



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**DESENVOLVIMENTO DO CAMPO RETRODIFUSOR SELETIVO DE
ALUMÍNIO E BORO EM CÉLULAS SOLARES DE SILÍCIO**

Thais Crestani

Bacharel em Química

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

Porto Alegre

Julho, 2016



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO DO CAMPO RETRODIFUSOR SELETIVO DE ALUMÍNIO E BORO EM CÉLULAS SOLARES DE SILÍCIO

Thais Crestani

Bacharel em Química

Orientadora: Profa. Dra. Izete ZanESCO

Co-orientador: Prof. Dr. Adriano Moehlecke

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

Trabalho vinculado aos Projetos: "Desenvolvimento de Processos Industriais para Fabricação de Células Solares com Pasta de Alumínio e Passivação", Convênio ELETROSUL n° 1110140010 e "Células solares de Alta Eficiência com Emissores Seletivos", Convênio CEEE n° 9942400.

Porto Alegre

Julho, 2016



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO DO CAMPO RETRODIFUSOR SELETIVO DE ALUMÍNIO E BORO EM CÉLULAS SOLARES DE SILÍCIO

CANDIDATA: THAIS CRESTANI

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

DRA. IZETE ZANESCO - ORIENTADORA

DR. ADRIANO MOEHLECKE - CO-ORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA

DRA. LEILA ROSA DE OLIVEIRA CRUZ - DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA E DE MATERIAIS, LABORATÓRIO DE FILMES FINOS - INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

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

PUCRS

Campus Central

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

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

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

www.pucrs.br/feng

“Insanidade é continuar fazendo sempre as mesmas coisas e
esperar resultados diferentes.”

Albert Einstein

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho a minha família. Principalmente aos meus pais que não mediram esforços para me proporcionar sempre o melhor e por acreditar no meu potencial e me incentivar em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a PUCRS e ao PGETEMA pela infraestrutura e pelos profissionais que fazem com que todos os ambientes sejam propícios para desenvolver um bom trabalho.

À CEEE, a HP e a ELETROSUL, pelo auxílio financeiro e pela bolsa de estudos.

Aos professores Izete Zanesco e Adriano Moehlecke, pelo voto de confiança, que mesmo sem me conhecerem me deram a oportunidade em fazer parte do NT-Solar. A minha orientadora professora Izete principalmente, pela orientação, paciência e dedicação e ao meu co-orientador professor Adriano pelas sugestões que só enriqueceram o trabalho.

Ao grupo NT-Solar, pela acolhida muito receptiva e pela paciência em me ensinar e em responder a todos meus questionamentos. Ao Moussa em especial, por me acompanhar inúmeras vezes na sala limpa e por resolver sempre todos os problemas. Ao Sérgio pela paciência e dedicação com que me ensinou a mexer nos fornos de difusão e nos programas dos computadores. A Angélica, uma mãe, que me acolheu com muito amor e esteve sempre disposta a me ensinar. A Vanessa, que com toda a paciência que lhe é peculiar, esteve sempre presente mesmo que distante nos momentos mais complexos desse trabalho, pelos dias intermináveis na sala limpa e pela risada sempre fácil que tornava os dias mais leves. A Milena parceira, que nos acolhe com aquele sorriso sincero e feliz de todos os dias. As meninas pela companhia em todos os almoços e pelas intermináveis conversas, vocês fizeram essa jornada ser mais leve. Aos demais colegas de trabalho que entraram depois, a Jéssica, pela companhia na sala limpa e nos almoços, ao Ricardo, por dividir toda sua inteligência e pela paciência que sempre teve comigo e ao José.

A todos os professores que fizeram parte da minha formação, desde os professores do colégio – que plantaram a sementinha do aprendizado -, aos

professores da Faculdade de Química, que sempre estiveram dispostos a me ajudar, e aos professores do PGETEMA, por complementar a minha formação. Muito obrigada pela dedicação que tiveram em transmitir seus conhecimentos e pela paciência em esclarecer as minhas dúvidas e pelo apoio e incentivo que sempre me deram.

A minha família, pelo apoio incondicional. Meu pai Darci, por acreditar tanto em mim e por me incentivar a continuar por mais longa que seja a caminhada. Por estar sempre presente e por ser um pai tão atencioso e sempre disposto a me dar aquela carona. Minha mãe Marinez, por todas as comidinhas maravilhosas, por levantar todas as manhãs para ver eu sair, por me esperar sempre acordada e por todo amor e dedicação de sempre. Meu irmão Thiago, por me mostrar que por mais difíceis que as coisas possam parecer tudo é possível, pelo companheirismo e carinho com que esteve sempre presente na minha vida e por me presentear com o nosso bem mais precioso, o Bento.

Ao meu noivo e melhor amigo Guilherme, pela enorme paciência, amor e companheirismo. Por compreender a minha ausência e por estar ao meu lado desde o início da graduação. Sou muito feliz em poder dividir todas as minhas conquistas contigo, tenho muita sorte em te ter ao meu lado.

A todos os meus amigos que entenderam a minha ausência e que se mantêm presentes na minha vida.

Muito obrigada mesmo de coração a todos vocês, isso tudo só foi possível, porque eu tenho pessoas como vocês na minha vida.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	5
AGRADECIMENTOS	6
SUMÁRIO	8
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS.....	14
LISTA DE SÍMBOLOS	17
LISTA DE SIGLAS	19
RESUMO.....	20
ABSTRACT.....	21
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	22
1.1. Justificativas.....	22
1.2. Objetivos	28
2. CÉLULAS SOLARES.....	29
2.1. Princípio de Funcionamento	29
2.2. Caracterização Elétrica	32
2.3. Evolução das Células Solares de Silício	34
2.4. Células Solares com Campo Retrodifusor	37
2.4.1. Campo Retrodifusor Homogêneo.....	39
2.4.2. Emissor Seletivo	43
2.4.3. Regiões Altamente Dopadas Localizadas.....	46
2.4.4. Passivação de Superfície.....	47
3. METODOLOGIA.....	51
3.1. Processo de Fabricação de Células Solares	51
3.1.1. Texturação e Limpezas Químicas.....	54
3.1.2. Difusão de Boro	55
3.1.3. Oxidação.....	57
3.1.4. Difusão de Fósforo.....	59
3.1.5. Deposição do Filme Antirreflexo	59
3.1.6. Metalização por Serigrafia	60
3.2. Caracterização das Células Solares	64

3.2.1. Resistência de Folha.....	64
3.2.2. Curva da Corrente Elétrica em Função da Tensão Aplicada	65
3.2.3. Resposta Espectral e Eficiência Quântica	65
3.2.4. Comprimento de Difusão dos Portadores de Carga Minoritários	68
4. DESENVOLVIMENTO E ANÁLISE DO CAMPO RETRODIFUSOR SELETIVO DE BORO E ALUMÍNIO.....	70
4.1. Influência da Temperatura de Queima das Pastas Metálicas e da Temperatura de Difusão de Boro	70
4.1.1. Análise dos Valores Médios dos Parâmetros Elétricos.....	70
4.1.2. Análise das Células Solares de Maior Eficiência	74
4.2. Influência do Tempo de Difusão de Boro.....	76
4.2.1. Para a Temperatura de Difusão de Boro de 950 °C	76
4.2.2. Para a Temperatura de Difusão de Boro de 960 °C	80
4.2.3. Para a Temperatura de Difusão de Boro de 970 °C	85
4.2.4. Comparação do Comprimento de Difusão dos Portadores de Carga Minoritários	89
4.3. Influência do Percentual de Área Posterior com Alumínio.....	90
4.3.1. Células Solares Sem Passivação com SiO ₂	90
4.3.2. Células Solares com Passivação com SiO ₂	95
4.4. Comparação de Células Solares Com e Sem Passivação	100
4.4.1. Temperatura de Difusão de Boro de 950 °C.....	100
4.4.2. Temperatura de Difusão de Boro de 970 °C	103
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE.....	110
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	112

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Potência instalada em sistemas fotovoltaicos no mundo (REN 21's 2015)[2].	22
Figura 1.2. Mercado da tecnologia fotovoltaica fora da Europa em 2013, adaptado de (EPIA 2014).	24
Figura 1.3. Projeção do crescimento da potência instalada em sistemas fotovoltaicos considerando o acúmulo até 2018 [3].	24
Figura 2.1. Estrutura básica de uma célula solar de silício, destacando: (1) região tipo n; (2) região tipo p, (3) zona de carga espacial; (4) geração de par elétron-lacuna; (5) filme antirreflexo; (6) contatos metálicos [11].	30
Figura 2.2. Fatores que limitam a eficiência de uma célula solar: a) Perdas por reflexão, transmissão, recombinação de portadores de carga minoritários e sombreamento proporcionado pela malha metálica frontal. b) Perdas resistivas devido ao contato metal-semicondutor na face frontal e posterior (R4 e R1), às trilhas metálicas (R5 e R6) e à resistência na região n (R3) e na região p (R2) e perdas por resistência em paralelo entre o contato frontal e a base (R7) e entre os contatos elétricos da célula solar (R8) [11].	32
Figura 2.3. Esquema da célula solar PERL [11].	35
Figura 2.4. Descrição do método de processamento com a técnica LFC, adaptado de SAUAIA [15].	36
Figura 3.1. Etapas do processo de fabricação das células solares.	52
Figura 3.2. Estrutura n^+pp^+ com campo retrodifusor seletivo de alumínio e boro	53
Figura 3.3. Superfície de uma lâmina de Si-Cz tipo p após o processo de texturação. Imagem obtida com o microscópio eletrônico de varredura (MEV).	54
Figura 3.4. Forno convencional Bruce para difusão de fósforo, boro e oxidação.	56
Figura 3.5. Deposição do PBF20 (a) por <i>spin-on</i> e (b) estufa para secagem [51].	56
Figura 3.6. Forno utilizado para oxidação das superfícies das lâminas de silício.	58
Figura 3.7. Evaporadora utilizada na deposição do filme antirreflexo e detalhe com uma lâmina de silício com o filme de TiO_2 .	60

Figura 3.8. <i>Screen-printer</i> utilizado na deposição de malhas metálicas nas células solares.....	60
Figura 3.9. Esquema ilustrativo do processo de deposição da pasta metálica por serigrafia.....	61
Figura 3.10. Desenho das malhas metálicas para a face posterior: a) malha MA9%-38t, (b) malha MB14%-76t e (c) malha MC53%-400t.....	62
Figura 3.11. Forno de esteira, utilizado para a secagem e processo de queima/difusão das pastas metálicas.....	63
Figura 3.12. Zonas de aquecimento do forno de esteira durante a secagem e posterior queima/difusão das pastas metálicas.....	63
Figura 3.13. Equipamento denominado “quatro pontas” utilizado para medir a resistência de folha.	64
Figura 3.14. Distribuição dos pontos da medida da resistência de folha.....	64
Figura.3.15. Simulador solar, utilizado na medição das células solares.	65
Figura 3.16. Representação da curva de eficiência quântica externa de uma célula solar. Adaptado de [51].	67
Figura 3.17. Equipamento utilizado para medição da resposta espectral e refletância.....	67
Figura 3.18. Equipamento WT-2000PV para a medição do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários com a técnica LBIC.	69
Figura 4.1. Valores médios (a) da tensão de circuito aberto, (b) da densidade de corrente de curto-circuito, (c) do fator de forma e (d) da eficiência das células solares em função da temperatura de queima das pastas metálicas para diferentes temperaturas de difusão de boro.....	72
Figura 4.2. Valores (a) da tensão de circuito aberto, (b) da densidade de corrente de curto-circuito, (c) do fator de forma e (d) da eficiência das células solares mais eficientes em função da temperatura de difusão de boro.	75
Figura 4.3. Curva J-V das células mais eficientes processadas com temperatura de difusão de boro de 950 °C e diferentes tempos de difusão de boro.....	80
Figura 4.4. Curva J-V das células mais eficientes processadas com temperatura de difusão de boro de 960 °C e diferentes tempos de difusão de boro.....	84

Figura 4.5. Curva J-V das células mais eficientes processadas com temperatura de difusão de boro de 970 °C e diferentes tempos de difusão de boro.	88
Figura 4.6. Distribuição bidimensional do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários das células solares mais eficientes processadas com temperatura de difusão de boro de (a) 950 °C durante 20 minutos, (b) 960 °C durante 15 minutos e (c) 970 °C durante 30 minutos.	90
Figura 4.7. Curva J-V das células solares mais eficientes sem passivação processadas com temperatura de difusão de boro de 950 °C durante 20 minutos em função das diferentes malhas posteriores.	92
Figura 4.8. Curva J-V das células solares mais eficientes processadas com temperatura de difusão de boro de 970 °C durante 20 minutos em função das diferentes malhas posteriores, sem passivação.	93
Figura 4.9. Distribuição bidimensional do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários das células solares mais eficientes sem passivação com as diferentes malhas na face posterior: (a) malha MA9%-38t, (b) malha MB14%-76t e (c) malha MC53%-400t . A temperatura de difusão de boro foi de 970 °C durante 20 minutos.	94
Figura 4.10. Curva J-V das células solares mais eficientes com passivação e diferentes malhas, processadas com temperatura de difusão de boro de 950 °C durante 20 minutos.	96
Figura 4.11. Curva J-V das células solares mais eficientes com passivação e diferentes malhas posteriores processadas com temperatura de difusão de boro de 970 °C e durante 20 minutos.	98
Figura 4.12. Distribuição bidimensional do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários das células solares mais eficientes com passivação e com as diferentes malhas na face posterior: (a) malha MA9%-38t, (b) malha MB14%-76t e (c) malha MC53%-400t . A difusão de boro foi a 970 °C durante 20 minutos.	99
Figura 4.13. Distribuição bidimensional do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários das células solares de maior eficiência com temperatura de difusão de boro de 950 °C durante 20 minutos (a) sem passivação e (b) com passivação.	102
Figura 4.14. Eficiência quântica interna de células solares produzidas com temperatura de difusão de boro de 950 °C, sem e com passivação de superfícies com SiO ₂	103

- Figura 4.15. Distribuição bidimensional do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários da célula solar mais eficiente com temperatura de difusão de boro de 970 °C, (a) sem passivação e (b) com passivação.105
- Figura 4.16. Eficiência quântica interna de células solares produzidas com temperatura de difusão de boro de 970 °C sem e com passivação com SiO₂. 106
- Figura 4.17. Refletância de células solares produzidas com temperatura de difusão de boro de 950 °C, sem e com passivação de superfície com SiO₂. ... 106
- Figura 4.18. Curva J-V das células solares mais eficientes com passivação e sem passivação processadas com temperatura de difusão de boro de 970 °C.109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Produção de dispositivos fotovoltaicos em alguns países em 2013 [3].	23
Tabela 1.2. Eficiência das melhores células solares fabricadas em laboratórios até 2016 [6].	26
Tabela 4.1. Valores médios dos parâmetros elétricos das células solares com diferentes temperaturas de difusão de boro (T_B), em função da temperatura de queima das pastas de metalização (T_Q).	71
Tabela 4.2. Parâmetros elétricos das células solares processadas com a temperatura de queima e tempo de difusão de boro de 970 °C e 20 minutos, em função da temperatura de queima das pastas de metalização.	74
Tabela 4.3. Parâmetros elétricos das células solares com maior eficiência e com campo retrodifusor seletivo de boro e alumínio em função da temperatura de difusão de boro.	75
Tabela 4.4. Parâmetros elétricos das células solares processadas com temperatura de difusão de boro de 950 °C durante 10 minutos, em função da temperatura de queima das pastas de metalização.	77
Tabela 4.5. Parâmetros elétricos das células solares processadas com a temperatura de difusão de boro de 950 °C durante 20 minutos, em função da temperatura de queima das pastas de metalização.	78
Tabela 4.6. Parâmetros elétricos das células solares processadas com a temperatura de difusão de boro de 950 °C durante 30 minutos, em função da temperatura de queima das pastas de metalização.	79
Tabela 4.7. Parâmetros elétricos das células solares processadas com a temperatura de difusão de boro de 960 °C durante 15 minutos, em função da temperatura de queima das pastas de metalização.	81
Tabela 4.8. Parâmetros elétricos das células solares processadas com a temperatura de difusão de boro de 960 °C durante 20 minutos, em função da temperatura de queima das pastas de metalização.	82
Tabela 4.9. Parâmetros elétricos das células solares processadas com a temperatura de difusão de boro de 960 °C durante 20 minutos, em função da temperatura de queima das pastas de metalização, requeimadas.	82

Tabela 4.10. Parâmetros elétricos das células solares processadas com a temperatura de difusão de boro de 960 °C durante 25 minutos, em função da temperatura de queima das pastas de metalização.	83
Tabela 4.11. Parâmetros elétricos das células solares processadas com a temperatura de difusão de boro de 970 °C durante 10 minutos, em função da temperatura de queima das pastas de metalização.	86
Tabela 4.12. Parâmetros elétricos das células solares processadas com a temperatura de difusão de boro de 970 °C durante 20 minutos, em função da temperatura de queima das pastas de metalização.	86
Tabela 4.13 Parâmetros elétricos das células solares processadas com a temperatura de difusão de boro de 970 °C durante 30 minutos, em função da temperatura de queima das pastas de metalização.	87
Tabela 4.14. Parâmetros elétricos das células solares sem passivação processadas com temperatura de difusão de 950 °C durante 20 minutos em função de diferentes malhas metálicas na posterior.	91
Tabela 4.15. Parâmetros elétricos das células solares sem passivação processadas com temperatura de difusão de 970 °C durante 20 minutos em função de diferentes malhas metálicas na face posterior.	93
Tabela 4.16. Parâmetros elétricos das células solares com passivação processadas com temperatura de difusão de 950 °C por 20 minutos em função de diferentes malhas metálicas na face posterior.	95
Tabela 4.17. Parâmetros elétricos das células solares com passivação processadas na temperatura de difusão de 970 °C por 20 minutos em função de diferentes malhas metálicas na face posterior.	97
Tabela 4.18. Parâmetros elétricos das células solares sem passivação processadas com temperatura de difusão de boro de 950 °C durante 20 minutos, em função da temperatura de queima das pastas de metalização.	100
Tabela 4.19. Parâmetros elétricos das células solares com passivação processadas com temperatura de difusão de boro de 950 °C durante 20 minutos, em função da temperatura de queima das pastas de metalização.	101
Tabela 4.20. Parâmetros elétricos das células solares sem passivação processadas com temperatura de difusão de boro de 970 °C durante 20 minutos, em função da temperatura de queima das pastas de metalização.	104
Tabela 4.21. Parâmetros elétricos das células solares com passivação processadas com temperatura de difusão de boro de 970 °C durante 20 minutos, em função da temperatura de queima das pastas de metalização.	104

Tabela 4.22. Parâmetros elétricos das células solares processadas com e sem passivação e com difusão de boro a 970 °C.	108
---	-----

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área da célula	cm ²
$\alpha(\lambda)$	Coeficiente de absorção	cm ⁻¹
AR	Filme antirreflexo	-
Cz	Czochralski	-
EQE	Eficiência quântica externa	%
EQI	Eficiência quântica interna	%
FF	Fator de forma	-
FZ	Float zone	-
G e G(λ)	Taxa de geração	cm ⁻³ .s ⁻¹
G _I	Irradiância solar	W/m ²
h	Constante de Planck	J.s
I	Corrente elétrica	A
I _L	Corrente elétrica fotogerada	A
I _{MP}	Corrente no ponto de máxima potência	A
I ₀	Corrente elétrica de saturação no escuro	A
I _{SC}	Corrente de curto-circuito	mA
J _{SC}	Densidade de corrente de curto-circuito	mA/cm ²
k	Constante de Boltzmann	J/K
L _n	Comprimento de difusão dos elétrons	μm
L _p	Comprimento de difusão das lacunas	μm
λ	Comprimento de onda	μm
η	Eficiência	%
P _{MP}	Potência máxima	V
q	Carga do elétron	C
R _□	Resistência de folha	Ω/□

RE (λ)	Resposta espectral	%
ρ (λ)	Refletância	-
T	Temperatura	°C
V	Tensão elétrica	V
V _{MP}	Tensão no ponto de máxima potência	V
V _{OC}	Tensão de circuito aberto	mV

LISTA DE SIGLAS

BSF	Campo retrodifusor (<i>back surface field</i>)
LBSF	Campo retrodifusor localizado (<i>local back surface field</i>)
LFC	Formação de contatos posteriores por radiação a laser (<i>laser fired contact</i>)
PECVD	Deposição de vapor químico assistido por plasma
PERC	Célula com emissor e face posterior passivada (<i>passivated emitter and rear contacts</i>)
PERL	Célula com emissor passivado com difusão posterior localizada (<i>passivated emitter and rear locally diffused</i>)
PERT	Célula de emissor passivada com região posterior totalmente difundida (<i>passivated emitter rear totally difused</i>)
SRH	(Shockley-Read-Hall)

RESUMO

CRESTANI, Thais. **Desenvolvimento do campo retrodifusor seletivo de alumínio e boro em células solares de silício**. Porto Alegre, 2016. Dissertação Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

As células solares típicas da indústria são fabricadas em silício cristalino tipo p e possuem uma junção pn em uma das faces, e na outra face, é formado o campo retrodifusor. O objetivo deste trabalho foi desenvolver células solares com o campo retrodifusor seletivo de alumínio e boro para possibilitar a passivação na face posterior, com processo industrial. Foram utilizadas lâminas de silício Czochralski tipo p, grau solar. A difusão de boro foi realizada em toda a face posterior da lâmina de silício e por serigrafia foi depositada a pasta de alumínio para formar o campo retrodifusor seletivo nas trilhas metálicas. Avaliou-se influência da temperatura e do tempo de difusão de boro, a temperatura de queima das pastas metálicas, o percentual da área posterior recoberta por alumínio e a passivação com SiO_2 nos parâmetros elétricos. A melhor temperatura de difusão de boro foi de 970 °C durante 20 minutos e a temperatura de queima das pastas metálicas foi de 870 °C. A célula com maior eficiência foi obtida com a malha posterior com área de recobrimento de alumínio de 14%. A passivação com SiO_2 em ambas as superfícies aumentou a eficiência e o comprimento de difusão dos portadores de carga minoritária aumentou de 490 μm para 665 μm . Com a passivação, a eficiência aumentou de 15,6 % para 16,1 %, devido ao aumento do fator de forma e da tensão de circuito aberto. A passivação também aumentou a eficiência quântica interna no intervalo de comprimento de onda do violeta/azul bem como na região do infravermelho próximo.

Palavras-Chaves células solares, campo retrodifusor seletivo de B e Al, passivação.

ABSTRACT

CRESTANI, Thais. **Development of the selective back surface field of aluminium and boron in silicon solar cells.** Porto Alegre, 2016. Master Pos-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The typical solar cells of the industry are fabricated in p-type crystalline silicon wafers and have a pn junction at one side and, on the other side, the back surface field (BSF). The objective of this work is to develop solar cells with aluminum and boron selective back surface field to enable the passivation on the rear face with an industrial process. Czochralski p-type silicon wafers of solar grade quality were used. The boron diffusion was performed on the whole back side of the silicon wafers and the aluminum was screen-printed to form the selective back surface field under the metal grid. The boron diffusion temperature and time, the firing temperature of the metal pastes, the percentage of the rear area covered with aluminum and the passivation with SiO₂ were evaluated in the electrical parameters. The best boron diffusion temperature was 970 ° C for 20 minutes and firing temperature of the metal pastes was 870 ° C. The solar cell with the highest efficiency were obtained for a rear metal grid with 14 % of the area covered by aluminum. The passivation by SiO₂ on both surfaces increased the minority charge carrier diffusion length from 490 μm to 665 μm. Consequently, the passivation increased the efficiency from 15.6 % to 16.1 %, as a result of an increasing of the fill factor and the open circuit voltage. The passivation also increased the internal quantum efficiency in the range of violet/blue wavelengths as well as in the near infrared region.

Key-words: solar cells, selective back surface field of B and Al, passivation.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Justificativas

A energia solar pode ser utilizada para produzir energia elétrica. Para isso, utilizam-se as chamadas células solares ou fotovoltaicas. As células solares são os únicos dispositivos que convertem diretamente a energia solar incidente em energia elétrica. As células solares, quando associadas eletricamente e colocadas em uma estrutura resistente às intempéries, constituem o módulo fotovoltaico [1].

A energia solar fotovoltaica foi a tecnologia que apresentou maior crescimento no mundo nos últimos anos. A potência instalada atingiu cerca de 177 GW (gigawatts) em 2014, contra 3,7 GW em 2004, conforme mostra a Figura 1.1. O crescimento foi mais expressivo a partir de 2009, alcançando uma taxa média de 39 % ao ano. Mais de 60 % de toda a capacidade instalada no mundo em sistemas fotovoltaicos é representada pelo crescimento ao longo dos últimos três anos [2].

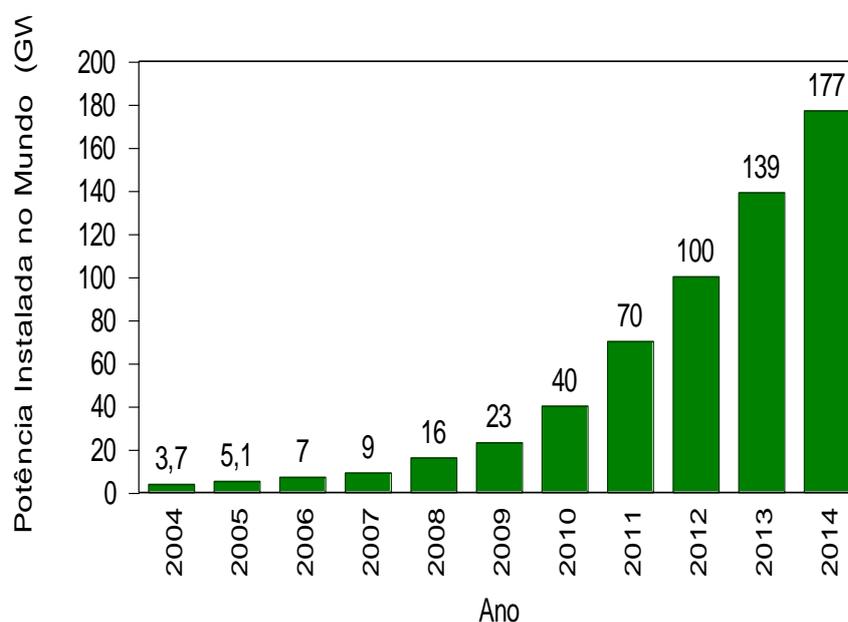


Figura 1.1. Potência instalada em sistemas fotovoltaicos no mundo (REN 21's 2015)[2].

Os países líderes no uso da tecnologia solar fotovoltaica por habitante no mundo são a Alemanha, Itália, Bélgica, Grécia, República Checa e Japão [2]. Estudos da Associação da Indústria Fotovoltaica Europeia (EPIA) mostram que em 2013 a potência instalada em sistemas fotovoltaicos no mundo foi de 39 GW, com destaque para a China com 11,3 GW e Europa, com 10 GW [3]. O crescimento mais rápido deverá continuar na China e Sudeste da Ásia, em sequência na América Latina e nos países do MENA (Oriente Médio e norte da África) e Índia. Com exceção da Europa, em 2013, ocorreu um crescimento na instalação de sistemas fotovoltaicos acima de 27 GW em novas instalações, em comparação com 13,9 GW em 2012, 8 GW em 2011 e 3 GW em 2010 [3].

A Austrália expandiu-se rapidamente em 2011 e 2012 com cerca de 1 GW de novas instalações, mas diminuiu para 830 megawatts (MW) em 2013. A Índia instalou mais de 1 GW. Na Coreia do Sul 442 MW foram instalados, um sinal de que o mercado foi reiniciado, mas permanece bastante baixo e restrito, conforme mostra a Figura 1.2. De acordo com a Tabela 1.1, pode-se verificar que alguns países, além da China, também começaram a explorar a produção de células solares e módulos fotovoltaicos.

Tabela 1.1. Produção de dispositivos fotovoltaicos em alguns países em 2013 [3].

País	Potência produzida (MW)
Taiwan	170
Tailândia	317
Malásia	57

Nas Américas e no Canadá foram instalados 444 MW. Já o Brasil e o Chile, mesmo com seus enormes potenciais, não mostraram um crescimento muito elevado. No Brasil há aproximadamente 50 MW instalados em sistemas fotovoltaicos, segundo dados da ANEEL.

Conforme pode-se ver na Figura 1.2 a região do Oriente Médio, Israel continua a ser o único país com um mercado significativo, de 420 MW em 2013.

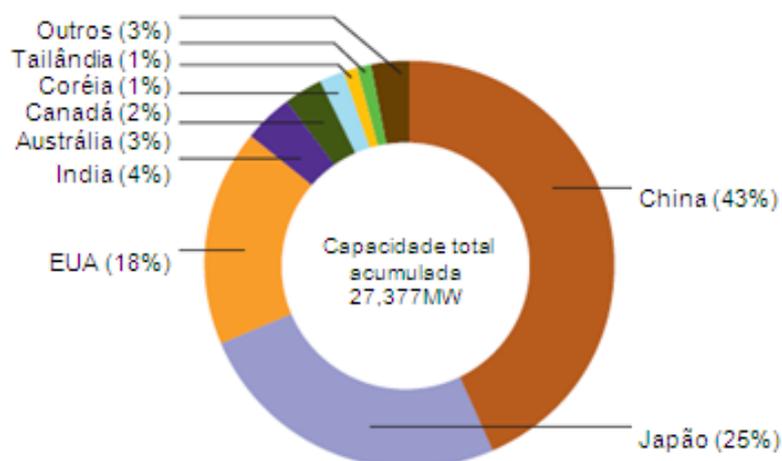


Figura 1.2. Mercado da tecnologia fotovoltaica fora da Europa em 2013, adaptado de (EPIA 2014).

A região Ásia-Pacífico, incluindo a China, deve representar uma parte importante das instalações fotovoltaicas nos próximos anos. Na melhor das hipóteses, o mundo poderia instalar até 430,3 GW de sistemas fotovoltaicos em três anos, comparado a 139 GW no final de 2013, conforme pode-se observar na projeção de crescimento mostrado na Figura 1.3.

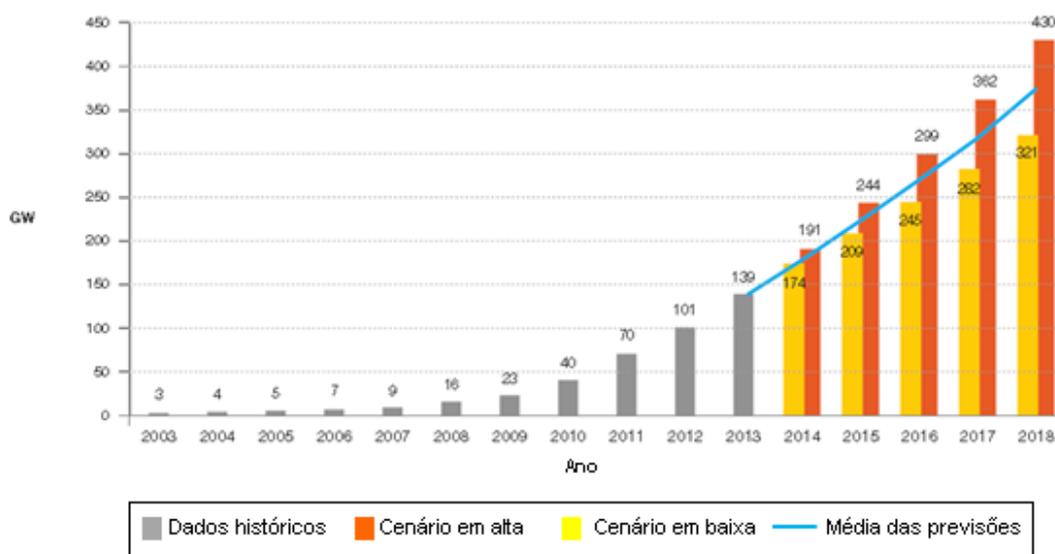


Figura 1.3. Projeção do crescimento da potência instalada em sistemas fotovoltaicos considerando o acúmulo até 2018 [3].

As células solares baseadas em lâminas de silício cristalino dominam o mercado mundial. A partir do quartzo, obtém-se o silício, sendo que este é purificado e

passa por um processo de cristalização controlada para obter o lingote de silício. Então, são cortadas as lâminas muito finas, da ordem de 0,2 mm de espessura. Estas são submetidas a uma série de processos químicos e físicos para produzir a célula solar [4].

O efeito fotovoltaico foi descoberto por Edmund Becquerel em 1839, quando observou que ao iluminar uma solução ácida surgia uma diferença de potencial entre os eletrodos imersos nesta solução. Vários anos depois em 1876, W. G. Adams e R. E. Day observaram um efeito similar em um dispositivo de estado sólido fabricado com selênio. Os primeiros dispositivos denominados de células solares ou células fotovoltaicas foram fabricados em selênio e desenvolvidos por C. E. Frits em 1883 [5]. Nos anos 50, foram fabricadas nos Laboratórios Bell, nos Estados Unidos, as primeiras células solares com silício, baseadas nos avanços tecnológicos na área de dispositivos semicondutores. Estas células solares foram processadas em lâminas de silício cristalino e atingiram relativamente alta eficiência de conversão de energia solar em elétrica [4].

A Tabela 1.2 apresenta a eficiência das melhores células solares fabricadas com diferentes materiais e tecnologias. A máxima eficiência foi obtida com células solares de múltiplas junções, atingindo o valor de 37,9 %. Estas células são compostas de elementos dos grupos 13, 14 e 15 da tabela periódica e, a combinação destes materiais permite a absorção dos fótons de grande parte do espectro solar. Para o silício, o limite teórico é da ordem de 30 % e as melhores células solares processadas em laboratório atingiram a eficiência de 25,6 % [6].

Como uma célula solar produz tensão elétrica muito baixa, em torno de 0,6 V nas de silício, para a obtenção de tensões elétricas mais elevadas, várias delas são associadas em série. Estas células são encapsuladas sob uma placa de vidro e emolduradas com alumínio, formando então o módulo fotovoltaico, proporcionando resistência mecânica e às intempéries. Uma das maiores vantagens dessa tecnologia é que a matéria-prima (silício) é praticamente inesgotável e o Brasil é um dos maiores produtores mundiais de silício não purificado [4].

Os módulos fotovoltaicos são fabricados, basicamente, com duas tecnologias: silício cristalino e filmes finos. Os módulos solares de silício cristalino, que podem ser mono ou multicristalino, detêm de 85 % a 90 % do mercado atualmente [3]. Entre os comercialmente disponíveis, os módulos de silício monocristalino são os que apresentam maiores eficiências, entre 15 % e 20 %, de conversão da energia solar em energia elétrica. Os módulos de silício multicristalino, por sua vez, apresentam eficiência média de 14 % e menores custos de produção que os módulos de silício monocristalino [7].

Tabela 1.2. Eficiência das melhores células solares fabricadas em laboratórios até 2016 [6].

Tecnologia		Eficiência (%)
Silício	Monocristalino	25,6 ± 0,5
	Multicristalino	21,3 ± 0,4
Compostos 13-15	GaAs (filme fino)	28,8 ± 0,9
	GaAs (multicristalino)	18,4 ± 0,5
	InP (monocristalino)	22,1 ± 0,7
Calcogênios Compostos 12-16	CIGS ($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$)	21,0 ± 0,6
	CdTe	21,0 ± 0,4
Silício amorfo (a-Si) / Microcristalino	Amorfo	10,2 ± 0,3
	Microcristalino (μc)	11,8 ± 0,3
Corantes		11,9 ± 0,4
Filme fino orgânico		11,0 ± 0,3
Perovskita (filme fino)		15,6 ± 0,6
Multijunções	GaInP/GaInAs/GaAs	37,9 ± 1,2
	a-Si/nc-Si/nc-Si (filme fino nanocristalino)	13,6 ± 0,4
	a-Si/nc-Si (célula de filme fino)	12,7 ± 0,4

As células típicas da indústria possuem uma junção pn em uma das faces e na outra face é formada uma região de BSF (*back surface field*), também denominado de campo retrodifusor, que tem a função de diminuir a recombinação em superfície

na face posterior da célula solar e, conseqüentemente, aumentar a tensão de circuito aberto (V_{oc}) do dispositivo [8].

No NT-Solar, PUCRS, foi obtida uma eficiência de $(15,0 \pm 0,1)$ % em células solares com BSF de alumínio, produzidas com densidade de pasta de alumínio na superfície da célula de $3,5 \text{ mg/cm}^2$. Observou-se que a tensão de circuito aberto depende da quantidade de pasta de alumínio depositada, bem como a densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}) e o fator de forma (FF). A eficiência quântica interna (EQI) foi aumentada para comprimentos de onda maiores que 700 nm , o que explica uma J_{sc} maior. O comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários também foi dependente da quantidade de pasta Al. O maior valor obtido foi de $1280 \mu\text{m}$ [9].

As células PERL (*passivated emitter rear diffused*) com o emissor passivado e difusão na região posterior, são as células solares de silício com tecnologia mais avançada atualmente. As principais características das células PERL são: o emissor seletivo de fósforo e oxidação térmica para formar a passivação, uma fração muito pequena de área de metalização ($\sim 1\%$) da superfície posterior com difusão local de boro (que formam o BSF local) e passivação térmica com óxido de silício também na superfície posterior. Sobre o óxido crescido na superfície posterior deposita-se uma camada alumínio, para formar o contato posterior.

Portanto, a passivação em ambas as faces das células solares é um método utilizado para aumentar a eficiência das mesmas. Por outro lado, o campo retrodifusor homogêneo de alumínio em células solares de base p, formado em toda a face posterior pela deposição da pasta de Al e queima em forno de esteira, provoca o abaulamento das células solares.

O desenvolvimento do campo retrodifusor seletivo de alumínio e boro em células solares processadas em lâminas de silício tipo p possibilita obter maior eficiência, ao mesmo tempo em que evita o abaulamento. A formação deste campo retrodifusor tem a função de diminuir a recombinação em superfície na face posterior da célula solar. Em um material semiconductor como o silício, a superfície representa

a maior perturbação da simetria da rede cristalina e, devido às ligações não completas, ocorrem vários defeitos nessa região.

1.2. Objetivos

O objetivo desta dissertação foi desenvolver e analisar o campo retrodifusor seletivo de alumínio e boro em células solares processadas em lâminas de silício Czochralski (Si-Cz) tipo p, grau solar.

Os objetivos específicos foram:

- 1) Avaliar a influência da temperatura e do tempo de difusão de boro nos parâmetros elétricos das células solares;
- 2) Otimizar experimentalmente a temperatura de queima das pastas de metalização;
- 3) Avaliar a influência do percentual de área com pasta de alumínio na face posterior nos parâmetros elétricos das células solares;
- 4) Comparar células solares sem passivação e com passivação, em ambas as faces com óxido de silício (SiO_2).

A inovação deste trabalho está focada no processo desenvolvido para formar o campo retrodifusor seletivo, com a difusão de boro implementada em toda a face posterior da lâmina de silício e por serigrafia foi depositada a pasta de alumínio somente nas trilhas metálicas. O processo de queima das pastas metálicas foi realizado em forno de esteira. Portanto, este processo pode ser facilmente adaptado à indústria atual de células solares.

2. CÉLULAS SOLARES

2.1. Princípio de Funcionamento

O silício cristalino é um material semicondutor de banda de energia (*gap*) indireta e ocorrem perdas de recombinação neste material em grande parte através de níveis de defeitos na banda proibida (*bandgap*). Estes defeitos estão localizados no interior da lâmina de silício e nas superfícies. A densidade de defeitos pode ser reduzida utilizando métodos de crescimento de Si adequados. A superfície representa a maior perturbação da simetria da rede cristalina e, portanto, devido às ligações não completas, uma grande densidade de defeitos ocorre na região superficial [10].

Os átomos de silício (Si) se caracterizam por possuírem quatro elétrons de valência que se ligam aos vizinhos, formando a rede cristalina. Ao se introduzir um átomo com cinco elétrons de valência, como o fósforo, por exemplo, haverá um elétron em excesso, fracamente ligado a seu átomo de origem. Isto faz com que, com pouca energia térmica, este elétron fique livre, saltando para a banda de condução. Neste caso, o fósforo é um dopante doador de elétrons e é denominado de dopante tipo n ou impureza tipo n. Na Figura 2.1 é apresentado um diagrama bidimensional deste tipo de dopagem. Se no silício for introduzido um átomo com apenas três elétrons de valência, como boro ou alumínio, haverá a falta de um elétron para completar as ligações com os átomos de silício da rede cristalina. Esta falta de um elétron é denominada de lacuna e com pouca energia térmica, um elétron de uma ligação vizinha pode passar a esta posição, correspondendo ao movimento da lacuna. Portanto, o boro é um aceitador de elétrons ou um dopante tipo p, como ilustra a Figura 2.1 [11].

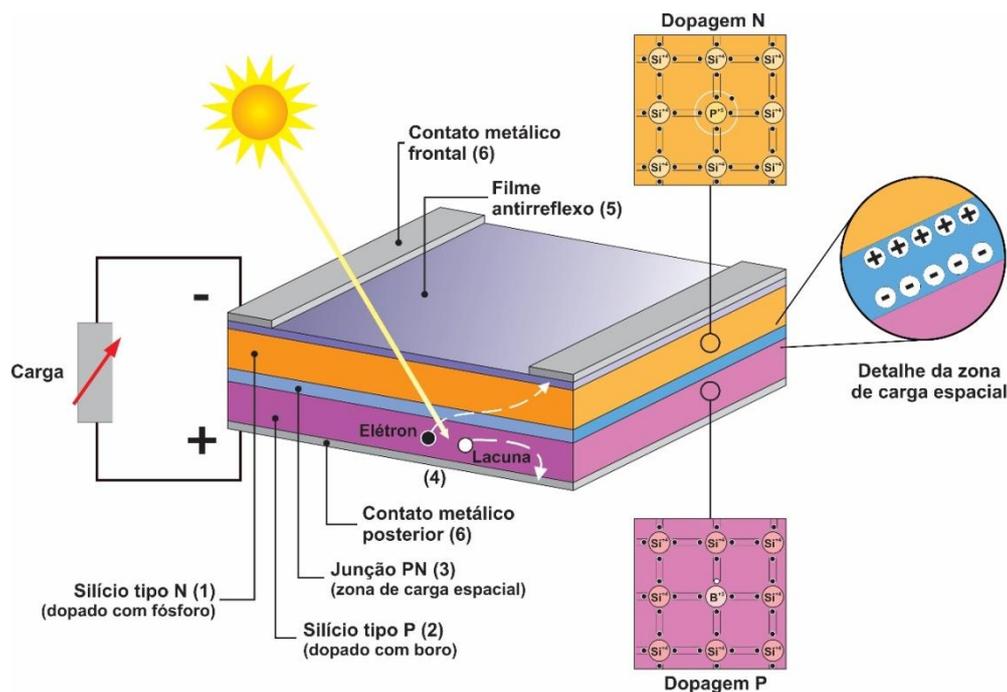


Figura 2.1. Estrutura básica de uma célula solar de silício, destacando: (1) região tipo n; (2) região tipo p, (3) zona de carga espacial; (4) geração de par elétron-lacuna; (5) filme antirreflexo; (6) contatos metálicos [11].

Se em uma lâmina de silício tipo p forem introduzidos átomos de fósforo com uma concentração maior que a de átomos de boro, será formada a junção pn, conforme mostra a Figura 2.1. Na interface dos dois tipos de dopagem, o excesso de elétrons da região n se difunde para a região p, dando origem a uma região com cargas elétricas positivas fixas no lado n, pois os átomos perderam um elétron. Da mesma forma, no lado p formam-se cargas negativas fixas, pois os átomos receberam elétrons. Estas correntes de difusão de portadores de carga não continuam indefinidamente, porque o excesso de cargas positivas e negativas na junção das regiões n e p produz um campo elétrico que impede a passagem de elétrons do lado n para o lado p e a passagem de lacunas da região p para a n. Estabelecido o equilíbrio, forma-se uma zona com cargas positivas e negativas, denominada de zona de carga espacial, como ilustra a Figura 2.1, gerando um campo elétrico na junção pn e uma barreira de potencial. Na prática, para se obter a junção pn, por exemplo, parte-se de uma lâmina de silício cristalino uniformemente dopada com átomos do tipo p e se introduzem átomos do tipo n para compensar a região previamente dopada e obter uma região tipo n na lâmina. Da mesma maneira,

também se forma a junção pn em lâmina de silício tipo n, com introdução de átomos tipo p [6].

Se um material semiconductor com uma junção pn for exposto a fótons com energia maior que o *gap*, ocorrerá a geração de pares elétron-lacuna. Há um fluxo de elétrons da região p para a região n, e um fluxo de lacunas no sentido oposto. Se os portadores de carga forem gerados na região do campo elétrico, os elétrons serão acelerados para o lado n e as lacunas para o lado p, gerando uma corrente elétrica através da junção. Porém, se os portadores de carga minoritários, isto é, lacunas em silício tipo n e elétrons em silício tipo p, forem produzidos fora da zona de carga espacial, deverão ter um tempo de vida ou comprimento de difusão mínimo para alcançarem a junção pn e serem acelerados pelo campo elétrico. Esta separação dos portadores de carga minoritários pela junção pn resulta na origem de uma corrente elétrica e uma diferença de potencial. Para completar a célula solar são colocados contatos elétricos na região n e p e se estes forem conectados por fio metálico, haverá uma circulação de elétrons [12].

Além do processo de geração de pares elétron-lacuna, também ocorrem processos de recombinação dos portadores de carga minoritários gerados. A recombinação pode ocorrer tanto na superfície quanto no volume do dispositivo.

Os fatores que limitam a eficiência de conversão de uma célula solar estão esquematizados na Figura 2.2 e são [11]:

- 1) reflexão na superfície frontal;
- 2) sombra proporcionada pela área da malha metálica na face frontal;
- 3) baixa absorção da radiação solar e transmissão de fótons de energia menor que a correspondente ao *gap* de energia do material;
- 4) baixa probabilidade de coleta, pela junção pn, dos portadores de carga gerados;
- 5) recombinação dos portadores de carga, isto é, a recombinação dos elétrons e lacunas devido a impurezas e defeitos;
- 6) resistência elétrica no dispositivo e no contato metal-semiconductor bem como possíveis caminhos de fuga da corrente elétrica (resistência em paralelo).

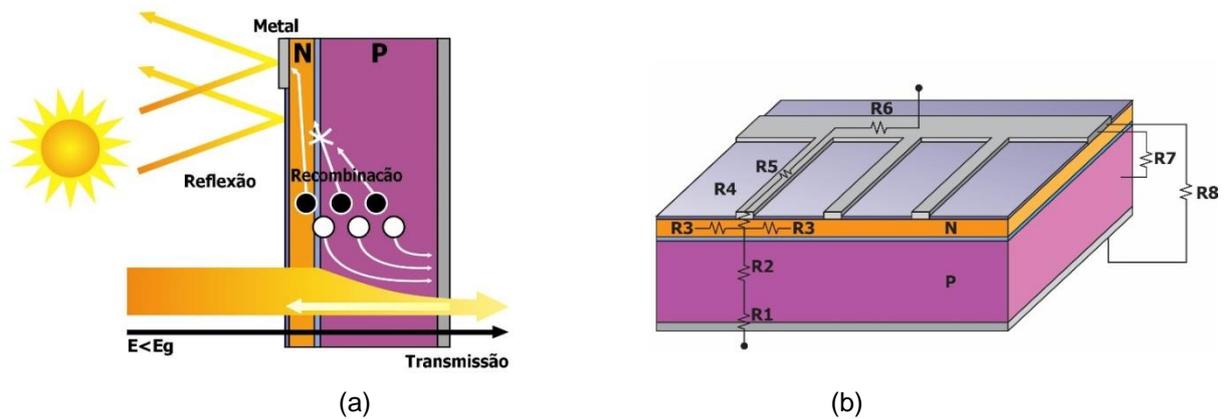


Figura 2.2. Fatores que limitam a eficiência de uma célula solar: a) Perdas por reflexão, transmissão, recombinação de portadores de carga minoritários e sombreamento proporcionado pela malha metálica frontal. b) Perdas resistivas devido ao contato metal-semicondutor na face frontal e posterior (R4 e R1), às trilhas metálicas (R5 e R6) e à resistência na região n (R3) e na região p (R2) e perdas por resistência em paralelo entre o contato frontal e a base (R7) e entre os contatos elétricos da célula solar (R8) [11].

2.2. Caracterização Elétrica

Quatro parâmetros são usualmente utilizados para a caracterização elétrica das células solares: a corrente de curto-circuito I_{sc} , a tensão de circuito aberto V_{oc} , o fator de forma FF e a eficiência η . A corrente de curto-circuito (I_{sc}) é aquela correspondente ao ponto onde a tensão elétrica no dispositivo é igual à zero. Para uma célula solar ideal, a corrente de curto-circuito é aproximadamente igual à fotocorrente gerada, sendo que para todos os casos é o maior valor de corrente que se pode obter de um dispositivo.

A corrente de curto-circuito depende de alguns fatores, tais como a área da célula solar, de modo que para eliminar esta dependência, é comumente utilizada a densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}).

A J_{sc} corresponde à razão entre a I_{sc} e a área da célula. Uma aproximação para a J_{sc} pode ser dada pela Equação 2.1:

$$J_{sc} = q G (L_n + L_p) \quad (2.1)$$

considerando uma superfície perfeitamente passivada e uma geração uniforme, onde q é a carga do elétron, G é a taxa de geração, L_p é o comprimento de difusão das lacunas e L_n é o comprimento de difusão dos elétrons [1].

O segundo parâmetro é a tensão de circuito aberto (V_{oc}) que é dada pela Equação 2.2:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \frac{I_L}{I_0} + 1 \quad (2.2)$$

A V_{oc} é a tensão máxima de uma célula solar e ocorre quando a corrente elétrica da célula é nula. A tensão de circuito aberto é determinada pelas propriedades do semiconductor em virtude de sua dependência com a corrente de saturação [1]. Na Equação 2.2 observa-se que a tensão de circuito aberto é dependente das correntes de saturação no escuro (I_0) e fotogerada (I_L) e da temperatura da célula, onde k é a constante de Boltzmann. A principal influência é da corrente de saturação, que depende de recombinações na célula solar [13].

A relação entre os máximos valores de corrente e tensão e os valores de corrente e tensão no ponto de máxima potência (I_{MP} e V_{MP} , respectivamente) é expressa por meio do fator de forma (FF) conforme a Equação 2.3 [13]:

$$FF = \frac{V_{mp} I_{mp}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (2.3)$$

As células solares com boa eficiência têm um valor de FF na ordem de 0,7-0,8. Definindo uma tensão normalizada, V_{oc} , como $V_{oc} / (k.T/q)$, uma expressão empírica do FF em função do V_{oc} é mostrada na Equação 2.4 [13]:

$$FF = \frac{V_{oc} - \ln(V_{oc} + 0,72)}{V_{oc} + 1} \quad (2.4)$$

A conversão de eficiência de energia (η) é, então, dada pela Equação 2.5:

$$\eta = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{G_i \cdot A} \quad (2.5)$$

A eficiência é o parâmetro mais utilizado para comparar as células solares. A eficiência é calculada em função da I_{sc} , V_{oc} , FF e G_I , que é a irradiância solar incidente multiplicada pela área da célula solar [1].

Eficiências de células solares comerciais geralmente encontram-se na faixa de 16,6 a 18%, dependendo do substrato utilizado [14].

2.3. Evolução das Células Solares de Silício

As células solares funcionam com base no efeito fotovoltaico. Este efeito foi relatado inicialmente em 1839 por Becquerel, que observou uma tensão dependente da luz entre os elétrodos imersos em um eletrólito. Porém, apenas em 1954 as células de silício foram anunciadas. Este dispositivo representou o maior desenvolvimento na área, porque foi a primeira estrutura fotovoltaica que converteu radiação solar em energia elétrica com razoável eficiência. Estas células foram utilizadas como fonte de energia em satélites, em 1958. No início dos anos 60, o projeto de células solares para uso no espaço havia se estabilizado, e ao longo da próxima década, esta foi a sua principal aplicação [12].

Desde a primeira célula produzida em 1941, com eficiência de 1%, vem ocorrendo melhorias na eficiência de células solares de silício. Green *et al.* [12] publicaram sobre a produção de células solares com eficiência de 25%. Desde 1983, os principais resultados obtidos foram medidos de forma independente em centros de P&D (pesquisa e desenvolvimento) reconhecidos internacionalmente. Ao longo desse período houve a necessidade de melhorias e de padronização para as técnicas de medição de células solares [13].

As células solares com 25 % de eficiência foram medidas por um centro de certificação de células solares reconhecido internacionalmente. A estrutura deste dispositivo é a PERL (*passivated emitter and rear locally diffused*), são células com emissor passivado com difusão posterior localizada, que está esquematizada na Figura 2.3. Os parâmetros elétricos desta célula de área de 4 cm² são: $V_{oc} = 706$ mV, $J_{sc} = 42,7$ mA/cm², FF = 82,8 % e $\eta = 25\%$. A excelente resposta ocorreu porque na célula PERL a concentração em superfície de fósforo foi baixa, da ordem de

4×10^{18} átomos/cm³ e há passivação com óxido de silício (SiO₂) sob uma fina camada de duplo filme antirreflexo. Com isso foi obtida 100% da eficiência quântica interna (EQI), contudo a eficiência quântica externa (EQE) foi reduzida em determinados comprimentos de onda pelo aumento da reflexão. A elevada resposta espectral obtida em comprimentos de onda de 700 nm (comprimento de onda correspondente ao vermelho) foi uma consequência das pirâmides invertidas, conforme mostra a Figura 2.3, da redução da recombinação por uma baixa dopagem nas regiões n⁺ e p⁺, e também pela espessura da célula ser relativamente grande, de 400-450 µm [12].

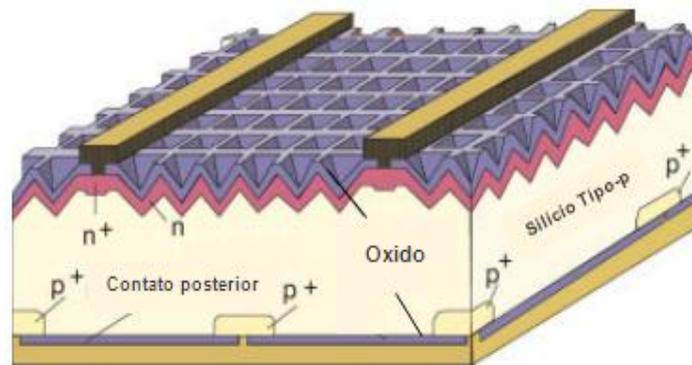


Figura 2.3. Esquema da célula solar PERL [11].

Como uma evolução da estrutura PERC (*passivated emitter and rear contacts*), a parte posterior é passivada, e o BSF é localmente difundido. Enquanto as células solares PERC apresentam boa passivação frontal, elas não têm o efeito BSF [15].

Adicionalmente às características da estrutura PERC, as células solares PERL combinam tanto passivação superficial com SiO₂ e BSF, com região p⁺ localizada formada por boro (ao invés de alumínio). Nas áreas abertas (cerca de 100 mm² por contato) na camada dielétrica, os contatos posteriores são depositados. O BSF localizado (LBSF) reduz a recombinação de portadores minoritários na interface metal-semicondutor posterior e também reduz a resistência de contato posterior [5]. A implementação do LBSF (*local back surface field*) foi para melhorar a eficiência dos dispositivos quando comparados com a estrutura PERC [6] [15].

Apesar do seu excelente desempenho, as células solares PERL são de difícil produção em larga escala, pois o processo de produção é muito complexo e caro, incluindo etapas como: fotolitografia, para formação do emissor seletivo e LBSF; oxidação longa, para obter uma camada de SiO_2 para passivação de alta qualidade; recozimento para reduzir a recombinação em superfície e a superfície frontal com pirâmides invertidas, para reduzir a reflexão e melhorar o aprisionamento de radiação solar. Além disso, a metalização é por evaporação de metais em alto vácuo. Muitos destes métodos são apenas usados para produzir células solares em pequena escala como a pesquisa em laboratório. O processo de produção industrial seria muito lento, caro e complexo. No entanto, a experiência adquirida com a estrutura PERL serviu como base para o desenvolvimento de novas tecnologias e métodos de processamento [15].

A tecnologia LFC (*laser fired contact*) permite a formação de contatos posteriores usando laser, evitando quebras e abaulamento do substrato de silício. Nesses processos, o BSF é formado usando uma camada dielétrica para a passivação da superfície posterior, uma camada de alumínio para formar o contato posterior, e a aplicação da técnica de radiação a laser no processo, como mostra na Figura 2.4.

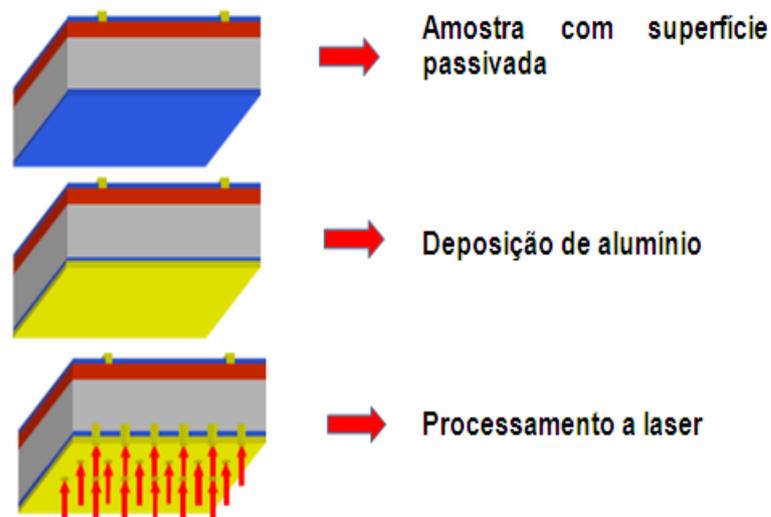


Figura 2.4. Descrição do método de processamento com a técnica LFC, adaptado de SAUAIA [15].

Após a formação da camada de passivação posterior, uma camada de metal de alumínio é depositada sobre o dielétrico passivador. Os contatos posteriores são

subsequentemente formados em pontos usando radiação laser. Consequentemente, a maior parte da área posterior fica com passivação na camada dielétrica [16].

Há várias vantagens das células solares LFC quando comparadas com dispositivos industriais com BSF de Al, sendo as mais relevantes [15]:

- Melhoria da passivação da superfície posterior, devido à incorporação de uma camada dielétrica, resultando em taxas reduzidas de recombinação na superfície posterior e, assim, em valores mais elevados de V_{oc} ;
- Uma vez que a camada de alumínio depositada na superfície posterior não está em contato como o substrato de silício em toda a área da superfície posterior, tal como no método de serigrafia, a refletância interna nesta região é superior ao de células solares Al-BSF;
- Ao eliminar a etapa de queima em alta temperatura da camada de alumínio posterior, aplicada aos dispositivos com Al-BSF, o abaulamento indesejado do substrato é evitado;
- Redução do consumo de materiais, substituindo a camada relativamente grossa com pasta de alumínio depositada na face posterior, de 20 μm de espessura, por uma camada de alumínio muito mais fina de alta pureza de $\sim 2 \mu\text{m}$;
- No processo LFC, o contato posterior pode ser formado sem danificar gravemente a camada de passivação posterior ou o substrato de silício. Isso é de grande importância para evitar a degradação do tempo de vida dos portadores de carga minoritários.

Pode-se evidenciar a flexibilidade do processamento de células solares LFC, pois foram realizados estudos com diferentes camadas de passivação e diferentes técnicas de deposição do metal [15].

2.4. Células Solares com Campo Retrodifusor

O campo retrodifusor, tem como objetivo minimizar a recombinação de portadores de carga minoritários na região posterior da célula solar. Este efeito é conseguido por meio de uma difusão de boro ou alumínio em lâminas de silício tipo

p. Em lâminas de silício tipo n, o BSF é formado pela difusão de fósforo. Desse modo, há a formação de um campo elétrico que repele os portadores de carga minoritários que se aproximam da superfície posterior, impedindo que se recombinem.

A face posterior de uma célula solar pode ser completamente recoberta com alumínio. Neste caso, tem-se uma superfície com alta velocidade de recombinação dos portadores de carga minoritários, devido ao contato metal-semicondutor.

Em células solares com estrutura n^+pp^+ , a formação de uma região p^+ altamente dopada na superfície posterior, forma o campo retrodifusor. Devido ao campo elétrico criado, que possibilita que uma menor quantidade de portadores de carga minoritários se recombinem na região, a tensão de circuito aberto (V_{oc}) e a densidade de curto circuito (J_{sc}) aumentam. Este resultado depende de alguns parâmetros [17]:

- da concentração superficial da dopagem da região p^+ assim como do perfil de concentração em função da profundidade;
- da recombinação na própria camada p^+ e
- da relação entre o comprimento de difusão e a espessura da lâmina de silício.

Para um bom contato ôhmico é requerida alta dopagem p^+ embaixo da região de contato com o metal, a qual também pode funcionar como um BSF local ou seletivo. Camadas de SiO_2 são utilizadas para passivação da superfície de células solares de silício, reduzindo a recombinação. Os contatos metálicos na região de BSF formada com boro geralmente são implementados com pasta com alumínio. Apesar da profundidade da região de BSF poder ser variada facilmente, a recombinação em superfície nos contatos metálicos Al-Si é relativamente elevada, porque a concentração de alumínio na liga de Al-Si é baixa, menor que 10^{19} cm^{-3} [18].

As regiões altamente dopadas (emissor ou campo retrodifusor) podem ser de três tipos distintos: homogêneos, seletivos e localizados. O primeiro tipo, que é o mais utilizado na indústria de células solares, apresenta concentração em superfície

e profundidade aproximadamente constante em toda a superfície da célula solar. O segundo apresenta duas regiões distintas: uma fina e pouco dopada nas regiões iluminadas e outra mais profunda e com maior concentração sob as trilhas metálicas. O terceiro apresenta a difusão do dopante somente embaixo dos contatos metálicos e o restante da lâmina está passivada com óxido de silício (SiO_2), por exemplo. Com este último método podem ser obtidas altas tensões de circuito aberto, visto que a recombinação na superfície é reduzida. Porém, as superfícies não dopadas ou pouco dopadas e passivadas com SiO_2 são vulneráveis à radiação ultravioleta e poderão se degradar com o tempo, acarretando em um aumento da recombinação em superfície [19].

No trabalho desenvolvido por Wehr [20], foram comparadas as principais características que evidenciam as diferenças entre células com campo retrodifusor e sem campo retrodifusor e dentre essas principais características pode-se citar:

1) A tensão de circuito aberto é da ordem de 50 mV a 100 mV maior que as células sem BSF;

2) A corrente de curto-circuito, o fator de forma e a eficiência são superiores aos valores encontrados para as células sem campo retrodifusor;

3) O coeficiente de temperatura em função da tensão de circuito aberto é menor comparado à célula sem BSF;

4) A degradação devido aos danos causados pela radiação é menor em células com BSF e com espessura menor;

5) O efeito do BSF não é tão benéfico em materiais com baixa resistividade ($< 1 \Omega\cdot\text{cm}$). O aumento da V_{oc} com a implementação do BSF só se torna significativo com o aumento da resistividade [20].

2.4.1. Campo Retrodifusor Homogêneo

No atual mercado mundial fotovoltaico, aproximadamente 90% das células solares são de silício cristalino do tipo-p [21]. A estrutura da célula solar típica de Si é formada por: contato frontal (malha metálica), filme antirreflexo (AR), emissor, base com campo retrodifusor e contato posterior. O emissor (tipo n^+) é dopado com

fósforo, enquanto o BSF (tipo p^+) é formado pela queima da pasta de alumínio depositada por serigrafia. Assim, uma célula solar de silício cristalino tem a estrutura n^+pp^+ [22]. Os primeiros relatos de uma célula solar com a estrutura n^+pp^+ foram em 1978 por Fossum *et al.* [23]. A repulsão dos portadores de carga minoritários pelo campo elétrico na região pp^+ , aumenta principalmente a tensão de circuito aberto [24].

A eficiência de células solares de silício cristalino tipo-p, dopadas com boro, tem aumentado constantemente. No entanto, como as lâminas têm a tendência de ficar cada vez mais finas, para reduzir os custos de produção, a recombinação em superfície torna-se mais relevante [25].

De acordo com Du *et al.* [22] o BSF de alumínio é o tipo de BSF mais amplamente utilizado para a fabricação de células solares de silício tipo-p. Durante o processo de queima da pasta na parte posterior da lâmina, o alumínio e o silício começam a formar um líquido Al-Si acima da temperatura eutética (577 °C). Segundo o diagrama de fases, o líquido Al-Si tem uma composição em função da temperatura. A temperatura típica de pico do processo de queima é de cerca de 750 °C a 850 °C. Durante o resfriamento, o Si é rejeitado a partir do líquido de Al-Si e recristaliza epitaxialmente sobre a superfície da lâmina. Entretanto, alguns átomos de Al são incorporados no silício e o BSF de alumínio é formado [22].

Segundo Nadal [26] a camada de alumínio que forma o BSF cumpre uma tripla função:

- produzir *gettering*;
- reduzir a recombinação dos portadores de carga minoritários na região posterior;
- atuar como refletor da radiação solar na face posterior [26].

A formação do campo retrodifusor pela difusão de alumínio pode produzir *gettering*. O *gettering* diminui a recombinação dos portadores minoritários em toda a lâmina, melhorando assim a eficiência do dispositivo. *Gettering* é o mecanismo no qual impurezas indesejadas são extraídas das regiões ativas dos dispositivos e

conduzidas a outras onde ficam inativas ou seu efeito fica, de certa forma, compensado. O *gettering* ocorre no processo de queima da pasta de alumínio [27].

Como a solubilidade das impurezas é maior na camada Al-Si do que no silício, há segregação, ou seja, há passagem das impurezas do silício para a camada alumínio-silício no momento em que a liga encontra-se na fase fundida e estas permanecem aprisionadas nesta região após o resfriamento, promovendo assim o efeito de *gettering* [28].

Em estudos desenvolvidos por Osório [29], um bom desempenho elétrico do dispositivo com BSF de alumínio depositado por serigrafia, depende de três variáveis de controle: 1) a composição química da pasta, 2) a quantidade de pasta depositada sobre a superfície da lâmina e 3) as condições de queima. Uma alternativa para a utilização do alumínio na formação da região p^+ é o dopante boro. A difusão de boro, comumente utilizada em células bifaciais para a formação da região de BSF, pode ser feita em toda a região posterior ou em área localizada [29].

O alumínio, depositado por serigrafia sobre a face posterior, é difundido em forno de esteira. Esta camada de Al compensa a dopagem tipo n, formando uma região p^+ que repele os portadores de carga minoritários. Além da camada de alumínio, depositam-se por serigrafia, duas barras coletoras de Ag/Al (prata/alumínio) na face posterior para permitir a soldagem das células solares e uma malha metálica de Ag (prata) na face frontal. Os metais são processados termicamente em forno de esteira, no qual simultaneamente ocorre a difusão do alumínio na lâmina de silício e a queima das pastas de Ag e Ag/Al para estabelecer o contato metal-semicondutor. Com este processo foram obtidas células solares que atingiram eficiências de 15% a 17% em silício monocristalino [30].

Uma das principais características da estrutura das células fabricadas em Si-Cz tipo p é a utilização de campo retrodifusor de alumínio depositado por serigrafia. O processo de produção industrial das células solares desenvolvidas em lâminas de silício grau solar Czochralski (Cz) tipo p com espessura de 200 μm , por Zanesco *et al.* [9] é composto das seguintes etapas: texturação, limpeza RCA, difusão de fósforo, ataque do silicato de fósforo e limpeza com RCA, deposição de

filme antirreflexo, serigrafia das pastas de Al e Al/Ag sobre a face posterior e da pasta de Ag na face frontal e isolamento das bordas. Para realizar o campo retrodifusor de alumínio, a pasta de Al foi depositada pela técnica de serigrafia e queimada em um forno de esteira [9].

Segundo Gu *et al.* [25] ao combinar o processo de dopagem de Al com menor solubilidade que o B em Si, um campo retrodifusor B/Al co-dopado (B/Al-BSF) foi criado para a fabricação de células solares de silício. Para a tecnologia existente de células amplamente utilizada, a concentração máxima de Al na camada BSF é limitada de acordo com a sua solubilidade sólida no Si, que é geralmente inferior a 10^{18} cm^{-3} . Este nível de dopagem não é suficiente para reduzir a recombinação na região do campo retrodifusor. Uma alternativa, para obter concentrações de 10^{19} cm^{-3} , o BSF de Al tem de ser formado a uma temperatura de queima alta como $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, por exemplo. Esta temperatura mais elevada, não só requer mais energia, mas também tem efeitos prejudiciais sobre as células solares, tais como o abaulamento e a contaminação por impurezas indesejadas. Uma alternativa é difundir B para criar um campo retrodifusor (BSF) dopado com B (B-BSF). O BSF de boro deve ter um desempenho superior em comparação com BSF de Al, devido à sua solubilidade ser maior no Si sólido. No entanto, a difusão de B requer geralmente, um passo a altas temperaturas, o que é dispendioso e pouco compatível com a tecnologia atual de células solares. Assim, é ainda necessário desenvolver uma nova técnica de obtenção de BSF altamente dopado para a indústria [25].

O avanço na formação da dopagem na face posterior da célula solar foi focado em dois objetivos principais: estabelecer um campo retrodifusor mais efetivo para repelir os portadores de carga minoritários e, assim, reduzir a recombinação na face posterior, e diminuir a recombinação de superfície estabelecendo uma boa passivação na face posterior. Ambos os efeitos podem ser obtidos se a metalização com alumínio na face posterior for trocada por uma camada de passivação dopada com boro para formar o campo retrodifusor. Diferente do alumínio, a dopagem com boro não torna a superfície opaca à radiação solar [31].

Com o objetivo de reduzir a espessura de alumínio, Gu *et al.* [32] utilizaram uma mistura de B e Al, em vez da pasta de Al convencional. Esta técnica permite

teoricamente uma baixa temperatura de queima e uma espessura da pasta de alumínio mais fina na parte posterior da lâmina. A concentração de Al e de B é determinada pela própria solubilidade do sólido na temperatura de queima. A concentração de dopante de B/Al na camada p^+ obtida a 700 °C é maior do que a concentração na camada p^+ formada com Al a 900 °C. Este método permite a obtenção de uma camada p^+ mais dopada a uma temperatura mais baixa [32].

Em um estudo recente, Zanesco *et al.* [33] apresentaram o desenvolvimento e comparação de células solares dopadas com boro utilizando substratos tipo p e tipo n. A difusão de boro tem por objetivo formar o emissor frontal em substratos tipo n (estrutura p^+nn^+) e o BSF em substratos tipo p. A dopagem por boro depositado por *spin-on* resultou em células solares com eficiências similares, independentemente do tipo de substrato. Na deposição de boro por *spin-on* o líquido com o dopante de boro é depositado e espalhado na superfície da lâmina por centrifugação e esta é posteriormente levada ao forno para difusão. Esta técnica difere da mais utilizada para difusão de boro, onde o líquido BBr_3 é usado como fonte de dopante. Neste caso, o N_2 é injetado no recipiente com BBr_3 e o vapor é levado para o tubo de quartzo, onde ocorre o processo de difusão [33].

2.4.2. Emissor Seletivo

As células solares de silício cristalino são baseadas na tecnologia de serigrafia para a formação do contato e emissor homogêneo possuindo eficiência de aproximadamente 18,4 %. Limitações na face posterior são supridas pela formação do campo retrodifusor e por modelos de emissor seletivo que permitem uma dissociação e otimização de áreas metalizadas e não metalizadas. Existem dois tipos de emissores que se encontram atualmente em prática tanto em indústrias como em laboratórios. São eles, o emissor homogêneo convencional, formado em toda a área da superfície da lâmina de silício, conforme comentado anteriormente e o emissor seletivo [34].

A estrutura do emissor seletivo oferece vantagens tanto para as regiões altamente dopadas sob os dedos impressos, quanto para as regiões pouco dopadas

entre os contatos. Células solares com emissor seletivo permitem o uso de valores de resistência de folha elevada da ordem de $200 \Omega/\square$ entre os contatos, enquanto que a resistência de folha sob os contatos é de cerca de $50\text{-}60 \Omega/\square$ para garantir uma excelente formação do contato ôhmico [18].

A alta concentração de dopagem na superfície reduz a resistência de contato. Além disso, a formação das camadas altamente dopadas de fósforo também serve para obter *gettering* de impurezas indesejadas, o que deve melhorar o desempenho da célula. As células solares industriais possuem a face frontal homogeneamente dopada, com uma resistência de folha de aproximadamente $50 \Omega/\square$. As regiões altamente dopadas normalmente são formadas por uma forte dopagem na face posterior e por uma fraca dopagem na face frontal. Isto conduz a uma resistência de folha reduzida na face frontal bem como menor recombinação Auger e SRH (Shockley-Read-Hall). Portanto, resulta em uma melhor resposta na região do azul do espectro solar e uma tensão de circuito aberto superior [34].

Os emissores seletivos proporcionam uma melhora na eficiência em relação ao padrão de células solares com emissor homogêneo, a partir de 0,3% a 2%, dependendo de outras etapas de aperfeiçoamento (melhora da passivação, metalização, etc.). A eficiência das células solares é aumentada com a formação do emissor seletivo, também quando comparada a dispositivos com emissor localizado. Ao diminuir a concentração em superfície de fósforo, os emissores seletivos se tornam mais sensíveis à passivação da superfície com nitreto de silício (SiNx), apresentando maiores valores de corrente de circuito aberto [34].

Outra técnica para a formação do emissor seletivo foi apresentada por Moon *et al.* [18], onde o emissor seletivo foi formado por uma técnica que utiliza silício poroso. Foi realizado um processo químico que cria poros no silício por moléculas de hidrogênio. Em seguida, criam-se discordâncias para acomodar esses defeitos. Outro dopante de baixo custo que foi estudado para formação seletiva do emissor n^+ sobre a superfície da lâmina de silício, foi a solução de ácido fosfórico (H_3PO_4) misturado com metanol (CH_4O), que provou ser uma fonte de dopagem de fósforo viável para a indústria de células solares. Os resultados indicam que o processo de difusão a partir da pulverização com ácido fosfórico diluído é uma alternativa viável

para o processo de difusão, devido à sua simplicidade e baixo custo. Um bom nível de dopagem foi alcançado por pulverização do agente dopante na região porosa e não porosa [18].

Segundo Rahman [34], uma nova forma de obter o emissor seletivo foi implementada a partir de um processo a laser, desenvolvido e patenteado por pesquisadores da Universidade de Stuttgart. Este processo de dopagem com radiação a laser é compatível para a produção industrial, bem como em um ambiente de pesquisa. Este processo de dopagem com radiação laser para formação do emissor seletivo pode ser realizado utilizando um laser pulsado. O silício fundido resfria e recristaliza-se, e forma um emissor seletivo tipo-n altamente dopado com fósforo. Aplicando este método no processo de dopagem para a formação do emissor seletivo em lâminas Cz tipo-p de 170 μm de espessura, foi obtido um ganho de eficiência (absoluta) de 0,5%. Esse processo permitiu a produção de células solares de 18,9%. O aumento na eficiência de 0,5% está relacionado com uma maior corrente de curto-circuito e uma maior tensão de circuito aberto, devido à menor recombinação e melhor resposta na região azul do espectro solar. O valor relatado para J_{sc} foi de 37,1 mA/cm^2 e para a V_{oc} foi 629 mV. Esta tecnologia acrescenta apenas um passo a mais na linha de processo industrial de fabricação de células solares [34].

Em estudos desenvolvidos por Zenzen *et al.* [35] foi observado a influência da formação do emissor seletivo por meio da aplicação da radiação laser sobre o emissor n^+ formado na difusão em forno convencional com POCl_3 como fonte líquida de dopante. Foi analisada a influência do óxido de silício rico em fósforo na difusão por laser. Concluiu-se que a presença do óxido influencia quando a irradiação do laser for maior que $21,4 \times 10^4 \text{ J}/\text{m}^2$ e o número de irradiações for maior que 15, com os melhores resultados de resistência de folha para a maior irradiação, $28,5 \times 10^4 \text{ J}/\text{m}^2$ e o número de irradiações for 25. Neste caso, a resistência de folha da região n^+ obtida com laser foi da ordem de 17 Ω/\square , enquanto que nas regiões que foram submetidas somente a difusão em forno convencional a resistência de folha foi da ordem de 41 Ω/\square [35].

No trabalho desenvolvido por Campos [36] é apresentado o desenvolvimento de células solares bifaciais com estrutura p^+nn^+ fabricadas em lâminas finas de Si-Cz com formação do emissor de boro a partir de deposição por *spin-on*, utilizando a solução PBF20 como dopante e difusão em forno convencional. Utilizando metalização por serigrafia, um comparativo entre a utilização de pastas de Ag, Ag/Al e Al demonstrou que a aplicação de pastas de Al permitiu a fabricação de células solares com maiores eficiências. No entanto, foi observado que a pasta de Al não é capaz de perfurar o filme antirreflexo (AR) de óxido de titânio (TiO_2), sendo então necessária a aplicação da pasta de Al antes da deposição do filme AR. Com a otimização da queima das pastas, eficiências próximas de 13 % foram obtidas e resultados de eficiência quântica interna demonstraram alta recombinação em superfície [36].

Costa [8] apresentou o desenvolvimento de células solares p^+nn^+ . Nesse mesmo estudo foram desenvolvidas e analisadas células solares industriais em substratos de Si-Cz com 62 cm^2 de área e foi demonstrado que a formação da região p^+ com o dopante PBF20, depositado por *spin-on* e difusão em forno convencional, possibilita a redução de processos térmicos, com difusão de boro e oxidação no mesmo processo térmico. Com este processo, foram fabricadas células bifaciais com eficiência de 14,3 % e 10,9 %, para a face frontal e posterior, respectivamente [8].

As células solares finas têm menor recombinação dos portadores de carga minoritário, devido à alta razão entre o comprimento de difusão e a espessura da lâmina de silício. As células solares com BSF de boro com a malha metálica posterior otimizada apresentam um aumento da eficiência com o decréscimo da espessura quando a face posterior é iluminada [37]. Módulos fotovoltaicos foram fabricados com células solares de $150\text{ }\mu\text{m}$ de espessura, atingindo a eficiência de 16 % para iluminação pela face frontal e de 9 % para iluminação pela face posterior [37], [38].

2.4.3. Regiões Altamente Dopadas Localizadas

O emissor localizado apresenta a difusão do dopante somente sob os contatos metálicos e todo o resto da lâmina está passivado com óxido de silício.

Com a passivação com óxidos podem ser obtidas altas tensões de circuito aberto, visto que a recombinação dos portadores de carga minoritários na superfície é reduzida. Porém, as superfícies pouco dopadas ou não dopadas e passivadas com SiO_2 são vulneráveis à radiação ultravioleta e irão degradar com o tempo, acarretando em um aumento da recombinação em superfície [17].

Segundo Duran *et al.* [31] o emissor ideal deve ter uma concentração de dopante em superfície relativamente baixa e uma profundidade de junção da ordem de $0,2 \mu\text{m}$. Este assunto vem sendo estudado desde 1981, quando Sze [39] publicou um artigo, sobre a barreira de energia potencial [31], [39].

Da mesma forma que o emissor seletivo, é possível formar um campo retrodifusor seletivo ou localizado. No caso da tecnologia LFC, forma-se o BSF localizado na região posterior [15].

O campo retrodifusor, que é formado pela difusão de alumínio na superfície posterior da célula solar, pode ser implementado de duas maneiras: campo retrodifusor posterior total, em toda a área, e campo retrodifusor posterior local (LBSF). O campo retrodifusor em toda área é o mais usado, pois é de fácil produção em escala industrial [40].

Já o LBSF, que tem função de contato também, tem surgido como alternativa para otimizar células com superfície posterior passivada [40]. Há estudos focados na resistência em série nos contatos, principalmente nas perdas devido a essa resistência [40], [41].

2.4.4. Passivação de Superfície

Para obter-se uma célula solar de silício com alta eficiência (maior ou igual a 20 %) é importante passivar ambas as faces da célula. A passivação consiste em diversos métodos que têm como objetivo reduzir a recombinação dos portadores de carga minoritários nas superfícies. Com boa passivação das superfícies, o comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários na célula solar pode exceder a espessura da lâmina de silício [12].

Um dos desafios para a produção de células solares comerciais é baixar o custo de produção. Portanto, otimizar as etapas do processo de produção se faz necessário. Neste sentido, os métodos de passivação a baixas temperaturas estão se tornando cada vez mais necessários [12].

O método padrão de passivação da superfície de silício – com dopagem ou sem dopagem – é a oxidação térmica a alta temperatura (~1000 °C). O óxido de silício formado termicamente proporciona excelente passivação de superfície em lâminas de silício tipo n e tipo p de alta resistividade (> 100 Ω.cm). Contudo, para resistividades baixas (~1 Ω.cm) a qualidade da passivação depende do tipo de dopagem no qual a lâmina foi submetida [10].

Células solares com 20 % de eficiência foram obtidas no trabalho desenvolvido por Das *et al.* [42], no qual foi realizada a formação de uma camada dielétrica de SiO₂, por *spin-on*, que realiza tanto *gettering* de impurezas indesejadas quanto a passivação de superfície em uma única etapa térmica. As medições da densidade de cargas na interface e da qualidade da passivação de superfície foram utilizadas para determinar a carga na camada dielétrica e o seu impacto na passivação da superfície [42].

Na estrutura p⁺nn⁺, para formar a camada p⁺, não se pode usar o alumínio como dopante, porque este torna a superfície opaca à radiação solar. Então, o boro é o dopante mais utilizado. A região n⁺ normalmente é produzida pela difusão de fósforo. Células solares com eficiência acima de 20 % foram produzidas em laboratório com esta estrutura. Pode-se citar a célula solar PERT (*passivated emitter rear totally diffused*), desenvolvida pela Universidade de New South Wales, Austrália, que atingiu a eficiência de 21,9 % e 21,1 % com lâminas de silício tipo n, crescido pelas técnicas da fusão zonal flutuante e Czochralski, respectivamente [43].

Um grande problema no desenvolvimento de células solares p⁺nn⁺ é a recombinação na superfície frontal dopada com boro, pois os filmes SiN_x (nitreto de silício) e SiO₂ (óxido de silício), que passivam de forma eficiente as superfícies dopadas com fósforo, não têm a mesma eficácia em passivar superfícies de tipo p [35].

Submeter as lâminas de silício a altas temperaturas durante o crescimento de óxido para passivação pode causar alguns problemas, dentre eles, diminuir o tempo de vida dos portadores de carga minoritários. Com a intenção de diminuir a temperatura ($< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) no processo de passivação da superfície, tem sido utilizada a deposição de nitreto de silício por PECVD (*deposição de vapor químico aprimorado por plasma*) [10].

O PECVD de SiN_x tem duas vantagens importantes para as células solares de silício. Em primeiro lugar, o índice de refração do SiN_x pode ser ajustado para se obter um excelente desempenho como filme antirreflexo. Em segundo lugar, o PECVD de SiN_x contém grandes quantidades de hidrogênio. Ao realizar um recozimento em temperatura de 600 a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, os átomos de hidrogênio auxiliam para passivar a superfície [10].

O processo a alta temperatura para crescer SiO_2 pode provocar a contaminação do substrato por metais, degradando o tempo de vida dos portadores minoritários. Uma alternativa é depositar uma fina camada de nitreto de silício que serve como filme antirreflexo em células solares, e também como material para passivar a superfície de silício do tipo n. Porém, a passivação com SiN_x é menos eficiente para a superfície de silício tipo p. Recentemente a utilização de deposição de camadas atômicas (ALD - *atomic-layer-deposited*) de um filme fino de Al_2O_3 tem se mostrado mais eficiente tanto em lâminas de silício tipo p como tipo n [44].

De acordo com estudos realizados por Seguini *et al.* [45] que utilizaram um filme de 10 nm de espessura depositado a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ seguido de recozimento em atmosfera de N_2 por 5 minutos a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, o tempo de vida dos portadores de carga minoritários alcançou o valor de 1 ms , o que indica que a passivação foi extremamente eficiente. A combinação de baixas temperaturas de deposição e a utilização de camadas finas tem facilitado o desenvolvimento dessa tecnologia. A deposição de Al_2O_3 aprimorada por plasma, em que a fonte de oxidação é O_2 , demonstra um elevado grau de passivação da superfície depois do recozimento à temperatura de $425\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos. Embora a deposição de Al_2O_3 aprimorada por plasma seja favorável para o processo à baixa temperatura, alguns fatores, como a exposição da interface aos radicais livres de oxigênio, tem de ser

considerada [45]. Durante o recozimento, o oxigênio difunde-se do Al_2O_3 para a camada de interface. Além disso, este processo de oxidação depende da espessura da camada de Al_2O_3 , pois camadas mais espessas de Al_2O_3 contêm uma quantidade mais elevada de oxigênio [46].

Nos estudos desenvolvidos por Lei *et al.* [44], depois de depositar uma fina camada de Al_2O_3 sobre a superfície de silício, por um processo térmico rápido (RTP), tratamentos térmicos foram utilizados para formar uma camada de óxido de silício interfacial entre o Al_2O_3 e o silício. Um filme fino de 35 nm de espessura de Al_2O_3 foi depositado sobre as superfícies das lâminas por ALD e após um processo térmico rápido, o óxido de silício formado apresentou 4 nm de espessura. Descobriu-se, então, que a temperatura no processo de RTP para a formação da camada de óxido de silício é crítica para a passivação da superfície e que não irá alterar somente a interface com Al_2O_3 , mas também a sua eficácia com relação ao tempo de vida dos portadores de carga minoritários [44].

Os filmes finos de Al_2O_3 apresentam uma elevada densidade de carga negativa fixa localizada perto da interface com o Si que gera um campo elétrico com efeito de passivação. A função do hidrogênio, quando relacionado à passivação da superfície com Al_2O_3 e SiO_2 é ser transportado a partir do Al_2O_3 para o SiO_2 a baixas temperaturas de recozimento de 400 °C, com a intenção de diminuir os defeitos na interface de SiO_2 / Si em temperaturas elevadas. Este processo resulta em um alto nível de passivação da interface [47].

Conforme estudos desenvolvidos por Kühnhold *et al.* [46], a elevada qualidade da passivação com Al_2O_3 é frequentemente atribuída à combinação de passivação química com um forte efeito de campo elétrico. Segundo essa análise, a passivação química estaria relacionada com uma camada de SiO_2 interfacial entre o silício e a camada de Al_2O_3 e uma possível saturação das ligações com hidrogênio, devido a etapa de recozimento que ocorre a uma temperatura de 400 °C em *forming gas* (mistura gasosa de H_2 e N_2). O efeito de campo é fornecido por uma elevada densidade de cargas negativas nas camadas de Al_2O_3 [46].

3. METODOLOGIA

3.1. Processo de Fabricação de Células Solares

Para desenvolver experimentalmente o processo de fabricação de células solares com BSF seletivo formado pela difusão de boro e deposição da pasta de alumínio seguida da queima/difusão em forno de esteira, foram utilizadas lâminas de silício crescido pela técnica Czochralski tipo p, grau solar, orientação dos planos <100>, espessura de (200 ± 30) μm , diâmetro de $(100 \pm 0,5)$ mm e resistividade de base variando de 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ a 20 $\Omega\cdot\text{cm}$. As células solares processadas foram pseudoquadradas com área de 61,58 cm^2 .

Uma característica das lâminas de silício tipo p é a mobilidade dos portadores de carga minoritários. Os elétrons têm mobilidade três vezes maior do que as lacunas e, por conseguinte, para o mesmo tempo de vida dos portadores de carga minoritários, o comprimento de difusão dos elétrons é maior. Como os elétrons são os portadores de carga minoritários em materiais do tipo p, e sabendo-se que o comprimento de difusão é um parâmetro importante do material para determinar a corrente elétrica gerada, esta é uma vantagem das lâminas de silício tipo p para a fabricação de células solares [48].

As lâminas de Si passaram por processos como a texturação, limpezas químicas com HF e RCA2, deposição do líquido com boro PBF20 por *spin-on*, difusão de boro e oxidação, difusão de fósforo a partir de POCl_3 , crescimento de uma camada de óxido de silício para passivação, deposição do filme antirreflexo (AR), deposição das pastas metálicas por serigrafia, queima das pastas de metalização e isolamento nas bordas, conforme resume a Figura 3.1. As etapas de difusão e oxidação utilizadas estão relacionadas com uma solicitação de patente

[49]. Na Figura 3.1 apresentam-se as etapas do processo que foram otimizados experimentalmente.

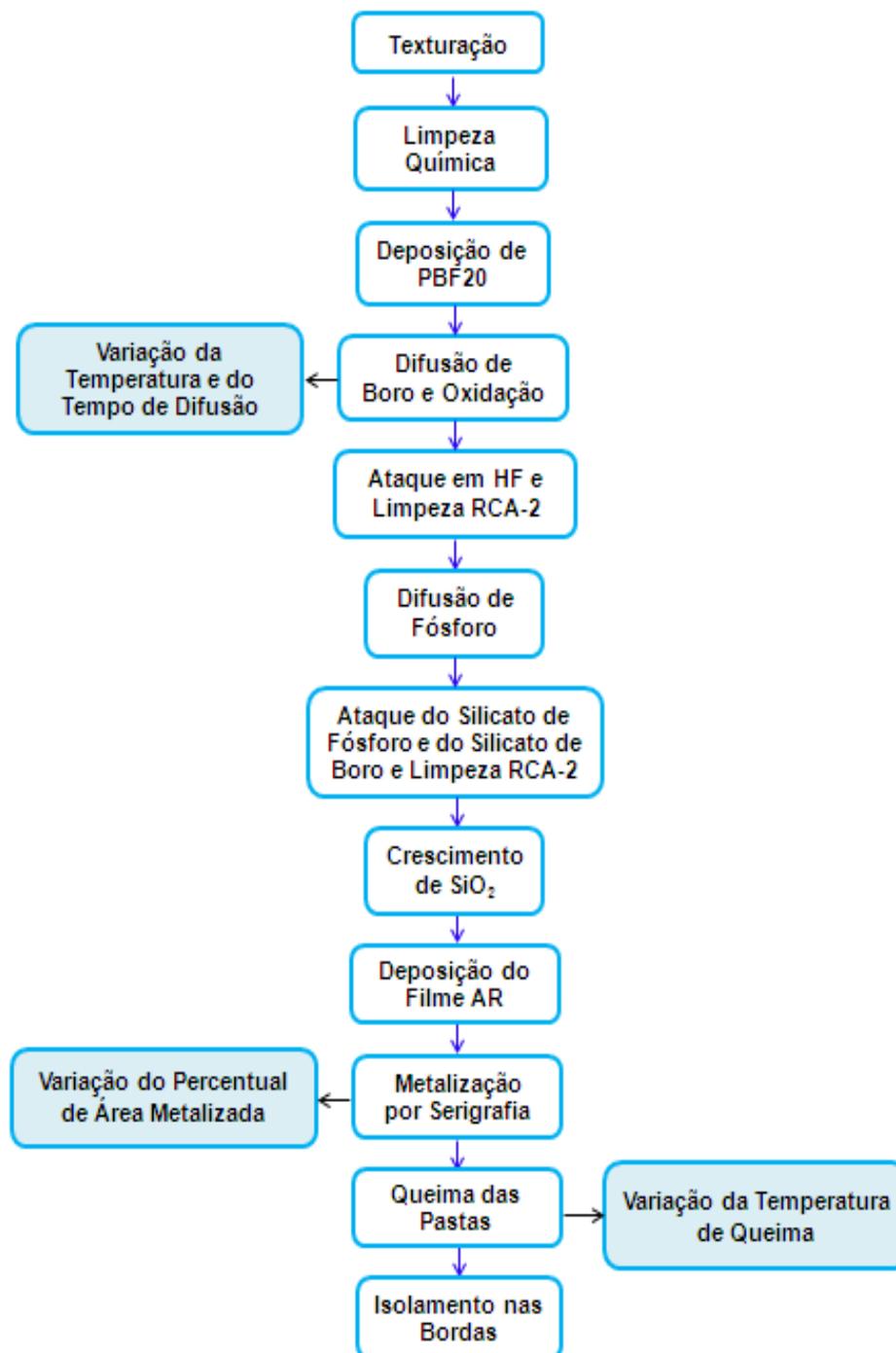


Figura 3.1. Etapas do processo de fabricação das células solares.

Na difusão de boro foi avaliada a influência da temperatura e do tempo de difusão nos parâmetros elétricos das células solares. O crescimento do óxido de

silício foi realizado para comparar células solares com e sem passivação, em ambas as faces com SiO_2 . Na etapa de metalização, variou-se o percentual da área da face posterior com pasta de alumínio. No processo de queima das pastas metálicas foi otimizada experimentalmente a influência da temperatura de queima/difusão das pastas metálicas.

Na Figura 3.2 apresenta-se a estrutura da célula formada por esse processo com a região p^+ formada pela difusão de boro e a região p^{++} formada pela difusão do alumínio, formando, então, o emissor seletivo. A camada de SiO_2 foi formada somente nos processos com passivação.

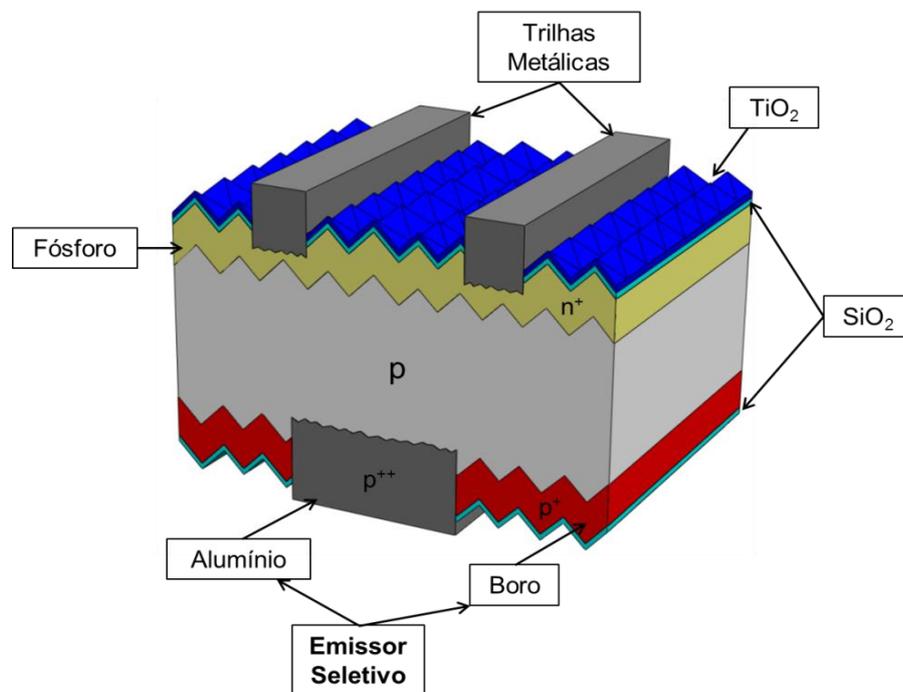


Figura 3.2. Estrutura n^+pp^+ com campo retrodifusor seletivo de alumínio e boro .

As regiões n^+ nas lâminas de silício foram caracterizadas durante as etapas do processo de fabricação pela medição da resistência de folha com o aparelho denominado de “quatro pontas”. Após o isolamento das bordas, a curva da densidade de corrente elétrica em função da tensão elétrica aplicada nas células solares foi medida para obter os parâmetros elétricos, também foi realizada a medição do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários e da resposta espectral.

3.1.1. Texturação e Limpezas Químicas

Para reduzir a reflexão das lâminas de silício foi realizada a texturação da superfície. Este processo químico ataca o silício muito mais rapidamente em uma direção cristalina que nas outras, expondo os planos {111} do cristal. As micropirâmides são formadas pela intersecção destes planos cristalinos [11].

Para a texturação as amostras de silício devem ter orientação <100>, pois o ataque é mais rápido sobre os planos {100} que sobre os planos {111}. A texturação foi realizada a fim de diminuir a refletância da radiação solar na superfície da lâmina de silício. A refletância da superfície torna-se em média 11%. Os ângulos das pirâmides são definidos pelas orientações dos planos cristalinos. Estes são, de tal modo, que os raios solares incidentes têm pelo menos duas possibilidades de serem absorvidos [50].

Este ataque anisotrópico é um ataque químico exotérmico em solução de álcool isopropílico, água deionizada e hidróxido de potássio na temperatura de 80 °C a 90 °C, para a formação das micropirâmides de base quadrada, como ilustra a Figura 3.3. Durante o ataque químico ocorrem reações químicas e estas reações resultam na reação global demonstrada na Equação 3.1 [50]:

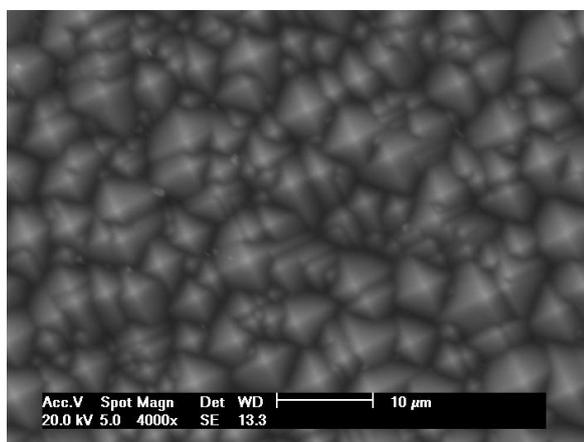
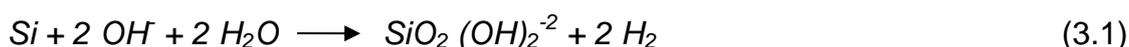


Figura 3.3. Superfície de uma lâmina de Si-Cz tipo p após o processo de texturação. Imagem obtida com o microscópio eletrônico de varredura (MEV).

As superfícies texturadas são muito mais eficazes no aprisionamento da radiação solar em todos os comprimentos de onda dentro da célula, incluindo radiação infravermelha [12].

As limpezas químicas são etapas do processo que têm a função de remover impurezas da superfície das lâminas de silício. Essas impurezas são indesejáveis, porque podem ser difundidas nas lâminas, como também, podem contaminar os equipamentos que são utilizados nas etapas de todo processo. As limpezas iniciais também servem para reduzir resíduos resultantes da etapa de texturação.

Para a remoção desses resíduos utilizou-se a solução química denominada RCA2, que é um padrão utilizado na fabricação de dispositivos semicondutores. A solução RCA2 é constituída por: ácido clorídrico, peróxido de hidrogênio e água deionizada. A proporção padronizada é de 1:1:5 e para que ocorra a reação de limpeza, a solução deve atingir e permanecer na temperatura entre 70 °C e 80 °C por um período de 10 minutos.

Foram também realizadas limpezas químicas após a difusão de boro e a difusão de fósforo. Durante a difusão de boro e de fósforo formam-se silicatos de boro e silicato de fósforo, respectivamente. Para a remoção desses silicatos, que são indesejáveis para o processo de fabricação de células solares, as lâminas foram imersas em um banho com ácido fluorídrico diluído (HF 1,2 %). Em seguida as lâminas foram limpas com água deionizada e imersas na solução química RCA2.

3.1.2. Difusão de Boro

Para formar o BSF seletivo de boro e alumínio, primeiramente foi realizada a difusão de boro. Neste trabalho, a região p^+ dopada com boro foi formada pela deposição do líquido dopante de boro PBF20 na região posterior da lâmina de silício tipo p, e pela difusão em forno convencional com tubo de quartzo, mostrado na Figura 3.4.



Figura 3.4. Forno convencional Bruce para difusão de fósforo, boro e oxidação.

A deposição da solução dopante de boro PBF20 foi realizada por *spin-on* em um equipamento chamado *Spinner*, ilustrado na Figura 3.5 (a), com velocidade angular de 1000 rpm durante 30 segundos. Após as lâminas foram colocadas em estufa, ilustrada na Figura 3.5 (b), à temperatura de 200 °C por 20 minutos e em seguida as lâminas foram introduzidas em forno convencional para difusão de boro [51].

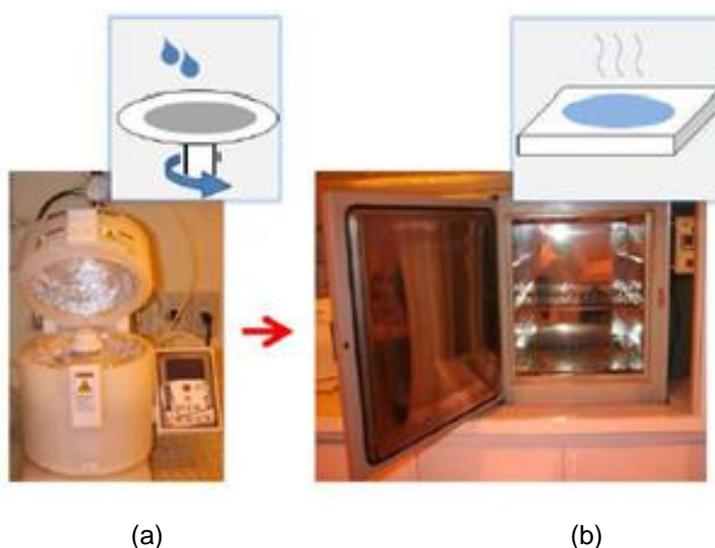


Figura 3.5. Deposição do PBF20 (a) por *spin-on* e (b) estufa para secagem [51].

Para a difusão de boro em silício são necessárias altas temperaturas e longos tempos neste processo, a fim de se obter concentrações em superfície e

profundidade de junção elevada [18]. O processo de difusão de boro e oxidação foi realizado em uma única etapa térmica, com o objetivo de diminuir a exposição das lâminas de silício a altas temperaturas, em diversas etapas do processo de fabricação.

Neste trabalho variou-se a temperatura e o tempo de difusão de boro. A temperatura de difusão de boro foi variada de 930 °C a 1000 °C para o tempo de difusão de 20 minutos. Em alguns processos foi mantida a temperatura e variado o tempo de difusão de 5 minutos a 30 minutos. Analisou-se a influência destes parâmetros nas características elétricas das células solares.

A difusão do boro tem vantagens, pois o boro é mais solúvel no silício do que o alumínio. Neste caso, a concentração em superfície do boro é mais elevada do que a obtida com alumínio e a difusão do boro resulta em junções mais uniformes. O boro tem um coeficiente de difusão da ordem de 10^{-12} cm²/s a uma temperatura de 1150 °C e sua alta solubilidade no silício possibilita a obtenção de uma concentração superficial maior que 10^{20} átomos/cm³ [52].

A simples redução da concentração do dopante poderia solucionar o problema da recombinação, porém outros parâmetros importantes afetam a escolha do melhor perfil de impurezas, tais como a recombinação em superfície, resistência em série (entre o emissor e a malha metálica) e o fator de sombra. Estes últimos estão diretamente relacionados. Portanto, o processo de otimização do BSF consiste em encontrar o melhor perfil de dopagem considerando as características de recombinação, a resistência em série e o fator de recobrimento da malha metálica [17].

3.1.3. Oxidação

O dióxido de silício pode ser crescido sobre a lâmina de silício por meio de oxidação térmica, que pode ser a clássica ou a rápida. A oxidação térmica clássica é a técnica mais utilizada em células solares em escala laboratorial, com a passivação da superfície frontal e posterior, juntamente com processos à alta temperatura e longa duração [53].

Para proteger a face posterior com boro na difusão de fósforo, foi crescido óxido de silício em ambas as faces das lâminas de silício. A oxidação foi realizada com um passo térmico a alta temperatura em um ambiente contendo oxigênio, em forno convencional de difusão com tubo de quartzo. Na Figura 3.6 mostra-se o forno utilizado no processo de oxidação [50], [54].



Figura 3.6. Forno utilizado para oxidação das superfícies das lâminas de silício.

Após a difusão de boro e fósforo, as lâminas foram limpas em solução com HF e RCA2 para realizar a oxidação para a passivação de ambas as superfícies [55]. Para este tipo de lâmina de silício, em trabalhos anteriores foi otimizada experimentalmente a espessura de óxido para uma passivação eficaz e obteve-se o valor de aproximadamente 10 nm [55], [56].

Foi passivada a superfície das lâminas de silício, para completar as ligações rompidas na superfície e desta forma, reduzir a velocidade de recombinação na superfície.

3.1.4. Difusão de Fósforo

Por meio da difusão de fósforo em um forno convencional com tubo de quartzo formou-se a junção pn [57]. Neste forno, ilustrado na Figura 3.4, circulam gases como nitrogênio, oxigênio e há um recipiente com uma solução líquida de oxiclreto de fósforo (POCl_3). A difusão de fósforo foi realizada em todos os processos com a mesma temperatura de $845\text{ }^\circ\text{C}$ [55], [54] e [57].

O fluxo de nitrogênio (carrier) é ajustado para proporcionar a troca dos gases de processo em um intervalo de tempo determinado. A mistura de nitrogênio e oxigênio promove a oxidação na superfície e, também, a reação química para obtenção do P_2O_5 . As reações químicas que ocorrem com o POCl_3 e a lâmina de silício são apresentadas nas Equações 3.2 e 3.3 [51]:



O nitrogênio passa pelo recipiente com POCl_3 e os átomos são levados para o interior do tubo de quartzo onde se encontram as lâminas de silício. A vazão dos gases para manter a estequiometria da reação química e fornecer a quantidade de átomos de fósforo no processamento é controlada por um programa computacional, que controla também a temperatura. Após a difusão de fósforo, o silicato de fósforo formado nas lâminas de silício foi removido com limpezas químicas [58].

3.1.5. Deposição do Filme Antirreflexo

Com o objetivo de aumentar a eficiência das células solares, foi depositado na superfície frontal um filme antirreflexo (AR), que tem a função de diminuir a refletância das células solares. O material que foi utilizado é o dióxido de titânio (TiO_2), com espessura de 60 nm. O equipamento utilizado foi uma evaporadora da marca Temescal, modelo BJD 2000 e a técnica de deposição utilizada foi de evaporação em alto vácuo com feixe de elétrons. O equipamento é mostrado na Figura 3.7.

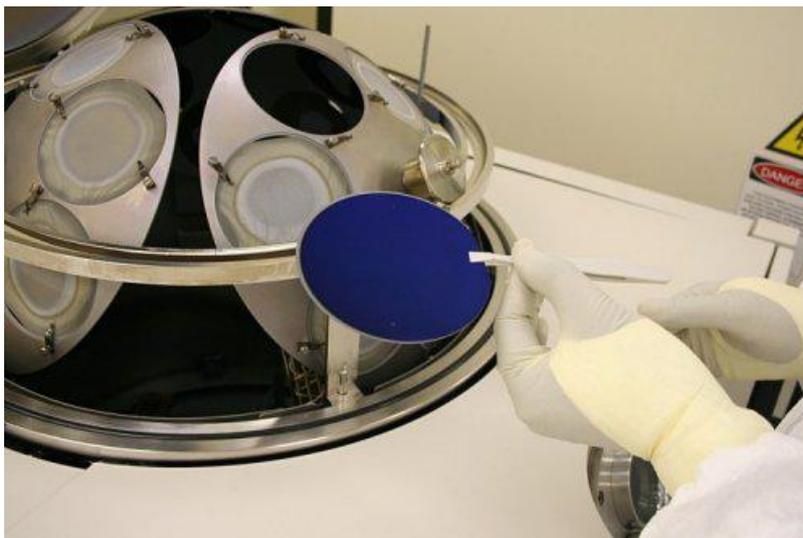


Figura 3.7. Evaporadora utilizada na deposição do filme antirreflexo e detalhe com uma lâmina de silício com o filme de TiO_2 .

3.1.6. Metalização por Serigrafia

Para realizar a deposição da pasta de alumínio utilizou-se o equipamento chamado de *screen-printer*. A Figura 3.8 apresenta o equipamento de serigrafia. Com este equipamento, a deposição de alumínio para formar o campo retrodifusor seletivo é mais rápida e fácil em comparação à utilização de líquidos dopantes com alumínio ou à evaporação em alto vácuo.



Figura 3.8. *Screen-printer* utilizado na deposição de malhas metálicas nas células solares.

Na face posterior da lâmina de Si o processo foi realizado depositando a pasta de alumínio que forma o emissor seletivo de alumínio e a pasta de prata/alumínio, que forma as barras coletoras. Para o procedimento, utilizou-se uma malha com desenho previamente gravado sobre uma tela. A lâmina de silício foi colocada no porta-amostra que fixa a amostra por um sistema a vácuo. Este porta-amostra foi deslocado para baixo da malha e o rodo distribuiu a pasta sobre a lâmina de silício. Os desenhos previamente gravados na malha permitem a deposição da pasta nas regiões permeáveis. A Figura 3.9 apresenta um desenho esquemático das etapas de deposição de pastas metálicas.

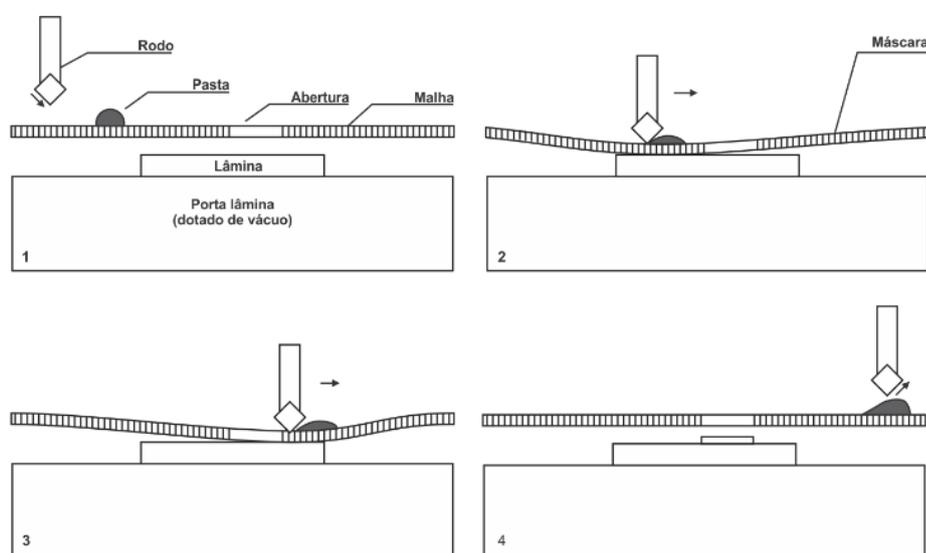


Figura 3.9. Esquema ilustrativo do processo de deposição da pasta metálica por serigrafia.

A tensão provocada pelo rodo na tela da malha tem que ser menor que o limite de elasticidade do material da mesma. Após a passagem do rodo, a tela retorna à posição inicial.

A variação do percentual da área metalizada na face posterior da lâmina de silício foi realizada com as malhas MA9%-38t, MB14%-76t e MC53%-400t, ilustradas na Figura 3.10. A malha MA9%-38t tem 9% da área de recobrimento com alumínio, 38 trilhas e duas barras coletoras de 2 mm de largura cada uma. A malha MB14%-76t tem 14 % de área de recobrimento com alumínio, 76 trilhas e duas barras coletoras de 4 mm de largura cada uma. A malha MC53%-400t possui 53%

de área de recobrimento com alumínio, 400 trilhas e duas barras coletoras de 10 mm de largura cada.

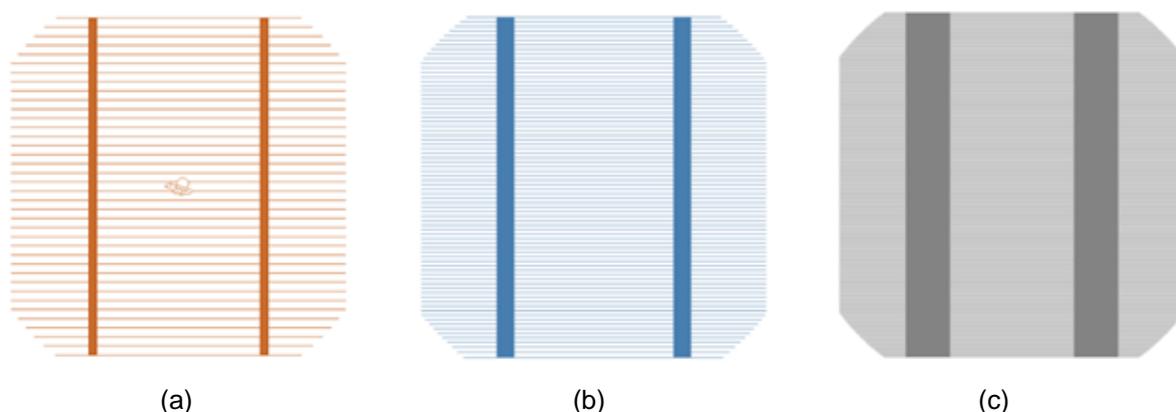


Figura 3.10. Desenho das malhas metálicas para a face posterior: a) malha MA9%-38t, (b) malha MB14%-76t e (c) malha MC53%-400t.

O processo de metalização por serigrafia também foi realizado na superfície frontal para formar a malha metálica e o contato na face frontal, seguindo o mesmo procedimento realizado na face posterior. Na deposição da malha metálica de prata na face frontal, existem alguns fatores que influenciam no resultado, tais como: a aderência da pasta na lâmina, a área de serigrafia, a tensão na tela, a velocidade do rodo e a distância entre a lâmina e a tela.

Na face frontal das lâminas foi utilizada a pasta de prata a PV17F e na face posterior das lâminas foi utilizada a pasta de alumínio PV381 e a pasta de alumínio e prata PV202 nas barras coletoras. Todas as pastas são produzidas pela *DuPont*.

Para a secagem e para o processo de queima/difusão das pastas metálicas depositadas nas lâminas, tanto na face posterior quanto na face frontal, foi utilizado um forno de esteira da marca RTC, mostrado na Figura 3.11. A secagem foi feita em temperaturas de 150 °C a 300 °C, variando para cada pasta, de acordo com a indicação do fabricante. A otimização do processo de queima/difusão das pastas metálicas ocorreu com a variação da temperatura de queima (T_Q) de 820 °C a 960 °C. A velocidade da esteira para todos os processos de queima foi de 300 cm/min [54], [55]. A temperatura de queima foi variada para cada temperatura de difusão de boro.



Figura 3.11. Forno de esteira, utilizado para a secagem e processo de queima/difusão das pastas metálicas.

A Figura 3.12 representa um esquema do perfil das temperaturas utilizadas no forno de esteira, que é provido de lâmpadas cuja emissão de radiação situa-se no infravermelho e no visível.

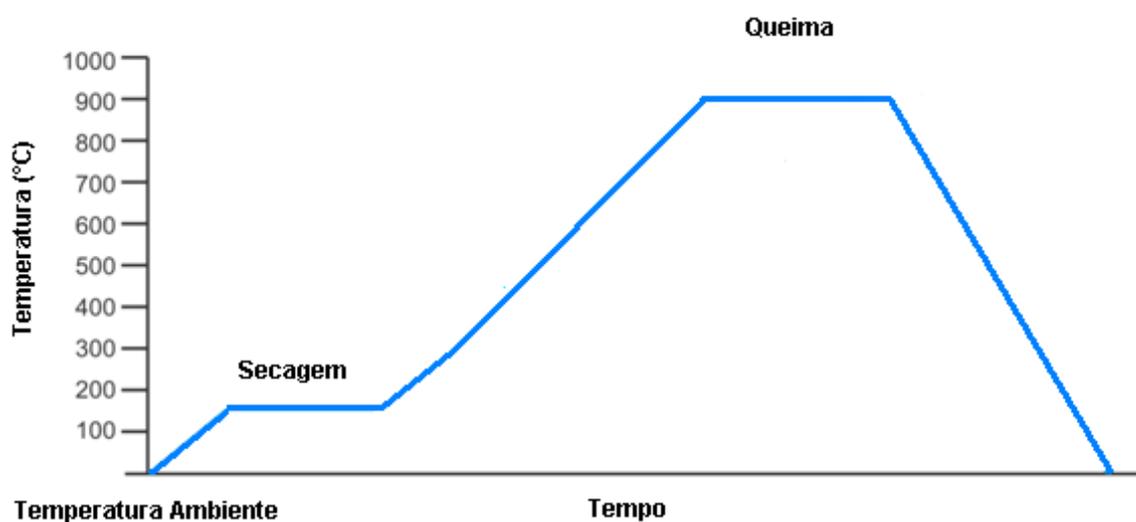


Figura 3.12. Zonas de aquecimento do forno de esteira durante a secagem e posterior queima/difusão das pastas metálicas.

3.2. Caracterização das Células Solares

3.2.1. Resistência de Folha

A medição da resistência de folha foi realizada com o aparelho denominado de “quatro pontas”. Esta medida forneceu a distribuição da dopagem obtida com a difusão de boro e de fósforo. A Figura 3.13 mostra o aparelho utilizado. Seu funcionamento consiste na aplicação de uma corrente elétrica fixa nos terminais externos e na medição da tensão elétrica entre os terminais internos.



Figura 3.13. Equipamento denominado “quatro pontas” utilizado para medir a resistência de folha.

A resistência de folha da camada dopada é a média da medição em 13 pontos distribuídos na lâmina de silício, conforme mostra a Figura 3.14. Os resultados esperados para a resistência de folha dependem do processo. Para cada processo foi realizada a medida da resistência de folha na face dopada com boro (face posterior, região p^+), e na face dopada com fósforo (face frontal, região n^+).

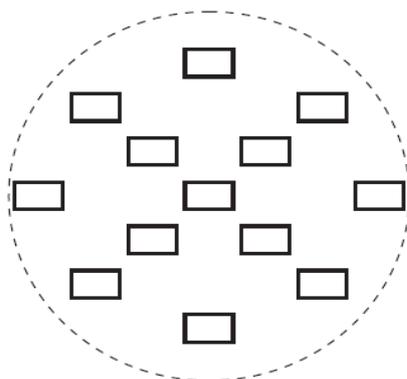


Figura 3.14. Distribuição dos pontos da medida da resistência de folha.

3.2.2. Curva da Corrente Elétrica em Função da Tensão Aplicada

Para obter a curva da densidade de corrente elétrica em função da tensão elétrica aplicada (I-V) das células solares foi utilizado um sistema automatizado de medição, com auxílio de um programa computacional, e um simulador solar, ilustrado na Figura 3.15. Para cada célula solar processada foi realizada a medição da curva I-V. Para obter a densidade de corrente elétrica, dividiu-se a corrente elétrica gerada pela área da célula solar, que neste caso é de 61,58 cm².



Figura.3.15. Simulador solar, utilizado na medição das células solares.

A medição da curva I-V foi realizada em condições padrão: irradiância de 1000 W/m², espectro solar AM1,5G e temperatura das células solares de 25 °C. É a partir da curva I-V que se obtêm os principais parâmetros elétricos de uma célula solar, tais como a V_{OC}, a I_{SC}, a J_{SC}, o FF e a eficiência.

3.2.3. Resposta Espectral e Eficiência Quântica

A resposta espectral (RE) é definida como a corrente produzida pela célula solar medida em relação à potência incidente para um determinado comprimento de

onda. A radiação solar monocromática gera pares elétron-lacuna na célula solar com uma distribuição espacial dada pela Equação 3.4 [12]:

$$G(\lambda) = [1 - \rho(\lambda)\alpha(\lambda)Ne^{-\alpha(\lambda)x}] \quad (3.4)$$

sendo N o fluxo de fótons incidentes, $\rho(\lambda)$ é a refletância (fração refletida) e $\alpha(\lambda)$ o coeficiente de absorção. Para comprimentos de onda na região do ultravioleta (UV), $\alpha(\lambda)$ é grande e a radiação solar é absorvida rapidamente ao penetrar na célula solar. Em comprimentos de onda intermediários, $\alpha(\lambda)$ é menor. A radiação solar de comprimento de onda maiores é pouco absorvida na região ativa da célula [12].

A partir da medição da resposta espectral das células solares, a eficiência quântica externa (EQE) é calculada. O conceito de eficiência quântica externa representa o número de pares elétron-lacuna que são coletados na célula solar em comparação ao número de fótons incidentes, de acordo com a Equação 3.5:

$$RE \lambda = \frac{q\lambda}{hc} EQE \lambda \quad (3.5)$$

onde q é a carga do elétron, λ é comprimento de onda, h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz. A eficiência quântica é afetada por efeitos de recombinação de superfície e pelos comprimentos de difusão dos portadores minoritários de carga na base e no emissor [59].

A partir da eficiência quântica externa pode-se obter a eficiência quântica interna (EQI). A EQE inclui efeitos de perdas ópticas como transmissão e reflexão, já a EQI representa a eficiência que os fótons não transmitidos ou refletidos podem gerar os pares elétron-lacunas coletáveis [1].

A Figura 3.16 ilustra uma curva característica de EQE, onde é mostrada a eficiência quântica ideal, onde todos os fótons, para cada comprimento de onda, são absorvidos e os portadores de carga minoritários resultantes são coletados [51].

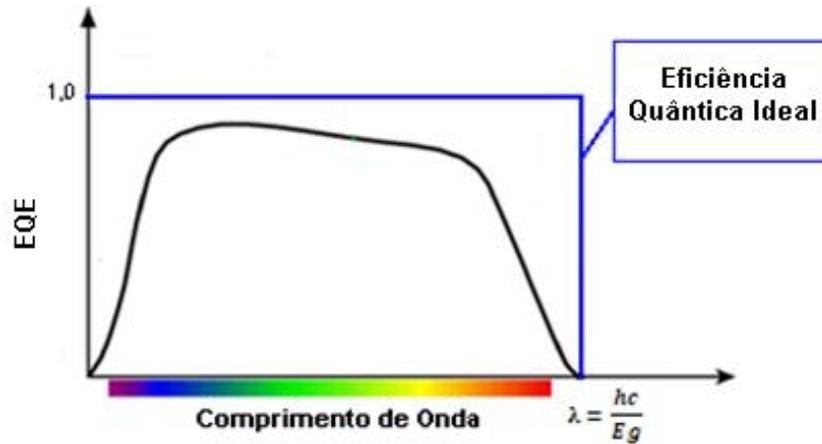


Figura 3.16. Representação da curva de eficiência quântica externa de uma célula solar. Adaptado de [51].

Se a refletância da superfície da célula é conhecida, pode-se calcular a eficiência quântica interna EQI da célula solar, como mostra a Equação 3.6:

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

onde $\rho(\lambda)$ é a refletância da superfície pela qual a célula é iluminada. A partir do sistema mostrado na Figura 3.17, são realizadas as medidas de refletância e resposta espectral. Este equipamento opera com duas fontes de iluminação, uma lâmpada de xenônio com potência de 75 W e uma lâmpada halógena com potência de 100 W, conectadas a um monocromador, que realiza as medições no intervalo de comprimento de onda de 300 nm a 1100 nm. Também possui uma esfera integradora para a medição da refletância.



Figura 3.17. Equipamento utilizado para medição da resposta espectral e refletância.

A eficiência quântica interna está relacionada com a estrutura da célula solar. A profundidade das regiões altamente dopadas, o tempo de vida dos portadores de carga minoritários nestas regiões, a existência e efetividade do campo retrodifusor, podem ser identificados pela medida da resposta espectral [1]. Para comparar as células solares com e sem passivação com óxido de silício foi medida a resposta espectral e a refletância para obter a eficiência quântica interna.

3.2.4. Comprimento de Difusão dos Portadores de Carga Minoritários

O comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários é o caminho médio que os portadores de carga podem percorrer na lâmina de silício antes da sua recombinação. Quanto maior o comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários, maiores serão a I_{SC} e a V_{OC} , por aumentar a probabilidade dos portadores de carga minoritários serem coletados antes da sua recombinação.

O comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários e a recombinação superficial posterior são responsáveis por alterações observadas na resposta espectral na região de comprimentos de onda longos. A resposta espectral na região de comprimentos de onda curtos permite avaliar a recombinação superficial e no campo retrodifusor [60].

A técnica LBIC (*light beam induced current*) é utilizada para a obtenção da distribuição bidimensional de parâmetros de caracterização das células solares, tais como: comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários (L_D), refletância e eficiência quântica. A distribuição bidimensional do L_D foi obtida com o equipamento WT-2000PV, da *Semilab*, mostrado na Figura 3.18, por meio de quatro fontes de radiação laser correspondentes aos comprimentos de onda de 973 nm, 953 nm, 845 nm e 648 nm.



Figura 3.18. Equipamento WT-2000PV para a medição do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários com a técnica LBIC.

Para comparação, a distribuição bidimensional do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários foi medida em células solares produzidas com diferentes tempos e temperaturas de difusão de boro e em células processadas com e sem passivação.

4. DESENVOLVIMENTO E ANÁLISE DO CAMPO RETRODIFUSOR SELETIVO DE BORO E ALUMÍNIO

4.1. Influência da Temperatura de Queima das Pastas Metálicas e da Temperatura de Difusão de Boro

4.1.1. Análise dos Valores Médios dos Parâmetros Elétricos

Para avaliar a influência da temperatura de queima das pastas metálicas, foram processadas células solares com diferentes temperaturas de difusão de boro de (T_B) 930 °C a 1000 °C. A Tabela 4.1 e a Figura 4.1 apresentam os valores médios da tensão de circuito aberto, da densidade de corrente de curto-circuito, do fator de forma e da eficiência das células solares em função da temperatura de queima/difusão (T_Q) no forno de esteira e da temperatura de difusão de boro (T_B) em forno convencional de quartzo. Na Tabela 4.1 estão os valores obtidos da resistência de folha (R_{\square}) do emissor de boro (região p^+), formada para cada T_B e os valores médios foram calculados a partir dos parâmetros elétricos de 2 a 5 células solares. Os maiores valores médios de eficiência para cada temperatura de difusão de boro foram destacados em negrito.

Como mostra a Tabela 4.1 e a Figura 4.1-d, a maior eficiência média foi de 15,3 % e ocorreu no intervalo de temperatura de difusão de boro (T_B) de 960 °C a 980 °C e temperatura de queima das pastas metálicas (T_Q) de 860 °C e 870 °C. Para estes valores de temperatura de difusão de boro, a resistência de folha ($R_{\square B}$) variou aproximadamente 54 Ω/\square a 37 Ω/\square . Observa-se na Figura 4.1-c que este resultado está relacionado com os maiores valores do fator de forma. Da Tabela 4.1 e da Figura 4.1-d constata-se que a temperatura de queima que resultou na maior eficiência média depende da temperatura de difusão de boro e que há uma pequena tendência de aumento da melhor temperatura de queima das pastas metálicas com

a diminuição da temperatura de difusão de boro. Para todos os valores de temperatura de difusão de boro avaliados, a variação da eficiência média em função da temperatura de queima é inferior a 0,9 % (absoluto) e em média foi de 0,4 % (absoluto). Estão destacados os valores médios relativos às melhores temperaturas de queima/difusão das pastas metálicas para cada temperatura de difusão.

Tabela 4.1. Valores médios dos parâmetros elétricos das células solares com diferentes temperaturas de difusão de boro (T_B), em função da temperatura de queima das pastas de metalização (T_Q).

T_B (°C)	$R_{\square B}$ (Ω/\square)	T_Q (°C)	Nº de células	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	η (%)
1000	21,8 ± 0,5	850	2	593,6 ± 1,1	33,9 ± 0,0	0,717 ± 0,003	14,4 ± 0,1
		860	2	594,1 ± 3,2	33,9 ± 0,0	0,720 ± 0,018	14,5 ± 0,4
		870	2	593,2 ± 0,3	33,8 ± 0,3	0,740 ± 0,006	14,8 ± 0,0
		880	2	594,1 ± 0,4	33,7 ± 0,2	0,735 ± 0,006	14,7 ± 0,1
990	23,0 ± 1,8	850	4	597,5 ± 1,2	33,7 ± 0,1	0,740 ± 0,008	14,9 ± 0,1
		860	4	595,5 ± 3,6	33,8 ± 0,1	0,723 ± 0,023	14,6 ± 0,5
		870	4	595,0 ± 1,2	33,9 ± 0,2	0,722 ± 0,018	14,6 ± 0,4
		880	4	592,4 ± 0,9	33,8 ± 0,1	0,739 ± 0,008	14,8 ± 0,2
980	36,7 ± 1,1	850	4	588,2 ± 1,6	33,8 ± 0,1	0,757 ± 0,008	15,1 ± 0,1
		860	4	587,8 ± 0,9	33,8 ± 0,1	0,772 ± 0,004	15,3 ± 0,1
		870	4	589,0 ± 1,8	33,9 ± 0,1	0,743 ± 0,022	14,8 ± 0,5
		880	4	588,6 ± 2,4	33,8 ± 0,1	0,741 ± 0,024	14,7 ± 0,5
970	43,2 ± 1,7	850	4	592,5 ± 0,6	33,9 ± 0,1	0,737 ± 0,035	14,8 ± 0,7
		860	4	591,8 ± 1,0	33,7 ± 0,1	0,762 ± 0,010	15,2 ± 0,2
		870	5	590,0 ± 1,6	33,9 ± 0,1	0,762 ± 0,018	15,3 ± 0,4
		880	4	588,7 ± 0,4	33,8 ± 0,1	0,758 ± 0,006	15,1 ± 0,1
960	54 ± 7	850	2	592,3 ± 0,8	33,9 ± 0,1	0,743 ± 0,013	14,9 ± 0,3
		860	4	592,5 ± 0,8	33,8 ± 0,1	0,761 ± 0,010	15,3 ± 0,2
		870	4	585,1 ± 2,1	33,9 ± 0,1	0,735 ± 0,028	14,6 ± 0,6
		880	4	590,2 ± 0,5	33,7 ± 0,0	0,754 ± 0,036	15,0 ± 0,7
950	55,8 ± 2,0	850	2	587,6 ± 0,5	33,8 ± 0,0	0,749 ± 0,001	14,9 ± 0,0
		860	4	585,9 ± 0,6	33,7 ± 0,1	0,759 ± 0,007	15,0 ± 0,1
		870	5	583,5 ± 1,4	33,9 ± 0,1	0,752 ± 0,009	14,9 ± 0,2
		880	4	584,0 ± 1,4	33,8 ± 0,1	0,767 ± 0,016	15,1 ± 0,4
940	62,8 ± 1,9	850	4	585,5 ± 2,1	33,9 ± 0,1	0,756 ± 0,007	15,0 ± 0,2
		860	4	585,2 ± 1,8	33,9 ± 0,1	0,765 ± 0,005	15,2 ± 0,1
		870	4	584,1 ± 0,7	33,9 ± 0,2	0,762 ± 0,004	15,1 ± 0,1
		880	3	583,6 ± 0,7	33,7 ± 0,2	0,771 ± 0,004	15,2 ± 0,1
930	73,8 ± 1,6	850	3	588,2 ± 0,1	33,9 ± 0,0	0,745 ± 0,003	14,9 ± 0,1
		860	4	587,6 ± 0,7	33,9 ± 0,1	0,745 ± 0,014	14,8 ± 0,3
		870	5	585,3 ± 0,7	33,8 ± 0,1	0,758 ± 0,007	15,0 ± 0,2
		880	3	592,2 ± 2,2	33,8 ± 0,1	0,754 ± 0,019	14,8 ± 0,5

Na Figura 4.1-a observa-se que em média a tensão de circuito aberto tende a decrescer com o aumento da temperatura de queima/difusão. Este resultado não é o esperado, pois com o aumento da T_Q , a difusão de Al nas trilhas metálicas é mais profunda e deveria aumentar a V_{oc} . Provavelmente, ocorreu contaminação das lâminas de Si no forno de esteira, com o aumento da T_Q resultando na redução da

V_{OC} . Considerando o valor da temperatura de queima das pastas metálicas que resultou na maior eficiência média, a V_{OC} média variou de 583,6 mV a 597,5 mV e tende a aumentar com o aumento da temperatura de difusão de boro, devido a formação do campo retrodifusor mais profundo entre as trilhas metálicas.

Da Figura 4.1-b nota-se que a densidade de corrente de curto-circuito é pouco afetada pela temperatura de queima das pastas metálicas. Porém, na Figura 4.1-c observa-se que o fator de forma médio variou de 0,717 a 0,772 e em geral os menores valores ocorreram para a menor T_Q de 850 °C. Esta variação do fator de forma é maior que a esperada e, provavelmente, deve-se a problemas no processo de deposição por serigrafia das malhas metálicas. Comparando-se a Figura 4.1-c com a Figura 4.1-d verifica-se que o comportamento da eficiência média em função da temperatura de queima foi definido pelo comportamento do fator de forma.

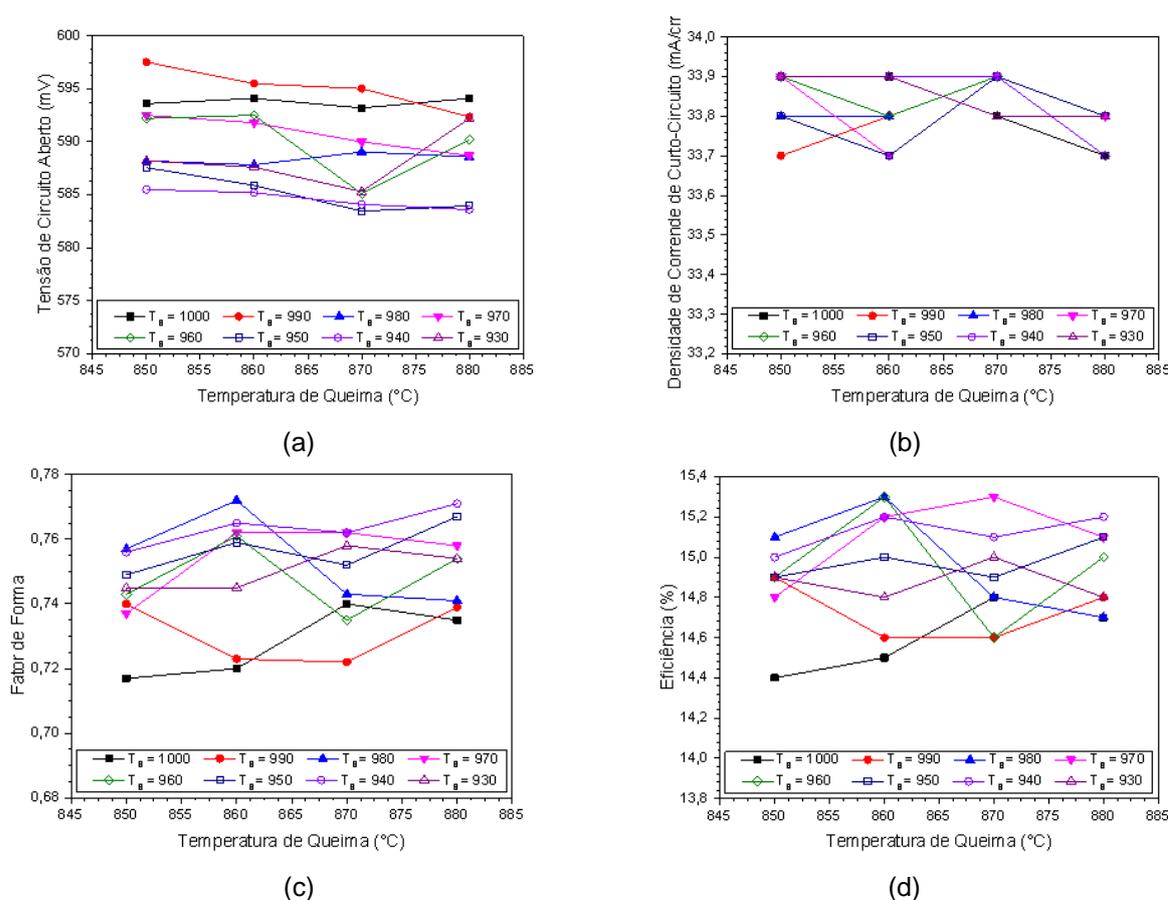


Figura 4.1. Valores médios (a) da tensão de circuito aberto, (b) da densidade de corrente de curto-circuito, (c) do fator de forma e (d) da eficiência das células solares em função da temperatura de queima das pastas metálicas para diferentes temperaturas de difusão de boro.

As células solares mais eficientes foram obtidas com T_B de 950 °C a 970 °C, com variação da eficiência de 15,6 % a 15,7 %. A maior eficiência foi de 15,7 % ocorreu para a T_B de 960 °C e T_Q de 880 °C. Conclui-se que a tensão de circuito aberto tende a aumentar com a T_B , porque há maior profundidade da dopagem do boro entre as trilhas metálicas.

Para comprovar a influência da T_Q nos parâmetros elétricos e, principalmente, no fator de forma repetiram-se dois processos com temperatura de difusão de boro de 970 °C. Os valores dos parâmetros elétricos para cada T_Q são apresentados na Tabela 4.2. No processo ES1 a variação da temperatura de queima/difusão das pastas metálicas foi de 850 °C a 880 °C. No processo ES2 as T_Q foram: 820 °C, 840 °C, 880 °C e 900 °C. Portanto, a variação da temperatura de queima/difusão das pastas metálicas foi maior que a apresentada na Tabela 4.1 de: 820 °C a 900 °C. No processo ES1 a resistência de folha do emissor de fósforo foi de $(48 \pm 7) \Omega/\square$ e do campo retrodifusor de boro foi de $(29,1 \pm 0,8) \Omega/\square$ e no processo ES2 a resistência de folha do emissor de fósforo foi de $(65 \pm 3) \Omega/\square$ e do campo retrodifusor de boro foi de $(44,2 \pm 1,3) \Omega/\square$.

Da Tabela 4.2 pode-se concluir que para a temperatura de difusão de boro de 970 °C, com a temperatura de queima de 870 °C obteve-se o maior valor da eficiência média de $(15,1 \pm 0,6) \%$. Porém, no intervalo de temperatura de queima de 860 °C e 870 °C a eficiência média foi igual ou superior que 14,9 %. O melhor valor médio do fator de forma foi de $(0,750 \pm 0,006)$ e ocorreu na temperatura de queima de 870 °C. Observou-se que o fator de forma médio aumentou até a temperatura de queima de 900 °C, atingindo o valor de 0,760. Da mesma forma, notou-se que a V_{OC} média aumenta com a temperatura de queima e os maiores valores ocorreram para temperatura de queima no intervalo de 850 °C a 870 °C. A partir deste valor, a V_{OC} começou a diminuir. Novamente, confirma-se que a J_{SC} é pouco afetada pela temperatura de queima. Somente diminuiu para o menor valor de temperatura de queima de 820 °C.

Conforme pode-se observar na Tabela 4.2, as células solares com os maiores valores de fator de forma e eficiência foram destacadas. A maior eficiência de

15,1 % foi obtida para as temperaturas de queima de 840 °C, 870 °C, 880 °C e 900 °C com o fator de forma variando de 0,754 a 0,760.

Tabela 4.2. Parâmetros elétricos das células solares processadas com a temperatura de queima e tempo de difusão de boro de 970 °C e 20 minutos, em função da temperatura de queima das pastas de metalização.

Processo	T _q (°C)	N° de Células	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
ES2	820	3	564,5	33,5	0,526	10,0
			587,7	33,0	0,526	10,2
			590,1	33,9	0,654	13,1
Média			580,8 ± 14,1	33,5 ± 0,5	0,568 ± 0,074	11,1 ± 1,7
ES2	840	4	590,0	34,1	0,730	14,7
			590,5	33,7	0,756	15,1
			591,6	33,8	0,738	14,8
			589,0	33,8	0,667	13,3
Média			590,3 ± 1,1	33,9 ± 0,2	0,723 ± 0,039	14,5 ± 0,8
ES1	850	4	595,1	33,4	0,726	14,4
			595,1	33,6	0,723	14,5
			595,0	33,5	0,711	14,2
			591,6	34,1	0,741	14,9
Média			594,2 ± 1,8	33,7 ± 0,3	0,725 ± 0,012	14,5 ± 0,3
ES1	860	4	594,2	33,7	0,741	14,8
			592,5	34,2	0,742	15,0
			593,3	33,7	0,744	14,9
			594,7	35,1	0,713	14,9
Média			593,7 ± 1,0	34,2 ± 0,7	0,735 ± 0,015	14,9 ± 0,1
ES1	870	4	593,9	33,7	0,754	15,1
			592,2	34,0	0,745	15,0
			592,6	34,1	0,744	15,0
			592,0	33,7	0,755	15,1
Média			592,7 ± 0,9	34,0 ± 0,2	0,749 ± 0,006	15,1 ± 0,6
ES1	880	4	587,9	33,9	0,759	15,1
			585,8	33,9	0,750	14,9
			585,6	33,9	0,746	14,8
			585,5	33,7	0,747	14,8
Média			585,6 ± 0,15	33,8 ± 0,1	0,747 ± 0,002	14,8 ± 0,6
ES2	900	4	585,5	33,9	0,746	14,8
			585,4	33,9	0,760	15,1
			581,7	33,9	0,739	14,6
			583,3	33,8	0,743	14,7
Média			584,0 ± 1,8	33,9 ± 0,1	0,747 ± 0,009	14,8 ± 0,2

4.1.2. Análise das Células Solares de Maior Eficiência

Os parâmetros elétricos das células solares mais eficientes com campo retrodifusor seletivo de boro e alumínio em função da temperatura de difusão de boro e da temperatura de queima/difusão são apresentados na Tabela 4.3 e na Figura 4.2. Esses valores foram retirados dos processos apresentados na Tabela

4.1, das células processadas para cada temperatura de difusão de boro em função da temperatura de queima/difusão das pastas metálicas.

Tabela 4.3. Parâmetros elétricos das células solares com maior eficiência e com campo retrodifusor seletivo de boro e alumínio em função da temperatura de difusão de boro.

T_B (°C)	R_{\square} (Ω/\square)	T_Q (°C)	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)
1000	21,8 ± 0,5	870	593,4	33,6	0,744	14,8
990	23,0 ± 1,8	880	593,5	33,9	0,751	15,1
980	36,7 ± 1,1	860	588,7	33,8	0,775	15,4
970	43,2 ± 1,7	850	592,6	33,8	0,780	15,6
960	54 ± 7	880	590,7	33,7	0,787	15,7
950	55,8 ± 2,0	880	585,8	33,7	0,788	15,6
940	62,8 ± 1,9	880	583,3	33,8	0,774	15,3
930	73,8 ± 1,6	880	585,6	33,8	0,771	15,3

A partir dos resultados da Tabela 4.3, confirmou-se que a temperatura de queima que resulta nas eficiências mais altas tende a aumentar com a diminuição da temperatura de difusão de boro. A maior eficiência foi de 15,7 % e ocorreu para a temperatura de difusão de boro de 960 °C e temperatura de queima de 880 °C. Neste caso, a resistência de folha da região dopada com boro foi de (54 ± 7) Ω/\square .

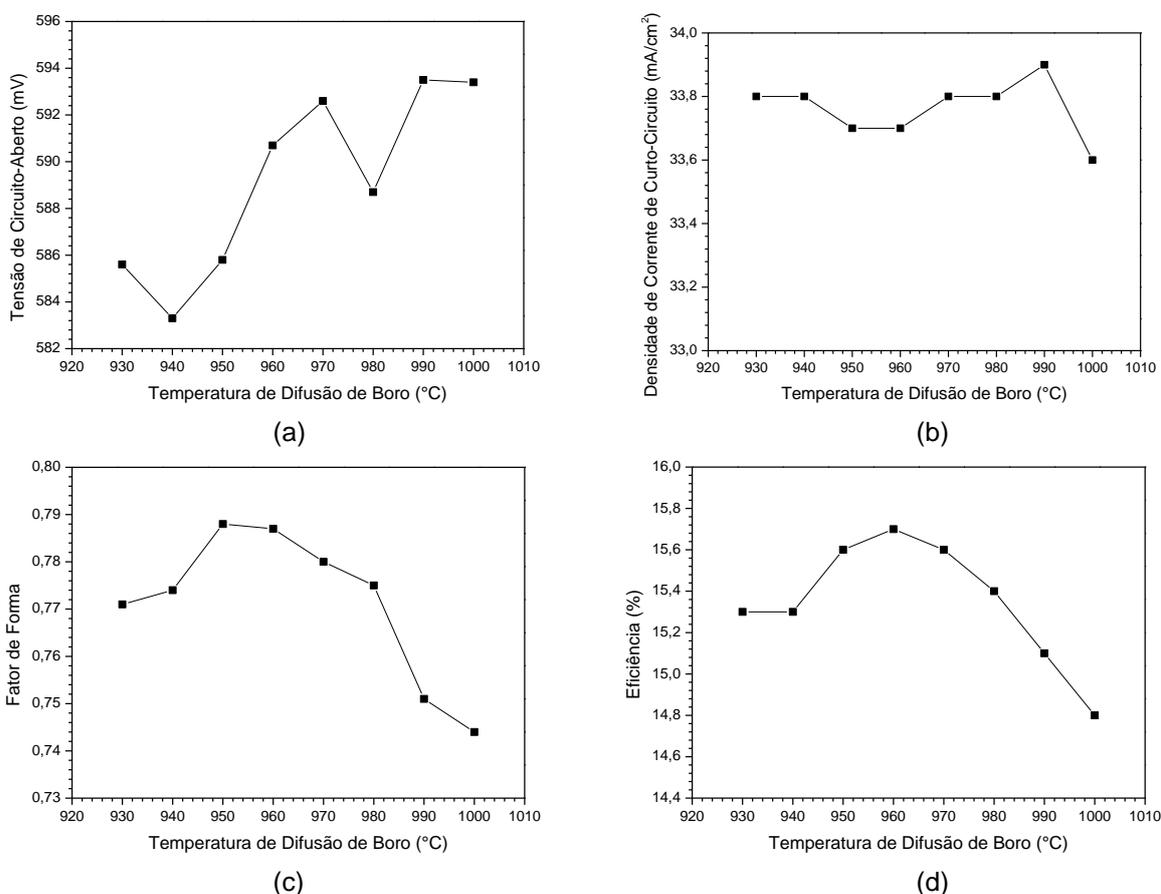


Figura 4.2. Valores (a) da tensão de circuito aberto, (b) da densidade de corrente de curto-circuito, (c) do fator de forma e (d) da eficiência das células solares mais eficientes em função da temperatura de difusão de boro.

A partir da Figura 4.2-d, nota-se que para a temperatura de difusão de boro entre 950 °C e 970 °C, a eficiência foi de 15,6 % - 15,7 %. Confirma-se que a tensão de circuito aberto tende a aumentar com a temperatura de difusão de boro, como indica a Figura 4.2-a, pois a maior profundidade da dopagem com boro entre as trilhas metálicas aumenta a V_{OC} . Não se nota uma influência da temperatura de difusão de boro na densidade de corrente de curto-circuito, conforme se pode ver na Figura 4.2-b. O intervalo de variação da J_{SC} foi de somente de 33,6 mA/cm² a 33,9 mA/cm². Da Figura 4.2-c, observa-se que os maiores valores do fator de forma, de 0,78 – 0,79, foram obtidos no intervalo da temperatura de difusão de boro de 950 °C a 970 °C. Confirmando que o fator de forma controla a eficiência.

4.2. Influência do Tempo de Difusão de Boro

4.2.1. Para a Temperatura de Difusão de Boro de 950 °C

A influência nos parâmetros elétricos das células solares do tempo da difusão de boro para a temperatura de 950 °C pode ser avaliada a partir das Tabelas 4.4, 4.5 e 4.6, para o tempo de difusão de 10, 20 e 30 minutos, respectivamente. Para cada tempo de difusão de boro variou-se a temperatura de queima (T_Q) das pastas de metalização de 850 °C a 880 °C.

Para o tempo de difusão de boro de 10 minutos, a resistência de folha do emissor de fósforo foi de $(59 \pm 5) \Omega/\square$ e do campo retrodifusor de boro foi de $(38 \pm 1) \Omega/\square$. Conforme mostra a Tabela 4.4, a eficiência média e o fator de forma apresentaram uma tendência de aumento com o aumento da temperatura de queima. Isso provavelmente ocorre devido à redução da resistência de contato entre a malha metálica posterior e o substrato.

Na Tabela 4.4 destaca-se a maior eficiência de 15,4 %, obtida na temperatura de queima de 880 °C. A melhor eficiência média, de $(15,2 \pm 0,3) \%$ também foi obtida para essa temperatura de queima.

Tabela 4.4. Parâmetros elétricos das células solares processadas com temperatura de difusão de boro de 950 °C durante 10 minutos, em função da temperatura de queima das pastas de metalização.

Célula	T _Q (°C)	V _{OC} (mV)	J _{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)
1	850	596,4	33,8	0,688	13,9
2		596,0	33,9	0,674	13,6
3		594,9	33,9	0,753	15,2
4		595,0	33,8	0,737	14,8
Média		595,6 ± 0,7	33,8 ± 0,1	0,713 ± 0,038	14,4 ± 0,8
5	860	594,8	33,7	0,738	14,8
6		593,3	33,9	0,734	14,8
7		594,4	33,9	0,720	14,5
8		594,2	34,0	0,731	14,8
Média		594,2 ± 0,7	33,9 ± 0,1	0,731 ± 0,008	14,7 ± 0,1
9	870	591,4	33,7	0,727	14,5
11		592,7	33,9	0,714	14,4
12		593,9	34,0	0,741	14,9
13		593,4	33,9	0,712	14,3
14		594,6	33,8	0,761	15,3
Média		593,2 ± 1,2	33,8 ± 0,1	0,731 ± 0,020	14,7 ± 0,4
15	880	593,6	33,8	0,769	15,4
16		591,7	34,0	0,751	15,1
17		592,0	33,8	0,746	14,9
18		585,4	33,9	0,748	14,8
Média		590,7 ± 3,6	33,9 ± 0,1	0,754 ± 0,011	15,1 ± 0,3

Para o tempo de difusão de boro de 20 minutos, a resistência de folha do emissor de fósforo foi de $(60 \pm 4) \Omega/\square$ e do campo retrodifusor de boro foi de $(56 \pm 2) \Omega/\square$. Ao contrário do esperado, este valor é maior que o obtido para o tempo de difusão de boro de 10 minutos. Porém, a resistência de folha do emissor de fósforo manteve-se praticamente a mesma. As médias dos parâmetros elétricos são apresentados na Tabela 4.5 e destacaram-se a maior eficiência e fator de forma.

Observa-se que, novamente, a maior eficiência média de $(15,1 \pm 0,4) \%$ ocorreu para a temperatura de queima de 880 °C, porém a η média variou pouco em função da T_Q, somente de 14,9 % a 15,1 % e que o fator de forma médio tende a aumentar com o aumento da temperatura de queima. No entanto, a tensão de circuito aberto e a densidade de corrente de curto-circuito praticamente não foram afetadas pela temperatura de queima. Nota-se que a tensão de circuito aberto para o tempo de difusão de boro de 20 minutos é menor que o valor obtido para o tempo de difusão de boro de 10 minutos, pois quanto maior a resistência de folha do campo retrodifusor menor é a V_{OC}.

Tabela 4.5. Parâmetros elétricos das células solares processadas com a temperatura de difusão de boro de 950 °C durante 20 minutos, em função da temperatura de queima das pastas de metalização.

Célula	T _q (°C)	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
3	850	587,9	33,8	0,749	14,9
4		587,2	33,9	0,748	14,9
Média		587,6 ± 0,5	33,8 ± 0,0	0,749 ± 0,001	14,9 ± 0,0
5	860	586,5	33,7	0,759	15,0
6		586,1	33,6	0,759	15,0
7		585,9	33,8	0,751	14,9
8		585,1	33,6	0,768	15,1
Média		585,9 ± 0,6	33,7 ± 0,1	0,759 ± 0,007	15,0 ± 0,1
9	870	585,6	34,0	0,752	15,0
11		582,9	33,8	0,762	15,0
12		583,3	33,8	0,751	14,8
13		581,9	33,8	0,738	14,5
14		583,5	33,8	0,756	14,9
Média			583,5 ± 1,4	33,9 ± 0,1	0,752 ± 0,009
15	880	582,7	33,6	0,753	14,8
16		583,4	33,9	0,757	15,0
17		584,1	33,8	0,770	15,2
18		585,8	33,7	0,788	15,6
Média		584,0 ± 1,4	33,8 ± 0,1	0,767 ± 0,016	15,1 ± 0,4

Os resultados da Tabela 4.6 são relativos às células solares processadas com o tempo de difusão de boro de 30 minutos. A resistência de folha do emissor de fósforo foi similar aos processos anteriores. Porém, a resistência de folha do campo retrodifusor de boro foi de $(31,7 \pm 0,6) \Omega/\square$, um pouco menor que o valor obtido para o tempo de difusão de boro de 10 minutos. Este resultado é esperado, pois aumentou a profundidade da difusão de boro. Neste caso, a eficiência e o fator de forma, diminuíram se comparados aos resultados dos processos com tempo de difusão de boro de 10 minutos e 20 minutos.

Os valores da tensão de circuito aberto médios são similares aos valores obtidos para o tempo de difusão de boro de 10 minutos, devido ao menor valor da resistência de folha da região do BSF entre trilhas. Da mesma forma que para os resultados apresentados na Tabela 4.4, a tensão de circuito aberto tende a diminuir com o aumento da temperatura de queima. A maior média da tensão de circuito aberto foi de $(596,2 \pm 0,5) \text{ mV}$ e ocorreu para a menor temperatura de queima. A densidade de corrente de curto-circuito não foi alterada pelo tempo de difusão de boro e nem pela temperatura de queima das pastas metálicas tendo um valor entre 33,7 a 34,0 mA/cm². Em destaque está a célula solar produzida neste processo com a melhor eficiência e o melhor fator de forma.

Tabela 4.6. Parâmetros elétricos das células solares processadas com a temperatura de difusão de boro de 950 °C durante 30 minutos, em função da temperatura de queima das pastas de metalização.

Célula	T _Q (°C)	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
1	850	596,8	33,8	0,677	13,5
2		596,2	33,9	0,718	14,5
3		595,5	33,9	0,738	14,8
4		596,3	33,8	0,703	14,0
Média		596,2 ± 0,5	33,8 ± 0,1	0,709 ± 0,026	14,2 ± 0,6
5	860	593,8	33,7	0,660	13,2
6		595,3	33,9	0,734	14,8
7		592,2	33,9	0,738	14,6
8		593,9	34,0	0,736	14,8
Média		593,8 ± 1,3	33,9 ± 0,1	0,717 ± 0,038	14,3 ± 0,7
11	870	594,1	33,7	0,720	14,5
12		591,9	33,9	0,707	14,2
13		591,8	34,0	0,705	14,1
14		589,9	33,9	0,734	14,7
Média		591,9 ± 1,7	33,9 ± 0,1	0,717 ± 0,013	14,4 ± 0,3
15	880	592,0	33,7	0,749	14,9
16		589,9	33,8	0,702	14,1
17		589,8	34,0	0,707	14,0
Média		590,6 ± 1,3	33,8 ± 0,2	0,719 ± 0,026	14,3 ± 0,5

Na Figura 4.3, mostram-se as curvas J-V das melhores células solares processadas com a temperatura de difusão de boro de 950 °C e tempo de difusão de boro de 10, 20 e 30 minutos. Com tempo de difusão de 10 minutos, foi obtida a célula solar com fator de forma de 0,769 e eficiência de 15,4 %. A maior eficiência foi alcançada com o tempo de difusão de boro de 20 minutos. Neste caso, a eficiência foi de 15,6% com fator de forma de 0,788. No processo com o tempo de difusão de boro de 30 minutos, obteve-se a célula solar com fator de forma de 0,749 e eficiência de 15,4%, igual à obtida com tempo de difusão de boro de 10 minutos. Da Figura 4.3 nota-se que a principal diferença está no fator de forma. O menor fator de forma obtido foi com o tempo de difusão de boro de 30 minutos.

Com a T_B de 950 °C, observou-se que com o tempo de 10 minutos, a eficiência média e o fator de forma apresentaram uma tendência de aumentar com o aumento da T_Q. Isso provavelmente ocorreu devido à redução da resistência de contato na malha metálica posterior. Com o tempo de 20 minutos foi obtida a eficiência média mais alta, de (15,1 ± 0,4) %. Com o tempo de 30 minutos a resistência de folha do campo retrodifusor de boro foi um pouco menor que o valor obtido para o tempo de 10 minutos, resultado esperado, pois aumentou a profundidade da difusão de boro. Neste caso, a eficiência e o fator de forma

diminuíram se comparados aos resultados dos processos de difusão de boro de 10 e de 20 minutos. O menor valor do FF obtido foi com o tempo de 30 minutos e deve-se a menor resistência em paralelo.

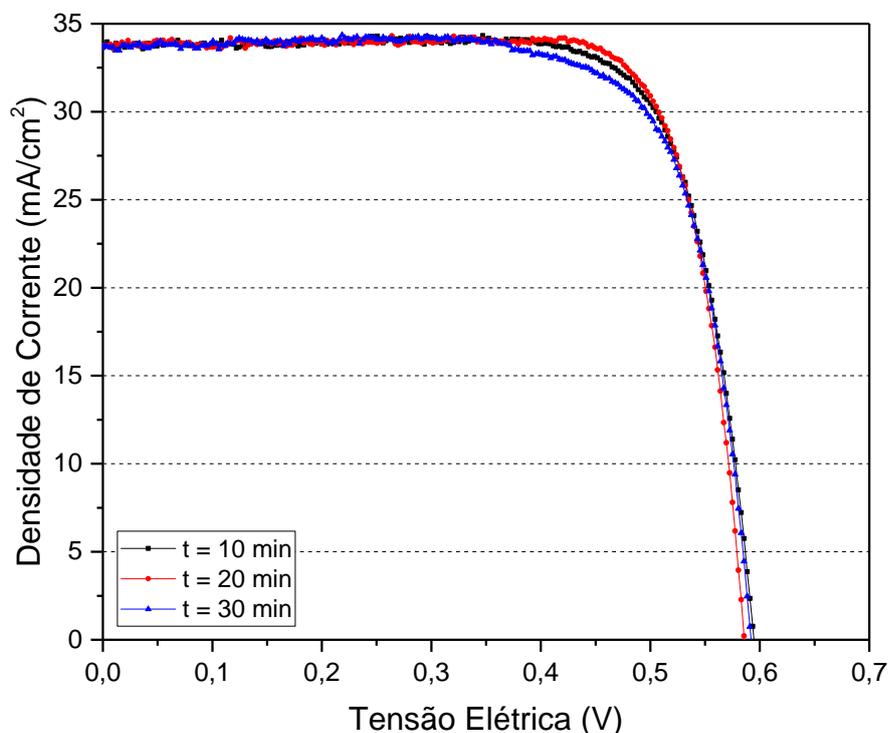


Figura 4.3. Curva J-V das células mais eficientes processadas com temperatura de difusão de boro de 950 °C e diferentes tempos de difusão de boro.

4.2.2. Para a Temperatura de Difusão de Boro de 960 °C

Para a temperatura de difusão de boro de 960 °C os resultados são apresentados nas Tabelas 4.7, 4.8 e 4.9, para o tempo de difusão de 15, 20 e 25 minutos, respectivamente. Nesta etapa, avaliou-se a influência da temperatura de queima maior que 890 °C. A resistência de folha do emissor de fósforo foi de $(65 \pm 6) \Omega/\square$ e do campo retrodifusor de boro foi de $(50 \pm 13) \Omega/\square$. A temperatura de queima/difusão das pastas metálicas variou de 890 °C a 940 °C. Conforme mostra a Tabela 4.7, as médias da eficiência apresentaram uma tendência de diminuir com o aumento da temperatura de queima, devido ao comportamento do fator de forma e da tensão de circuito aberto. Na Tabela 4.7 destaca-se a maior eficiência de 15,0 %

obtida nas temperaturas de queima de 890 °C e 900 °C. Nestes casos, mediu-se o maior fator de forma de 0,761. Para temperaturas de queima maiores que 910 °C, provavelmente a malha metálica de prata na face frontal começa a se degradar, pois o fator de forma reduz e, conseqüentemente, diminui a eficiência.

Tabela 4.7. Parâmetros elétricos das células solares processadas com a temperatura de difusão de boro de 960 °C durante 15 minutos, em função da temperatura de queima das pastas de metalização.

Célula	T _q (°C)	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
2	890	581,6	33,8	0,761	15,0
3		580,1	33,7	0,755	14,8
Média		580,9 ± 1,0	33,7 ± 0,1	0,758 ± 0,004	14,9 ± 0,1
5	900	582,5	33,9	0,758	15,0
6		579,2	33,8	0,736	14,4
Média		580,9 ± 2,3	33,9 ± 0,1	0,747 ± 0,016	14,7 ± 0,4
7	910	576,7	33,8	0,731	14,3
8		574,5	33,7	0,719	13,9
9		574,6	34,0	0,708	13,8
Média		575,2 ± 1,3	33,9 ± 0,1	0,719 ± 0,012	14,0 ± 0,2
11	920	572,2	33,8	0,712	13,8
12		565,3	33,3	0,700	13,2
13		572,9	33,7	0,709	13,7
Média		570,1 ± 4,2	33,6 ± 0,3	0,707 ± 0,006	13,6 ± 0,3
14	930	568,5	33,6	0,683	13,1
15		558,5	33,9	0,626	11,5
16		552,7	32,1	0,635	11,3
Média		559,9 ± 8,0	32,9 ± 0,8	0,648 ± 0,031	11,9 ± 1,0
17	940	562,8	33,1	0,676	12,6
18		579,1	33,9	0,723	14,2
Média		571,0 ± 11,5	33,5 ± 0,6	0,700 ± 0,033	13,4 ± 1,1

Na Tabela 4.8, resumem-se os resultados dos parâmetros elétricos das células solares processadas com o tempo de difusão de boro de 20 minutos. A resistência de folha do emissor de fósforo foi de (63 ± 9) Ω/□ e do campo retrodifusor de boro foi de (42,2 ± 0,9) Ω/□ conforme esperado, menor que o valor obtido para o tempo de difusão de boro de 15 minutos. O valor da resistência de folha do emissor manteve-se praticamente o mesmo se comparado com o processo anterior com tempo de difusão de boro de 15 minutos. A variação da temperatura de queima das pastas metálicas foi de 900 °C a 960 °C. Os valores destacados são da maior eficiência medida de 14,8 % e do fator de forma de 0,740, para a temperatura de queima de 940 °C. No entanto a tensão de circuito aberto e a densidade de corrente de curto-circuito praticamente não foram alterados pela variação na temperatura de queima.

Por apresentarem valores do fator de forma inferiores ao esperado e na tentativa de melhorar os resultados da eficiência, as células solares foram submetidas a mais uma etapa de queima em forno de esteira. O grupo de células que foram queimados primeiramente com temperatura de queima de 940 °C e 960 °C foram, então, queimadas novamente com temperatura de 980 °C e 990 °C, respectivamente. Os resultados são mostrados na Tabela 4.9 e pode-se observar que o processo de queima reduziu o FF e a V_{OC} que influenciaram negativamente na eficiência. Desta forma, confirma-se que a queima em alta temperatura reduz o fator de forma, pois provavelmente a malha de prata na face frontal foi danificada.

Tabela 4.8. Parâmetros elétricos das células solares processadas com a temperatura de difusão de boro de 960 °C durante 20 minutos, em função da temperatura de queima das pastas de metalização.

Célula	T_Q (°C)	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)
1	900	593,2	33,6	0,580	11,5
2		591,7	33,9	0,661	13,3
3		591,0	33,7	0,660	13,2
Média		$592,0 \pm 1,1$	$33,7 \pm 0,2$	$0,633 \pm 0,047$	$12,7 \pm 1,0$
4	920	592,8	34,0	0,707	14,3
5		592,0	33,9	0,717	14,3
Média		$592,4 \pm 0,6$	$33,9 \pm 0,2$	$0,712 \pm 0,016$	$14,3 \pm 0,0$
7	940	590,9	33,8	0,711	14,2
8		593,4	33,8	0,740	14,8
Média		$592,2 \pm 1,8$	$33,8 \pm 0,0$	$0,739 \pm 0,019$	$14,5 \pm 0,4$
11	960	590,6	33,8	0,724	14,4
12		591,2	33,6	0,734	14,6
13		589,0	33,7	0,721	14,3
Média		$590,3 \pm 1,2$	$33,7 \pm 0,1$	$0,730 \pm 0,014$	$14,4 \pm 0,1$

Tabela 4.9. Parâmetros elétricos das células solares processadas com a temperatura de difusão de boro de 960 °C durante 20 minutos, em função da temperatura de queima das pastas de metalização, requeimadas.

Célula	T_Q (°C)	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)
7	980	586,8	33,8	0,698	13,8
8		585,4	33,8	0,691	13,7
Média		$586,1 \pm 1,0$	$33,8 \pm 0,0$	$0,695 \pm 0,005$	$13,8 \pm 0,1$
12	970	582,9	33,6	0,685	13,4
13		580,7	33,5	0,667	13,0
Média		$581,8 \pm 1,6$	$33,7 \pm 0,2$	$0,540 \pm 0,235$	$13,2 \pm 0,2$

Os resultados da Tabela 4.10 são relativos às células solares processadas com o tempo de difusão de boro de 25 minutos. Novamente, destaca-se a célula solar com maiores valores de fator de forma e de eficiência. A resistência de folha no emissor de fósforo foi de $(70 \pm 9) \Omega/\square$ e do campo retrodifusor de boro foi de

(45 ± 1) Ω/\square . A resistência de folha do campo retrodifusor de boro foi muito semelhante à do processo com tempo de difusão de boro de 20 minutos. A temperatura de queima das pastas metálicas variou de 890 °C a 940 °C. A célula solar que apresentou a eficiência média mais elevada, de ($13,9 \pm 0,8$) % foi a submetida à temperatura de queima de 890 °C, mesma temperatura em que foi obtida a célula solar mais eficiente no processo com tempo de difusão de 15 minutos. O fator de forma foi baixo para todas as temperaturas de queima. A melhor eficiência foi de 14,6 % e o fator de forma foi de 0,749. Nesse processo manteve-se a tendência de que para temperaturas de queima maiores que 890 °C, menor é o fator de forma das células solares.

Tabela 4.10. Parâmetros elétricos das células solares processadas com a temperatura de difusão de boro de 960 °C durante 25 minutos, em função da temperatura de queima das pastas de metalização.

Célula	T _q (°C)	V _{OC} (mV)	J _{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)
1	890	578,8	33,7	0,749	14,6
2		571,8	33,6	0,679	13,0
3		574,0	33,8	0,720	14,0
Média		574,9 ± 3,6	33,7 ± 0,1	0,716 ± 0,035	13,9 ± 0,8
5	900	574,3	33,8	0,701	13,6
6		568,9	33,6	0,687	13,1
Média		571,6 ± 3,8	33,7 ± 0,1	0,694 ± 0,010	13,4 ± 0,3
7	910	576,5	33,9	0,713	13,9
8		570,5	33,8	0,667	12,9
Média		573,5 ± 4,3	33,8 ± 0,1	0,690 ± 0,033	13,4 ± 0,8
11	920	562,0	33,5	0,610	11,5
12		578,2	33,7	0,664	12,9
13		582,5	34,1	0,709	14,1
Média		574,2 ± 10,8	33,8 ± 0,1	0,661 ± 0,050	12,8 ± 1,3
14	930	579,4	33,8	0,687	13,5
15		578,3	33,9	0,689	13,5
Média		578,9 ± 0,8	33,8 ± 0,0	0,688 ± 0,010	13,5 ± 0,0
17	940	565,5	33,8	0,630	12,1
18		577,2	34,0	0,714	14,0
Média		571,4 ± 8,3	33,9 ± 0,1	0,672 ± 0,059	13,0 ± 1,4

Na Figura 4.4, mostram-se as curvas J-V das células solares mais eficientes processadas com temperatura de difusão de boro de 960 °C e tempo de difusão de 15, 20 e 25 minutos. No processo com tempo de difusão de boro de 15 minutos, a célula solar que apresentou a eficiência mais alta foi de 15,0 %, com fator de forma de 0,761. Essa foi a melhor eficiência obtida para a temperatura de difusão de boro de 960 °C. No processo com tempo de difusão de boro de 20 minutos, a célula solar

mais eficiente apresentou $\eta = 14,8\%$ e FF de 0,740. A maior eficiência obtida com o tempo de difusão de boro de 25 minutos foi 14,6 %.

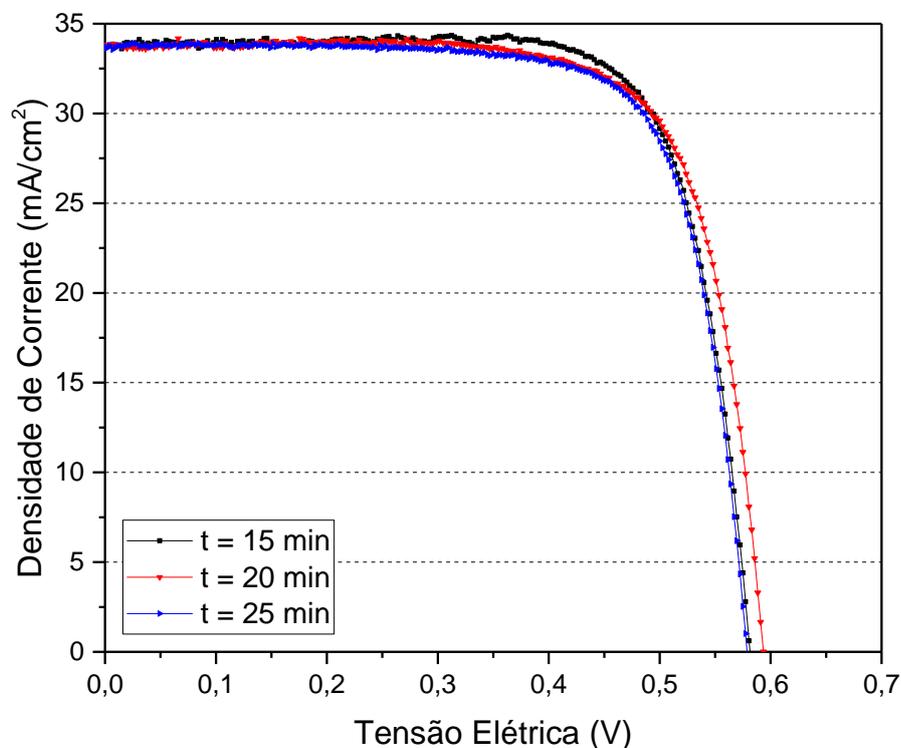


Figura 4.4. Curva J-V das células mais eficientes processadas com temperatura de difusão de boro de 960 °C e diferentes tempos de difusão de boro.

Da Figura 4.4 nota-se que a principal diferença entre as melhores células solares segundo o tempo de difusão de boro está no FF e na V_{OC} . A maior V_{OC} de 593 mV foi obtida para o tempo de 20 minutos de difusão de boro. Também se conclui que a T_Q deve ser igual ou inferior a 890 °C, pois os melhores resultados para a temperatura de difusão de boro de 960 °C foram obtidos para as temperaturas de queima de 890 °C e com o aumento das mesmas seus valores de FF diminuiram.

Para a T_B de 960 °C, avaliou-se a influência da temperatura de queima maior que 890 °C. A eficiência média apresentou uma tendência de diminuir com o aumento da T_Q , devido ao comportamento do FF. Para temperaturas de queima maiores que 910 °C, provavelmente a malha metálica de prata na face frontal

começa a se degradar, pois a η e o FF diminuíram. As células solares que obtiveram os melhores valores de η e FF foram às submetidas a menor T_Q , de 890 °C, tanto para o tempo de 15 minutos, quanto para 20 minutos. A principal diferença entre as melhores células solares devido ao tempo de difusão de boro está no FF e na V_{OC} . Com isso, conclui-se que a T_Q deve ser menor que 890 °C, pois os maiores valores para a T_B de 960 °C foram obtidos com T_Q de 890 °C e com o aumento da mesma seus valores de FF e V_{OC} diminuíram.

4.2.3. Para a Temperatura de Difusão de Boro de 970 °C

Nas Tabelas 4.11, 4.12 e 4.13 apresentam-se os parâmetros elétricos das células solares processadas com diferentes tempos de difusão, para a temperatura de difusão de boro de 970 °C. Para cada tempo de difusão de boro variou-se a temperatura de queima das pastas de metalização de 850 °C a 880 °C.

Para o tempo de difusão de boro de 10 minutos, a resistência de folha do emissor de fósforo foi de $(62 \pm 5) \Omega/\square$ e do campo retrodifusor de boro foi de $(45 \pm 1) \Omega/\square$. Da Tabela 4.11 observa-se a tendência do aumento da eficiência média e do fator de forma com o aumento da temperatura de queima, pois nos resultados observados nas tabelas anteriores, ocorre o oposto e verifica-se que a melhor T_Q é de 870 °C. Provavelmente isso corre devido à melhora da resistência de contato na malha posterior. A maior eficiência de 15,1 % está destacada na Tabela 4.11.

Para o tempo de difusão de boro de 20 minutos, a resistência de folha do emissor e do BSF diminuíram um pouco, como esperado. A resistência de folha na região n^+ foi de $(57 \pm 7) \Omega/\square$ e do campo retrodifusor de boro foi de $(43 \pm 2) \Omega/\square$.

Os parâmetros elétricos médios são apresentados na Tabela 4.12. As médias das eficiências e do fator de forma se mantiveram praticamente os mesmos para as temperaturas de queima maiores ou igual a 860 °C, indicando que a T_Q de 850 °C não é adequada. A maior eficiência média foi de $(14,8 \pm 0,4) \%$ e ocorreu para a temperatura de queima de 870 °C.

Tabela 4.11. Parâmetros elétricos das células solares processadas com a temperatura de difusão de boro de 970 °C durante 10 minutos, em função da temperatura de queima das pastas de metalização.

Célula	T _q (°C)	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
1	850	584,2	33,6	0,696	13,7
2		588,5	34,0	0,732	14,6
4		590,6	33,8	0,742	14,8
Média		587,8 ± 3,2	33,8 ± 0,2	0,723 ± 0,024	14,4 ± 0,6
5	860	589,8	33,9	0,737	14,7
6		590,6	33,8	0,728	14,5
7		590,8	33,9	0,744	14,9
9		589,7	33,9	0,737	14,7
Média		590,2 ± 0,6	33,9 ± 0,1	0,737 ± 0,007	14,7 ± 0,1
11	870	590,9	33,9	0,735	14,7
12		590,3	33,7	0,748	14,9
13		590,7	33,8	0,738	14,7
14		591,1	34,0	0,748	15,1
Média		590,7 ± 0,4	33,9 ± 0,12	0,742 ± 0,007	14,8 ± 0,3
15	880	590,4	33,9	0,754	15,1
16		588,7	33,6	0,766	15,1
17		587,6	33,7	0,754	15,0
18		568,2	33,0	0,705	13,2
Média		583,7 ± 10,4	33,6 ± 0,4	0,745 ± 0,027	14,6 ± 0,9

A eficiência mais alta obtida foi de 15,3 %, conforme mostra-se na Tabela 4.12, e também ocorreu para a temperatura de queima de 870 °C. Confirmou-se que a tensão de circuito aberto tende a diminuir com o aumento da temperatura de queima.

Tabela 4.12. Parâmetros elétricos das células solares processadas com a temperatura de difusão de boro de 970 °C durante 20 minutos, em função da temperatura de queima das pastas de metalização.

Célula	T _q (°C)	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
1	850	592,1	33,9	0,701	13,7
2		592,1	39,8	0,717	13,9
3		593,3	34,0	0,751	14,6
4		592,6	33,8	0,780	14,9
Média		592,5 ± 0,6	33,9 ± 0,1	0,737 ± 0,035	14,3 ± 0,6
5	860	591,4	33,7	0,772	14,9
6		595,6	33,6	0,769	14,7
7		590,5	33,7	0,753	14,5
8		592,6	33,8	0,754	14,7
Média		591,8 ± 1,0	33,7 ± 0,1	0,762 ± 0,010	14,7 ± 0,2
9	870	590,3	33,9	0,735	14,3
11		591,6	33,8	0,776	14,9
12		590,0	33,9	0,779	15,3
13		587,3	33,8	0,754	14,6
14		590,8	34,1	0,768	15,0
Média		590,0 ± 1,6	33,9 ± 0,1	0,762 ± 0,018	14,8 ± 0,4
15	880	588,5	33,9	0,762	14,8
16		589,2	33,7	0,763	14,9
17		588,8	33,8	0,749	14,4
18		588,4	33,9	0,756	14,5
Média		588,7 ± 0,35	33,8 ± 0,1	0,758 ± 0,006	14,6 ± 0,2

Para comparação na Tabela 4.13, são mostrados os resultados relativos às células solares processadas com tempo de difusão de boro de 30 minutos. A resistência de folha do emissor de fósforo foi de $(64 \pm 4) \Omega/\square$ e do campo retrodifusor de boro foi de $(50 \pm 1) \Omega/\square$. Ao contrário do esperado, o valor de resistência de folha do boro é maior que o obtido com tempo de difusão de 10 e 20 minutos. Para todas as T_Q , a eficiência e o fator de forma, aumentaram se comparados aos resultados obtidos com tempo de difusão de boro de 10 e 20 minutos.

Os maiores valores médios da eficiência e do fator de forma foram obtidos com a temperatura de difusão de boro de 970°C e tempo de difusão de boro de 30 minutos. A eficiência média foi de $(15,6 \pm 0,1) \%$ e o fator de forma foi de $(0,780 \pm 0,004)$. Conforme destacado na Tabela 4.13, a célula solar com maior fator de forma foi de 0,782 e alcançou a eficiência de 15,6 %.

Tabela 4.13 Parâmetros elétricos das células solares processadas com a temperatura de difusão de boro de 970°C durante 30 minutos, em função da temperatura de queima das pastas de metalização.

Célula	T_Q ($^\circ\text{C}$)	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)
2	850	590,1	33,8	0,732	14,6
3		590,1	34,1	0,745	15,0
4		590,5	33,7	0,758	15,1
5		590,5	33,8	0,750	15,0
Média		$590,3 \pm 0,2$	$33,8 \pm 0,3$	$0,746 \pm 0,011$	$14,9 \pm 0,2$
6	860	589,1	33,9	0,771	15,4
7		589,2	33,6	0,778	15,4
8		587,9	33,8	0,775	15,4
9		588,1	34,0	0,769	15,4
Média		$588,6 \pm 0,7$	$33,8 \pm 0,2$	$0,773 \pm 0,004$	$15,4 \pm 0,0$
11	870	589,3	33,8	0,783	15,6
12		589,1	33,9	0,782	15,6
13		588,3	33,7	0,782	15,5
14		588,7	34,0	0,774	15,5
Média		$588,9 \pm 0,4$	$33,8 \pm 0,2$	$0,780 \pm 0,004$	$15,6 \pm 0,1$
15	880	586,3	33,8	0,765	15,2
16		585,3	33,9	0,760	15,1
17		587,6	33,8	0,775	15,4
18		585,8	33,9	0,774	15,4
Média		$586,3 \pm 1,0$	$33,8 \pm 0,1$	$0,769 \pm 0,007$	$15,3 \pm 0,2$

Na Figura 4.5 mostram-se as curvas J-V das células solares mais eficientes processadas com a temperatura de difusão de boro de 970°C e tempo de difusão de 10, 20 e 30 minutos. Novamente, nota-se que a principal diferença está no fator de forma, que pode ter sido resultado do processo de metalização.

No processo com tempo de difusão de 10 minutos, foi processada a célula solar com fator de forma de 0,766 e eficiência de 15,1 %, confirmando a tendência do aumento da η média e do FF com o aumento da T_Q e constatou-se que a melhor T_Q é de 880 °C. Com o tempo de difusão de boro de 20 minutos, a melhor célula solar alcançou a eficiência de 15,3 % e fator de forma de 0,779, comprovando que a V_{OC} tende a diminuir com o aumento da T_Q . Os melhores valores de eficiência e fator de forma para a temperatura de difusão de boro de 970 °C foram obtidos com tempo de difusão de boro de 30 minutos e esses valores são: 15,6% e 0,782, respectivamente. Portanto, desta análise pode-se concluir que o tempo de difusão de boro deve ser igual ou maior que 20 minutos. Portanto, desta análise pode-se concluir que o tempo de difusão de boro deve ser igual ou superior a 20 minutos.

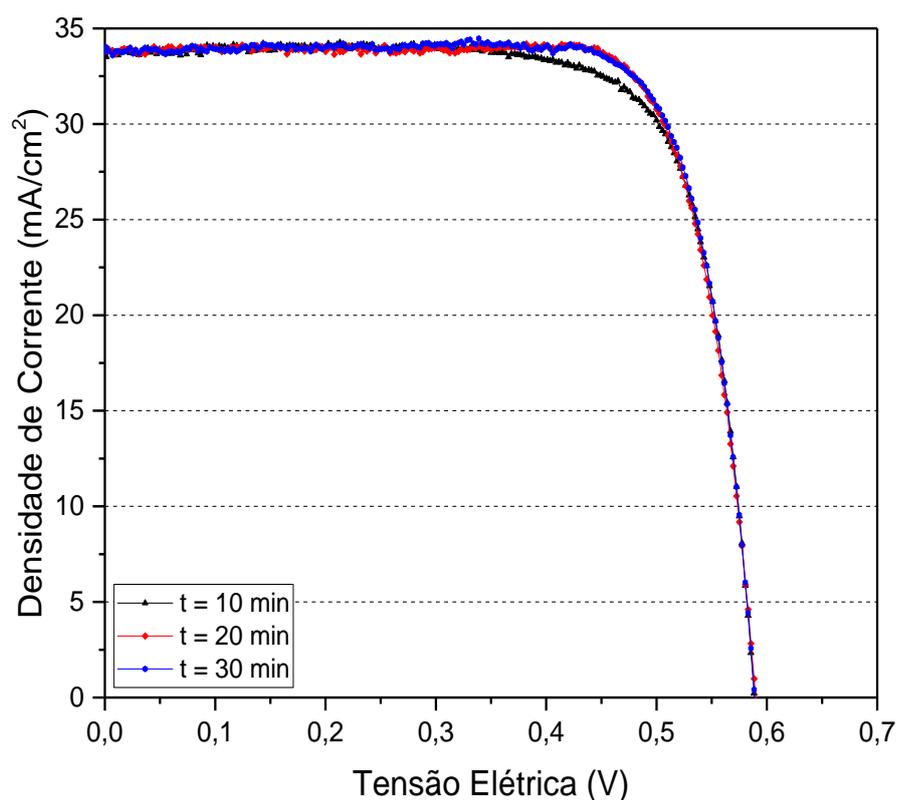


Figura 4.5. Curva J-V das células mais eficientes processadas com temperatura de difusão de boro de 970 °C e diferentes tempos de difusão de boro.

4.2.4. Comparação do Comprimento de Difusão dos Portadores de Carga Minoritários

O comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários (L_D) é o caminho médio que os portadores de carga minoritários podem percorrer na lâmina de silício antes da sua recombinação, ou seja, a distância média onde um portador de carga move-se desde sua geração até sua recombinação. Quanto maior o comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários, maiores serão a J_{sc} e o V_{oc} , por aumentar a probabilidade dos portadores de carga minoritários serem coletados antes da sua recombinação.

As Figuras 4.6 (a), (b) e (c) apresentam a distribuição bidimensional do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários medido em células solares por meio da técnica LBIC, da célula solar mais eficiente processada com cada temperatura de difusão de boro: 950 °C, 960 °C e 970 °C. A Figura 4.6 (a) mostra os resultados do processo com temperatura de difusão de boro de 950 °C. O tempo de difusão de boro foi de 20 minutos. Neste caso, os parâmetros elétricos da melhor célula foram: $V_{oc} = 585,8$ mV, $J_{sc} = 33,7$ mA/cm², $FF = 0,788$ e $\eta = 15,6$ %. O valor médio do comprimento de difusão foi de 350 μ m, variando de 210 μ m a 420 μ m. Na Figura 4.6 (b) mostram-se os resultados da célula solar processada com temperatura de difusão de boro de 960 °C e tempo de difusão de 15 minutos, que apresentou os seguintes parâmetros elétricos: $V_{oc} = 581,6$ mV, $J_{sc} = 33,8$ mA/cm², $FF = 0,761$ e $\eta = 15,0$ %. Neste caso, o valor médio do comprimento de difusão foi de 300 μ m, variando de 180 μ m a 410 μ m. Os resultados do processo com temperatura de difusão de boro de 970 °C com tempo de difusão de 30 minutos são mostrados na Figura 4.6 (c) e os parâmetros elétricos da célula solar foram: $V_{oc} = 589,1$ mV, $J_{sc} = 33,9$ mA/cm², $FF = 0,782$ e $\eta = 15,6$ %. Para essa temperatura, o valor médio do comprimento de difusão foi de 400 μ m, variando de 230 μ m a 460 μ m. Com isso, pode-se concluir que, de fato, quanto maior o comprimento de difusão dos portadores carga minoritários, maior é a tensão de circuito aberto. Não se observou uma relação com a densidade de corrente de curto-circuito.

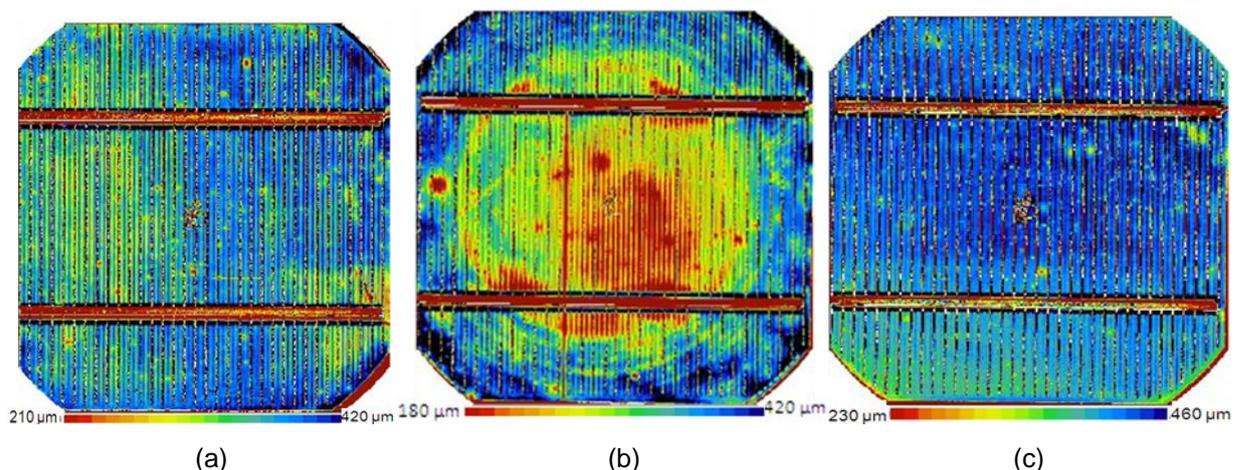


Figura 4.6. Distribuição bidimensional do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários das células solares mais eficientes processadas com temperatura de difusão de boro de (a) 950 °C durante 20 minutos, (b) 960 °C durante 15 minutos e (c) 970 °C durante 30 minutos.

Os valores de L_D medidos em células solares com BSF seletivo de boro e alumínio foram menores, entre 300 μm e 400 μm , que o valor medido em dispositivos com BSF homogêneo formado por pasta de alumínio de 1280 μm [9]. Constatou-se, que os dispositivos com maior V_{OC} apresentam maior L_D , pois aumenta a probabilidade dos portadores de carga minoritários serem coletados antes da sua recombinação. Confirmou-se que a T_B de 970 °C é a que se obtêm os melhores valores dos parâmetros elétricos.

4.3. Influência do Percentual de Área Posterior com Alumínio

4.3.1. Células Solares Sem Passivação com SiO_2

Para analisar a influência do percentual da área posterior com alumínio nos parâmetros elétricos das células solares foram processadas células solares com três diferentes malhas metálicas na face posterior. A pasta de metalização utilizada para a região posterior das lâminas nesta análise foi a PV381, que é uma pasta de alumínio produzida pela *DuPont*. Com a malha posterior MA9%-38t, a maior parte da região p^+ tem difusão de boro (91 %) e com a malha MC53%-400t, somente 47 % do campo retrodifusor é formado por boro.

Desenvolveu-se um processo com difusão de boro de 950 °C, com tempo de difusão de 20 minutos e a temperatura de queima/difusão das pastas metálicas de

880 °C. A resistência de folha no emissor de fósforo foi de $(51 \pm 6) \Omega/\square$ e do campo retrodifusor de boro foi de $(35 \pm 1) \Omega/\square$. Os resultados dos parâmetros elétricos das células solares são mostrados na Tabela 4.14 e foram destacadas as células solares com maior valor de eficiência para cada malha metálica posterior. Da Tabela 4.14 nota-se que a eficiência média aumentou de $(13,9 \pm 0,9)\%$ para $(15,4 \pm 0,2)\%$, com o aumento da área posterior com alumínio de 9 % para 53 %.

Tabela 4.14. Parâmetros elétricos das células solares sem passivação processadas com temperatura de difusão de 950 °C durante 20 minutos em função de diferentes malhas metálicas na posterior.

Célula	Malha Posterior	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
1	MA9%-38t	592,9	33,8	0,733	14,7
2		591,7	29,0	0,712	12,2
4		591,7	33,7	0,720	14,4
5		591,7	33,8	0,701	14,0
6		592,6	33,8	0,692	13,9
7		594,1	33,7	0,700	14,0
Média			$592,5 \pm 1,0$	$33,0 \pm 1,9$	$0,710 \pm 0,015$
8	MB14%-76t	593,8	33,8	0,748	15,0
9		594,2	33,7	0,740	14,8
11		594,9	33,9	0,732	14,7
12		594,2	33,7	0,715	14,3
Média		$594,3 \pm 0,4$	$33,8 \pm 0,1$	$0,734 \pm 0,014$	$14,7 \pm 0,3$
13	MC53%-400t	596,7	34,0	0,759	15,4
16		596,3	33,6	0,760	15,2
17		596,9	33,6	0,766	15,4
18		597,8	33,8	0,777	15,7
Média		$596,9 \pm 0,6$	$33,8 \pm 0,2$	$0,766 \pm 0,008$	$15,4 \pm 0,2$

Para a malha MA9%-38t, a melhor célula solar apresentou o fator de forma de 0,720 e eficiência de 14,4 %. A melhor célula obtida com a malha MB14%-76t tem o fator de forma de 0,748 e eficiência de 15,0 %. Porém, a célula solar mais eficiente foi obtida com a malha MC53%-400t. Neste caso, a célula solar tem o fator de forma de 0,777 e eficiência de 15,7%. Estes resultados demonstraram que quanto maior é a área com recobrimento com alumínio na face posterior maior é sua eficiência, quando a superfície posterior não é passivada. Neste caso, alumínio produziu um campo retrodifusor mais eficaz que o boro. Portanto, a estrutura com BSF seletivo de boro e alumínio requer a passivação da face posterior.

Na Figura 4.7 mostram-se as curvas J-V das células solares de maior eficiência obtidas para cada malha posterior utilizada nesse processo. Nota-se que a J_{sc} é praticamente a mesma para as três células solares. A principal diferença está

no FF. Também se observa uma diferença na V_{OC} , que aumentou com o aumento da área recoberta por alumínio.

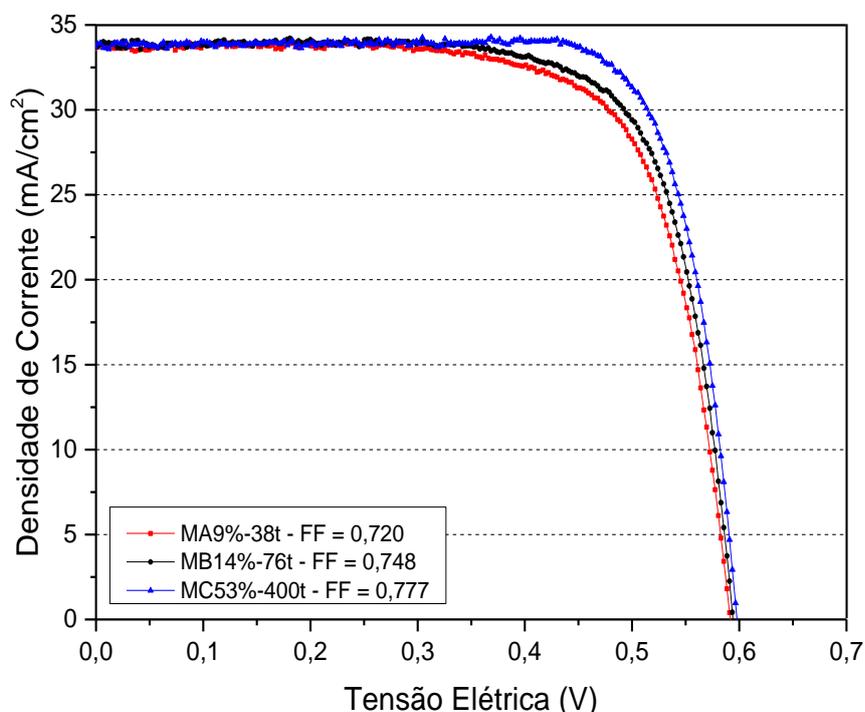


Figura 4.7. Curva J-V das células solares mais eficientes sem passivação processadas com temperatura de difusão de boro de 950 °C durante 20 minutos em função das diferentes malhas posteriores.

Para comprovar os resultados desenvolveu-se um processo com temperatura de difusão de boro de 970 °C e tempo de 20 minutos. Na Tabela 4.15 estão os resultados dos parâmetros elétricos das células solares obtidas. A temperatura de queima/difusão das pastas metálicas foi de 870 °C. A resistência de folha do emissor de fósforo foi de $(58 \pm 4) \Omega/\square$ e do campo retrodifusor de boro foi de $(40 \pm 2) \Omega/\square$.

Comparando a Tabela 4.15 com a Tabela 4.14 verifica-se que para a T_B de 970 °C, a eficiência foi maior para as três malhas metálicas posteriores. Também se confirma que a eficiência média cresceu com o aumento da área recoberta por alumínio. Neste caso, a maior eficiência média foi de $(15,8 \pm 0,3) \%$, obtida com a malha posterior MC53%-400t.

Tabela 4.15. Parâmetros elétricos das células solares sem passivação processadas com temperatura de difusão de 970 °C durante 20 minutos em função de diferentes malhas metálicas na face posterior.

Célula	Malha Posterior	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)
1	MA9%-38t	591,2	33,9	0,754	15,1
3		592,9	33,9	0,750	15,1
4		592,7	33,8	0,751	15,1
5		593,2	33,9	0,749	15,0
6		592,2	33,9	0,751	15,1
Média			592,4 ± 0,8	33,9 ± 0,1	0,751 ± 0,002
7	MB14%-76t	592,9	33,9	0,761	15,2
8		591,6	34,0	0,750	15,1
9		593,8	33,8	0,775	15,6
11		594,4	33,9	0,780	15,7
12		592,9	33,8	0,773	15,5
Média		593,1 ± 1,1	33,8 ± 0,1	0,768 ± 0,012	15,4 ± 0,3
13	MC53%-400t	595,4	33,7	0,770	15,4
14		593,3	33,9	0,770	15,4
15		593,5	33,7	0,785	15,7
16		594,4	33,9	0,776	15,6
17		594,9	33,9	0,776	15,6
18		597,3	34,0	0,796	16,2
Média		595,5 ± 1,6	33,9 ± 0,1	0,783 ± 0,012	15,8 ± 0,3

Na Figura 4.8, mostram-se as curvas J-V das células solares com maior eficiência com cada malha posterior utilizada nesse processo. Observa-se, novamente, que a principal diferença está no FF e que a célula obtida com a malha MA 9%-38t apresenta menor fator de forma e, conseqüentemente, maior resistência em série.

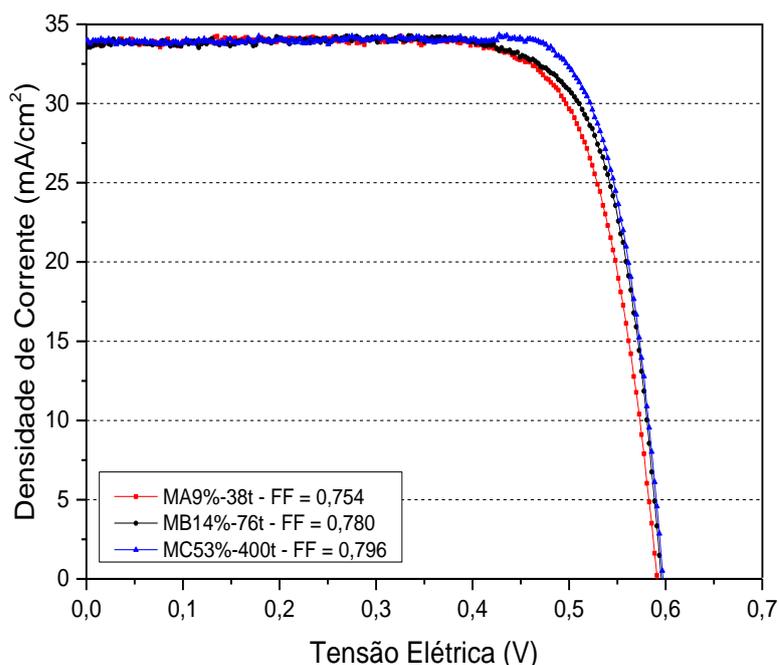


Figura 4.8. Curva J-V das células solares mais eficientes processadas com temperatura de difusão de boro de 970 °C durante 20 minutos em função das diferentes malhas posteriores, sem passivação.

As Figuras 4.9 (a), (b) e (c) apresentam a distribuição bidimensional do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários medido na célula solar mais eficiente para cada malha posterior, com temperatura de difusão de boro de 970 °C. Na Figura 4.9 (a) mostra-se a distribuição bidimensional de L_D para a célula solar de maior η com a malha posterior MA9%-38t, que apresentou os seguintes parâmetros elétricos: $V_{OC} = 591,2$ mV, $J_{SC} = 33,9$ mA/cm², FF = 0,754 e $\eta = 15,1$ %. O valor médio do comprimento de difusão foi de 430 μ m, variando de 260 μ m a 500 μ m. Na Figura 4.9 (b) mostra-se a distribuição bidimensional do L_D da célula solar com a malha posterior MB14%-76t. Neste caso, os parâmetros elétricos foram: $V_{OC} = 594,4$ mV, $J_{SC} = 33,9$ mA/cm², FF = 0,780 e $\eta = 15,7$ %. O valor médio do comprimento de difusão foi de 450 μ m, variando de 270 μ m a 540 μ m. Já na Figura 4.9 (c) mostram-se os resultados da célula solar de maior η com a malha posterior MC53%-400t, que possui: $V_{OC} = 597,3$ mV, $J_{SC} = 34,0$ mA/cm², FF = 0,796 e $\eta = 16,2$ %. O valor médio do comprimento de difusão foi de 475 μ m, variando de 260 μ m a 570 μ m.

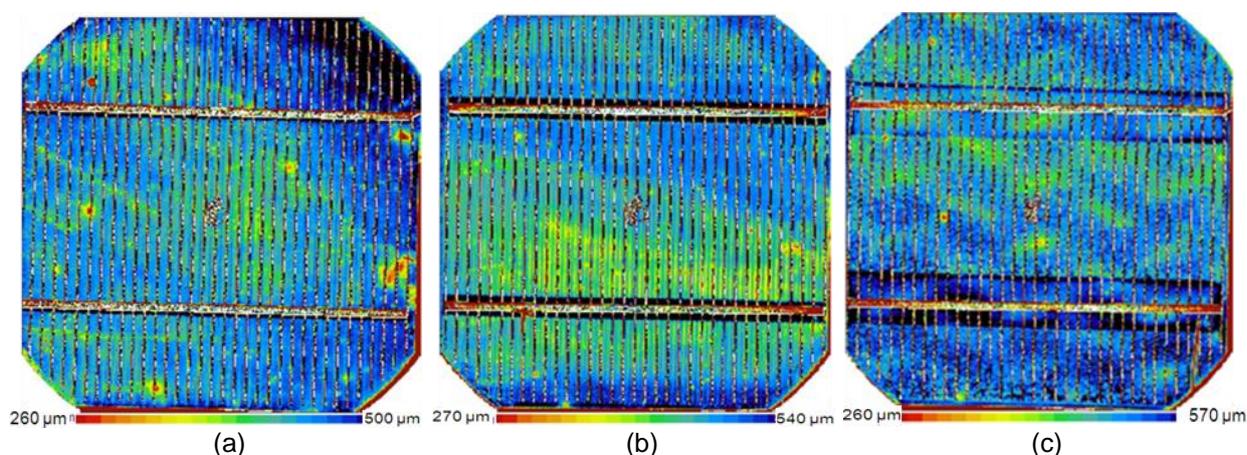


Figura 4.9. Distribuição bidimensional do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários das células solares mais eficientes sem passivação com as diferentes malhas na face posterior: (a) malha MA9%-38t, (b) malha MB14%-76t e (c) malha MC53%-400t. A temperatura de difusão de boro foi de 970 °C durante 20 minutos.

O comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários mostrados na Figura 4.9, comprova que de fato quanto maior o comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários, maior é a tensão de circuito aberto, porque há maior probabilidade dos portadores de carga minoritários serem coletados antes da sua recombinação.

4.3.2. Células Solares com Passivação com SiO₂

Para avaliar a influência da passivação com SiO₂ do emissor e, principalmente, do campo retrodifusor seletivo de boro e alumínio, foram processadas células solares com oxidação seca a 800 °C por 7 minutos em forno Tystar. Neste caso, cresceu-se uma camada de SiO₂ de aproximadamente 10 nm [55]. Primeiramente, foram produzidas células solares com difusão de boro a 950 °C durante 20 minutos. A temperatura de queima/difusão das pastas metálicas foi de 860 °C. A resistência de folha do emissor de fósforo foi de $(64 \pm 4) \Omega/\square$ e do campo retrodifusor de boro foi de $(57 \pm 1) \Omega/\square$. Na Tabela 4.16 observam-se os resultados dos parâmetros elétricos das células solares obtidas com esse processo. Para cada malha posterior foi destacada a célula solar com maior eficiência.

Comparando a Tabela 4.16 com a Tabela 4.14 concluiu-se que a passivação aumentou a eficiência principalmente para as células solares com a malha metálica posterior com menor recobrimento com pasta de alumínio. Por exemplo, a eficiência média das células solares com a malha MA9%-38t aumentou de $(13,9 \pm 0,9) \%$ para $(14,4 \pm 0,8) \%$. Porém, com a malha MC53%-400t permaneceu a mesma η de 15,4 %. O fator de forma foi um parâmetro que aumentou com a passivação. Novamente, demonstra-se que quanto maior é a área com recobrimento de alumínio na face posterior da lâmina maior é a eficiência.

Tabela 4.16. Parâmetros elétricos das células solares com passivação processadas com temperatura de difusão de 950 °C por 20 minutos em função de diferentes malhas metálicas na face posterior.

Célula	Malha Posterior	V _{OC} (mV)	J _{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)
1	MA9%-38t	593,8	33,8	0,746	15,0
2		592,8	33,7	0,707	14,1
3		593,0	33,9	0,652	13,1
4		593,0	33,9	0,761	15,3
5		592,7	33,7	0,743	14,9
6		592,5	33,7	0,713	14,2
Média		593,0 ± 0,5	33,8 ± 0,1	0,720 ± 0,039	14,4 ± 0,8
9	MB14%-76t	594,5	33,7	0,704	14,1
11		593,9	33,6	0,770	15,4
Média		594,2 ± 0,4	33,7 ± 0,1	0,737 ± 0,047	14,8 ± 0,9
13	MC53%-400t	598,0	33,8	0,770	15,6
14		599,4	33,8	0,742	15,1
15		598,2	34,0	0,736	15,0
16		599,4	33,8	0,793	16,1
17		599,5	33,9	0,772	15,7
18		598,9	33,7	0,755	15,3
Média		598,9 ± 0,7	33,9 ± 0,1	0,761 ± 0,021	15,4 ± 0,4

Da comparação da curva J-V das células solares mais eficientes com a malha posterior na Figura 4.10, verifica-se que a principal diferença é no fator de forma, maior para as células solares com a malha MC53%-400t. Este resultado deve-se ao fato que a malha MC53%-400t possui mais trilhas metálicas (trilhas metálicas mais próximas), resultando na redução da resistência em série.

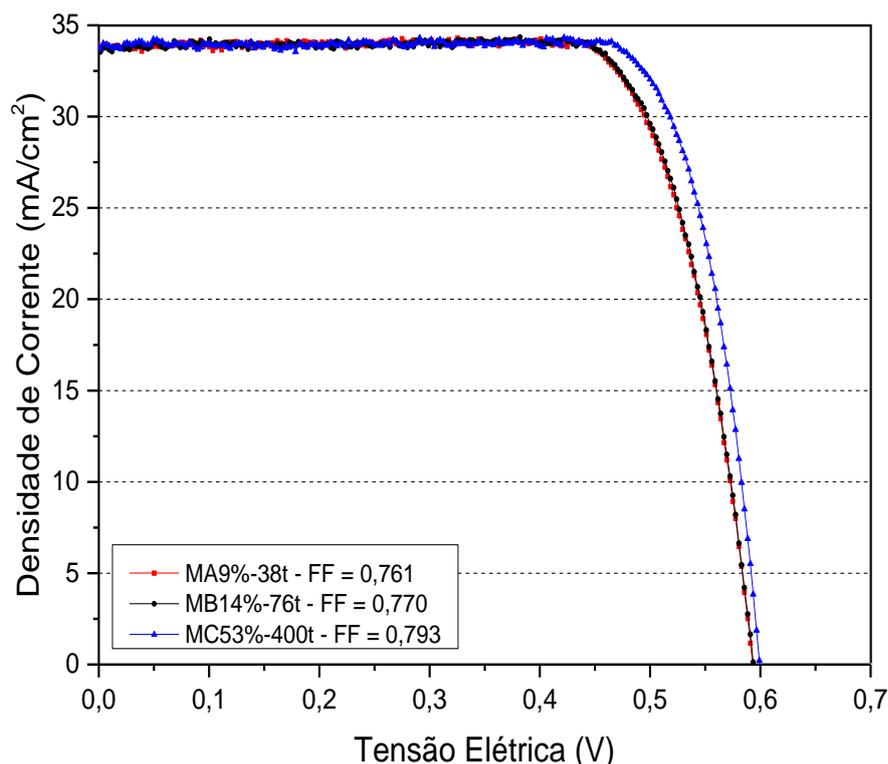


Figura 4.10. Curva J-V das células solares mais eficientes com passivação e diferentes malhas, processadas com temperatura de difusão de boro de 950 °C durante 20 minutos.

Novamente, para comparação de dispositivos com e sem passivação e diferentes malhas metálicas posteriores, realizou-se um processo com temperatura de difusão de boro de 970 °C durante 20 minutos e com a etapa de oxidação, para formar a passivação com SiO₂ em ambas as faces. Manteve-se a mesma temperatura de queima/difusão das pastas metálicas. Neste caso, a resistência de folha do emissor de fósforo foi de $(60 \pm 6) \Omega/\square$ e do campo retrodifusor de boro foi de $(46 \pm 2) \Omega/\square$. Na Tabela 4.17 apresentam-se os parâmetros elétricos de todas as células solares e destacam-se os dispositivos mais eficientes.

Tabela 4.17. Parâmetros elétricos das células solares com passivação processadas na temperatura de difusão de 970 °C por 20 minutos em função de diferentes malhas metálicas na face posterior.

Célula	Malha Posterior	V _{OC} (mV)	J _{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)
1	MA9%-38t	599,2	33,7	0,772	15,6
2		597,6	33,7	0,770	15,5
3		597,1	33,7	0,762	15,3
4		596,7	33,9	0,757	15,3
5		595,8	33,8	0,752	15,1
Média		597,3 ± 1,3	33,7 ± 0,1	0,763 ± 0,008	15,4 ± 0,2
6	MB14%-76t	597,4	33,9	0,758	15,4
7		597,8	33,9	0,784	15,9
8		596,6	33,9	0,785	15,9
12		596,2	34,0	0,784	15,9
13		597,2	33,8	0,796	16,1
Média		597,3 ± 0,6	33,9 ± 0,1	0,776 ± 0,015	15,7 ± 0,3
14	MC53%-400t	598,5	34,0	0,779	15,9
15		597,6	34,0	0,757	15,4
17		598,6	34,0	0,778	15,8
18		599,0	33,8	0,765	15,5
Média		598,2 ± 0,5	34,0 ± 0,0	0,771 ± 0,012	15,7 ± 0,3

Comparando a Tabela 4.17 com a Tabela 4.16 nota-se que a eficiência média aumentou para as três malhas metálicas posteriores e principalmente para células solares com menor área posterior coberta por alumínio. Este resultado deve-se ao aumento no fator de forma. A V_{OC} também aumentou, porém menos que o FF. Para a malha metálica MA9%-38t a eficiência média aumentou de (14,4 ± 0,8) % para (15,4 ± 0,2) % com o aumento da temperatura de difusão de boro de 950 °C para 970 °C.

Da Tabela 4.17, verifica-se que para a temperatura de difusão de boro de 970 °C a eficiência média das células solares com a malha MA9%-38t e MB14%-76t foi a mesma, de 15,7 %. Comparando as Tabelas 4.15 e 4.17, observamos que com a passivação com SiO₂ em células processadas com temperatura de difusão de boro de 970 °C constatou-se que a eficiência média aumentou para os dispositivos com as malhas metálicas MA 9%-38t e MB 14%-76t.

A célula mais eficiente com malha MA9%-38t apresentou o fator de forma de 0,772 e eficiência de 15,6%. Este valor foi um pouco menor que o resultado obtido com a malha MC53%-400t, cujo fator de forma foi de 0,779 e a eficiência de 15,9%. A maior eficiência de 16,1 % foi obtida com a malha MB14%-76t, com percentual de área de recobrimento com alumínio de 14 % e conseqüentemente, com 86% da área

formada pelo BSF de boro. Este dispositivo apresentou a V_{OC} de 598,5 e a J_{SC} de 33,8.

Na Figura 4.11 comparam-se as curvas J-V das células solares processadas com temperatura de difusão de boro de 970 °C e com as três diferentes malhas metálicas posteriores. Nota-se que o fator de forma foi similar e, conseqüentemente, a resistência em série foi similar para os dispositivos com as malhas MB14%-76t e MC 3%-400t.

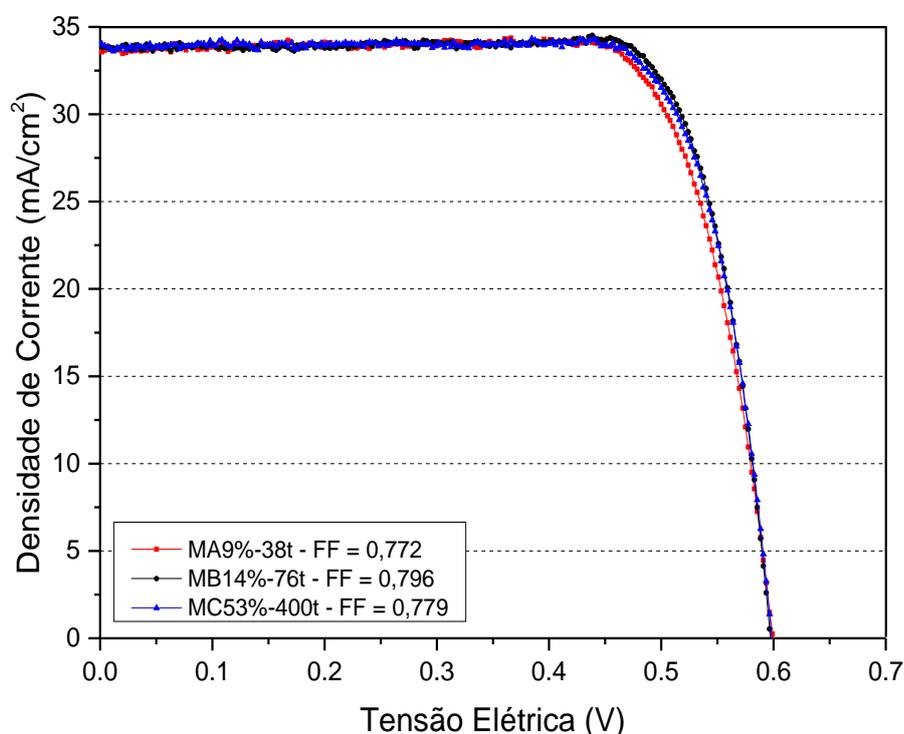


Figura 4.11. Curva J-V das células solares mais eficientes com passivação e diferentes malhas posteriores processadas com temperatura de difusão de boro de 970 °C e durante 20 minutos.

A Figura 4.12 apresenta o comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários medido nas melhores células solares produzidas com as diferentes malhas metálicas posteriores para temperatura de difusão de boro de 970 °C e com passivação com SiO_2 .

A Figura 4.12 (a) mostra o L_D da célula processada com a malha MA9%-38t. Os parâmetros elétricos encontrados foram: V_{oc} = 599,2 mV, J_{sc} = 33,7 mA/cm², FF = 0,772 e η = 15,6 %. O valor médio do comprimento de difusão foi de 535 μ m,

variando de 310 μm a 620 μm . Neste caso, observa-se que com a passivação com SiO_2 em ambas as faces, o L_D médio cresceu de 430 μm para 535 μm . Como resultado, a V_{oc} aumentou de 591,2 mV para 599,2 mV. Na Figura 4.12 (b) mostram-se os valores de L_D para a célula solar mais eficiente com a malha posterior MB 14%-76t, cujos parâmetros elétricos são: $V_{OC} = 597,2$ mV, $J_{SC} = 33,8$ mA/cm², FF = 0,796 e $\eta = 16,1$ %. O valor médio do comprimento de difusão foi de 510 μm , variando de 340 μm a 600 μm . Este valor é um pouco menor que o encontrado na célula solar com malha de MA9%-38t, pois há maior área posterior com alumínio. Consequentemente o L_D aumentou com a passivação, de 450 μm para 510 μm . Este resultado indica que a região p^+ com boro e passivação com SiO_2 é mais eficaz para aumentar a eficiência que a região p^+ com alumínio. Na Figura 4.12 (c) mostra-se o L_D da célula processada com a malha MC53%-400t e os parâmetros elétricos deste dispositivos foram: $V_{OC} = 599,4$ mV, $J_{SC} = 33,8$ mA/cm², FF = 0,793 e $\eta = 16,1$ %. Constata-se que o valor médio do comprimento de difusão foi de 505 μm , variando de 370 μm a 600 μm . O valor do L_D para a célula com malha MC53%-400t foi similar ao valor medido no dispositivo com a malha MB14%-76t.

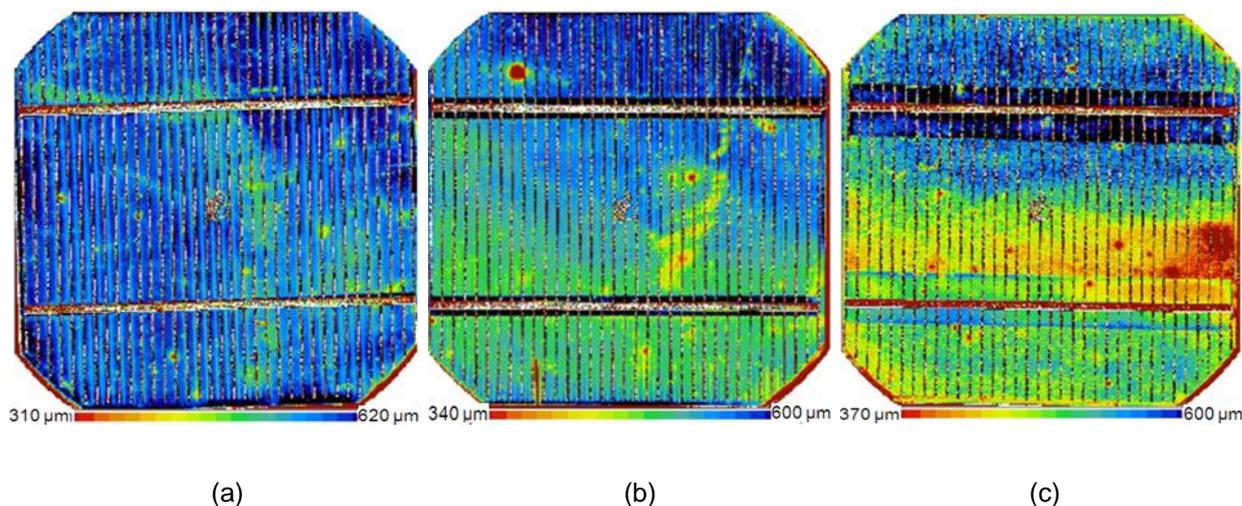


Figura 4.12. Distribuição bidimensional do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários das células solares mais eficientes com passivação e com as diferentes malhas na face posterior: (a) malha MA9%-38t, (b) malha MB14%-76t e (c) malha MC53%-400t . A difusão de boro foi a 970 °C durante 20 minutos.

Ao comparar os resultados dos dispositivos com e sem passivação, conclui-se que a passivação aumentou a η , principalmente para as células solares com a malha metálica posterior com menor recobrimento com pasta de alumínio. A η média das células com a malha MA9%-38t aumentou de $(13,9 \pm 0,9)$ % para $(14,4 \pm 0,8)$ %.

Porém, os dispositivos com a malha MC53%-400t foram pouco afetados pela passivação. No processo com T_B de 970 °C e tempo de difusão de 20 minutos e com oxidação térmica para passivação, verificou-se que a η média aumentou para as três malhas metálicas principalmente, para as células solares processadas com menor área posterior recoberta por alumínio. Este resultado deve-se ao aumento do FF e da V_{OC} . Nesse processo, a célula solar com maior eficiência, de 16,1 %, foi obtida com a malha MB14%-76t. Os resultados obtidos com a medição de L_D indicam que a região p^+ com boro e passivação com SiO_2 é mais eficaz para aumentar a eficiência que a região p^+ com alumínio.

4.4. Comparação de Células Solares Com e Sem Passivação

4.4.1. Temperatura de Difusão de Boro de 950 °C

Para comparar os parâmetros elétricos de células solares com e sem passivação com SiO_2 , foram realizados processos com o mesmo tempo e a mesma temperatura de difusão de boro. A malha metálica utilizada na face posterior foi a MB14%-76t. Os resultados apresentados nas Tabelas 4.18 e 4.19 foram obtidos com temperatura de difusão de boro de 950 °C por 20 minutos. A temperatura de queima foi variada de 850 °C a 880 °C.

Tabela 4.18. Parâmetros elétricos das células solares sem passivação processadas com temperatura de difusão de boro de 950 °C durante 20 minutos, em função da temperatura de queima das pastas de metalização.

Célula	T_q (°C)	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)
3	850	587,9	33,8	0,749	14,9
4		587,2	33,9	0,748	14,9
Média		$587,6 \pm 0,5$	$33,8 \pm 0,0$	$0,749 \pm 0,001$	$14,9 \pm 0,0$
5	860	586,5	33,7	0,759	15,0
6		586,1	33,6	0,759	15,0
7		585,9	33,8	0,751	14,9
8		585,1	33,6	0,768	15,1
Média		$585,9 \pm 0,6$	$33,7 \pm 0,1$	$0,759 \pm 0,007$	$15,0 \pm 0,1$
9	870	585,6	34,0	0,752	15,0
11		582,9	33,8	0,762	15,0
12		583,3	33,8	0,751	14,8
13		581,9	33,8	0,738	14,5
14		583,5	33,8	0,756	14,9
Média		$583,5 \pm 1,4$	$33,9 \pm 0,1$	$0,752 \pm 0,009$	$14,9 \pm 0,2$
15	880	582,7	33,6	0,753	14,8
16		583,4	33,9	0,757	15,0
17		584,1	33,8	0,770	15,2
18		585,8	33,7	0,788	15,6
Média		$584,0 \pm 1,4$	$33,8 \pm 0,1$	$0,767 \pm 0,016$	$15,2 \pm 0,3$

Na Tabela 4.18 apresentam-se os parâmetros elétricos das células solares obtidas sem passivação e na Tabela 4.19 são mostrados os resultados obtidos com células solares com passivação. A oxidação térmica foi realizada na temperatura de 800 °C durante 7 minutos e, em seguida, depositou-se o filme antirreflexo, seguindo o mesmo processo de produção.

Tabela 4.19. Parâmetros elétricos das células solares com passivação processadas com temperatura de difusão de boro de 950 °C durante 20 minutos, em função da temperatura de queima das pastas de metalização.

Célula	T _q (°C)	V _{OC} (mV)	J _{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)
1	860	592,3	33,8	0,751	15,1
3		592,4	33,7	0,769	15,3
4		592,9	33,8	0,769	15,4
5		593,3	33,6	0,784	15,6
6		594,0	33,7	0,780	15,6
Média		593,0 ± 0,7	33,7 ± 0,1	0,771 ± 0,013	15,4 ± 0,2
7	870	594,3	33,8	0,769	15,5
8		593,8	33,9	0,776	15,6
9		593,2	33,8	0,778	15,6
11		593,2	33,7	0,775	15,5
12		594,8	33,7	0,779	15,6
Média		594,0 ± 1,1	33,7 ± 0,1	0,777 ± 0,003	15,5 ± 0,1
13	880	594,3	33,6	0,778	15,6
14		593,4	33,8	0,771	15,5
15		592,9	34,0	0,768	15,5
16		591,8	33,8	0,778	15,6
Média		593,1 ± 1,1	33,8 ± 0,1	0,774 ± 0,005	15,5 ± 0,1

Ao compararmos os resultados obtidos nos processos com e sem passivação, pode-se observar a melhora na eficiência devido ao aumento da V_{OC} em todas as temperaturas de queima/difusão. Sem passivação, a melhor eficiência média foi de (15,2 ± 0,3) % foi obtida para a temperatura de queima de 880 °C, com V_{OC} média de (584,0 ± 1,4) mV. Para os dispositivos com passivação, a maior eficiência média também foi obtida para a temperatura de queima de 880 °C, com valor de (15,5 ± 0,1) %. Neste caso, a V_{OC} média foi de (593,1 ± 1,1) mV. Também se nota que o desvio padrão da eficiência diminuiu com a passivação. Nos dispositivos sem passivação o fator de forma aumentou com o aumento da temperatura de queima. Porém, nas células solares com passivação não se observou esta dependência, pois

o fator de forma foi maior, da ordem de 0,77. A J_{SC} praticamente não foi afetada pela passivação.

As Figuras 4.13 (a) e (b) apresentam a distribuição bidimensional do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários medido em células solares com e sem passivação e processadas na temperatura de difusão de boro de 950 °C por 20 minutos. A Figura 4.13 (a) mostra os resultados da célula solar sem passivação. O valor médio do comprimento de difusão foi de 353 μm , variando de 330 μm a 570 μm . Com a passivação, o valor médio do comprimento de difusão aumentou para 380 μm , variando de 210 μm a 440 μm , como mostra a Figura 4.13 (b).

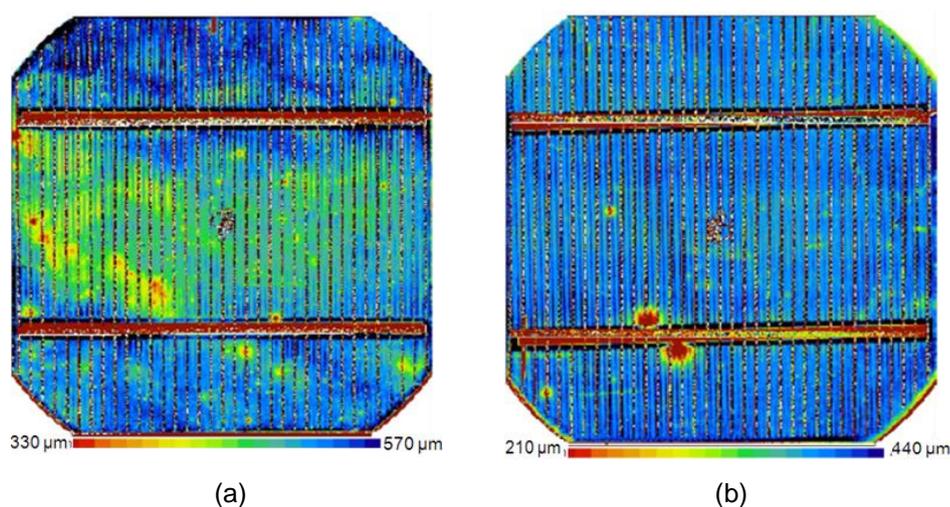


Figura 4.13. Distribuição bidimensional do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários das células solares de maior eficiência com temperatura de difusão de boro de 950 °C durante 20 minutos (a) sem passivação e (b) com passivação.

Para avaliar a influência da passivação na J_{SC} , na Figura 4.14 apresenta-se a eficiência quântica interna (EQI) para as células solares produzidas sem oxidação e com oxidação. Observa-se que o processo com passivação com SiO_2 promove um aumento da EQI principalmente para comprimentos de onda menores que 600 nm. Este resultado indica que a passivação é mais efetiva no emissor de fósforo que na região do campo retrodifusor seletivo.

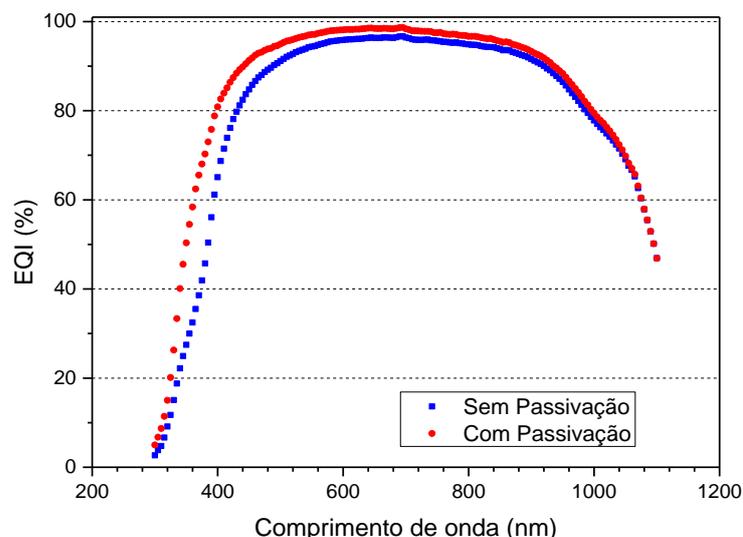


Figura 4.14. Eficiência quântica interna de células solares produzidas com temperatura de difusão de boro de 950 °C, sem e com passivação de superfícies com SiO₂.

4.4.2. Temperatura de Difusão de Boro de 970 °C

Para comparar a influência da passivação em células solares processadas na temperatura de difusão de boro de 970 °C durante 20 minutos foram realizados dois processos. Os resultados são apresentados nas Tabelas 4.20 e 4.21.

Pode-se observar na Tabela 4.20 os resultados dos parâmetros elétricos das células solares obtidas sem passivação com a resistência de folha no emissor de fósforo de $(57 \pm 7) \Omega/\square$ e do campo retrodifusor de boro de $(43 \pm 2) \Omega/\square$. Na Tabela 4.20 está destacada a célula solar que apresentou maior eficiência e maior fator de forma. A maior eficiência média medida em dispositivos sem passivação foi de $(14,8 \pm 0,4) \%$, obtida com temperatura de queima de 870 °C.

Na Tabela 4.21, mostram-se os valores dos parâmetros elétricos das células solares com passivação processadas com temperatura de difusão de boro de 970 °C durante 20 minutos. A resistência de folha no emissor de fósforo de $(60 \pm 4) \Omega/\square$ e do campo retrodifusor de boro de $(42 \pm 2) \Omega/\square$. A célula em destaque foi a que apresentou os maiores valores de eficiência e de fator de forma. Para as células solares com passivação a eficiência média aumentou para 15,8 % e ocorreu na

temperatura de queima no intervalo de 860 °C a 870 °C. Este valor de eficiência também foi encontrado para a temperatura de queima de 890 °C.

Tabela 4.20. Parâmetros elétricos das células solares sem passivação processadas com temperatura de difusão de boro de 970 °C durante 20 minutos, em função da temperatura de queima das pastas de metalização.

Célula	T _q (°C)	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
1	850	592,1	33,9	0,701	13,7
2		592,1	39,8	0,717	13,9
3		593,3	34,0	0,751	14,6
4		592,6	33,8	0,780	14,9
Média		592,5 ± 0,6	33,9 ± 0,1	0,737 ± 0,035	14,3 ± 0,6
5	860	591,4	33,7	0,772	14,9
6		595,6	33,6	0,769	14,7
7		590,5	33,7	0,753	14,5
8		592,6	33,8	0,754	14,7
Média		591,8 ± 1,0	33,7 ± 0,1	0,762 ± 0,010	14,7 ± 0,2
9	870	590,3	33,9	0,735	14,3
11		591,6	33,8	0,776	14,9
12		590,0	33,9	0,779	15,6
13		587,3	33,8	0,754	14,6
14		590,8	34,1	0,768	15,0
Média		590,0 ± 1,6	33,9 ± 0,1	0,762 ± 0,018	14,8 ± 0,4
15	880	588,5	33,9	0,762	14,8
16		589,2	33,7	0,763	14,9
17		588,8	33,8	0,749	14,4
18		588,4	33,9	0,756	14,5
Média		588,7 ± 0,35	33,8 ± 0,1	0,758 ± 0,006	14,6 ± 0,2

Tabela 4.21. Parâmetros elétricos das células solares com passivação processadas com temperatura de difusão de boro de 970 °C durante 20 minutos, em função da temperatura de queima das pastas de metalização.

Célula	T _q (°C)	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
1	850	591,1	33,6	0,759	15,1
3		590,9	33,5	0,806	16,0
4		590,9	33,7	0,802	16,0
Média		591,0 ± 0,1	33,6 ± 0,1	0,789 ± 0,026	15,7 ± 0,6
5	860	591,2	33,6	0,776	15,4
6		590,7	33,8	0,801	16,0
7		590,4	33,7	0,802	16,0
Média		590,8 ± 0,4	33,7 ± 0,1	0,793 ± 0,015	15,8 ± 0,4
8	870	591,0	33,7	0,799	15,9
9		590,1	33,9	0,787	15,7
11		590,5	33,8	0,784	15,7
Média		590,5 ± 0,4	33,8 ± 0,1	0,790 ± 0,008	15,8 ± 0,1
13	880	589,6	33,8	0,775	15,5
14		588,8	33,8	0,784	15,6
15		588,9	33,9	0,782	15,6
Média		589,1 ± 0,5	33,8 ± 0,1	0,780 ± 0,005	15,6 ± 0,1
16	890	590,2	33,8	0,791	15,8
17		589,3	33,9	0,788	15,7
18		589,4	33,8	0,792	15,8
Média		589,6 ± 0,5	33,9 ± 0,1	0,790 ± 0,002	15,8 ± 0,1

A célula de maior eficiência sem passivação apresentou $V_{OC} = 590,0$ mV, $J_{SC} = 33,9$ mA/cm², $FF = 0,779$ e $\eta = 15,3$ % e na mais eficiente com passivação os parâmetros elétricos foram: $V_{OC} = 590,9$ mV, $J_{SC} = 33,5$ mA/cm², $FF = 0,806$ e $\eta = 16,0$ %. Neste caso a eficiência aumentou devido ao crescimento do fator de forma. A V_{OC} aumentou pouco. Portanto comprova-se que além de aumentar a V_{OC} , a passivação também aumenta o FF. Nas Figuras 4.15 (a) e (b) compara-se a distribuição bidimensional do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários medido em células solares processadas na temperatura de difusão de boro de 970 °C, com e sem passivação. A Figura 4.15 (a) mostra os resultados da célula de maior eficiência obtida sem passivação. O valor médio do comprimento de difusão foi de 490 μ m, variando de 210 μ m a 420 μ m. Na Figura 4.15 (b), conforme o esperado, o L_D médio da célula solar com passivação aumentou para 665 μ m, variando de 310 μ m a 810 μ m.

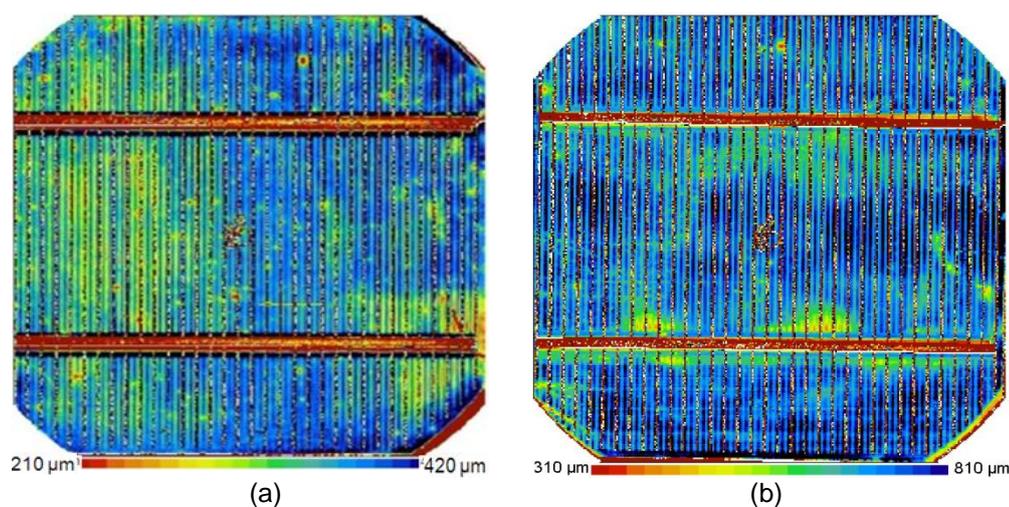


Figura 4.155. Distribuição bidimensional do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários da célula solar mais eficiente com temperatura de difusão de boro de 970 °C, (a) sem passivação e (b) com passivação.

A eficiência quântica interna para as células solares produzidas sem oxidação e com oxidação é comparada na Figura 4.16. Observa-se que a passivação promove um aumento da EQI, tanto para comprimentos de onda curtos, quanto para comprimentos de onda próximos ao infravermelho. Portanto, pode-se concluir que quando a região p^+ dopada com boro do BSF seletivo tem menor resistência de folha (maior dopagem) a passivação com SiO_2 nesta região é eficaz.

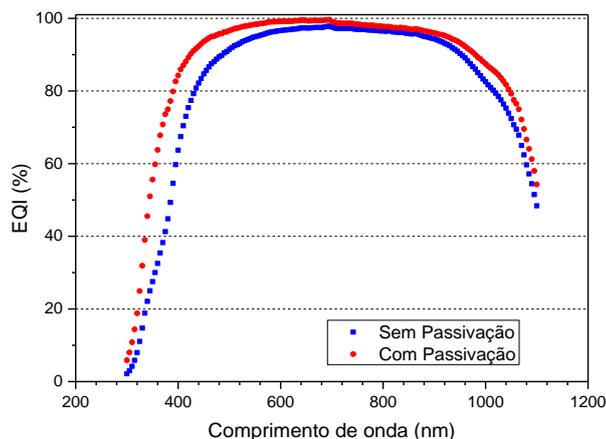


Figura 4.16. Eficiência quântica interna de células solares produzidas com temperatura de difusão de boro de 970 °C sem e com passivação com SiO₂.

Como podemos observar com o gráfico da eficiência quântica interna da Figura 4.16, a diferença das curvas da célula com e sem passivação ocorreu para comprimentos de onda baixos, na faixa de 300 nm a 400 nm, o que seria justificado pelo aumento da densidade de corrente de curto-circuito em células com passivação. A J_{SC} da célula sem passivação foi de 33,9 mA/cm² e para a célula com passivação foi de 33,5 mA/cm², devido ao aumento da refletância, como mostra a Figura 4.17.

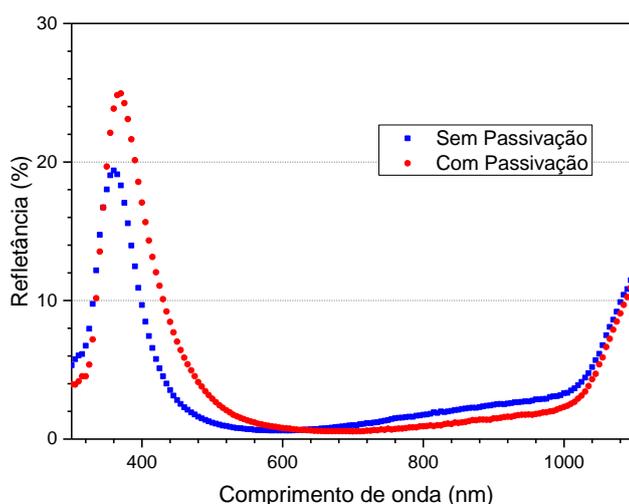


Figura 4.17. Refletância de células solares produzidas com temperatura de difusão de boro de 950 °C, sem e com passivação de superfície com SiO₂.

Com os dados obtidos na curva da refletância, calculou-se a espessura de óxido de silício de acordo com a equação 4.1:

$$n \cdot d = \frac{\lambda_o}{no.4} \quad (4.1)$$

onde, n é o índice de refração do material, d é a espessura e λ_o é o comprimento de onda correspondente a refletância mínima. A espessura para a célula sem passivação foi de 64,7 nm e para a célula com passivação foi de 72,9 nm, comprovando que de fato a espessura do óxido influenciou a refletância e, então, a eficiência quântica externa. Com o cálculo da refletância média ponderada os valores obtidos foram de: 2,5 % na célula sem passivação e de 2,6 % na célula com passivação. Considerou-se a refletância em amostras sem metalização.

Comparando os resultados com e sem passivação, observou-se o crescimento na eficiência devido ao aumento da V_{OC} em todas as T_Q no intervalo de 850 °C a 880 °C. O valor do L_D também aumentou de 353 μm , em dispositivos sem passivação, para 380 μm em dispositivos com passivação. Para avaliar a influência da passivação na J_{SC} determinada a eficiência quântica interna (EQI) e constatou-se que o processo com passivação com SiO_2 promoveu um aumento da EQI principalmente para comprimentos de onda menores que 600 nm. Este resultado indicou que a passivação é mais efetiva no emissor de fósforo que na região do campo retrodifusor seletivo.

Os melhores resultados dos parâmetros elétricos das células solares com e sem passivação foram obtidos para temperatura de difusão de boro de 970 °C e tempo de 20 minutos. Portanto, para confirmar os resultados obtidos, realizou-se um processo, no qual metade das lâminas de silício foram submetidas à oxidação para passivação e a outra metade foi processada sem passivação. A temperatura de queima/difusão das pastas metálicas foi de 870 °C.

Da Tabela 4.22 verifica-se que nas células solares em que ocorreu a passivação, a eficiência média foi de $(15,9 \pm 0,1) \%$ e o fator de forma foi de $(0,793 \pm 0,005)$. Com a passivação a V_{OC} média subiu de $(587,8 \pm 1,2) \text{ mV}$ para

($593,9 \pm 1,4$) mV. Portanto, pode-se confirmar que em células solares com campo retrodifusor seletivo de alumínio e boro, a passivação com SiO_2 melhora a η devido o aumento da V_{OC} e do FF.

Tabela 4.22. Parâmetros elétricos das células solares processadas com e sem passivação e com difusão de boro a 970 °C.

Célula	T_q (°C)	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)
1	Com	593,6	33,8	0,796	16,0
2		594,7	33,9	0,791	15,9
3		596,4	33,6	0,803	16,1
4		592,6	33,9	0,790	15,9
6		593,3	34,1	0,789	15,9
7		594,6	33,8	0,790	15,9
8		594,0	33,9	0,791	15,9
9		592,1	33,7	0,792	15,8
Média			$593,9 \pm 1,4$	$33,8 \pm 0,2$	$0,793 \pm 0,005$
11	Sem	589,8	33,8	0,765	15,3
12		588,6	33,9	0,757	15,1
13		588,2	33,8	0,752	15,0
14		586,4	33,9	0,738	14,7
15		587,7	33,7	0,771	15,3
16		586,7	33,8	0,769	15,2
17		586,3	33,9	0,765	15,2
18		588,4	33,9	0,781	15,6
Média		$587,8 \pm 1,2$	$33,8 \pm 0,1$	$0,762 \pm 0,013$	$15,2 \pm 0,3$

Este resultado também é confirmado a partir da Figura 4.18, onde compara-se a curva J-V das células solares de maior eficiência, as quais estão destacadas na Tabela 4.22. A célula mais eficiente com passivação apresentou os seguintes parâmetros elétricos: $V_{OC} = 594,74$ mV, $J_{SC} = 33,9$ mA/cm², FF = 0,791 e $\eta = 15,9$ %. Na célula solar sem passivação, os parâmetros elétricos foram: $V_{OC} = 589,8$ mV, $J_{SC} = 33,8$ mA/cm², FF = 0,765 e $\eta = 15,3$ %.

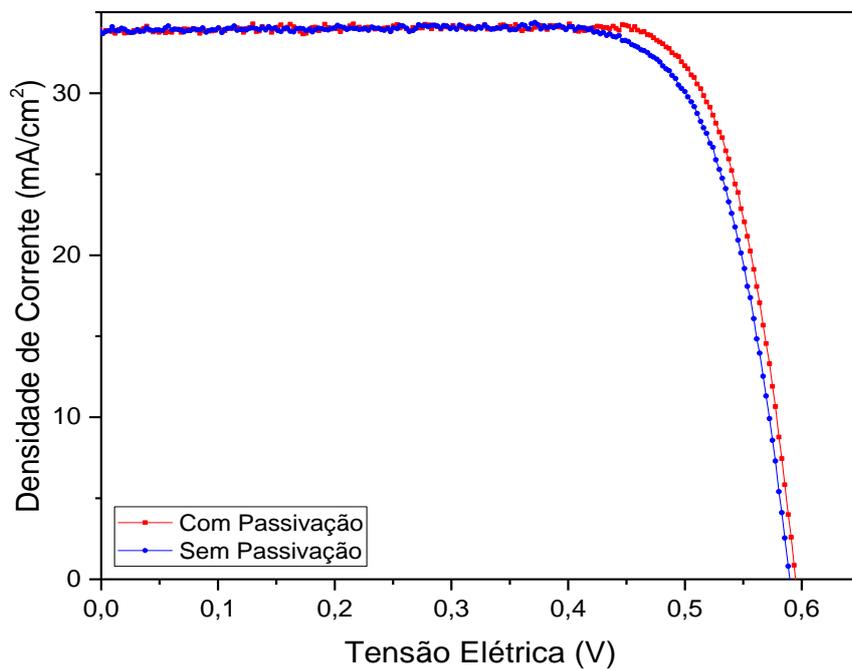


Figura 4.18. Curva J-V das células solares mais eficientes com passivação e sem passivação processadas com temperatura de difusão de boro de 970 °C.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE

Na indústria atualmente são fabricadas células solares com campo retrodifusor homogêneo. Dentre os problemas encontrados na produção dessas células solares é o abaulamento que ocorre devido à quantidade de alumínio depositada na face posterior. Com o objetivo de desenvolver e analisar a formação do campo retrodifusor seletivo de alumínio e boro foi avaliada a influência da temperatura e do tempo de difusão de boro, o percentual da área recoberta com pasta de alumínio na face posterior das células e otimizou-se experimentalmente a temperatura de queima/difusão das pastas metálicas. Também se avaliou a influência da passivação em ambas as faces das células solares com SiO_2 .

Com o desenvolvimento deste trabalho, a máxima eficiência obtida foi de 16,1 % e fator de forma de 0,80 nas seguintes condições: temperatura de difusão de boro de 970 °C, passivação com SiO_2 , tempo de 20 minutos e malha posterior com 14 % de recobrimento. Conclui-se então que para produzir células solares com campo retrodifusor seletivo de boro e alumínio, faz-se necessária a passivação em ambas as superfícies das células solares. A passivação aumenta a eficiência porque aumenta o comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários e conseqüentemente a tensão de circuito aberto. A melhor temperatura de difusão de boro foi de 970 °C durante 20 minutos, onde foi observado que a tensão de circuito aberto tende a aumentar com a T_B , porque há maior profundidade da dopagem do boro entre as trilhas metálicas. A melhor temperatura de queima/difusão das pastas metálicas foi de 870 °C. Os melhores resultados obtidos na análise da influência do percentual de área posterior metalizada foi com a malha posterior com 14 % de recobrimento, onde 86 % da região p^+ é formada pelo emissor de boro. Ao comparar os resultados dos dispositivos com e sem passivação, concluiu-se que a passivação aumentou a eficiência, principalmente para as células solares com a malha metálica posterior com menor recobrimento com pasta de alumínio. A eficiência média das

células com a malha com 9 % de recobrimento aumentou de $(13,9 \pm 0,9)$ % para $(14,4 \pm 0,8)$ %. Já a célula solar com maior eficiência, de 16,1 %, foi obtida com a malha com 14 % de recobrimento. A medição do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários indicou que a região p^+ com boro e passivação com SiO_2 é mais eficaz para aumentar a eficiência que a região p^+ com alumínio.

Como sugestão de continuidade desse trabalho, sugere-se processar células solares com diferentes materiais para passivação do campo retrodifusor seletivo de boro e alumínio. Também se sugere o desenvolvimento de células solares em base n, com emissor posterior de boro e alumínio.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BOWDEN, S.; Honsberg, C.; **PVCDROM**. Disponível em: <<http://pveducation.org/pvcdrom/introduction/solar-energy>>. Acesso em: 16 dezembro 2014.
- [2] REN 21 s' - Renewables 2015: Global Status Report, Key Findings 2015. Solar Photovoltaics (PV). pp. 58-63. Disponível em: <<http://www.ren21.net/status-of-renewables/global-status-report/>>. Acesso em: 20 de outubro de 2015.
- [3] EPIA - European Photovoltaic Industry Association - Presents the global market outlook for photovoltaics. 2014-2018 at Intersolar Europe. Disponível em:<<http://www.altenergymag.com/news/2014/04/17/intersolar-2014--epia-presents-the-globalmarket-outlook-for-photovoltaics-2014%E2%80%932018-at-intersolar-europe/33108>>. Acesso em: 01 de maio de 2015.
- [4] MOEHLECKE, A.; Zanesco, I. In: Caderno de altos estudos 10. Energia solar fotovoltaica no Brasil: Situação atual e perspectivas para estabelecimento de indústrias apoiadas em programas de P&D e financiamento. Brasília, 2012. p.193-202.
- [5] PERLIN, J. **From space to earth. The story of solar electricity**. Ann Arbor, Aatec Publications, 1999.
- [6] GREEN, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., Dunlop, E.D. Solar cell efficiency tables (Versão 47). **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, vol. 24, 2016, p. 3-11. DOI: 10.1002/pip.2728.

[7] BRASIL. Câmara dos Deputados. Conselho de altos estudos e avaliação tecnológica. Energias renováveis: riqueza sustentável ao alcance da sociedade. Caderno de altos estudos 10. Brasília: 2012. p.46-51.

[8] COSTA, R. C. **Desenvolvimento de Processos Industriais de Fabricação de Células Solares Bifaciais em Silício Cz**. Porto Alegre, 2009. 100p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

[9] ZANESCO, I.; Gonçalves, V.; Moehlecke, A.; Influence of the aluminum paste surface density on the electrical parameters of silicon solar cells. **Energy Procedia**, v.57, p. 47-55, 2014.

[10] ABERLE, A. G. Surface passivation of crystalline silicon solar cells – A review. **Progress in Photovoltaics: Research and applications**, v.8, p. 362-376, 1999.

[11] MOEHLECKE, A., Zanesco, I.. Mercado, física e processamento de células solares. **Metalurgia e Materiais**, vol. 61, nº. 557, 2005, pp. 394-397.

[12] GREEN, M. A. The path to 25% silicon solar cell efficiency: history of silicon cell evolution. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 17, p. 183-189, 2009.

[13] GREEN, M. A. **Solar Cells: Operating principles, technology and system applications**. Sydney: UNSW, 1998. 274 p.

[14] FATH P.; Keller, S.; Winter, W.; Joob, W.; Herbst, W. Status and perspective of crystalline silicon solar cell production. In: **34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)**. Philadelphia. p. 2471-2476. 2009.

[15] SAUAIA, R. L. **Development and Analysis of Silicon Solar Cells with Laser-Fired Contacts and Silicon Nitride Laser Ablation**. Porto Alegre. 2013. 215p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais), Programa de Pós-

Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

[16] SCHNEIDERLÖCHNER, E.; et al. Laser-fired contacts (LFC). **17th European Photovoltaic Solar Energy Conference**, Munique, Alemanha. p. 7-11. 2001.

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

[18] MOON, I. *et. al.* Selective emitter using porous silicon for crystalline silicon solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, n. 93, p. 846–850, 2009.

[19] RIFFEL, D. B. **Unidade de osmose reversa acionada por energia solar fotovoltaica sem baterias: simulação, projeto e validação experimental**. 2005. Dissertação de mestrado em engenharia elétrica, Universidade federal do Ceará, Ceará.

[20] WEHR. G. **Desenvolvimento e Comparação de Células Solares n^+pn^+ e n^+pp^+ em Silício Multicristalino**. Porto Alegre. 2011. 136p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais), Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

[21] HERING, G. Enter the Dragon. **Photon International**, 3, 2012, p. 132-160.

[22] DU, G.; Chen, B.; Chen, N.; Hu, R. Efficient boron doping in the back surface field of crystalline silicon solar cells via alloyed-aluminum–boron paste. **33th IEEE Photovoltaic Specialists Conference**: 2012, Austin. New York: IEEE, 2012, P. 573-575.

[23] FOSSUM, J. G; Burgess, E. L. High efficiency p^+nn^+ back surface field silicon solar cells. **Journal of Applied Physics**, California, 1 Agosto 1978, v.33, n.3, p. 238-240.

[24] ROOS, O. V. A simple theory of back surface field (BSF) solar cells. **Journal of Applied Physics**, California: 28 de dezembro 1977. v. 49, n. 6, American Institute of Physics, p. 3503 – 3511.

[25] GU, Xin; Yu, Xuegong; Yang, Deren. **Efficiency improvement of crystalline silicon solar cells with a BSF produced by boron and aluminum co-doping**, v. 66, p. 394-397, março de 2012. Disponível em: <http://www.researchgate.net/publication/257542918_Efficiency_improvement_crystalline_silicon_solar_cells_with_a_back_surface_field_produced_by_boron_and_aluminum_co-doping>. Acesso em: 22 março 2015.

[26] NADAL, C. C. **Procesos de extracción de impurezas contaminantes y aplicación a estructuras de células solares**. Madri. 2000. 200p. Tese de Doutorado. Escola técnica superior de engenheiros de telecomunicação, Universidade politécnica de Madri, Espanha.

[27] GONÇALVES, V. A. **Desenvolvimento de Células Solares: Influência do Processo de Formação do Campo Retrodifusor com Pasta de Alumínio**. Porto Alegre. 2013. 124 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

[28] MARCOLINO, J. **Desenvolvimento de Células Solares com Campo Retrodifusor Formado por Pasta de Alumínio e Difusão em Forno de Esteira**. Porto Alegre. 2011. 74p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

[29] OSÓRIO, V. C. **Células Solares Bifaciais Finas com Campo Retrodifusor Localizado de Alumínio e Seletivo de Boro e Alumínio**. Porto Alegre. 2012. 154p.

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

[30] GOODRICH, A., Hacke, P., Wang, Q., Sopori, B., Margolis, R., James, T.L., Woodhouse, M. A wafer-based monocrystalline silicon photovoltaics road map: Utilizing known technology improvement to opportunities for further reductions in manufacturing costs. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 114, p. 110–135, 2013.

[31] DURAN, C.; Eisele, S. J.; Buck, T.; Kopecek, R.; Köhler, J. R.; Werner, J. H. Bifacial solar cells with selective B-BSF by laser doping. In: **24th European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2009, Hamburg. Proceedings... Munique: WIP, 2009, p. 1775-1778. DOI: 10.4229/24thEUPVSEC2009-2CV.5.19

[32] GU, X.; Yu, X.; Xu, J.; Fan, R.; Yang, D. Towards thinner and low bowing silicon solar cells: form the boron and aluminum co-doped back surface field with thinner metallization film. **21th IEEE Progress in Photovoltaics: Research and Application**: IEEE 2013. p. 456-461.

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

[34] RAHMAN, M. Z. Status of selective emitters for p-type c-Si solar cells. **Optics and Photonics Journal**, junho 2012. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.4236/opj.2012.22018> >. Acesso em: 01 maio 2015.

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

[36] CAMPOS, R. C. **Desenvolvimento e Comparação de Células Solares Finas com Estruturas p^+nn^+ e n^+np^+** . Porto Alegre. 2014. 65p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

[37] COSTA, G. F. N. **Análise do Tipo de Substrato na Fabricação de Células Solares Bifaciais Finas**. Porto Alegre. 2015. 70p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

[38] MÜNZER, K.; Holdermann, K.; Schollosser, R.; Sterk, S. Thin monocrystalline silicon solar cells. **IEEE Transaction on Electron Devices**, vol. 46. n. 10. 1999. p. 2055 - 2061.

[39] SZE, S. M. **Physics of Semiconductor Devices**. 2^a ed. New Jersey: Wiley-Interscience Publication, 1981. 442 p.

[40] MEEMONGKOLKIAT, V.; Nakayashiki, K.; Kim, D. S.; Kim, S.; Shaikh, A.; Kuebelbeck, A.; Stockum, W.; Rohatgi, A. Investigation of modified screen-printing Al pastes for local back surface field formation. **Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference** on: Waikoloa, 2006, p. 1338 – 1341.

[41] URREJOLA, E.; Peter, K.; Plagwitz, H.; Schuber, G. Silicon diffusion in aluminum for rear passivated solar cells. **Applied Physics Letters**: v. 98, p. 1 – 4, 2011.

[42] DAS, A.; Meemongkolkiat, V.; Kim, D. S.; RAMANATHAN, S.; ROHATGI, A. 20% Efficient screen-printed cells with spin-on-dielectric-passivated boron back-surface field. In: **IEEE Transactions on Electron Devices**: 2010. IEEE, 2010. p. 2462-2468.

[43] REHMAN, A.; Lee, S.H. Advancements in n-type base crystalline silicon solar cells and their emergence in the photovoltaic industry. **The Scientific World Journal**, v. 2013, ID470347, 13 p. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/470347>. Acesso em 15 de julho de 2014.

[44] LEI, D.; Yu, X.; Song, L.; Gu, X.; Li, G.; Yang, D. Modulation of atomic-layer-deposited Al₂O₃ film passivation of silicon surface by rapid thermal processing. *Applied Physics Letters* 99-052103. p. 1-4. 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3616145>. Acesso em: 26 agosto 2015.

[45] SEGUINI, G.; Cianci, E.; Wiemer, C.; Saynova, D.; Roosmalen, J. A. M.; Perego, M. Si surface passivation by Al₂O₃ thin films deposited using a low thermal budget atomic layer deposition process. **Applied Physics Letters** 102-131603. p.1-5. 2013. Disponível em: <[http:// dx.doi.org/10.1063/1.4800541](http://dx.doi.org/10.1063/1.4800541)>. Acesso em: 26 agosto 2015.

[46] KÜHNHOLD, S.; Saint-Cast, P.; Kafle, B.; Hofmann, M.; Colonna, F.; Zacharias, M. High-temperature degradation in plasma-enhanced chemical vapor deposition Al₂O₃ surface passivation layers on crystalline silicone. **Journal of Applied Physics** 116, 054507; doi: 10.1063/1.4891634. p. 1-10. 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.4891634>>. Acesso em 25 agosto 2015.

[47] DINGEMANS, G.; Beyer, W.; Van de Sanden, M. C. M.; Kessels, W. M. M. Hydrogen induced passivation of Si interfaces by Al₂O₃ films and SiO₂/Al₂O₃ Stacks. **Applied Physics Letters** 97, 152106. doi: 10.1063/1.3497014. p. 1-4. 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3497014>. Acesso em 26 agosto 2015.

[48] COTTER, J. E.; Guo, J. H.; Cousins, P. J.; Abbot, M. D.; Chen, F. W.; Fischer, K. C. p-type versus n-type silicon wafers: prospects for high-efficiency commercial silicon solar cells. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 53, p. 1893 – 1901, 2006.

[49] ZANESCO, I.; Moehlecke, A. Processo de Difusão de Dopantes em Lâminas de Silício para a Fabricação de Células Solares. Patente: Privilégio de Inovação.

Número do registro: PI12030606, BR 10 2012 030606 9. 30 nov 2012. 2012.
Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

[50] CENCI, A. S. **Desenvolvimento de Células Solares com Metalização por Serigrafia: Influência do Emissor n^+** . Porto Alegre. 2012. 150p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

[51] GARCIA, S. B. **Desenvolvimento e Comparação de Células Solares p^+nn^+ com Emissor Seletivo e Homogêneo**. Porto Alegre. 2016. 198p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais), Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

[52] LEE, J. Y.; Glunz, S.W. Investigation of various surface passivation schemes for silicon solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, Vol. 90, 2006, pp. 82-92.

[53] LEINKEIT, B.; Steckmetz, S.; Muchlich, A.; Metz, A.; Hezel. R. High quality screen-printed and fired through silicon nitride rear contacts for bifacial silicone solar cells. **Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow**, 2000.

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

[55] ZANESCO, I.; Moehlecke, A. Analysis of the Silicon Dioxide Passivation and Forming Gas Annealing in Silicon Solar Cells. In: **Solar World Congress 2015**, Daegu, Coreia do Sul. **Proceedings of Solar World Congress 2015**, 2015. p. 1-9.

[56] MOEHLECKE, A.; Zanesco, I. Desenvolvimento de células solares eficientes em lâminas de silício tipo n. **Relatório Técnico**, convênio FINEP 2102/09.2015.

[57] LOPES, N. F. **Implementação e Análise de Junção Flutuante em Células Solares de Silício Tipo n**. Porto Alegre, 2013. 99p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

[58] GARCIA, S. B.; Moehlecke, A.; Zanesco, I. Desenvolvimento de um forno para fabricação de células solares de silício. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**. Abril – Junho 2012. v. 9, n. 2. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.4322/tmm.2012.017>>. Acesso em: 02 setembro 2015.

[59] MARKVART, T.; Castanêr, L. *Solar Cells Material, Manufacture and Operation*, Great Britain: Elsevier, 2005. 556 p.

[60] GOETZBERGER, A.; Knobloch, J. **Crystalline silicon solar cells**. John Wiley & Sons, New York. 1998. 238 p.