585,3		31,3	0,661	12,1	
200	BCznBP18-2	582,1		31,5	0,674	12,4	
200	BCznBP18-3	579,6		31,6	0,643	11,8	
	BCznBP18-4	582,8		31,6	0,646	11,9	
Mé	édia	582,4 ± 2,4	31	l,5 ± 0,1	0,656 ± 0,015	12,0 ± 0,3	
	BCznBP18-5	579,4		31,3	0,596	10,8	
220	BCznBP18-6	582,0		31,6	0,620	11,4	
	BCznBP18-7	582,3		31,7	0,675	12,5	
	BCznBP18-8	583,5		31,5	0,618	11,3	
Mé	édia	581,8 ± 1,7	31	,5 ± 0,2	0,63 ± 0,03	11,5 ± 0,7	
	BCznBP18-9	583,7		31,6	0,605	11,2	
240	BCznBP18-10	577,9		31,3	0,597	10,8	
	BCznBP18-11	577,6		31,7	0,653	11,9	
Mé	édia	580 ± 3	31	,5 ± 0,2	0,62 ± 0,03	11,3 ± 0,6	
	II	uminação na r	egião r	n <sup>⁺</sup> (fósforo)			
Ve (cm/min)	Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (I	mA/cm²)	FF	η (%)	
	BCznBP30-1	588,9		32,6	0,525	10,1	
160	BCznBP30-2	590,4	ст <u>)</u>	31, 9	0,683	12,9	
	BCznBP30-3	590,5		31,7	0,616	11,5	
Mé	dia	589,9 ± 0,9	32,	1 ± 0,5	0,61 ± 0,08	11,5 ± 1,4	
	BCznBP30-4	591,6		31,2	0,663	12,2	
180	BCznBP30-5	584,3		31,0	0,566	10,3	
100	BCznBP30-6	578,9		29,6	0,525	9,0	
	BCznBP30-7	580,8		29,6	0,532	9,1	
Mé	dia	584 ± 6	30,	3 ± 0,9	0,570 ± 0,06	10,1 ± 1,5	
	BCznBP18-1	588,1		31,0	0,692	12,6	
200	BCznBP18-2	584,6		30,7	0,695	12,5	
200	BCznBP18-3	581,7		30,9	0,663	11,9	
	BCznBP18-4	582,8		31,0	0,666	12,0	
Mé	dia	584,3 ± 2,8	30,	9 ± 0,2	0,679 ± 0,017	12,3 ± 0,3	
220	BCznBP18-5	583,9		31,1	0,629	11,4	
220	BCznBP18-6	585,7		31,1	0,655	11,9	

	BCznBP18-7	588,2	31,1	0,715	13,1
	BCznBP18-8	587,7	31,3	0,658	12,1
Média		586,4 ± 2,0	31,1± 0,1	0,660 ± 0,040	12,1 ± 0,7
	BCznBP18-9	586,0	31,2	0,617	11,3
240	BCznBP18-10	580,0	30,6	0,604	10,7
	BCznBP18-11	584,0	31,5	0,697	12,8
Média		583 ± 3	31,1 ± 0,4	0,64 ± 0,05	11,6 ± 1,1

Tabela 3.41. Parâmetros elétricos das células solares bifaciais fabricadas em Si-Cz tipo n com o processo PBCznBP18, com difusão de boro a (1000 °C, 20 minutos) seguida da difusão de fósforo (875 °C, 35 minutos), temperatura de queima das pastas de metalização de 840 °C em função da velocidade de esteira (Ve).

lluminação na região p⁺ (boro)							
Ve (cm/min)	Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)		
200	BCznBP18-13	587,9	31,7	0,714	13,3		
200	BCznBP18-14	566,4	32,4	0,609	11,2		
М	édia	579 ± 12	31,9 ± 0,5	0,67 ± 0,06	12,4 ± 1,1		
	BCznBP18-15	579,9	32,3	0,689	12,9		
220	BCznBP18-16	581,8	32,4	0,682	12,9		
	BCznBP18-17	583,3	31,6	0,691	12,8		
М	édia	581,7 ± 1,7	$32,3 \pm 0,4$	0,687 ± 0,005	12,8 ± 0,1		
	BCznBP18-18	580,8	31,6	0,650	11,9		
240	BCznBP18-19	578,2	31,6	0,691	12,6		
	BCznBP18-20	574,8	31,4	0,673	12,2		
М	Média		31,5 ± 0,1	0,671 ± 0,021	12,2 ± 0,4		
	I	uminação na	região n⁺(fósforo	)			
Ve (cm/min)	Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)		
200	BCznBP18-13	591,9	31,3	0,721	13,4		
200	BCznBP18-14	569,9	31,3	0,662	11,8		
M	édia	576 ± 14	31,7 ± 0,6	0,66 ± 0,06	12,1 ± 1,1		
	BCznBP18-15	586,0	31,7	0,722	13,4		
220	BCznBP18-16	582,1	31,2	0,714	13,0		
	BCznBP18-17	586,6	30,5	0,713	12,8		
M	édia	584,9 ± 2,5	31,1 ± 0,6	0,716 ± 0,005	13,0 ± 0,3		
	BCznBP18-18	583,5	30,8	0,704	12,6		
240							
240	BCznBP18-19	584,0	30,7	0,721	12,9		
240	BCznBP18-19 BCznBP18-20	584,0 580,5	30,7 29,9	0,721 0,703	12,9 12,2		

Tabela 3.42. Parâmetros elétricos das células solares bifaciais fabricadas em Si-Cz tipo n com o processo PBCznBP18, com difusão de boro a (1000 °C, 20 minutos) seguida da difusão de fósforo (875 °C, 35 minutos), temperatura de queima das pastas de metalização de 850 °C em função da velocidade de esteira (Ve).

lluminação na região p⁺ (boro)							
Ve (cm/min)	Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)		
200	BCznBP18-21	577,6	31,4	0,673	12,2		
	BCznBP18-22	574,4	31,7	0,624	11,4		
	BCznBP18-23	576,8	31,9	0,664	12,2		
Mé	edia	576,3 ± 1,7	31,7 ± 0,3	0,654 ± 0,026	11,9 ± 0,5		
	BCznBP18-24	573,3	31,8	0,646	11,8		
220	BCznBP18-25	574,8	31,5	0,665	12,1		
	BCznBP18-26	572,0	31,5	0,633	11,4		
Mé	edia	573,4 ± 1,4	31,6 ± 0,1	0,648 ± 0,016	11,7 ± 0,3		
	BCznBP18-27	571,0	32,0	0,652	11,9		
240	BCznBP18-28	579,6	32,4	0,655	12,3		
	BCznBP18-29	574,0	31,5	0,666	12,0		
Mé	dia	575 ± 4	32,0 ± 0,4	0,657 ± 0,008	12,1 ± 0,2		
	BCznBP30-20	584,7	30,8	0,491	8,8		
260	BCznBP30-21	590,2	29,2	0,463	8,0		
200	BCznBP30-22	588,8	29,0	0,451	7,7		
	BCznBP30-23	595,4	32,3	0,638	12,3		
Mé	edia	590 ± 4	30,3 ± 1,5	0,511 ± 0,087	9,2 ± 2,1		
	II	uminação na r	egião n⁺(fósforo)				
Ve (cm/min)	Célula	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm²)	FF	η (%)		
	BCznBP18-21	578,3	30,5	0,685	12,1		
200	BCznBP18-22	579,0	30,4	0,682	12,0		
	BCznBP18-23	575,7	30,6	0,709	12,5		
Mé	dia	577,7 ± 1,7	30,5 ± 0,1	0,692 ± 0,015	$12,2 \pm 0,3$		
	BCznBP18-24	575,2	30,4	0,684	12,0		
220	BCznBP18-25	578,5	30,0	0,669	11,6		
	BCznBP18-26	576,3	30,6	0,675	11,9		
Mé	dia	576,6 ± 1,7	$30,3 \pm 0,3$	0,676 ± 0,008	11,8 ± 0,2		
	BCznBP18-27	575,3	30,7	0,678	12,0		
240	BCznBP18-28	578,7	31,7	0,710	13,0		
	BCznBP18-29	577,3	30,2	0,706	12,3		
Mé	dia	577,1 ± 1,7	$30,8 \pm 0,8$	0,698 ± 0,017	12,4 ±0,5		
	BCznBP30-20	587,1	30,0	0,524	9,2		
260	BCznBP30-21	590,1	30,3	0,517	9,2		
200	BCznBP30-22	587,0	29,8	0,467	8,2		
	BCznBP30-23	596,6	31,4	0,737	13,8		
Mé	dia	590 ± 5	30,4 ± 0,7	0,56 ± 0,12	10,1 ± 2,5		

Na Figura 3.17-a e 3.17-b comparam-se as melhores células solares para cada temperatura de queima avaliada, quando foram iluminadas na face com o emissor e com o campo retrodifusor, respectivamente.



Figura 3.17. Curvas J-V das melhores células solares fabricadas com o processo B em Si-Cz tipo n em função da temperatura de queima simultânea das pastas de metalização, iluminadas na face (a) dopada com boro e (b) na face dopada com fósforo.

A melhor célula solar em substrato de silício Si-Cz tipo n, desenvolvida com o processo B apresentou a eficiência de 13,3 %, em ambas as faces. Neste caso, a célula solar apresentou as seguintes características elétricas na face com o emissor:  $V_{OC} = 588 \text{ mV}$ ,  $J_{SC} = 31,7 \text{ mA/cm}^2 \text{ e FF} = 0,71 \text{ e } \eta = 13,3 \%$ . Na face com a região de BSF os resultados foram:  $V_{OC} = 592 \text{ mV}$ ,  $J_{SC} = 31,3 \text{ mA/cm}^2 \text{ e FF} = 0,72 \text{ e } \eta = 13,3 \%$ . Observa-se que a  $V_{OC}$  foi um pouco maior na face com fósforo e a  $J_{SC}$  um pouco menor. Em ambas as faces, o fator de forma foi baixo, da ordem de 0,71-0,72.

Na face com boro, notou-se um aumento da  $J_{SC}$  com o aumento da Tq de 830 °C a 850 °C. Na face com fósforo, além da  $J_{SC}$ , ocorreu um aumento também do FF, que permaneceu para a temperatura de queima de 850 °C. Para esta temperatura, somente a V<sub>OC</sub> sofreu uma pequena redução. A maior V<sub>OC</sub> foi obtida para a Tq de 840 °C.

Para a menor Tq, a célula solar com melhor eficiência apresentou praticamente a mesma eficiência, de 12,4 % - 12,5 %, em ambas as faces. Com o aumento da temperatura de queima, observou-se uma melhora na eficiência em ambas as faces. Para a Tq de 850 °C, a eficiência na região do campo retrodifusor foi de 13,0 %, porém na face com boro sofreu uma redução da ordem de 1 % (absoluto), resultando na eficiência de 12,3 %.

### 3.4.4. Comparação de Células Solares Processadas em Si-Cz e Si-FZ

As melhores células solares desenvolvidas em lâminas de Si-Cz e Si-FZ com o processo B foram processadas com a difusão de boro a 1000 °C durante 20 minutos e tempo de oxidação de 30 minutos. A difusão de fósforo foi realizada na temperatura de 875 °C. Na lâmina de Si-FZ, a resistência de folha foi de (39,9 ± 2,6)  $\Omega/\Box$  e de (49 ± 4)  $\Omega/\Box$  no emissor e na região de BSF, respectivamente. Na lâmina de Si-Cz a resistência de folha na face com boro foi similar de (42 ± 3)  $\Omega/\Box$ , porém na face com fósforo a resistência de folha foi menor, de (21,2 ± 1,3)  $\Omega/\Box$ .

A melhor célula solar bifacial desenvolvida em lâminas de Si-FZ, de alta qualidade, foi processada com a temperatura de queima das pastas metálicas de temperatura de 860 °C e velocidade de esteira de 240 cm/min. Como as lâminas de Si-Cz são mais finas, a temperatura de queima foi menor, de 840 °C. Para este tipo de substrato, a velocidade de esteira também foi menor, de 200 cm/min.

Como se pode ver na Figura 3.18, a melhor célula solar desenvolvida em Si-FZ apresentou as seguintes características elétricas na face com o emissor:  $V_{OC}$  = 595 mV,  $J_{SC}$  = 32,4 mA/cm<sup>2</sup> e FF = 0,70 e  $\eta$  = 13,5 %. Na face com a região de BSF os resultados foram:  $V_{OC}$  = 592 mV,  $J_{SC}$  = 32,7 mA/cm<sup>2</sup> e FF = 0,61 e  $\eta$  = 11,8 %. A melhor célula solar bifacial em substrato de silício Si-Cz tipo n, apresentou a eficiência de aproximadamente 13,3 % em ambas as faces. A célula solar apresentou as seguintes características elétricas na face com o emissor:  $V_{OC}$  = 588 mV,  $J_{SC}$  = 31,7 mA/cm<sup>2</sup> e FF = 0,71 e  $\eta$  = 13,3 %. Na face com a região de BSF os resultados foram:  $V_{OC}$  = 592 mV,  $J_{SC}$  = 31,3 mA/cm<sup>2</sup> e FF = 0,72 e  $\eta$  = 13,4 %.



Figura 3.18. Comparação das curvas J-V das melhores células solares fabricadas com o processo B em lâminas de Si-Cz e Si-FZ, ambas tipo n.

Na face com o emissor, as células solares desenvolvidas nos dois tipos de substratos apresentaram eficiência similar da ordem de 13,3 % - 13,5 %. As células processadas no substrato de alta qualidade apresentaram a  $V_{OC}$  e  $J_{SC}$  um pouco maiores. No entanto, na região de BSF, a  $V_{OC}$  foi similar. A  $J_{SC}$  permaneceu maior no substrato de Si-FZ, devido ao maior valor do tempo de vida dos portadores de carga minoritários, isto é, devido a menor recombinação na base. Nesta face, a principal diferença é o menor fator de forma obtido na célula solar de Si-FZ. O fator de forma apresentou o valor de 0,61 nas células solares processadas em Si-FZ e de 0,72, quando as lâminas utilizadas foram de Si-Cz.
## **3 CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE**

O objetivo desta tese foi focado no desenvolvimento de processos para a fabricação de células solares bifaciais industriais com metalização por serigrafia, em lâminas de silício Si-FZ e Si-Cz. Nos dois processos desenvolvidos para células solares com estrutura p<sup>+</sup>nn<sup>+</sup>, a difusão de boro foi realizada com a deposição por *spin-on* do dopante PBF-20 e processamento em forno convencional de tubo de quartzo. Em um dos processos a oxidação foi realizada na mesma etapa térmica da difusão de boro para reduzir o custo do processo de produção.

Para o processo com difusão de fósforo antes da difusão de boro (processo A), foram desenvolvidas células solares bifaciais em lâminas de Si-FZ, tipo n. Da otimização experimental da difusão de boro, a partir do dopante depositado por spinon PBF20, obteve-se a temperatura de 1000 °C e o tempo de difusão de 20 minutos. Neste caso, a resistência de folha foi de  $(27,6 \pm 1,0) \Omega/\Box$  e de  $(18,6 \pm 1,4) \Omega/\Box$  no emissor e na região de BSF, respectivamente. Verificou-se que a difusão de boro afeta pouco o perfil de dopagem de fósforo. O melhor valor do tempo de vida dos portadores de carga minoritários após a difusão de boro, de 195 µs, ocorreu em 900 °C. Para a temperatura de difusão de boro de 1000 °C, o tempo de vida dos minoritários foi da ordem de 100 µs, menor que o valor médio inicial. Os menores valores do tempo de vida dos portadores de carga minoritários ocorrem para o tempo de 25 e 30 minutos, indicando que a degradação da lâmina de Si provocada pela difusão de boro depende também do tempo de difusão. A melhor eficiência média obtida foi de  $(13,9 \pm 0,5)$  % e  $(13,0 \pm 0,9)$  % quando as células solares foram iluminadas pela face com o emissor e com a região de BSF, respectivamente. A melhor célula solar alcançou a eficiência de 14,3 % e 13,7 %, com fator de forma da ordem de 0,74 - 0,75. O crescimento de óxido de silício para passivação das superfícies reduziu a eficiência das células solares. Provavelmente, há uma redução da concentração em superfície de boro, devido à segregação de boro durante a oxidação.

Avaliou-se o tempo de oxidação e o processo de queima das pastas de metalização para o processo com difusão de boro antes da difusão de fósforo (processo B). Das células solares bifaciais processadas em lâminas de Si-FZ, tipo n, concluiu-se que o tempo de oxidação de 30 minutos é o mais adequado para o processo de difusão de boro e oxidação na mesma etapa térmica. Neste caso, a resistência de folha no emissor foi de (48 ± 7)  $\Omega/\Box$ . A eficiência média foi de (12,4 ± 0,5) % e (12,5 ± 0,3) % para a face com boro e com fósforo, respectivamente. Salienta-se que a eficiência foi similar em ambas as faces.

A partir da otimização do processo de queima simultânea das pastas de metalização, concluiu-se que a melhor eficiência média foi de  $(11,67 \pm 0,21)$  % e  $(13,29 \pm 0,17)$  % na face dopada como boro e com fósforo, respectivamente. O processo de queima das pastas metálicas foi realizado na temperatura de 860 °C e velocidade de esteira de 240 cm/min. Este resultado foi obtido com a difusão de boro a 1000 °C durante 20 minutos e tempo de oxidação de 30 minutos. A melhor célula solar bifacial alcançou a eficiência de 13,5 % (face com fósforo) e de 11,8 % (face com boro). O fator de forma, de 0,61 (emissor) e 0,70 (BSF), foi baixo e foi o principal limitador da eficiência. A resistência de folha foi de (39,9 ± 2,6)  $\Omega/\Box$  e de (49 ± 4)  $\Omega/\Box$  no emissor e na região de BSF, respectivamente.

Ao comparar a influência da ordem da difusão dos dopantes boro e fósforo em lâminas de Si-FZ, tipo n, verificou-se que a eficiência média na face com fósforo foi similar para ambos os processos:  $(13,0 \pm 0,9)$ %, para o processo A e  $(13,29 \pm 0,17)$  %, para o processo B. No entanto, a diferença na eficiência ocorreu na face com o emissor de boro:  $(13,9 \pm 0,5)$  %, para o processo A e  $(11,67 \pm 0,21)$  %, para processo B. No emissor, no processo A o fator de forma médio foi de  $(0,724 \pm 0,013)$  e no processo B o valor foi de  $(0,616 \pm 0,009)$ .

Foram desenvolvidas células solares bifaciais em lâminas de Si-Cz, tipo n, a partir da avaliação do tempo de oxidação, da vazão de gases durante a entrada das amostras para a difusão de fósforo e do processo de queima das pastas de

metalização. A melhor eficiência média, de  $(11,3 \pm 0,7)$  % e  $(11,4 \pm 1,1)$  % foi obtida para o tempo de oxidação de 40 minutos. O fator de forma foi baixo, de  $(0,62 \pm 0,02)$ e  $(0,66 \pm 0,01)$ , na face com boro e fósforo, respectivamente. A resistência de folha na face com boro apresentou o valor de  $(45 \pm 4) \Omega/\Box$ . Neste caso, as melhores eficiências foram de 12,0 % e 12,2 %.

Da otimização da vazão dos gases durante a entrada das lâminas de Si para a difusão de fósforo, pode-se concluir que o aumento da vazão de oxigênio produziu células solares com maior uniformidade da eficiência. A eficiência média para a vazão de oxigênio de 0,7 l/min foi de 12,2 % em ambas as faces, novamente limitada pelo baixo fator de forma. Neste caso, a resistência de folha na face com boro antes da difusão de fósforo foi de  $(43 \pm 3) \Omega/\Box$ . Após a difusão de fósforo, a resistência de folha no emissor aumentou para  $(28 \pm 4) \Omega/\Box$ . A resistência de folha na região do campo retrodifusor foi de  $(31 \pm 3) \Omega/\Box$ . Porém, quando as células solares foram processadas na presença de somente nitrogênio, a eficiência foi reduzida, principalmente na face com o emissor.

Após a otimização experimental do processo de queima das pastas de metalização, a melhor célula solar em substrato de silício Si-Cz tipo n, desenvolvida com o processo B apresentou a eficiência de aproximadamente 13,3 %, em ambas as faces. Neste caso, também a eficiência foi limitada pelo fator de forma, com valor da ordem 0,71-0,72. Esta célula solar foi processada na temperatura de queima de 840 °C e velocidade de esteira de 200 cm/min. Porém, a melhor eficiência média foi obtida para a velocidade de esteira de 220 cm/min, com valores de  $(12,8 \pm 0,1)$  % (emissor) e  $(13,0 \pm 0,3)$  % (BSF). Também se constatou que a melhor velocidade de esteira aumentou com o aumento da temperatura de queima.

A melhor célula solar desenvolvida em Si-FZ apresentou as seguintes características elétricas na face com o emissor:  $V_{OC}$  = 595 mV,  $J_{SC}$  = 32,4 mA/cm<sup>2</sup> e FF = 0,70 e  $\eta$  = 13,5 %. Na face com a região de BSF os resultados foram:  $V_{OC}$  = 592 mV,  $J_{SC}$  = 32,7 mA/cm<sup>2</sup> e FF = 0,61 e  $\eta$  = 11,8 %. Em substrato de silício Si-Cz tipo n, a maior eficiência foi de entorno de 13,3 % em ambas as faces. A célula solar apresentou as seguintes características elétricas na face com o emissor:  $V_{OC}$  = 588

mV,  $J_{SC}$  = 31,7 mA/cm<sup>2</sup> e FF = 0,71 e  $\eta$  = 13,3 %. Na face com a região de BSF os resultados foram:  $V_{OC}$  = 592 mV,  $J_{SC}$  = 31,3 mA/cm<sup>2</sup> e FF = 0,72 e  $\eta$  = 13,4 %.

Na face com o emissor, as células solares desenvolvidas nos dois tipos de substratos apresentaram eficiência similar da ordem de 13,3 % - 13,5 %. As células processadas no substrato de alta qualidade apresentaram a  $V_{OC}$  e  $J_{SC}$  um pouco maiores. Na região de BSF, a  $V_{OC}$  foi similar e a  $J_{SC}$  permaneceu maior no substrato de Si-FZ. Na face dopada com fósforo, a principal diferença foi o menor fator de forma obtido na célula solar de Si-FZ. O fator de forma apresentou o valor de 0,61 nas células solares processadas em Si-FZ e de 0,72, quando as lâminas utilizadas foram de Si-Cz.

A partir destes resultados comprovou-se que células solares bifaciais industriais podem ser fabricadas com difusão de boro realizada a partir da deposição por *spin-on* do dopante PBF-20 e processamento em forno convencional de tubo de quartzo. Também foi avaliada e comprovada a implementação da oxidação na mesma etapa térmica da difusão de boro. Desta forma, é possível reduzir o custo de produção das células solares industriais. Da comparação de células solares bifaciais em Si-FZ com a difusão de boro antes da difusão de fósforo e vice-versa, constatou-se que quando a difusão de fósforo foi realizada antes, a eficiência das células solares na face com fósforo foi similar aos resultados obtidos com a difusão de boro antes. Porém, a diferença ocorreu na face com o emissor. Neste caso, o fator de forma foi baixo, nas células solares com difusão de boro antes da difusão de boro antes da difusão de fósforo. Porém, com a otimização deste processo em lâminas de Si-Cz, o fator de forma foi aumentado.

Como continuidade deste trabalho sugere-se desenvolver células solares, otimizando experimentalmente a espessura do filme antirreflexo de TiO<sub>2</sub>, avaliando a passivação com outros materiais e reduzindo a área coberta com a malha metálica. Também se sugere avaliar o perfil dos dopantes boro e fósforo, especificamente a alteração do perfil de um dopante com a difusão do outro dopante.

## 4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] HERING, G. Enter the dragon. **Photon International: The Solar Power Magazine.** p. 132-161, march 2012,

[2] 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: 1994, Hawai – Waikoloa, p. 1663- 1666.

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

[4] BUCK, T.; KOPECEK, R.; LIBAL, J.; HERGUTH, A.; PETER, K.; RÖVER, I.; WAMBACH, K.; GEERLIGS, B. Industrial screen printed n-type silicon solar cells with front boron emitter and efficiencies exceeding 17%. In: **21<sup>st</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition**: 2006, Dresden, p. 1-4.

[5] FEBRAS, F. S. Desenvolvimento de Módulos Fotovoltaicos Concentradores Estáticos com Refletor Difuso. Porto Alegre, 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais), PGETEMA, PUCRS, Brasil.

[6] SILVEIRA, H. Otimização do Módulo Fotovoltaico Concentrador Estático Plano Modificado. Porto Alegre, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais), PGETEMA, PUCRS, Brasil. [7] ZANESCO, I. Concentradores Estáticos com Células Bifaciales para Sistemas Fotovoltaicos Autônomos. Madri, julho. 1996. 155 p. Tese (Doutorado em Engenharia)-UPM, Espanha.

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

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

[10] CUEVAS, A.; The early history of bifacial solar cells, In: Proceedings of the twenty European Photovoltaic Solar Energy Conference. Conference Twenty European Photovoltaic Solar Energy: 2005, Munique, p. 801-805.

[11] GLUNZ, S. W.; KNOBLOCH, J.; BIRO, D.; WETTING, W. Optimized High-Efficiency Silicon Solar Cells. Proceedings 14<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conf.: june 1997, Barcelona, p. 392-395

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

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

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

[15] WEHR, G. Otimização das regiões dopadas e desenvolvimento de células solares industriais em substratos de silício multicristalino. Porto Alegre, 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais), PGETEMA, PUCRS, Brasil.

[16] MALLMANN, A. P. Metalização serigráfica de células solares bifaciais fabricadas por processos térmicos rápidos. Porto Alegre, 2006. 94p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais), PGETEMA, PUCRS, Brasil.

[17] GREEN, A. M. Solar Cells: Operating principles, technology and system applications. Sydney: UNSW, 1992. 274 p.

[18] EBERHARDT, D. Desenvolvimento de um sistema completo para caracterização de células solares. Porto Alegre, 2005. 104p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais), PGETEMA, PUCRS, Brasil.

[19] GOETZEMBERGER, A.; KNOBLOCH, J.; BERNHARD, V.; Crystalline Silicon Solar Cells. England, 1998, 238 p.

[20] MIHAILETCHI, V. D.; et. al. 17.4 % Efficiency Solar Cells on Large Area and Thin n-Type Silicon With Screen-Printed Aluminium-Alloyed Rear Emitter, **Proceedings of the Twenty Second European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2007, Italy, p. 837-840. [21] SCHMIDT, J.; et. al. n-Type Silicon - The Better Material Choice for Industrial High-Efficiency Solar Cells?, **Proceedings of the Twenty Second European Photovoltaic Solar Energy Conference:** 2007, Italy, 2007, p. 998-1001.

[22] LIBAL, J.; et. al. Record efficiencies of solar cells based on n-type multicrystalline silicon, **Proceedings of the Twenty Second European Photovoltaic Solar Energy Conference:** 2007, Italy, p. 1382-1386.

[23] CAMPBELL, M. P.; et. al. High Efficiency, Back-Contact Bifacial Solar Cells and Application, **Proceedings of the Twenty Second European Photovoltaic Solar Energy Conference:** 2007, Italy, p. 976-979.

[24] PÉREZ, L.; COELLO, J.; FREIRE, I.; VARNER, K.; LAGO, R.; BUENO, G.; DEL CAÑIZO, C.; LUQUE, A. Global processes for the fabrication of low cost bifacial solar cells. In: **20<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2005, Barcelona, p. 891-894.

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

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

[27] DURAN, C.; EISELE, S. J.; BUCK, T.; KOPECEK, R.; KÖHLER, J. R.; WERNER, J. H. Bifacial solar cells with selective B-BSF by laser doping. In: 24<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference: 2009, Hamburg, p. 1-4. [28] KRÄNZL, A.; KOPECEK, R.; PETER, K.; FATH, P. Bifacial solar cells on multicrystalline silicon with boron BSF and open rear contact. In: **4<sup>th</sup> IEEE, Photovoltaic Energy Conversion**: 2006, Hawaii, p. 1-4.

[29] LY, M. Desenvolvimento e análise de filme anti-reflexo de sulfeto de zinco para células solares. Porto Alegre, 2007. 65p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais), PGETEMA, PUCRS, Brasil.

[30] SWART, J. W. In: **Materiais Elétricos: Fundamentos e Semicondutores**. Estrutura de dispositivos semicondutores. Campinas: Unicamp, 2004. Cap. 5, p. 13.

[31] PAN, A. C. Processos de fabricação de células solares bifaciais em fornos de aquecimento rápido. Porto Alegre, 2004. 123p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais), PGETEMA, PUCRS, Brasil.

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

[33] DULLWEBER, T.; GATZ, S.; HANNEBAUER, H., FALCON, T.; HESSE, R. SCHMIDT, J.; BRENDEL, R. 19,4% Efficient large area rear-passivated Screenprinted silicon solar cells. **26<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition:** 2011, Germany, p.811-816.

[34] PINTO, J. L.; PEREIRA, M. S.; ZANESCO, I.; MOEHLECKE, A., Análise da contaminação e do campo retrodifusor em células solares dopadas com boro. II CBENS - II Congresso Brasileiro de Energia Solar e III Conferência Regional Latino-Americana da ISES: 2008, Florianópolis, p. 1-9.

[35] COSTA, R. C. Desenvolvimento de processos industriais de fabricação de células solares bifaciais em silício Cz. Porto Alegre, 2009. 100p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais), PGETEMA, PUCRS, Brasil.

[36] COLBY, J. W.; KATZ, L. E. Boron segregation at Si-SiO<sub>2</sub> interface as a function of temperature and orientation. **Journal of the Electrochemical Society**. p. 409-412, volume 123, 1976.

## 5 ARTIGOS PUBLICADOS

- Bruschi D.; MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I.; COSTA, R. C. Desenvolvimento de células solares em silício tipo n com emissor formado por boro. **Matéria (UFRJ)**, p. 776-787, volume 16, 2011.

BRUSCHI, D. L; MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I.; COSTA, R. C. Influência da temperatura de difusão de boro na produção de células solares p<sup>+</sup>nn<sup>+</sup> em silício cristalino. III Congresso Brasileiro de Energia Solar (III CBENS), 2010, Belém, p. 1-7.