



PUCRS

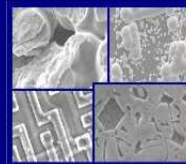
PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

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

Faculdade de Engenharia

Faculdade de Física

Faculdade de Química



PGETEMA

## **Metalização Serigráfica de Células Solares Bifaciais Fabricadas por Processos Térmicos Rápidos**

**Ana Paula Mallmann**

Licenciada em Física

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

**Porto Alegre, agosto de 2006.**



PUCRS

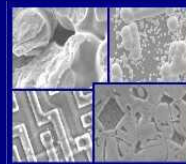
PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

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

Faculdade de Engenharia

Faculdade de Física

Faculdade de Química



PGETEMA

## **Metalização Serigráfica de Células Solares Bifaciais Fabricadas por Processos Térmicos Rápidos**

**Ana Paula Mallmann**

Licenciada em Física

**Orientadora: Profa. Dra. Izete ZanESCO**

**Co-orientador: Prof. Dr. Adriano Moehlecke**

Trabalho realizado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais - PGETEMA, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre, agosto de 2006.**



**Dedico este trabalho aos meus Pais, que nunca mediram esforços para me oferecer tudo o que é necessário para ser uma pessoa digna, honesta e feliz.**



**“Muda, que quando a gente muda, o mundo muda com a gente  
A gente muda o mundo na mudança da mente  
E quando a mente muda, a gente anda pra frente  
E quando a gente manda, ninguém manda na gente!”**

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus Pais e ao meu Irmão por tudo o que eles são na minha vida. Se eu cheguei até aqui, é porque eles me ajudaram muito. A distância física às vezes é necessária para buscarmos nossos objetivos.

Aos meus orientadores, Izete e Adriano, que dedicaram muito tempo e paciência para as minhas “choradeiras” constantes.

A todos os meus colegas do NT-Solar, em especial Dario, Marcia, Tiago, Juliane, Geisa, Degas e Aline, que neste longo tempo se tornaram meus irmãos. Sem vocês, com certeza, eu não teria concluído esta etapa.

Aos meus amigos que me deram apoio constante, mesmo no longo tempo em que estive longe.

À CAPES pelo incentivo financeiro com uma bolsa de estudos durante todo o curso.

Ao CEMM (Centro de Microscopia e Microanálises) da PUCRS, por ter cedido inúmeras horas de análise das amostras.

À CEEE pelo financiamento dos equipamentos utilizados neste trabalho.

Enfim, agradeço a todas as pessoas que acreditaram no meu trabalho e nos objetivos desta pesquisa. Com toda a certeza, sozinha eu não teria nem ao menos começado.

## RESUMO

A conversão direta de energia solar em eletricidade utilizando células solares vem se destacando como uma das alternativas para solucionar os problemas atuais e futuros da demanda energética. Células solares industriais de alta eficiência fabricadas sobre lâminas de silício com a estrutura  $n^+pp^+$  podem ser bifaciais quando o tempo de vida dos portadores minoritários no volume é elevado. Desta forma, com a mesma quantidade de material, a célula pode produzir mais potência elétrica, principalmente quando associadas a concentradores fotovoltaicos. O objetivo deste trabalho foi implementar e otimizar um processo para fabricação de células solares bifaciais utilizando fornos de processamento térmico rápido e metalização serigráfica. Foram otimizados, por meio de simulação, dispositivos de 4 cm<sup>2</sup> com diferentes concentrações de dopante em superfície e profundidades de junção, levando em consideração a velocidade de recombinação em superfície e a resistência série. Foram obtidas eficiências de 15,6 % e 15,5 % para iluminação nas faces  $n^+$  e  $p^+$ , respectivamente. O fósforo e o boro foram difundidos em um único passo térmico. Os melhores parâmetros térmicos (tempo, temperatura e gases) foram investigados por meio da medida da resistência de folha e do tempo de vida dos portadores minoritários. O passo térmico ótimo deve ser realizado à temperatura de 850 °C durante 1 minuto, resultando na resistência de folha de 35  $\Omega/\square$  e tempo de vida dos portadores minoritários de 80  $\mu$ s. A serigrafia foi implementada e os parâmetros de recozimento das pastas foram otimizados. As melhores eficiências foram alcançadas quando as pastas foram secas a 150 °C durante um minuto de

processamento e recozidas a 950 °C também durante um minuto. Embora a deposição do metal tenha sido otimizada, altas resistências série foram observadas nas características I-V das células solares, que são atribuídas à resistência de contato. O melhor dispositivo apresentou a eficiência de 10,2 % ( $J_{SC}$  de 30,3 mA/cm<sup>2</sup>) para iluminação pela face n<sup>+</sup> e de 2,4 % pela face p<sup>+</sup>.

## ABSTRACT

The direct conversion of solar energy into electric power using solar cells have been taking place to solve problems related to energy demand. High efficiency industrial solar cells made on silicon wafer have  $n^+pp^+$  structure and they can be used as bifacial cells when bulk lifetime is high. This way, with the same material, cells can produce higher power when it is associated to PV concentrators. The aim of this work was to implement and optimize a process to fabricate bifacial solar cells by using rapid thermal furnaces and screen-printing. We have optimized, by simulation, devices of  $4\text{ cm}^2$  with different surface dopant concentration and junction depth taking into account the surface recombination velocity and the series resistance. We found out that efficiencies of around 15,6 % and 15,5 % can be obtained for  $n^+$  and  $p^+$  illumination, respectively. Phosphorous and boron were carried out in a only rapid thermal step. The parameters of best thermal step were investigated by using sheet resistance and minority carrier lifetime measurements. The optimum thermal step has to be made at peak temperature of  $850\text{ }^\circ\text{C}$  during 1 minute resulting in sheet resistance of  $35\ \Omega/\square$  and minority carrier lifetime of  $80\ \mu\text{s}$ . Screen-printing was implemented and firing parameters were optimized. Best efficiencies have been achieved when pastes were dried at  $150\text{ }^\circ\text{C}$  for one minute of processing and fired at  $950\text{ }^\circ\text{C}$  during one minute too. Although the metal deposition was optimized, high series resistance has been observed in I-V characteristics of the solar cells that we attribute to contact resistance. Best device reached efficiency of 10,2 % ( $J_{\text{SC}}$  of  $30,3\text{ mA/cm}^2$ ) for  $n^+$  illumination and 2,4 % for  $p^+$  illumination.

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>VI</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>VII</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>IX</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>XII</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>XVI</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b> .....	<b>XVII</b>
<b>1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</b> .....	<b>1</b>
<b>2 CÉLULAS SOLARES E A METALIZAÇÃO SERIGRÁFICA</b> .....	<b>4</b>
<b>2.1 A célula solar bifacial</b> .....	<b>4</b>
<b>2.2 Processamento térmico rápido (RTP)</b> .....	<b>6</b>
<b>2.3 Processo serigráfico</b> .....	<b>8</b>
<b>3 OTIMIZAÇÃO DA MALHA METÁLICA E DAS REIGÕES N<sup>+</sup> E P<sup>+</sup></b> .....	<b>15</b>
<b>3.1 Os programas computacionais PC-1D e GRADE</b> .....	<b>15</b>
<b>3.2 Processo de obtenção do desenho da malha metálica e das regiões n<sup>+</sup> e p<sup>+</sup> ótimas</b> .....	<b>17</b>
<b>3.3 Resultados da otimização</b> .....	<b>27</b>

<b>4 IMPLEMENTAÇÃO DAS REGIÕES N<sup>+</sup> E P<sup>+</sup></b> .....	<b>32</b>
4.1 Processo de fabricação .....	32
4.2 Obtenção experimental das regiões n <sup>+</sup> e p <sup>+</sup> .....	34
4.3 Análise da contaminação e dos efeitos do "gettering" no forno de processamento térmico rápido .....	40
4.4 Análise dos resultados .....	43
<b>5 IMPLEMENTAÇÃO DA METALIZAÇÃO SERIGRÁFICA</b> .....	<b>44</b>
5.1 Processo de metalização.....	44
5.2 Otimização do recozimento das pastas .....	45
5.2.1 Metodologia.....	45
5.2.2 Resultados .....	50
5.2.3 Análise dos resultados .....	64
<b>6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b> .....	<b>68</b>
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>70</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	–	Estrutura de uma célula solar bifacial.....	5
Figura 2	–	Forno de processamento térmico rápido (RTP).....	7
Figura 3	–	(a) “Screen-printer”, utilizado para deposição serigráfica de metais em lâminas de silício e (b) detalhe da máscara.....	9
Figura 4	–	Esquema do processo serigráfico para deposição da pasta metálica sobre a lâmina de silício.....	10
Figura 5	–	Parâmetros de uma máscara serigráfica: (a) “mesh”, (b) abertura da malha e (c) superfície livre.....	10
Figura 6	–	(a) Tela de fios de nylon cobertos com emulsão nas regiões por onde a pasta não deve passar. Os fios têm espessura de 27 $\mu\text{m}$ , (b) detalhe dos fios entrelaçados formando ângulo de 21,5° com a direção da trilha metálica.....	11
Figura 7	–	(a) Esquema e (b) foto do forno de recozimento de pastas serigráficas do NT-Solar (Núcleo Tecnológico de Energia Solar)....	13
Figura 8	–	Perfil de temperaturas dos processos de secagem e recozimento das pastas serigráficas.....	14
Figura 9	–	(a) Janela principal do programa PC-1D e (b) gráficos simulados de potência e corrente em função da tensão.....	16
Figura 10	–	Tela do programa GRADE, mostrando os dados de entrada e os resultados.....	17



Figura 11	– Fluxograma de simulação de células solares.....	19
Figura 12	– Célula solar bifacial, destacando a estrutura $n^+pp^+$ e as trilhas metálicas.....	20
Figura 13	– Desenho da malha metálica utilizada neste trabalho.....	21
Figura 14	– Parcelas da resistência série de uma célula solar, onde $R_1 = R_P \rightarrow$ resistência, devida ao contato metal-semicondutor na face posterior, $R_2 \rightarrow$ resistência devida ao material semicondutor, $R_3 \rightarrow$ resistência devida ao emissor (entre dedos), $R_4 \rightarrow$ resistência devida ao contato metal-semicondutor sob dedos, $R_5 \rightarrow$ resistência devida aos dedos metálicos e $R_6 \rightarrow$ resistência devida à barra coletora.....	25
Figura 15	– (a) $V_{OC}$ , (b) $J_{SC}$ , (c) $\eta$ e (d) FF para iluminação pela face $n^+$ .....	28
Figura 16	– (a) $V_{OC}$ , (b) $J_{SC}$ , (c) $\eta$ e (d) FF para iluminação pela face $p^+$ .....	29
Figura 17	– Processo de fabricação de células solares por processamento térmico rápido e metalização serigráfica.....	33
Figura 18	– Disposição das amostras de silício de $4\text{ cm}^2$ em lâminas de 100 mm de diâmetro.....	34
Figura 19	– Rampas de aquecimento/resfriamento para a difusão de fósforo e boro por RTP.....	37
Figura 20	– Valores médios de resistência de folha da região $n^+$ para diferentes condições de processamento.....	39
Figura 21	– Valores médios de resistência de folha da região $p^+$ para diferentes condições de processamento.....	39
Figura 22	– Mapa de resistência de folha das regiões: (a) $n^+$ e (b) $p^+$ , medidas em $\Omega/\square$ .....	40
Figura 23	– Valores do tempo de vida dos portadores minoritários das lâminas processadas no forno de RTP durante 3 minutos.....	42
Figura 24	– Valores do tempo de vida dos portadores minoritários das lâminas processadas no forno de RTP durante 4 minutos.....	42
Figura 25	– (a) Equipamento para serigrafia de precisão, marca AMI, modelo MSP485, (b) máscara, (c) lâmina sendo introduzida sob a máscara, (d) colocação da pasta sobre a máscara, (e) distribuição da pasta com o rodo e (f) lâmina com a pasta depositada.....	45

- Figura 26 – (a) Forno de secagem e recozimento de pastas do NT-Solar, marca RTC, modelo LA-309 e (b) lâmina metalizada sendo introduzida no forno.....45
- Figura 27 – (a) Máscara serigráfica com o desenho de células solares e estruturas para medição de resistividades de trilha e de contato e (b) detalhe da máscara serigráfica durante a deposição dos dedos metálicos de 100  $\mu\text{m}$  de largura.....47
- Figura 28 – Esquema de um forno de secagem e recozimento de pastas serigráficas.....48
- Figura 29 – Rampas de temperatura utilizadas para o recozimento das pastas para velocidade da esteira de 47 cm/min.....49
- Figura 30 – Imagens das trilhas de prata obtidas por microscopia eletrônica de varredura, com aumento de 4000X. As amostras foram recozidas a: (a) 700 °C, (b) 750 °C, (c) 800 °C, (d) 850 °C, (e) 900 °C e (f) 950 °C.....51
- Figura 31 – Imagens das trilhas de prata/alumínio obtidas por microscopia eletrônica de varredura, com aumento de 4000X. As amostras foram recozidas a: (a) 700 °C, (b) 750 °C, (c) 800 °C, (d) 850 °C, (e) 900 °C e (f) 950 °C.....51
- Figura 32 – Imagens das trilhas metálicas obtidas por microscopia eletrônica de varredura com aumento de 600X da largura das trilhas metálicas de (a) Ag a 750 °C, (b) Ag a 900 °C, (c) Ag/Al a 750 °C, e (d) Ag/Al a 900 °C.....52
- Figura 33 – Imagens das trilhas metálicas obtidas por microscopia eletrônica de varredura com aumento de 1500X da altura das trilhas metálicas de (a) Ag e (b) Ag/Al.....52
- Figura 34 – Análise da composição das pastas de (a) Ag e (b) Ag/Al aplicadas sobre as faces  $n^+$  e  $p^+$  das lâminas, respectivamente.....53
- Figura 35 – Média dos parâmetros elétricos das células iluminadas pela face  $n^+$  para as três velocidades da esteira: (a)  $V_{OC}$ , (b)  $J_{SC}$ , (c) FF e (d)  $\eta$ .....54
- Figura 36 – Média dos parâmetros elétricos das células iluminadas pela face  $p^+$  para as três velocidades da esteira: (a)  $V_{OC}$ , (b)  $J_{SC}$ , (c) FF e (d)  $\eta$ .....55
- Figura 37 –  $V_{OC}$  média das células iluminadas pela face  $n^+$  com 8, 10 e 12 dedos para velocidades da esteira de (a) 47 cm/min, (b) 105 cm/min e

	(c) 239 cm/min.....	56
Figura 38	– $J_{SC}$ média das células iluminadas pela face $n^+$ com 8, 10 e 12 dedos para velocidades da esteira de (a) 47 cm/min, (b) 105 cm/min e (c) 239 cm/min.....	57
Figura 39	– FF médio das células iluminadas pela face $n^+$ com 8, 10 e 12 dedos para velocidades da esteira de (a) 47 cm/min, (b) 105 cm/min e (c) 239 cm/min.....	58
Figura 40	– Eficiência média das células iluminadas pela face $n^+$ com 8, 10 e 12 dedos para velocidades da esteira de (a) 47 cm/min, (b) 105 cm/min e (c) 239 cm/min.....	59
Figura 41	– $V_{OC}$ média das células iluminadas pela face $p^+$ com 8, 10 e 12 dedos para velocidades da esteira de (a) 47 cm/min, (b) 105 cm/min e (c) 239 cm/min.....	60
Figura 42	– $J_{SC}$ média das células iluminadas pela face $p^+$ com 8, 10 e 12 dedos para velocidades da esteira de (a) 47 cm/min, (b) 105 cm/min e (c) 239 cm/min.....	61
Figura 43	– FF médio das células iluminadas pela face $p^+$ com 8, 10 e 12 dedos para velocidades da esteira de (a) 47 cm/min, (b) 105 cm/min e (c) 239 cm/min.....	62
Figura 44	– Eficiência média das células iluminadas pela face $p^+$ com 8, 10 e 12 dedos para velocidades da esteira de (a) 47 cm/min, (b) 105 cm/min e (c) 239 cm/min.....	63
Figura 45	– Curvas J-V das células mais eficientes para iluminação pela face $n^+$ e pela face $p^+$ para velocidades de esteira de (a) 47 cm/min a 900 °C, (b) 105 cm/min a 900 °C e (c) 239 cm/min a 950 °C.....	66

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Características elétricas de células monofaciais fabricadas com diversos substratos e técnicas de difusão e metalização [40].....	8
Tabela 2 -	Resistividades de trilha e de contato das pastas serigráficas [31] .....	20
Tabela 3 -	Resultados das simulações.....	30
Tabela 4 -	Tempo de vida dos portadores minoritários considerando passos de limpezas RCA <sub>1</sub> e RCA completa .....	43
Tabela 5 -	Médias dos valores de resistividade de trilha da prata e da prata/alumínio para diferentes temperaturas de recozimento no RTC	65
Tabela 6 -	Características elétricas das células solares mais eficientes em todos os lotes de células fabricados, analisadas isoladamente para iluminação pelas faces n <sup>+</sup> e p <sup>+</sup> .....	65

**LISTA DE SÍMBOLOS**

RTP	“Rapid Thermal Process” - processamento térmico rápido
BSF	“Back Surface Field” – campo retro-difusor
IES-UPM	Instituto de Energia Solar da Universidade Politécnica de Madri, Espanha
SOD	“Spin-on Dopant”
FZ	Float Zone
Cz	Czochralski
$C_s$	Concentração em superfície
$x_j$	Profundidade de junção
$R_{\square}$	Resistência de folha
$\mu$	Mobilidade dos portadores
$q$	Carga do elétron
$C(x)$	Concentração de impurezas
$L$	Largura da trilha metálica
$l$	Comprimento da trilha metálica
$l_B$	Comprimento da barra coletora

$a$	Altura da trilha metálica
$V_{MP}$	Tensão no ponto de máxima potência
$J_{MP}$	Densidade de corrente no ponto de máxima potência
$S$	Velocidade de recombinação em superfície
$\rho_t$	Resistividade de trilha
$\rho_c$	Resistividade de contato
$d$	Distância entre as trilhas
$L_B$	Largura da barra coletora
$\Delta P_{dedos}^*$	Perda de potência normalizada devida aos dedos metálicos
$\Delta P_e^*$	Perda de potência normalizada devida ao fluxo de corrente lateral na região altamente dopada
$\Delta P_c^*$	Perda de potência normalizada devida ao contato metal-semicondutor
$\Delta P_m^*$	Perda de potência normalizada devida à trilha metálica
$\Delta P_s^*$	Perda de potência normalizada devida ao sombreamento do metal
$A_{total}$	Área total
$P_M$	Potência máxima
$J_M$	Densidade de corrente máxima
$V_M$	Tensão máxima
$a_B$	Altura da barra coletora
$\Delta P_{bus}^*$	Perda de potência normalizada devida à barra coletora
$\Delta P_b^*$	Perda de potência normalizada devida ao metal da barra coletora
$\Delta P_{sb}^*$	Perda de potência normalizada devida ao sombreamento do metal
$A_{met}$	Área metalizada
$A_{n-met}$	Área não-metalizada

$F_S$	Fator de sombra
$I_0$	Corrente de saturação
$V$	Tensão
$k$	Constante de Boltzmann
$T$	Temperatura
$L_T$	Comprimento de transporte
$r_e$	Resistência específica da região altamente dopada
$r_m$	Resistência específica da trilha metálica
$R_{sm}$	Razão entre a resistividade de trilha e a altura da trilha
$R_1$	Resistência devida ao contato metal-semicondutor no BSF
$R_2$	Resistência devida ao material semicondutor
$R_3$	Resistência devida ao emissor entre as trilhas
$R_4$	Resistência devida ao contato metal-semicondutor na face frontal
$R_5$	Resistência devida às trilhas metálicas
$R_6$	Resistência devida à barra coletora
$R_F$	Resistência série frontal
$I_{SC}$	Corrente de curto-circuito
$P$	Potência
$V_{OC}$	Tensão de circuito-aberto
$\eta$	Eficiência
$J_{SC}$	Densidade de corrente de curto-circuito
$FF$	Fator de forma
$S_P$	Velocidade de recombinação na superfície frontal
$PSG$	“Posphorous silicate glass” – fosfosilicato
$BSG$	“Boron silicate glass” – borosilicato

RF        Radiofrequência

NT-Solar    Núcleo Tecnológico de Energia Solar

EDS        “Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy” – espectroscopia por dispersão de energia



## 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A conversão direta de energia solar em elétrica por meio de células solares vem se destacando como uma das alternativas para os problemas atuais e futuros da demanda energética. Em países desenvolvidos, fortes investimentos estão sendo realizados para o desenvolvimento de dispositivos mais eficientes e/ou econômicos bem como para a aplicação destes a fim de reduzir as emissões de gás carbônico. Por exemplo, em 2005 a produção mundial foi de 1818 MW em módulos fotovoltaicos, com um crescimento de 45 % em relação a 2004 [1]. Prevê-se que, em 2010, a produção mundial de módulos fotovoltaicos seja de 5 GW [2]. Atualmente, 90,6 % da produção de células solares está baseada na utilização de lâminas de silício mono e multicristalino.

A utilização desta forma de produção de energia elétrica ainda está em crescimento devido ao custo, quando comparada com outras formas convencionais de produção de energia elétrica. O principal objetivo da indústria fotovoltaica é conseguir uma redução no preço dos módulos. Neste sentido, duas linhas seguidas são, por um lado, conseguir um aumento na eficiência das células mediante a adaptação das técnicas de laboratório e, por outro lado, uma diminuição do custo dos substratos de silício, com aumento da qualidade e produção dos mesmos e com a busca de substratos específicos para a fotovoltaica [3]. Deste modo, uma das principais linhas de pesquisa seguida é o desenvolvimento de processos de obtenção de células solares com custo reduzido. Até hoje, nenhum material ou tecnologia foi capaz de atingir completamente este objetivo, pois as células de alta eficiência são demasiado caras e as de baixo custo não apresentam eficiências satisfatórias. A formação de estruturas bifaciais mediante processos térmicos

rápidos e metalização serigráfica e a aplicação destas em concentradores estáticos são uma alternativa viável para reduzir o custo da energia elétrica pela conversão fotovoltaica.

A célula bifacial é um dispositivo capaz de converter em energia elétrica a radiação solar que incide em ambas as faces e vem sendo estudada desde os anos 70 [4]. Ainda hoje, a indústria não conseguiu empregar os avanços tecnológicos desenvolvidos para células monofaciais nas estruturas bifaciais e assim permitir uma redução no custo do kWh.

O interesse nos processos térmicos rápidos (“Rapid Thermal Process”, RTP) tem crescido nos últimos anos como uma alternativa aos processos convencionais para que se reduza o consumo de energia elétrica durante a fabricação das células solares. Comparando-se ao processo em fornos convencionais, a utilização do RTP acarreta, principalmente, na redução do tempo de processamento [5].

Um passo importante para melhorar a relação eficiência/custo das células solares é a sua metalização. Como se sabe, é necessário depositar uma malha metálica para coletar os portadores de carga gerados na lâmina semicondutora. A grande maioria das células de silício atualmente comercializadas emprega a serigrafia para depositar uma pasta de prata e/ou alumínio sobre as faces da lâmina. Este método é de relativo baixo custo, produzindo trilhas metálicas da ordem de 100  $\mu\text{m}$  de largura, porém cria impedimentos quanto ao desenho de uma célula solar ótima como, por exemplo, a largura das trilhas e a necessidade de alta concentração de dopantes em superfície [6].

A metalização por serigrafia está baseada em dois equipamentos: “screen-printer” e forno para recozimento das pastas. No primeiro, uma pasta contendo prata e/ou alumínio é depositada sobre a lâmina de silício segundo um desenho previamente gravado em uma máscara. Depois, as lâminas são colocadas em um forno para secagem da pasta sob baixa temperatura. A face posterior das lâminas passa pelo mesmo processo e, logo após, as mesmas retornam ao forno para o recozimento final das pastas, sob temperaturas entre 700 °C e 1000 °C, estabelecendo o contato elétrico com o silício [6].

Este trabalho teve por objetivo geral a implementação e a otimização de um processo de fabricação de células solares bifaciais processadas em fornos de RTP e metalizadas por serigrafia. Especificamente, buscou-se otimizar as regiões  $n^+$  e  $p^+$  de células solares com estrutura  $n^+pp^+$ , bem como a malha metálica das mesmas. Outro foco foi a implementação dos processos térmicos rápidos para a obtenção das regiões otimizadas. O terceiro e último passo trabalho centrou-se na otimização do recozimento das pastas serigráficas.

No Capítulo 2 é apresentada a célula solar bifacial e suas principais características e as técnicas de difusão e metalização utilizadas neste trabalho: o processamento térmico rápido e a serigrafia.

Na primeira etapa do trabalho, descrita no Capítulo 3, foram otimizadas as malhas metálicas serigráficas levando em consideração a dopagem nas faces frontal e posterior obtidas por difusão em um forno de RTP. Também foram otimizados teoricamente os perfis de dopagem das regiões  $n^+$  e  $p^+$  para células solares bifaciais de silício, com estrutura  $n^+pp^+$ .

As regiões  $n^+$  e  $p^+$  otimizadas teoricamente foram, então, implementadas em laboratório através do processamento térmico rápido, sendo a metodologia adotada e os resultados obtidos detalhados no Capítulo 4. Assim, obtiveram-se os melhores parâmetros de tempo, temperatura e combinação de gases para a produção de dispositivos eficientes.

O Capítulo 5 descreve o processo de metalização por serigrafia bem como os passos de secagem e recozimento das pastas serigráficas de prata e prata/alumínio. Variando-se a temperatura de recozimento e a velocidade da esteira do equipamento, estipularam-se condições favoráveis à fabricação de células solares eficientes.

Finalizando este trabalho, no Capítulo 6 são apresentados e discutidos os resultados mais relevantes bem como sugestões para a continuidade do mesmo.

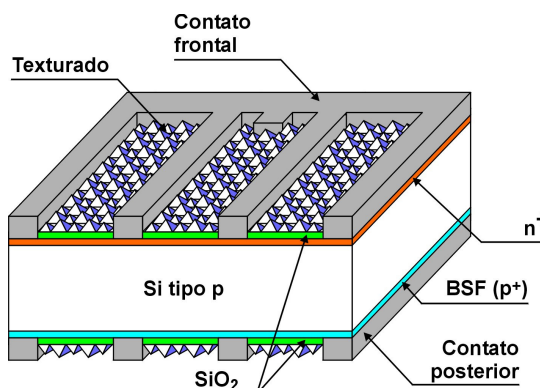
## 2 CÉLULAS SOLARES E A METALIZAÇÃO SERIGRÁFICA

### 2.1 A célula solar bifacial

Atualmente, as células solares com as maiores eficiências, em escala industrial, fabricadas sobre lâminas de silício possuem a estrutura  $n^+pp^+$ . A região  $n^+$  forma a junção pn e a região  $p^+$  tem como principal função repelir os portadores minoritários gerados pela radiação solar na base, aumentando a tensão produzida pela célula fotovoltaica. Se o tempo de vida dos portadores minoritários for suficientemente grande para permitir que estes, gerados na face posterior, alcancem a junção pn, a estrutura acima citada pode ser usada para células bifaciais. Estas células são ativas em ambas as faces e, assim, com a mesma quantidade de material semiconductor, é possível produzir maior potência elétrica [7].

O desenvolvimento de células solares com campo retro-difusor (“Back Surface Field”, BSF) iluminadas na face frontal demonstram que o silício com resistividade média de base média ( $10 \Omega \cdot \text{cm}$ ) pode apresentar grande comprimento de difusão (maior que a espessura da lâmina) e, então, portadores minoritários gerados longe da junção pn também podem ser efetivamente coletados. Outra exigência para a coleta eficiente é que a recombinação na superfície posterior seja minimizada, e isto é atingido por meio de uma junção  $pp^+$ , que é um campo retro-difusor. Obviamente, se uma região de BSF recebe radiação solar através da superfície posterior, os portadores gerados pela radiação de curto comprimento de

onda também estarão aptos a viajar até a junção  $n^+p$  de coleta, situada na região frontal [8]. A Figura 1 mostra uma célula solar bifacial com estrutura  $n^+pp^+$ .



**Figura 1. Estrutura de uma célula solar bifacial.**

O uso de estruturas  $n^+pp^+$  e  $p^+nn^+$  foi primeiramente sugerido, na Rússia, por Bordina e colaboradores, que patentearam o dispositivo nos Estados Unidos, na década de 70 [8]. Nesta mesma década, Luque e colaboradores, do Instituto de Energia Solar da Universidade Politécnica de Madri (IES-UPM), também desenvolveram esta estrutura bifacial e, inclusive, transferiram a tecnologia para a indústria Isofotón [9]. Chambouleyron e Chavalier apresentaram, também neste período, um trabalho teórico preliminar sobre esta mesma estrutura [8].

Durante as duas últimas décadas, novos conceitos foram aplicados para melhorar a performance das células solares monofaciais. Nos anos 90, estas técnicas começaram a ser aplicadas na fabricação de células bifaciais. Por exemplo, em 1994, Moehlecke, ZanESCO e Luque (IES-UPM) desenvolveram um processo de fabricação de células bifaciais de alta eficiência, baseado em conceitos avançados de passivação de superfícies e “gettering” [10]. O Instituto de Energia Solar de Hameln/Emmerthal e o Instituto Fraunhofer de Freiburg, ambos na Alemanha, foram os primeiros laboratórios a produzirem células bifaciais de eficiência acima de 20 % [11],[12]. Atualmente, a melhor célula bifacial foi obtida nos laboratórios da Hitachi, no Japão, tendo alcançado eficiências de 21,3 % e 19,8 % com iluminação nas faces frontal e posterior, respectivamente [13]. No entanto, o processo desenvolvido é complexo e de alto custo devido ao excessivo número de passos de fotolitografia. Recentemente, a Universidade de New South Wales implementou, em laboratório, uma tecnologia de células bifaciais com contatos enterrados, atingindo eficiências

de 18,6 % e 16,2 % com iluminação frontal e posterior, respectivamente [14]. No entanto, até onde há notícia, tal tecnologia ainda não foi transferida para linhas industriais que produzem células solares.

## 2.2 Processamento térmico rápido (RTP)

A introdução dos processos térmicos rápidos (RTP) para a fabricação de células solares tem por objetivo promover a diminuição do custo de processamento, uma vez que, além do tempo ser bastante reduzido, os passos de limpeza e de processamento são otimizados [7],[15]-[17].

Os fornos de RTP aumentam a temperatura das lâminas de silício rapidamente através da radiação produzida por lâmpadas halógenas. Um esquema da parte interior deste forno é apresentado na Figura 2. Suas vantagens frente aos fornos convencionais são [15],[17]-[19]:

- eliminar as longas rampas de subida/descida de temperatura;
- maior controle do ambiente de processamento, pois as paredes do forno são refrigeradas e, deste modo, as células processadas por RTP apresentam melhores propriedades de transporte, tais como tempo de vida dos portadores minoritários;
- menor consumo de energia elétrica e de gases especiais usados durante o processo;
- proporciona uma junção pouco profunda e com alta concentração de dopante na superfície, apropriada para dispositivos com alta recombinação em superfície;
- evita a distribuição indesejada de dopante durante o recozimento.

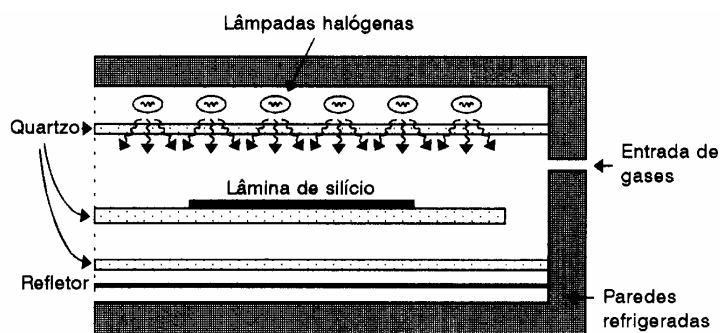


Figura 2. Forno de processamento térmico rápido (RTP).

Em relação a desvantagens do uso dos processos térmicos rápidos, pode-se citar [20]:

- os sistemas de RTP convencionais são desenhados para o processamento de uma única lâmina por vez. Isto implica que para cada lâmina deve ser realizado um ciclo térmico completo, incluindo aquecimento e resfriamento;
- uma vez que o RTP forma regiões não muito profundas, pode haver a formação de camadas “mortas” na superfície do dispositivo e, por serem regiões com elevadíssima dopagem, incrementam a recombinação e, conseqüentemente, diminuem a eficiência da célula solar;
- são obtidos valores altos de velocidade de recombinação em superfície;
- as altas taxas de aquecimento/resfriamento criam um estresse térmico nas lâminas, o que pode conduzir, inclusive, a sua quebra.

Uma técnica muito investigada para a deposição de dopantes em lâminas de silício é o “spin-on” (“Spin-on Dopant”, SOD), ou seja, sobre a lâmina de silício é gotejado um líquido que contém a concentração desejada de dopante. A lâmina é submetida a altas rotações e este líquido forma uma película homogênea por toda a superfície da lâmina. Posteriormente, é realizado o processamento no forno de RTP. A concentração de dopantes é diretamente afetada pela quantidade de dopante da fonte SOD [15],[21].

A Tabela 1 apresenta dados experimentais obtidos por Ebong e colaboradores [22] para células solares monofaciais de diferentes substratos,

técnicas de difusão e técnicas de metalização. Dentre estes dados, pode-se destacar que: substratos de silício obtido por FZ de emissores com  $80 \Omega/\square$  formados rapidamente em 3 minutos com um sistema RTP podem produzir 19,0 % de eficiência em dispositivos simples sem texturação, contatos pontuais ou emissores seletivos. Para lâminas obtidas por Cz a eficiência cai em torno de 2,0 % por causa do menor valor do tempo de vida dos portadores minoritários em volume.

**Tabela 1. Características elétricas de células monofaciais fabricadas com diversos substratos e técnicas de difusão e de metalização [22].**

	$V_{OC}$ (mV)	$J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	$\eta$ (%)
BFP-PL-FZ	636	37,3	80,2	19,0
RTP-PL-FZ	641	36,2	81,9	19,0
CFP-PL-FZ	634	37,1	80,5	18,9
BFP-SP-FZ	629	34,9	77,4	17,0
BFP-PL CZ (boro)	610	36,1	79,5	17,5
RTP-PL CZ (boro)	608	35,1	79,0	16,9
BFP-MCZ-PL	636	35,6	81,3	18,4

BFP-PL-FZ: Processamento em forno por esteira – fotolitografia – silício “Float Zone”

RTP-PL-FZ: Processamento térmico rápido – fotolitografia – silício “Float Zone”

CFP-PL-FZ: Processamento em forno convencional – fotolitografia – silício “Float Zone”

BFP-SP-FZ: Processamento em forno por esteira – serigrafia – silício “Float Zone”

BFP-PL CZ (boro): Processamento em forno por esteira – fotolitografia – silício “Czochralski”

RTP-PL CZ (boro): Processamento térmico rápido – fotolitografia – silício “Czochralski”

BFP-MCZ-PL: Processamento em forno por esteira – silício “Czochralski” magnético – fotolitografia

No caso de células bifaciais, Rohatgi e colaboradores [23] fabricaram dispositivos por RTP e serigrafia de BSF com alumínio para silício tipo FZ e obtiveram 17,0 % de eficiência para iluminação frontal e 11,6 % para iluminação pela face posterior.

### 2.3 Processo serigráfico

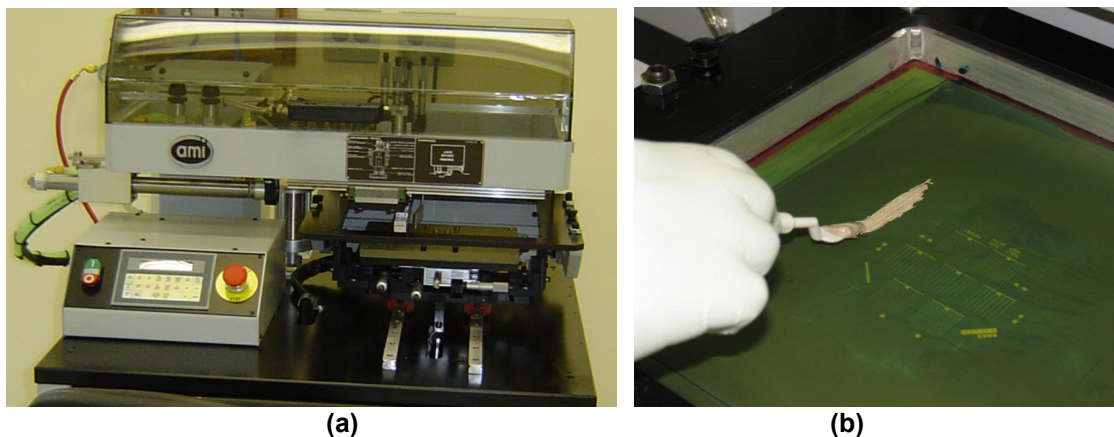
A metalização da célula solar é um passo importante que limita a eficiência e determina o custo do processamento destas [24]. Os laboratórios utilizam-se, na maior parte dos casos, da evaporação de metais em alto vácuo, sendo que as superfícies de contato são definidas mediante um passo fotolitográfico prévio. Na indústria fotovoltaica, as tecnologias dominantes são a serigrafia e a



fabricação de contatos enterrados com metais depositados por “electroless” [25]. As técnicas de fotolitografia e contatos enterrados necessitam muito tempo e são caras quando comparadas com a serigrafia, que é uma técnica simples e de melhor razão custo/benefício. No entanto, esta última produz células de menor eficiência.

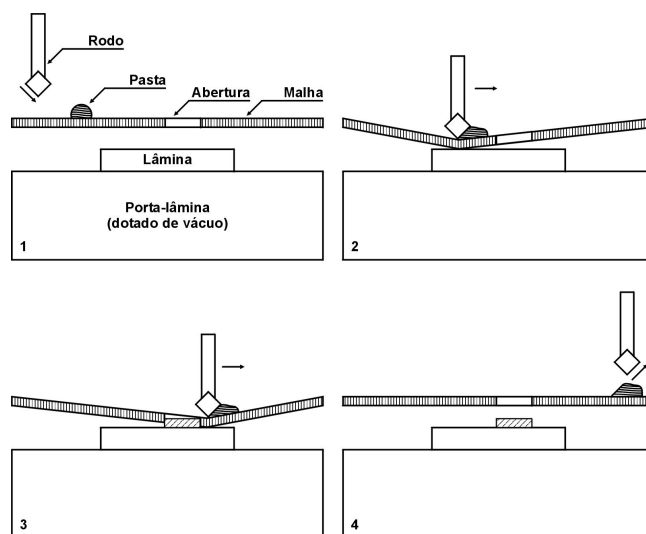
De forma geral, esta técnica caracteriza-se pela deposição de uma pasta que contém um material condutor (comumente prata e alumínio) sobre o substrato e, então, esta é seca e recozida sob ambiente controlado para produzir os contatos elétricos [6].

O equipamento de serigrafia é robusto, simples e barato, sendo que a técnica pode ser facilmente automatizada (Figura 3). Isto produz pouco desperdício de material e pouco impacto ambiental e, por ser modular, facilita a produção [24].



**Figura 3. (a) “Screen-printer”, utilizado para deposição serigráfica de metais em lâminas de silício e (b) detalhe da máscara.**

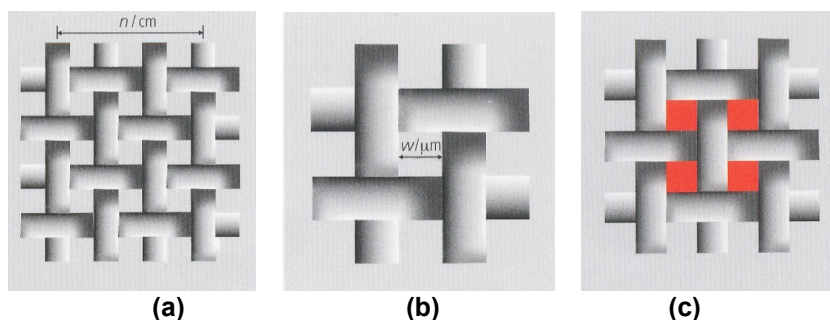
No processo, destaca-se o método para formar os contatos metálicos. Para tanto, um rodo move a pasta metálica sobre a tela, cuja malha é previamente definida [3],[24]. Isto causa a diminuição da viscosidade da pasta, permitindo a passagem desta através das aberturas da tela quando, então, chega até o substrato. Depois que o rodo passa, a tela retorna à posição inicial e a viscosidade da pasta volta a ser a anterior. Estes passos do processo estão esquematizados na Figura 4. Os fatores que afetam a aderência da pasta são a viscosidade, a área de serigrafia, a tensão na tela, a velocidade do rodo e a distância entre a lâmina e a tela.



**Figura 4. Esquema do processo serigráfico para deposição da pasta metálica sobre a lâmina de silício.**

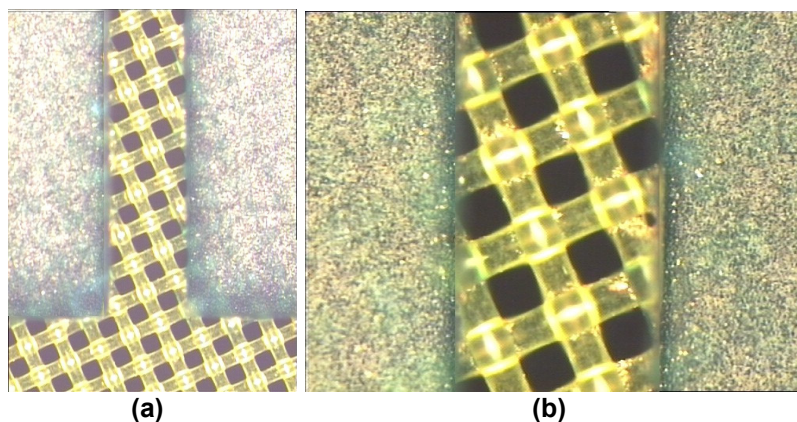
A tela é confeccionada com fios entrelaçados de diâmetro da ordem de micrometros mantidos sob tensão, com uma camada de emulsão orgânica que define a área por onde a pasta não irá passar. Os principais parâmetros de uma máscara serigráfica são apresentados a seguir e ilustrados na Figura 5:

- “Mesh”: número de fios por unidade de área, geralmente em fios/cm ou fios/polegada;
- Abertura da malha: é a distância entre fios contíguos de trama, sendo da ordem de micrometros;
- Superfície livre: quantidade em percentual das aberturas de malhas em relação à superfície total da malha.



**Figura 5. Parâmetros de uma máscara serigráfica: (a) “mesh”, (b) abertura da malha e (c) superfície livre.**

A Figura 6 mostra uma tela de fios de nylon confeccionada para uso no laboratório.



**Figura 6. (a) Tela de fios de nylon cobertos com emulsão nas regiões por onde a pasta não deve passar. Os fios têm espessura de 27  $\mu\text{m}$ ; (b) detalhe dos fios entrelaçados formando ângulo de 21,5° com a direção da trilha metálica.**

O contato de uma célula solar deve obedecer a certas exigências, tais como ter baixa resistência de contato com o silício, boa resolução da trilha, boa soldabilidade, boa adesão e baixo custo [3],[24]. Uma das desvantagens da serigrafia é o custo da pasta metálica, uma vez que há alto controle de pureza.

A pasta serigráfica constitui-se de: porção metálica, vidro (óxidos) e modificadores, solventes e polímeros não-voláteis ou resinas, que são misturados. Estes são descritos a seguir [6],[24]:

- Fase funcional, que consiste da porção metálica (prata e/ou alumínio no caso das pastas condutivas para serigrafia), responsável pela condução da corrente;
- Fase de união, que adere a pasta ao substrato durante o recozimento a altas temperaturas. Também é chamado de “glass frit”, que é uma mistura de óxidos metálicos e dióxido de silício derretidos para formar uma parte vítrea uniforme. Geralmente, o óxido de chumbo é um integrante importante, adicionado em porções de 2 % a 5 % para a ação da sinterização;
- Resinas ou ligantes, que atua como um portador do metal e consiste em solventes voláteis e polímeros não-voláteis. Estas substâncias evaporam durante os passos de secagem e pré-recozimento, sendo também responsável pelo comportamento pseudo-plástico e pela adesão da pasta no substrato durante a impressão;

- Modificadores, que são pequenas porções de aditivos específicos de cada fabricante. Estes controlam o comportamento da pasta antes e depois do processamento. Os modificadores incluem combinações de elementos, tais como Ge, Bi, Pb, Li, Cd, In e Zn.

As resinas ou ligantes facilitam a aderência e, portanto, a manipulação das lâminas após a secagem, durante o armazenamento ou, simplesmente, durante a serigrafia e a secagem da malha posterior. Além do mais, na metalização definitiva não cumprem função alguma porque são eliminadas na primeira fase do recozimento, sob temperaturas médias. Estes compostos geralmente depolimerizam-se a 225 °C e são eliminados completamente a 400 °C porque no processo de secagem podem começar a degradar-se [26].

Na segunda fase do recozimento, sob altas temperaturas, os vidros dissolvem os óxidos presentes na superfície da lâmina e permitem o transporte dos metais até o silício. No resfriamento, tomam consistência e asseguram a aderência, uma vez que favorecem a cristalização do metal. Assim, as linhas metálicas apresentam alta condutividade e bons contatos físico e elétrico com o semiconductor [26].

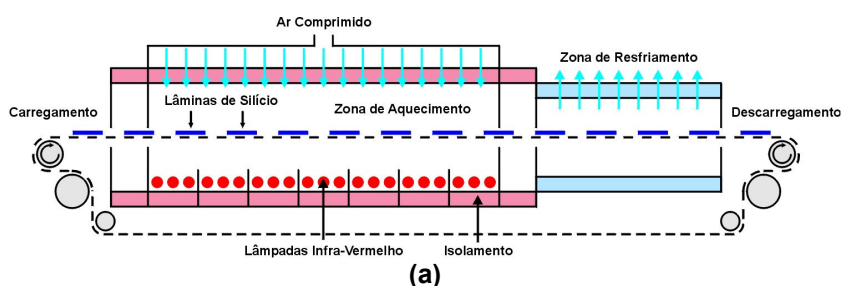
A composição da pasta deve ser suficientemente densa para produzir linhas contínuas e sua viscosidade deve ser baixa durante a serigrafia (deve diminuir com o aumento da pressão sobre a tela). Isto assegura que a pasta seja propriamente transferida para o substrato através das aberturas da tela [24].

Seguindo-se o processo de serigrafia, a pasta metálica é seca e recozida quando, então, adere-se ao silício. Para realizar este processo pode-se utilizar tanto um forno de esteira quanto uma estufa. O primeiro oferece como vantagem temperaturas mais elevadas e tempo mais curto, assim com a possibilidade de encadear-se com o passo seguinte de recozimento [26]. O processo segue as seguintes etapas:

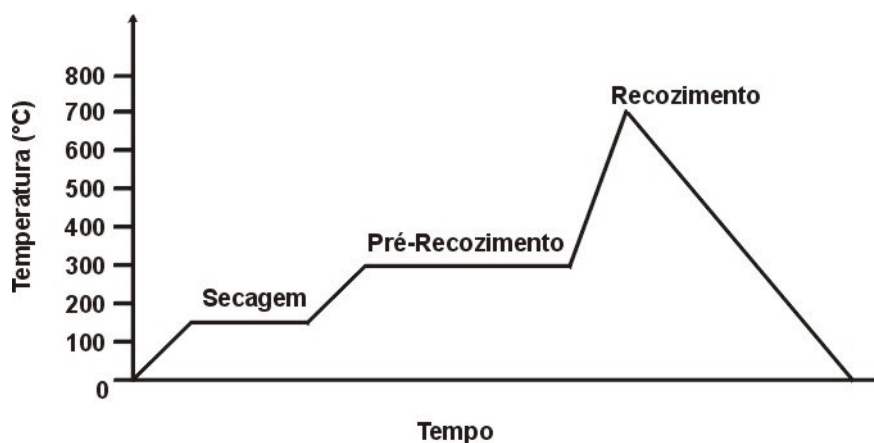
- Secagem: é realizada para evaporar todos os solventes contidos na pasta, que podem causar bolhas de gás sob altas temperaturas, resultando no rompimento da metalização. A secagem é realizada em temperaturas da ordem de 150 °C;
- Pré-recozimento: é realizado sob temperaturas entre 300 °C e 400 °C para expulsar os ligantes orgânicos;

- Recozimento: é também chamado de sinterização, quando a prata adere-se ao silício. O recozimento convencional é realizado sob temperaturas entre 700 °C e 950 °C, tendo como objetivos propiciar a combustão dos ligantes, ativar a parte metálica, consolidar o contato elétrico e a aderência mecânica e, no resfriamento, promover a cristalização metálica.

Os fornos de esteira utilizados atualmente são providos de lâmpadas cuja emissão de luz situa-se no infravermelho e no visível. Estas são agrupadas por zonas controladas de maneira independente. Em um único passo do processo é possível realizar o recozimento dos ligantes, seguido da fusão dos vidros e da sinterização dos demais componentes, processo que se inicia em 600 °C [26]. A Figura 7 mostra o esquema de um forno de recozimento de pastas e a Figura 8 o perfil de temperaturas em cada fase do processo. Neste tipo de forno é necessário estabelecer um fluxo de ar com o objetivo de criar uma atmosfera adequada para o recozimento dos ligantes [24],[26]. O sentido que se dá o fluxo de ar é inverso à direção do processo, de tal forma que se possam evacuar gases procedentes da combustão e para evitar que estes fluam até a zona de máxima temperatura, já que podem modificar as características finais do contato [26].



**Figura 7. (a) Esquema e (b) foto do forno de recozimento de pastas serigráficas do NT-Solar (Núcleo Tecnológico de Energia Solar).**



**Figura 8. Perfil de temperaturas dos processos de secagem e recozimento das pastas serigráficas.**

Não é conveniente submeter nem a pasta nem a lâmina duas vezes ao processo de recozimento. Por isto, aplicam-se as pastas sobre as superfícies frontal e posterior, passando por dois passos de secagem, mas somente por um recozimento final [26].

Em todo o processo serigráfico existem dois aspectos básicos a serem considerados: a composição da pasta e as condições de recozimento. A composição da pasta é fundamental porque determina a viscosidade (e, portanto, influi na definição), a resistividade do composto metálico final e, juntamente com outros fatores, a resistência de contato. Esta resistência é bastante variável em função da pasta e do processo de recozimento. Durante o recozimento a altas temperaturas, os componentes da pasta, na fase líquida, entram em contato com a superfície da lâmina. O óxido, a camada anti-reflexiva ou outras películas presentes na superfície podem dissolver-se em alguns componentes da pasta, o que permite realizar contato através dos mesmos. Se esta for mais agressiva, pode arrastar inclusive parte do silício, o que pode também originar correntes de fuga que devem ser controladas [26].

### **3 OTIMIZAÇÃO DA MALHA METÁLICA E DAS REGIÕES N<sup>+</sup> E P<sup>+</sup>**

Neste capítulo é apresentado o procedimento adotado para a otimização teórica das regiões n<sup>+</sup> e p<sup>+</sup> de células solares bifaciais de 4 cm<sup>2</sup> com estrutura n<sup>+</sup>pp<sup>+</sup>, bem como das malhas metálicas frontal e posterior. Para tanto, foram utilizados o programa computacional PC-1D, que simula dispositivos semicondutores, um “software” desenvolvido para o dimensionamento da malha (GRADE) e uma planilha de dados para calcular a resistência série das células. Assim, obtiveram-se características elétricas dos dispositivos simulados, tais como tensão de circuito aberto, densidade de corrente de curto-circuito, eficiência e fator de forma.

#### **3.1 Os programas computacionais PC-1D e GRADE**

O programa PC-1D, desenvolvido por Basore [27] é um programa computacional que simula dispositivos resolvendo, por métodos numéricos, as equações de transporte unidimensionais em semicondutores. É um programa bastante flexível, que permite a modificação de características do material semicondutor. Assim, podem-se introduzir parâmetros característicos de determinada estrutura, tais como recombinação (em superfície ou em volume), perfis de impurezas, tempo de vida, refletância (medida ou calculada internamente), etc. Um aspecto vantajoso do programa é a possibilidade da divisão do dispositivo em três regiões distintas; usando isto, podem-se ajustar os parâmetros das



diferentes regiões de uma célula solar de silício, emissor-base-campo retro-difusor, separadamente. Perdas por recombinação ou por defeitos intrinsecamente não-unidimensionais contabilizam-se por diodos ou resistências em paralelo ao dispositivo. Por exemplo, podem ser introduzidos os efeitos de recombinação na região sob a malha metálica calculando-se a corrente de saturação ( $I_0$ ) correspondente a este diodo [28]. A Figura 9 mostra duas janelas do PC-1D.

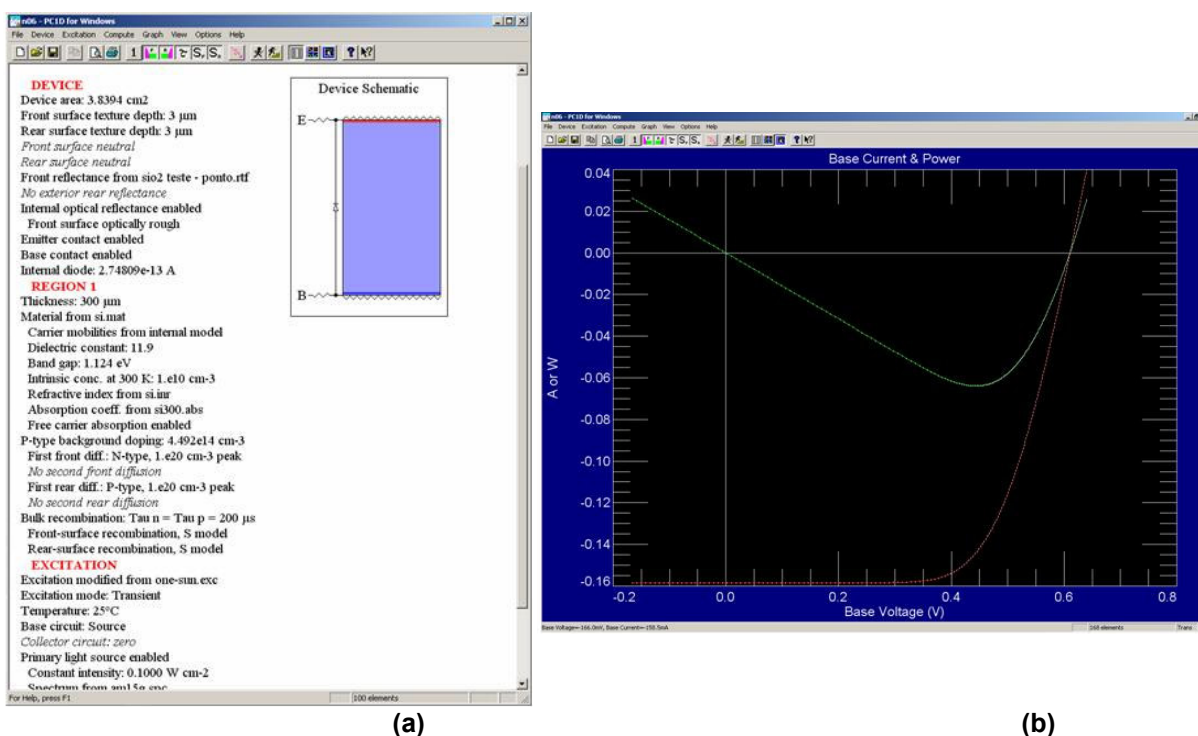


Figura 9. (a) Janela principal do programa PC-1D e (b) Gráficos simulados de potência e corrente em função da tensão.

O GRADE é um programa desenvolvido pela equipe do NT-Solar na linguagem Visual Basic que calcula as perdas associadas com a malha de metalização de células solares. Introduzem-se dados como espessura dos dedos, condutividade do metal, resistência de folha do emissor, etc, e o programa fornece os valores de distância entre dedos, largura da barra coletora e número de dedos ideais para o referente perfil de dispositivo, considerando que as perdas de potência sejam mínimas. A Figura 10 mostra os dados de entrada e saída do programa GRADE.



The screenshot shows the GRADET software interface with the following data:

Dados de entrada		Resultados	
<b>Dimensões da Célula</b>			
Comprimento do dedo	2 cm	<b>Resistividades</b>	
Comprimento do busbar	2 cm	Resistência de Folha	50,33 ohm/square
<b>Trilha</b>		Resistividade de Contato	1,2e-3 ohm.cm <sup>2</sup>
Altura dos Dedos	20 um	Resistividade da Trilha	3e-6 ohm.cm
Largura de Dedos	100 um	Melhor Distância Entre Dedos (cm)	0,2390999999999999
Altura do Bus-Bar	20 um	Melhor Largura do Bus (cm)	2,4499999999999999E-02
<b>Ponto de Máxima Potência</b>			
Densidade de Corrente	38,45 mA	Perda de Potência de Folha	1,803123144727273E-02
Tensão	511,3 mV	Perda de potência de Contato	2,1576510677879E-03
[Calcular] [Sair]		Perda de Potência na Trilha	1,58737141021086E-02
		Perda de Potência de Sombra	5,40735048097048E-02
		Perda Total	9,01361022273285E-02
		Número de Dedos	8,36470096194096

Figura 10. Tela do programa GRADE, mostrando os dados de entrada e os resultados.

### 3.2 Processo de obtenção do desenho da malha metálica e das regiões $n^+$ e $p^+$ ótimas

O processo de otimização dos emissores consiste em encontrar o melhor perfil de dopagem, levando em consideração a recombinação e a relação entre a resistência série e o fator de sombra da malha metálica. O perfil de dopagem é caracterizado pela concentração em superfície ( $C_s$ ) e pela profundidade de junção ( $x_j$ ), que está associado a uma resistência de folha ( $R_{\square}$ ), conforme indica a Equação (1).

A recombinação dos portadores minoritários em superfície e em volume é um dos fatores de relevante importância no funcionamento da célula solar. Uma das principais fontes de recombinação é o emissor, que se constitui de elevada dopagem, formando a junção pn; isto porque, sob altas concentrações de dopantes em superfície, a recombinação Auger assume papel limitador. À primeira vista, a simples redução na concentração de dopantes em superfície poderia solucionar o problema da alta recombinação, porém isto acarreta a variação de outros parâmetros, tais como a resistência de contato, que podem comprometer o bom funcionamento da célula solar.

$$R_{\square} = \left[ \int_0^{x_j} q\mu C(x) dx \right]^{-1} \quad (1)$$

onde  $\mu$  é a mobilidade do portador minoritário,  $q$  é a carga do elétron e  $C(x)$  é a concentração de impurezas (tipo n ou tipo p).

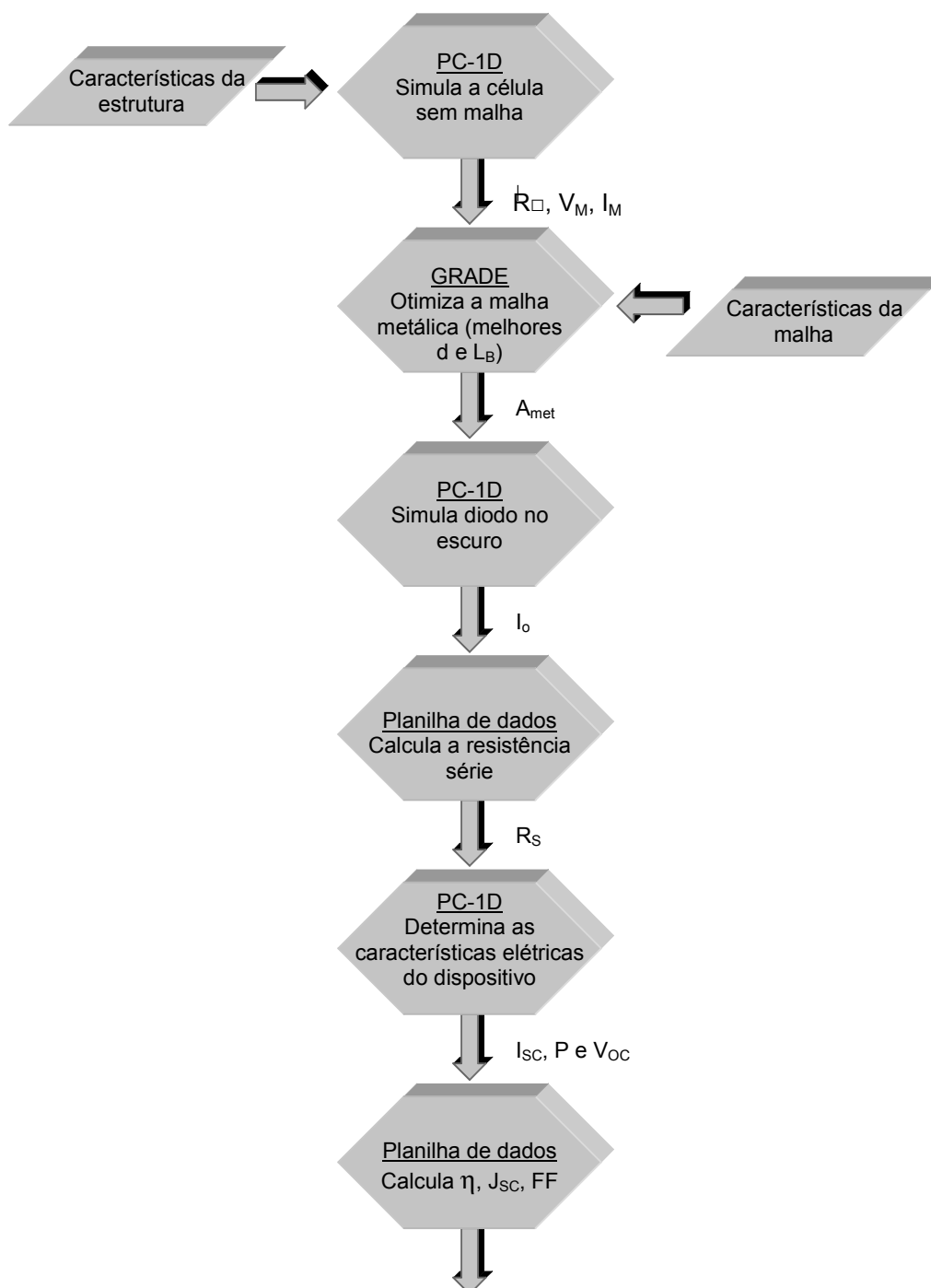
Este processo de otimização dos emissores foi dividido em quatro etapas: na primeira etapa foi otimizado somente o emissor  $n^+$ , fixando-se valores para a região  $p^+$ . Uma vez conhecidos os melhores resultados do emissor  $n^+$ , estes foram fixados e, então, buscaram-se os parâmetros ideais para o emissor  $p^+$ . Então, foi realizada uma nova simulação com os valores ideais dos dois emissores, com iluminação através da face  $n^+$ . Finalizando, obtiveram-se os resultados para iluminação pela face  $p^+$ . Para cada simulação foi realizado um procedimento completo conforme mostra a Figura 11.

Para otimizar a região  $n^+$  de células solares bifaciais foram analisadas quatro concentrações em superfície (entre  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  e  $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) e quatorze profundidades de junção (entre  $0,1 \text{ }\mu\text{m}$  e  $2,0 \text{ }\mu\text{m}$ ), sendo que a região  $n^+$  corresponde à difusão de fósforo (P) e a região  $p^+$  à difusão de boro (B) em uma estrutura  $n^+pp^+$  de  $4 \text{ cm}^2$  de área (veja a Figura 12). Outros parâmetros previamente estipulados foram a largura dos dedos metálicos ( $L = 100 \text{ }\mu\text{m}$ ), o comprimento dos mesmos ( $l = 2 \text{ cm}$ ), o comprimento da barra coletora ( $l_B = 2 \text{ cm}$ ) e a altura dos dedos ( $a$ ), sendo que este último foi variado entre  $10 \text{ }\mu\text{m}$  e  $20 \text{ }\mu\text{m}$ .

Com o auxílio do programa PC-1D obtiveram-se os valores de resistência de folha do emissor para cada combinação de concentração em superfície e profundidade de junção, considerando-se um perfil gaussiano de impurezas [29]. Desta forma, cada combinação de  $C_S$ ,  $x_j$  e “a” passou a se tornar um novo dispositivo, com características próprias e respostas diferentes.

Especificaram-se, no PC-1D, os dados de entrada referentes ao material utilizado como substrato que, neste caso, é o silício monocristalino com concentração de dopante tipo p de  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  e tempo de vida dos portadores minoritários de  $200 \text{ }\mu\text{s}$ , micropirâmides superficiais (texturado), com filme anti-reflexo de  $100 \text{ nm}$  de  $\text{SiO}_2$ .

O primeiro passo consistiu em obter os dados de tensão e densidade de corrente no ponto de máxima potência ( $V_{mp}$  e  $J_{mp}$ , respectivamente) para um dispositivo que não apresenta malha metálica alguma. Ou seja, estes dados fornecem a idéia do que a célula solar produziria no caso de não haver sombreamento proporcionado pela grade metálica.



$V_{OC}$ ,  $J_{sc}$ , FF,  $\eta$  em função de  $x_j$  e  $C_s$

Figura 11. Fluxograma de simulação de células solares.

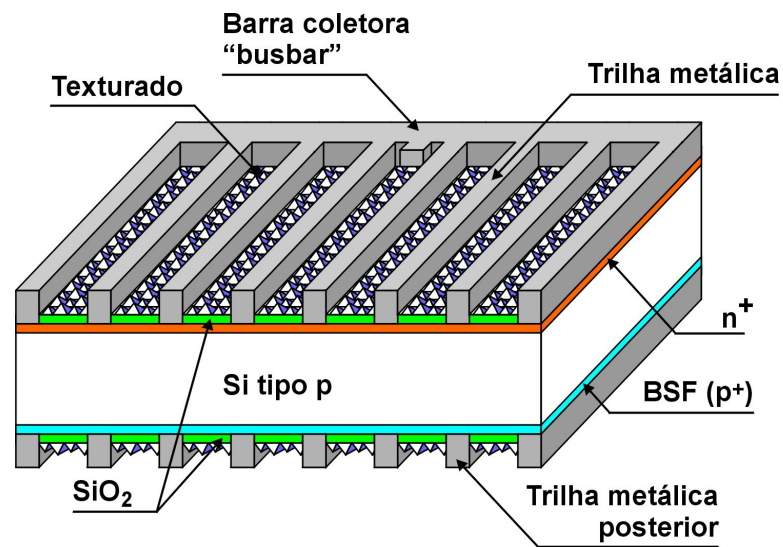


Figura 12. Célula solar bifacial, destacando a estrutura  $n^+pp^+$  e as trilhas metálicas.

Um parâmetro importante considerado na simulação foi a velocidade de recombinação em superfície ( $S$ ). Seu valor, para a região  $n^+$ , obedece a equação [30]:

$$S_F = 100 \cdot \frac{C_S}{1 \times 10^{18}} \quad (2)$$

Estes valores de velocidade de recombinação em superfície são aplicáveis para superfícies polidas e passivadas. Foram considerados neste trabalho como uma aproximação, pois as células possuem superfícies texturadas e não há uma relação entre  $C_S$  e  $S$  para este caso.

A escolha dos metais a serem utilizados nas pastas serigráficas que formam a malha metálica (Ag na face  $n^+$  e Ag/Al na face  $p^+$ ) viabilizou o conhecimento dos valores das resistividades de trilha ( $\rho_t$ ) e de contato ( $\rho_c$ ) correspondentes. Estes valores foram obtidos com base na bibliografia [26] e medidas previamente realizadas no laboratório. Na Tabela 2 encontram-se os valores adotados.

Tabela 2. Resistividades de trilha e de contato das pastas serigráficas [26].

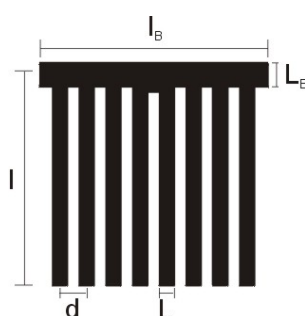
	Face $n^+$	Face $p^+$
$\rho_t (\Omega \cdot \text{cm})$	$1,20 \times 10^{-3}$	$1,25 \times 10^{-3}$
$\rho_c (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$4,00 \times 10^{-6}$	$3,00 \times 10^{-5}$

Para a determinação da melhor distância entre dedos ( $d$ ) e da melhor largura da barra coletora ( $L_B$ ) foi desenvolvido, pela equipe do NT-Solar, um programa em Visual Basic, chamado de GRADE, que realiza interações das equações de perda de potência da malha metálica.

São dados de entrada do programa os parâmetros referentes ao dispositivo a receber a malha metálica, ou seja: largura e comprimento da célula solar, resistência de folha da região altamente dopada, resistividades de trilha e de contato, densidade de corrente e tensão no ponto de máxima potência, altura e largura dos dedos e altura da barra coletora.

As perdas de potência devidas às dimensões da malha metálica são devidas à perda de potência no fluxo de corrente lateral na região difundida, ou seja, a região entre trilhas, à perda de potência nas trilhas metálicas e à sombra causada pelos dedos.

As equações que determinam as perdas de potência dependem do modelo de malha metálica. O modelo aplicado neste estudo constitui-se de uma barra coletora e dedos perpendiculares a este e paralelos entre si, conforme mostra a Figura 13.



**Figura 13. Desenho da malha metálica utilizado neste trabalho.**

Para encontrar a melhor distância entre dedos o programa calcula, inicialmente, a perda de potência total (desconsiderando a barra coletora) devido à trilha metálica para a distância entre  $10\ \mu\text{m}$  e  $10000\ \mu\text{m}$  com passo de  $1\ \mu\text{m}$ . Para cada novo cálculo, a perda de potência é comparada com o valor anterior, sendo que o menor destes é armazenado. Chegando ao valor de  $10000\ \mu\text{m}$  é apresentado

na tela do programa o valor da distância entre dedos correspondente à menor perda de potência na trilha metálica.

Para calcular a perda de potência total devida aos dedos metálicos,  $\Delta P_{\text{dedos}}^*$ , somam-se as perdas de potência referentes ao fluxo de corrente lateral na região  $n^+$  (ou  $p^+$ ),  $\Delta P_e^*$ , ao contato metal-semicondutor,  $\Delta P_c^*$ , à trilha metálica,  $\Delta P_m^*$ , e ao sombreamento causado pela porção metálica,  $\Delta P_s^*$ . As referentes equações para a determinação destas perdas de potência normalizadas são apresentadas a seguir [31]. As perdas de potência normalizadas em termos da potência máxima ( $P_M = J_M \cdot V_M \cdot A$ ) são dadas em função da Equação 2.

$$P^* = \frac{P}{A \cdot J_M \cdot V_M} \quad (3)$$

$$\Delta P_e^* = \frac{R_{\square} \cdot J_M \cdot d^2}{12 \cdot V_M} \quad (4)$$

$$\Delta P_c^* = \frac{\rho_c \cdot J_M \cdot d}{V_M \cdot L} \quad (5)$$

$$\Delta P_m^* = \frac{\rho_t \cdot J_M \cdot d \cdot l^2}{3 \cdot V_M \cdot L \cdot a} \quad (6)$$

$$\Delta P_s^* = \frac{L}{d} \quad (7)$$

$$\Delta P_{\text{dedos}}^* = \Delta P_e^* + \Delta P_c^* + \Delta P_m^* + \Delta P_s^* \quad (8)$$

onde:

$R_{\square}$  : resistência de folha;

$P_M$  : potência máxima

$J_M$  : densidade de corrente no ponto de máxima potência;

$V_M$  : tensão no ponto de máxima potência;

$d$  : distância entre dedos;

$\rho_c$  : resistividade de contato;

$L$  : largura do dedo;

$\rho_t$  : resistividade de trilha;

$l$  : comprimento do dedo;

$l_B$  : comprimento da barra coletora;

$a$  : altura do dedo.

Dividindo-se o valor do comprimento da barra coletora pela distância entre dedos ideal já calculada, obteve-se o número de dedos necessários na malha.

A perda de potência da célula solar também é influenciada pela barra coletora. A perda de potência total devida à barra coletora,  $\Delta P_{bus}^*$ , é dada pelas equações descritas a seguir [31].

$$\Delta P_b^* = \frac{J_M \cdot I_B^2 \cdot l \cdot \rho_t}{3 \cdot V_M \cdot L_B \cdot a_B} \quad (9)$$

$$\Delta P_{sb}^* = \frac{L_B}{l} \quad (10)$$

$$\Delta P_{bus}^* = P_b^* + P_{sb}^* \quad (11)$$

onde:

$L_B$  : largura da barra coletora;

$\Delta P_{sb}^*$  : perda de potência devido à sombra do metal da barra coletora.

$a_B$  : altura da barra coletora;

$\Delta P_b^*$  : perda de potência devido ao metal da barra coletora;

Deste modo, foram consideradas trilhas de 100  $\mu\text{m}$  de largura.

Sabendo-se os valores da área do dispositivo, largura e altura dos dedos, resistência de folha do emissor, resistividades de contato e de trilha, densidade de corrente e tensão no ponto de máxima potência e com o auxílio do programa GRADE foram obtidos os valores da distância entre dedos ( $d$ ), largura da barra coletora ( $L_B$ ) e o número de dedos ideal para cada perfil de célula solar.

A partir destes parâmetros, utilizando-se uma planilha de dados, foram calculadas as áreas referentes às porções metalizada ( $A_{met}$ ) e não-metalizada ( $A_{n-met}$ ) do dispositivo, seguindo as equações a seguir apresentadas.

$$A_{met} = (n \cdot l \cdot L) + (L_B \cdot l_B) \quad (12)$$

$$A_{n-met} = A_{total} - A_{met} \quad (13)$$

onde  $n$  é o número de trilhas da malha metálica.

Comparando-se as áreas metalizada ( $A_{met}$ ) e total ( $A_{total}$ ), encontrou-se o fator de sombra ( $F_s$ ), que representa a parcela de área metalizada na célula solar.

$$F_s = \frac{A_{met}}{A_{total}} \quad (14)$$

Um fator importante considerado é a queda de tensão devida à alta taxa de recombinação na região sob os dedos metálicos, a qual não recebe iluminação. Esta perda é considerada associando-se, em paralelo ao dispositivo, um diodo não-iluminado, de área equivalente à porção metalizada. O parâmetro característico deste diodo é a corrente de saturação ( $I_o$ ), que pode ser calculado por meio da equação da curva de um diodo.

$$I = I_o \left( e^{\left( \frac{qV}{kT} \right)} - 1 \right) \quad (15)$$

onde  $I$  é a corrente para uma dada tensão ( $V$ ),  $q$  é a carga elementar do elétron,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura.

Para encontrar o valor de  $I_o$  utilizou-se novamente o PC-1D, adotando a área referente à porção metálica do dispositivo, além das características próprias deste. Com os valores de  $I$  e  $V$  obtidos do programa, calculou-se a  $I_o$ . Cabe ressaltar que neste procedimento o dispositivo não recebe iluminação, sendo a velocidade de recombinação em superfície igual a  $1 \times 10^7$  cm/s, típica de um contato metal-semicondutor.

A resistência série de uma célula solar está diretamente relacionada às perdas de potência no material semicondutor e relativas ao uso da grade metálica. Estas são decompostas em resistências série parciais, conforme é descrito na Figura 14.

Com os dados obtidos nos programas PC-1D e GRADE, foram calculadas as resistências série parciais da célula solar, por meio das equações apresentadas a seguir [32],[33].



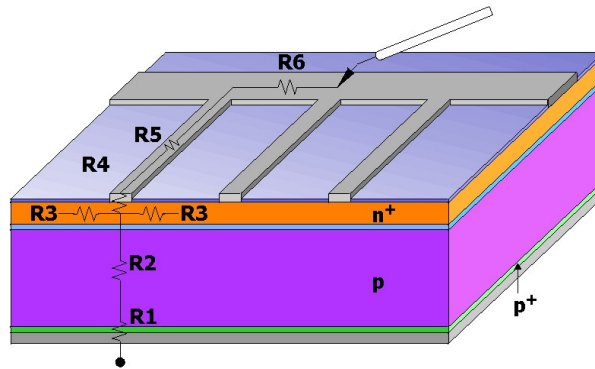


Figura 14. Parcelas da resistência série de uma célula solar, onde  $R_1 = R_p \rightarrow$  resistência devida ao contato metal-semicondutor na face posterior,  $R_2 \rightarrow$  resistência devida ao material semicondutor,  $R_3 \rightarrow$  resistência devida ao emissor (entre dedos),  $R_4 \rightarrow$  resistência devida ao contato metal-semicondutor sob dedos,  $R_5 \rightarrow$  resistência devida aos dedos metálicos e  $R_6 \rightarrow$  resistência devida à barra coletora.

$$R_1 = \frac{\rho_c}{l \cdot L_T} \left[ \coth \left( \frac{L}{L_T} \right) \right] \quad (16)$$

$$L_T = \sqrt{\frac{\rho_c}{R_{\square}}} \quad (17)$$

$$R_3 = \frac{r_e}{(1 - F_S)^2 \cdot A} \quad (18)$$

$$r_e = \frac{1}{12} \cdot R_{\square} \cdot L_B^2 \quad (19)$$

$$F_S = 1 - \frac{L}{d} \quad (20)$$

onde:

$R_1$ : resistência devida ao contato metal-semicondutor no campo retro-difusor;

$\rho_c$ : resistividade de contato do metal;

$l$ : comprimento do dedo;

$L_T$ : comprimento de transporte;

$L$ : largura do dedo;

$R_3$ : resistência devida ao emissor (entre dedos);

$r_e$ : resistência específica da região altamente dopada;

$F_S$ : fator de sombra;

$A_{total}$ : área total da célula solar;

$d$ : distância entre dedos.

$$R_4 = \frac{\rho_c}{l.L_T} \left[ \coth \left( \frac{L}{L_T} \right) \right] \quad (21)$$

$$R_5 = \frac{r_m}{(1-F_S).A} \quad (22)$$

$$r_m = \frac{1}{3}.R_{sm}.I^2 \quad (23)$$

$$R_{sm} = \frac{\rho_t}{a} \quad (24)$$

$$R_6 = \frac{1}{6} \frac{l_B}{a.L_B} \cdot \rho_t \quad (25)$$

$$R_F = R_3 + R_4 + R_5 + R_6 \quad (26)$$

onde:

$R_4$  : resistência devida ao contato metal-semicondutor na face frontal;

$r_m$  : resistência específica do dedo metálico.

$R_5$  : resistência devida aos dedos metálicos;

$R_6$  : resistência devida à barra coletora;

$R_F$  : resistência série frontal total;

$L_B$  : largura da barra coletora;

$l_B$  : comprimento da barra coletora;

$\rho_t$  : resistividade de trilha do dedo;

$a$  : altura do dedo;

$R_{sm}$  : razão entre resistividade de trilha e altura do dedo.

A  $R_2$  (resistência devida ao material semicondutor) não foi calculada porque o PC-1D realiza esta operação internamente.

Tendo o valor da resistência série, corrente de saturação e área metalizada, simulou-se novamente a célula solar de determinadas  $x_j$  e  $C_s$  com a introdução destas características e foram obtidas a corrente de curto-circuito ( $I_{SC}$ ), a potência (P) e a tensão de circuito-aberto ( $V_{OC}$ ). Assim, foi possível calcular a eficiência ( $\eta$ ), a densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{SC}$ ) e o fator de forma (FF) para cada estrutura, obtendo-se cada um destes parâmetros em função de  $x_j$  e  $C_s$ .

Desta forma foi obtido o melhor perfil para um dispositivo de estrutura  $n^+pp^+$ , com iluminação através da face  $n^+$ . O passo seguinte consistiu em buscar estes mesmos parâmetros para iluminação pela face  $p^+$ , fixando-se os valores ótimos do emissor  $n^+$ . A única alteração introduzida foi a velocidade de recombinação em superfície para a face  $p^+$ , que é variável com a concentração em superfície, obedecendo a seguinte equação [34].

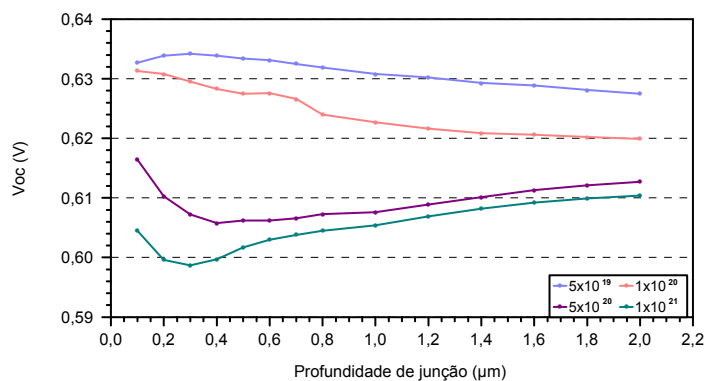
$$S_p = 500 \left( \frac{C_s}{1 \times 10^{16}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (27)$$

Finalizando, realizou-se uma simulação completa para os parâmetros ótimos de ambas as faces.

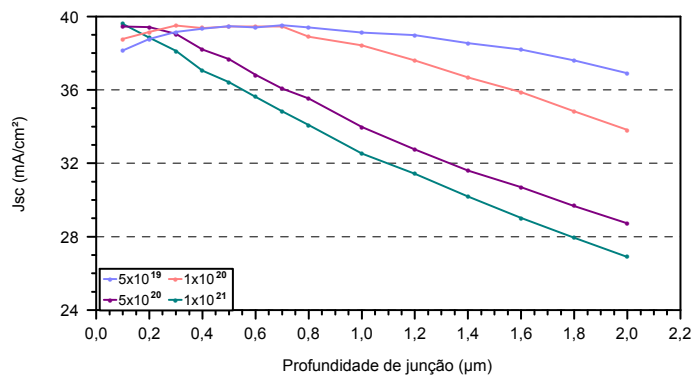
### 3.3 Resultados da otimização

Resumindo todas as simulações realizadas, são apresentados, nas Figuras 15 e 16, os gráficos de  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$ , FF e  $\eta$  em função da profundidade da junção e concentração em superfície considerando a iluminação pelas faces  $n^+$  e  $p^+$ .

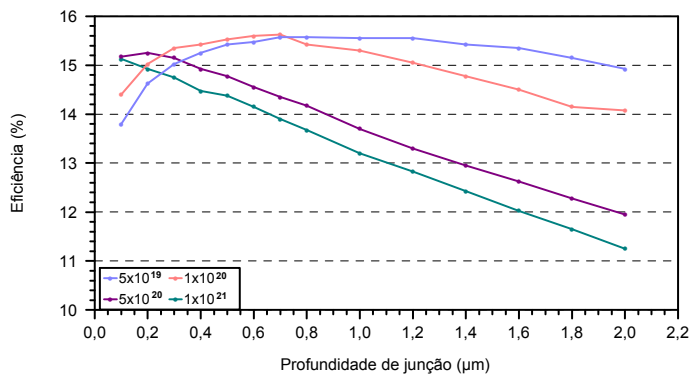
Considerando os parâmetros variados nas simulações realizadas, os melhores resultados obtidos são os apresentados na Tabela 3.



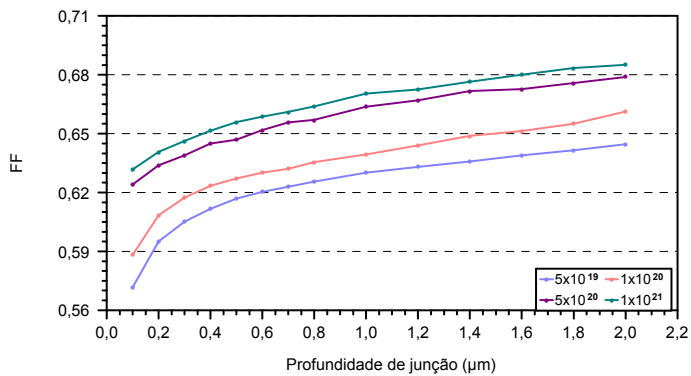
(a)



(b)

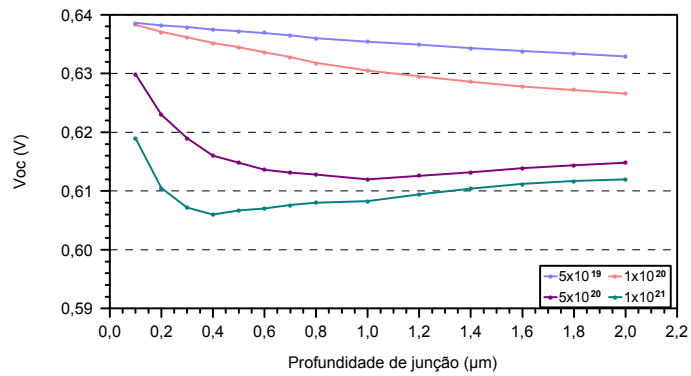


(c)

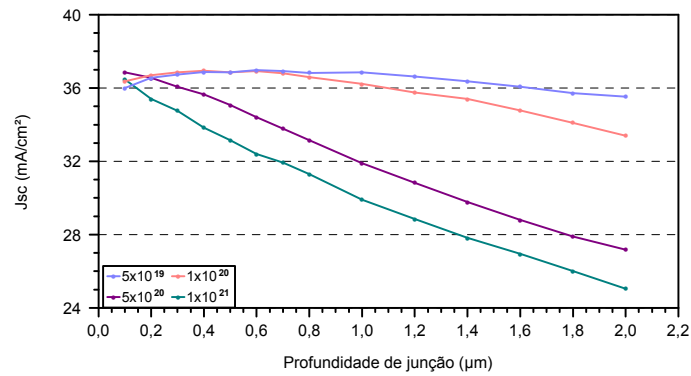


(d)

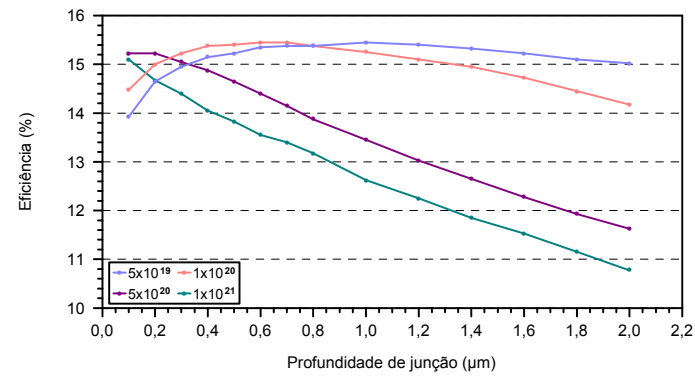
Figura 15. (a)  $V_{oc}$ , (b)  $J_{sc}$ , (c)  $\eta$  e (d) FF para iluminação pela face  $n^+$ .



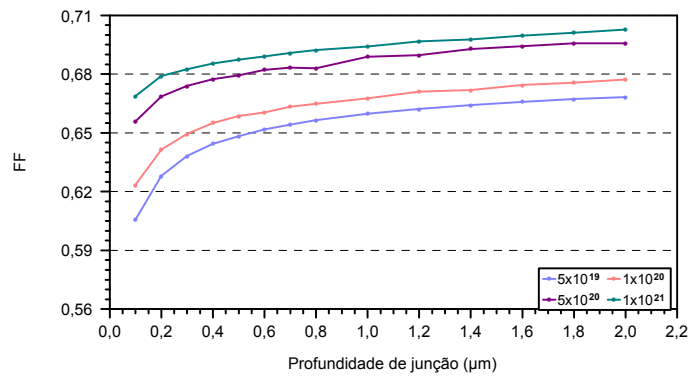
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 16. (a)  $V_{OC}$ , (b)  $J_{SC}$ , (c)  $\eta$  e (d) FF para iluminação pela face  $p^+$ .

Tabela 3. Resultados das simulações.

<b>Iluminação</b>	<b>n<sup>+</sup></b>	<b>p<sup>+</sup></b>
<b>C<sub>S</sub> (cm<sup>-3</sup>)</b>	1x10 <sup>20</sup>	1x10 <sup>20</sup>
<b>x<sub>j</sub> (μm )</b>	0,7	0,6
<b>R<sub>□</sub> (Ω/□)</b>	43,14	50,33
<b>d (cm)</b>	0,245	0,160
<b>R<sub>1</sub> (Ω)</b>	0,411	0,228
<b>R<sub>F</sub> (Ω)</b>	0,227	0,411
<b>S (cm/s)</b>	10000	11000
<b>V<sub>OC</sub> (V)</b>	0,627	0,633
<b>J<sub>SC</sub> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	39,5	36,9
<b>η (%)</b>	15,6	15,4
<b>FF</b>	0,632	0,660
<b>Número dedos</b>	8	12
<b>F<sub>S</sub> (%)</b>	4,03	6,28

Como se pode observar nas Figuras 15 e 16, para elevadas concentrações de superfície, aprofundar a junção somente degrada a corrente e a tensão elétrica das células solares, principalmente pelo aumento da recombinação no volume da região altamente dopada. Por outro lado, uma maior profundidade implica em menor resistência de folha, influenciando diretamente no aumento do fator de forma observado.

Os valores de  $C_S = 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  e  $x_j = 0,6-0,7 \text{ μm}$  são os que produzem as maiores eficiências, pois neste nível de dopagem as tensões de circuito aberto são elevadas, bem como a  $J_{SC}$  varia pouco com a profundidade da junção.

Em relação aos resultados da Tabela 3, chama a atenção que:

- as regiões n<sup>+</sup> e p<sup>+</sup> de células bifaciais são similares, sendo que a diferença de aproximadamente 13 Ω/□ na resistência de folha é devida muito mais à mobilidade

dos elétrons por ser maior que a das lacunas do que à variação de 0,1  $\mu\text{m}$  na profundidade da junção;

- a resistência série é bastante elevada, mesmo para células metalizadas por serigrafia e a componente mais importante entre todas as resistências é a resistência de contato, sendo 40 % do total;

- os valores de  $V_{OC}$  são adequadas para células de tempo de vida com 200  $\mu\text{s}$  e concentração de  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , bem como as densidades de corrente de curto-circuito, sendo que as diferenças entre as iluminações  $n^+$  e  $p^+$  são devidas a um maior fator de sombra da malha ótima das últimas, acarretando em menor fotogeração e maior corrente de saturação correspondente à região metalizada;

- o número de dedos ótimo para a região altamente dopada  $p^+$  é maior porque a resistividade de contato da pasta de prata/alumínio é uma ordem de magnitude acima da de prata utilizada na face  $n^+$ .

## **4 IMPLEMENTAÇÃO DAS REGIÕES N<sup>+</sup> E P<sup>+</sup>**

Este capítulo descreve o processo desenvolvido para se obter as melhores condições para a difusão de fósforo e boro em lâminas de silício monocristalino. São apresentados a metodologia adotada e os resultados alcançados.

### **4.1 Processo de fabricação**

A Figura 17 mostra um diagrama do processo desenvolvido para a fabricação de células solares bifaciais em fornos de aquecimento térmico rápido e metalização por serigrafia. Os passos destacados do processo referem-se ao foco de estudo desta dissertação.

Inicialmente, realiza-se o processo de texturação, que se caracteriza pela formação de micropirâmides mediante ataque anisotrópico baseado em uma solução de hidróxido de potássio e propanol.

Após passar por passos de limpeza prévios, são depositados os dopantes sobre as superfícies da lâmina de silício. Este processo consiste em distribuir uniformemente sobre a superfície da lâmina de silício um líquido com alta concentração das impurezas que se deseja difundir. Para tanto, utiliza-se um “spinner”, que submete a lâmina a altas rotações. Depositado o dopante sobre a lâmina, seus solventes são eliminados em uma estufa. Caso seja planejado difundir outra impureza na face oposta da lâmina, os processos de deposição do líquido que contém o dopante e a secagem dos solventes são repetidos.



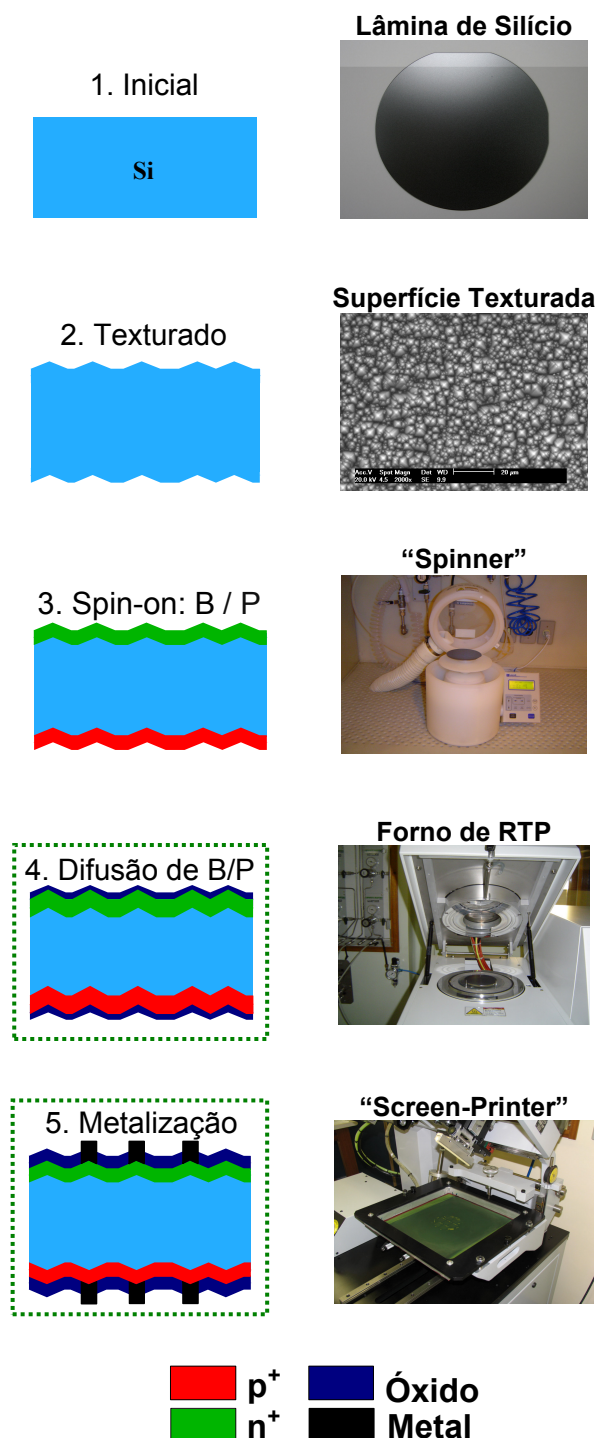


Figura 17. Processo de fabricação de células solares por processamento térmico rápido e metalização serigráfica.

A difusão dos dopantes é realizada através de um processamento térmico rápido, quando a lâmina é exposta a elevadas temperaturas, com taxas de aquecimento e resfriamento altas, em um único passo térmico. As rampas de

temperatura são ajustáveis, bem como o tempo de processamento e o fluxo de gases sobre a lâmina durante o processo.

A metalização da célula solar consiste na implementação de contatos elétricos por meio de uma malha metálica depositada sobre ambas as faces do dispositivo. Neste estudo é aplicada a técnica da serigrafia, descrita detalhadamente no Capítulo 5.

## 4.2 Obtenção experimental das regiões $n^+$ e $p^+$

Antes de iniciar o processo de difusão, realizaram-se passos de limpeza das lâminas. O padrão adotado foi a chamada limpeza RCA alternativa, que se constitui de  $RCA_1$  ( $H_2O_2+NH_4OH+H_2O$ ), responsável pela eliminação de resíduos orgânicos e metais acumulados no material, e de  $H_2O$  D.I. (água deionizada). Conforme trabalho desenvolvido por Pan [15], o material deve ser lavado por cinco vezes com  $H_2O$  D.I.

Utilizando-se uma ponteira de diamante, a partir de lâminas de silício monocristalino CZ, de orientação  $\langle 100 \rangle$ , tipo p, superfície “as cut”, obtiveram-se 100 amostras com dimensões 2cm x 2cm. Cada amostra recebeu um número de identificação. A Figura 18 mostra o posicionamento de cada amostra de 4 cm<sup>2</sup> em lâminas de 100 mm de diâmetro. Pelo fato de algumas lâminas não apresentarem as dimensões especificadas, estas foram descartadas.

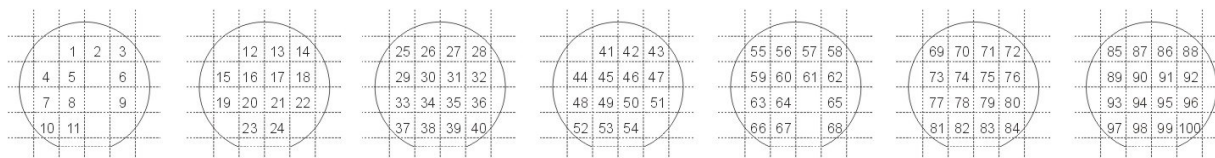


Figura 18. Disposição das amostras de silício de 4 cm<sup>2</sup> em lâminas de 100 mm de diâmetro.

Sabendo-se que as lâminas utilizadas não sofreram processos de polimento ou tratamento de superfícies após o corte do lingote, estas apresentam inúmeros defeitos/imperfeições. Para eliminar os defeitos/imperfeições realizou-se um ataque químico chamado de CP4, baseado em  $HNO_3:CH_3COOH:HF$  (7,7:2,6:1,9), durante 1,5 minutos. Antes do ataque com CP4 as lâminas

apresentavam  $(326\pm 1)$   $\mu\text{m}$  de espessura e, após,  $(315\pm 1)$   $\mu\text{m}$ , o que resultou na perda de  $(11\pm 1)$   $\mu\text{m}$  de silício das superfícies.

No passo de deposição dos líquidos dopantes sobre as superfícies da lâmina de silício, foram utilizados o Phosphorous film P509 para dopagem com fósforo (tipo n), e o Polyboron film PBF20 para a dopagem com boro (tipo p). Ambos são fabricados pela empresa Filmtronics, dos Estados Unidos, e utilizados na indústria de dispositivos eletrônicos sendo, inclusive, o P509 recomendado para a produção de células solares. O nível de impurezas é baixo (menor que 0,05 ppm de Na, K, Fe, Ni, Mn e Cr), o que possibilita seu uso na fabricação de células solares de alta eficiência.

Para a deposição homogênea do líquido sobre a superfície da lâmina utilizou-se a técnica “spin-on”, por meio de um “spinner”, modelo WS-400A-NPP-LITE, da marca Laurell. Este equipamento permite o processamento de lâminas de até 150 mm de diâmetro, possuindo uma série de características singulares, tais como injeção de  $\text{N}_2$  para reduzir a umidade do ambiente, faixa de rotação entre 200 rpm e 6000 rpm, rampas programáveis, etc.

O tempo e a frequência utilizados foram de 20 s e 3000 rpm. Primeiramente foi depositado boro em uma das faces de cada amostra, sendo estas colocadas sobre uma lâmina de base (do mesmo tipo das usadas para obter as amostras de  $4\text{ cm}^2$ ), a qual foi disposta sobre um prato de vidro. Então, as lâminas permaneceram em uma estufa a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , durante 20 minutos. Nesta etapa todos os solventes do dopante evaporaram.

Um micropipetador foi utilizado para gotejar o líquido sobre a lâmina, havendo controle da sua quantidade. A ponteira que entrou em contato com o líquido passou por limpezas  $\text{RCA}_1$  e  $\text{RCA}_2$  (baseada em  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ ) prévias devido à necessidade do alto controle de pureza do dopante.

Os mesmos passos de deposição do dopante e secagem dos solventes foram repetidos para a outra face da lâmina, utilizando-se o dopante com alta concentração de fósforo.

Com o objetivo de criar duas regiões altamente dopadas ( $n^+$  e  $p^+$ ) nas lâminas de silício, o que caracteriza a célula solar, cada uma destas lâminas passou por um processo sob alta temperatura. Desta forma, os dopantes difundiram-se na lâmina.

Para realizar a difusão utilizou-se um forno de processamento térmico rápido (P), da marca Jipelec, modelo JetFirst 100. Este se constitui de uma câmara de alumínio com janela de quartzo, três pinos de quartzo que suportam lâminas com até 100 mm de diâmetro, dois termopares que podem controlar a temperatura até, aproximadamente, 1000 °C (um para medir a temperatura da lâmina e outro para acionar o sistema de controle de potência), um pirômetro para controle de temperaturas entre 400 °C e 1300 °C, um sistema de iluminação com 12 lâmpadas halógenas. O forno permite rampas de subida da temperatura de até 200 °C/s e de resfriamento de 40 °C/s (partindo de 1000 °C) e de 30 °C/s (partindo de 800 °C).

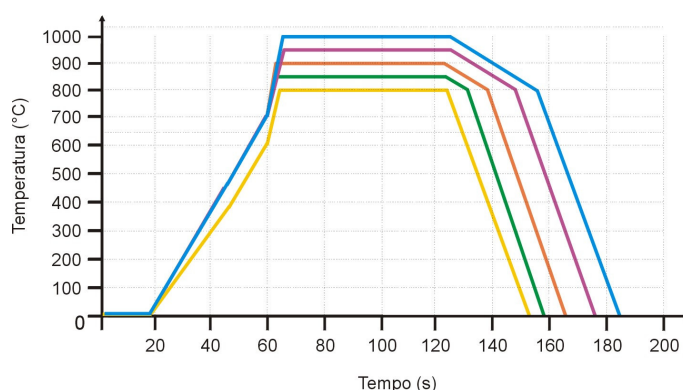
Com o objetivo de obter valores ótimos de tempo, temperatura e gases mais adequados para o processamento, foram realizadas diversas combinações (sempre em três amostras) para posterior comparação dos resultados. O tempo variou entre 1 minuto e 2 minutos e a temperatura entre 800 °C e 1000 °C (estes tempos não contabilizam o aquecimento e o resfriamento do forno – o processo completo compreende tempos entre 3 minutos e 4 minutos). Já os gases utilizados foram N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e uma mistura de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, todos de alta pureza (N<sub>2</sub>, 99,999% e O<sub>2</sub>, 99,99%).

A introdução de uma certa quantidade de oxigênio no início do processamento faz com que materiais orgânicos que evaporam da fonte dopante oxidem durante o subsequente passo a alta temperatura. Já o uso de um fluxo de nitrogênio é ajustado para remover qualquer tipo de impureza do interior da câmara. O fluxo de gás não deve ser maior que 2 l/min porque pode resultar no resfriamento não-homogêneo da lâmina. A mistura destes gases promove a oxidação na superfície e, também, a eliminação de impurezas no interior da câmara, controlando a contaminação indesejável da lâmina.

Cada rampa de temperatura foi previamente construída e testada, de forma que a leitura da temperatura feita através do pirômetro fosse confiável. Para tanto, aplicaram-se passos-padrão, objetivando que as leituras do termopar e do pirômetro concordassem com a estipulada para o processo. Com o termopar se ajusta às curvas de subida de temperatura até a faixa de 600 °C a 700 °C, obtendo-se uma curva de potências necessárias para manter as taxas de aquecimento. Durante o processo de difusão, o termopar é retirado e o forno é controlado por potência até 600 °C-700 °C, quando o pirômetro começa a controlar o processo. As

rampas de subida e descida de temperatura são apresentadas na Figura 19. Para o processo de 2 minutos as rampas não se alteram, sendo que apenas o tempo de difusão no pico de temperatura aumenta de 60 s para 120 s.

Como na difusão dos dopantes há a formação de PSG (“phosphorous silicate glass) e BSG (“boron silicate glass”), para caracterizar o processo é necessário remover estas camadas. Para tanto, realizou-se um ataque químico com HF1,2 % até a superfície tornar-se hidrófoba. Assim, as regiões altamente dopadas foram expostas, possibilitando a medida da respectiva resistência de folha. Após o ataque químico, todas as lâminas foram lavadas com H<sub>2</sub>O D.I. e secas com N<sub>2</sub>.



**Figura 19. Rampas de aquecimento/resfriamento para a difusão de fósforo e boro por RTP.**

Para caracterizar a uniformidade da difusão das regiões  $n^+$  e  $p^+$ , realizaram-se medidas da resistência de folha ( $R_{\square}$ ), com uma estação Signatone provida de ponteiros de tungstênio. As medidas da resistência de folha em regiões altamente dopadas indica seu nível de dopagem (quanto menor o valor da resistência de folha, maior é a dopagem da região). As medidas realizadas antes do processamento informam o nível de dopagem inicial de base da lâmina. O valor médio foi de  $(558 \pm 5) \Omega/\square$ . Com estes valores obteve-se a resistividade média de base das lâminas de aproximadamente  $18 \Omega \cdot \text{cm}$ .

Já os valores de resistência de folha medidos após o processamento das lâminas informam o quão dopadas estão as regiões para cada perfil estipulado. Uma vez que as lâminas foram difundidas com diferentes gases e sob variadas temperaturas, foram construídas curvas de resistência de folha em função destes parâmetros, para ambas as faces do dispositivo ( $n^+$  e  $p^+$ ). Estas curvas são apresentadas nas Figuras 20 e 21. Com o aumento da temperatura de difusão percebe-se que há diminuição na resistência de folha da região, o que caracteriza um maior nível de dopagem. De  $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$  para  $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$  a queda nos valores de

resistência de folha é mais drástica e, a partir desta última temperatura, o resultado tende a se estabilizar. No caso da difusão de fósforo, a partir de 900 °C a utilização de diferentes gases durante o processamento já não é mais um fator relevante, sendo os resultados praticamente os mesmos. Já na difusão de boro, os diferentes gases conduzem a resultados não tão próximos, sendo um fator decisivo na resistência de folha final na região  $p^+$ . Nas Figuras 21 e 22 são destacados os valores próximos aos ótimos ( $36 \Omega/\square$  e  $35 \Omega/\square$  para as faces  $n^+$  e  $p^+$ , respectivamente)

A difusão simultânea de fósforo e boro pode resultar em valores de resistência de folha ótimos para ambas faces. Conforme os valores esperados para cada região altamente dopada, há combinações de tempo, temperatura e gases que conduzem a resistências de folha adequadas para o processo de fabricação de células solares por RTP e serigrafia.

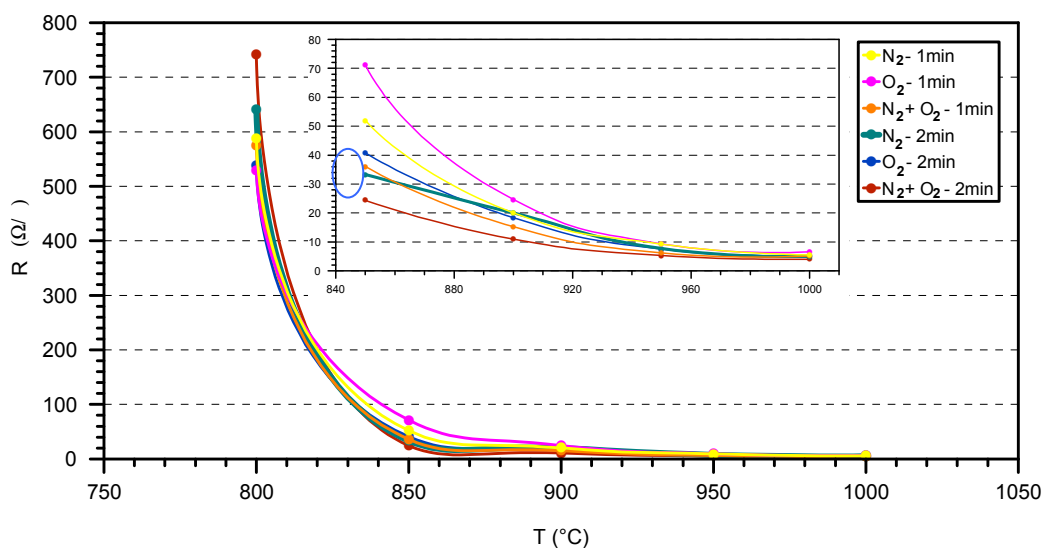
Peters [35] realizou um estudo semelhante a este, também em um forno de RTP, utilizando o dopante P509 da Filmtronics, para tempos entre 5 s e 120 s. Os resultados obtidos estão acima dos medidos neste trabalho. A 850 °C, com processamento durante 1 minuto, o autor obteve resistências de folha de  $140 \Omega/\square$ , não variando para tempo de 2 minutos. No caso desta dissertação, foram obtidos  $36 \Omega/\square$  para 850 °C durante 1 min e  $24 \Omega/\square$  para 850 °C durante 2 min.

Por outro lado, Gangopadhyay et alli [36] alcançaram valores de resistência de folha da ordem de  $25 \Omega/\square$ , que estão em acordo com os encontrados neste trabalho, para temperaturas inferiores a 850 °C, durante 2 minutos de processamento.

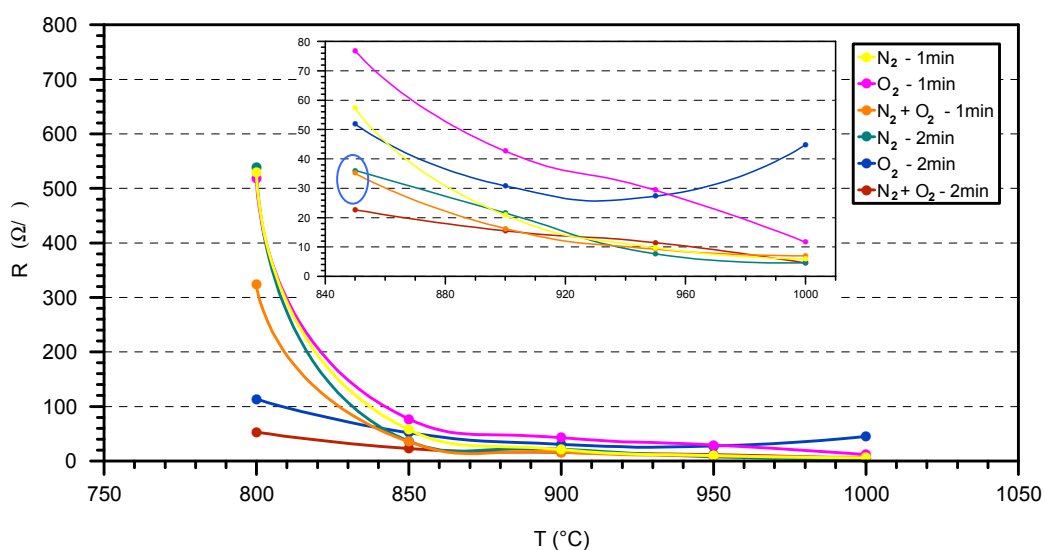
Com os resultados obtidos e a comparação com os autores, conclui-se que as condições de processamento para cada equipamento de RTP específico conduzem a valores diferentes de resistência de folha, mesmo utilizando dopante de mesmo fabricante e especificação. Os resultados tendem a ser semelhantes somente para situações de alta dopagem, alcançadas com elevadas temperaturas e tempos.

Em relação à região  $p^+$ , observa-se, na Figura 21, que os valores da resistência de folha são ligeiramente maiores que para a região  $n^+$ . Isto está relacionado à dificuldade de extração dos óxidos ricos em fósforo e boro de

superfícies texturadas. Destaca-se que foi difícil obter superfícies hidrófobas, ou seja, livres de óxidos.



**Figura 20. Valores médios de resistência de folha da região  $n^+$  para diferentes condições de processamento.**



**Figura 21. Valores médios de resistência de folha da região  $p^+$  para diferentes condições de processamento.**

Tendo como referência os valores de resistência de folha obtidos nas simulações de dispositivos ideais apresentadas no Capítulo 3 e comparando-os com as medidas realizadas nos dispositivos produzidos, pode-se concluir que os parâmetros mais adequados para atingir os valores de resistência de folha característicos das regiões  $n^+$  e  $p^+$  durante o processo de difusão por RTP são: pico de temperatura a 850 °C, 1 minuto e combinação dos gases  $N_2$  e  $O_2$ . As condições devem ser analisadas para ambas as regiões simultaneamente tendo em vista que a difusão é realizada em um único passo térmico.

Também foram realizadas medidas da resistência de folha em uma lâmina texturada de 100 mm de diâmetro, a fim de se obter um mapa da resistência de folha. A Figura 22 apresenta as medidas de resistência de folha para as faces  $n^+$  e  $p^+$  de uma lâmina de silício após a difusão de fósforo e boro, a 850 °C, durante um minuto. Os valores médios obtidos da resistência de folha foram de  $(57\pm 3) \Omega/\square$  e  $(208\pm 12) \Omega/\square$  para as faces  $n^+$  e  $p^+$ , respectivamente.

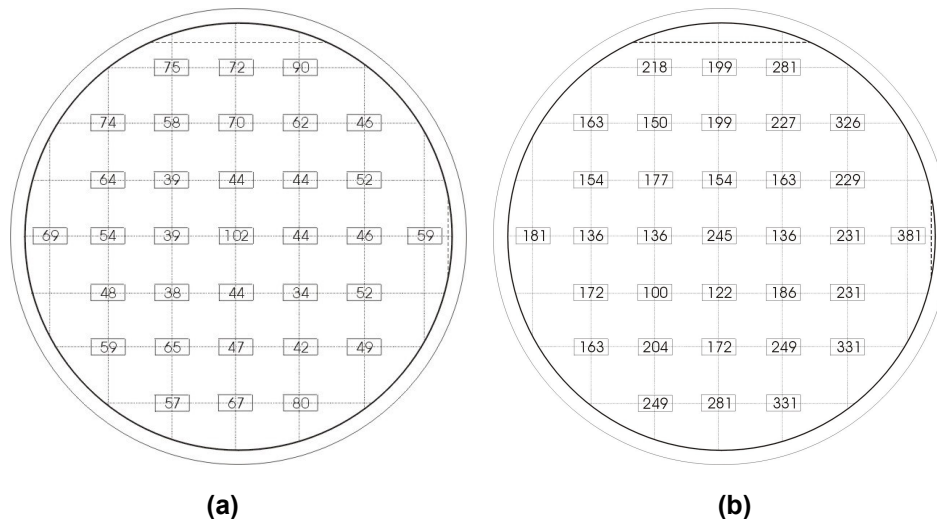


Figura 22. Mapa de resistência de folha das regiões: (a)  $n^+$  e (b)  $p^+$ , medidas em  $\Omega/\square$ .

Em relação à resistência de folha da região  $p^+$  observa-se uma discrepância entre os valores obtidos na Figura 21, fato também observado por Pan [15] na análise de lâminas texturadas. Tal diferença é atribuída à dificuldade de extração dos fosfosilicatos da face  $p^+$  e conseqüente influência na medida de resistência de folha.

### 4.3 Análise da contaminação e dos efeitos do “gettering” no forno de processamento térmico rápido

Os processos de difusão de fósforo e boro podem introduzir defeitos/impurezas na lâmina mas, ao mesmo tempo, podem realizar mecanismos de “gettering”. Este é um mecanismo no qual impurezas metálicas são atraídas e capturadas em determinada região das células solares.



Em relação à análise da contaminação e do “gettering” no processo de difusão de fósforo e boro, foram realizadas medidas do tempo de vida dos portadores minoritários antes e após o processamento das lâminas.

As medidas foram realizadas com a técnica do decaimento da fotocondutividade, empregando o equipamento WCT-100, da Sinton Consulting. Neste aparelho, a lâmina é colocada sobre uma bobina que está conectada a um circuito-ponte de radiofrequência (RF). Então, ilumina-se a lâmina com luz pulsada que, ao gerar portadores, produz uma alteração na condutividade do material semiconductor, gerando uma diferença de potencial, medida em um osciloscópio. Com o término da incidência de luz, a ponte retorna ao equilíbrio em uma taxa proporcional ao número de portadores que se recombina na amostra.

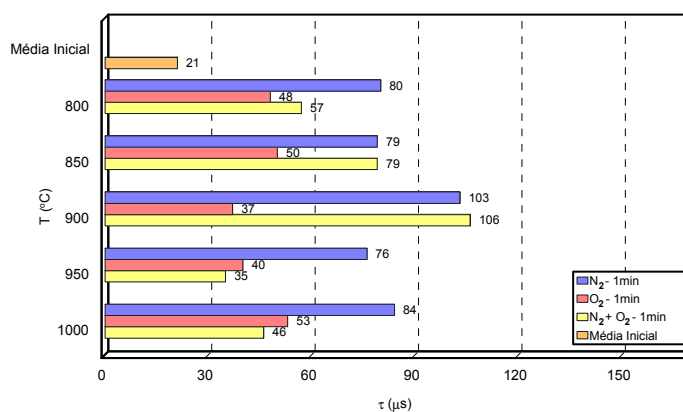
Para determinar o tempo de vida dos portadores minoritários da lâmina após o processamento, é necessário extrair as regiões altamente dopadas com fósforo e boro. Deste modo, as lâminas sofreram um ataque químico com CP4, durante 10 minutos. São desejáveis valores altos de tempo de vida pois, conseqüentemente, o valor do comprimento de difusão (caminho que o portador percorre no material antes de se recombinar) é maior e a probabilidade de coleta dos portadores gerados aumenta. O valor médio do tempo de vida dos portadores minoritários das lâminas antes do processamento foi  $(20 \pm 1) \mu\text{s}$ .

Sabendo-se que as lâminas sofreram diferenciados processos de difusão, construíram-se gráficos que mostram o comportamento do tempo de vida para as diferentes combinações de tempo, temperatura e gases utilizados. A Figura 23 apresenta os resultados das medidas do tempo de vida dos portadores minoritários das lâminas processadas durante 1 minuto e a Figura 24 para as amostras processadas por 2 minutos.

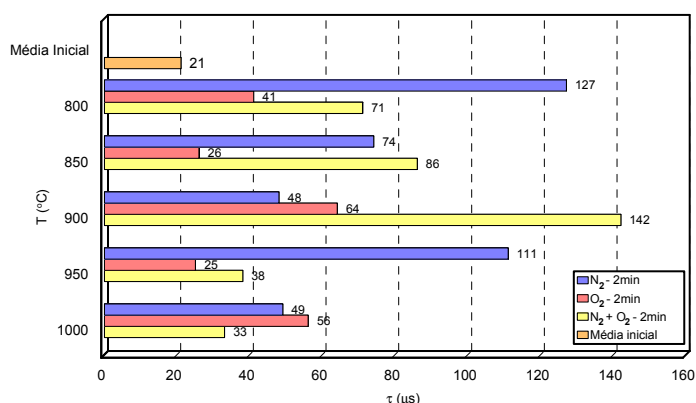
Com estes resultados percebe-se que não há um comportamento previsível do tempo de vida dos portadores minoritários quando são variados tempo e temperatura no processamento das amostras por RTP, mas observa-se que, em geral, a 900 °C o processo de difusão melhora a qualidade das lâminas.

O tempo e a temperatura escolhidos dentre os resultados da otimização foram 1 minuto e 850 °C. Mesmo não apresentando o valor de tempo de vida mais elevado, estes se adequam aos valores ótimos de resistência de folha tanto para a face dopada com fósforo quanto para a dopada com boro que, segundo a simulação

realizada no Capítulo 3, é da ordem de  $50 \Omega/\square$ . Para esta temperatura e este tempo, alcançaram-se valores da ordem de  $80 \mu\text{s}$ , possibilitando o uso da estrutura como célula bifacial.



**Figura 23. Valores do tempo de vida dos portadores minoritários das lâminas processadas no forno de RTP durante 1 minuto.**



**Figura 24. Valores do tempo de vida dos portadores minoritários das lâminas processadas no forno de RTP durante 2 minutos.**

Uma segunda análise referente ao tempo de vida foi realizada na busca de um processo de limpeza eficiente, ou seja, em que a contaminação seja mínima. Isto pode render dispositivos com maiores eficiências de conversão ao final do processo. Assim, foram realizadas medidas do tempo de vida dos portadores minoritários em amostras difundidas com fósforo e boro, a  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ , por 1 minuto no forno de RTP, e que passaram somente pela limpeza  $\text{RCA}_1$  e em outras amostras que passaram por uma limpeza RCA completa ( $\text{RCA}_1 + \text{RCA}_2 + \text{HF}$ ) antes do processamento. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4, sendo seus valores médios  $(58 \pm 12) \mu\text{s}$  e  $(131 \pm 9) \mu\text{s}$  para as limpezas  $\text{RCA}_1$  e RCA completa, respectivamente. Os valores obtidos evidenciam o alto tempo de vida dos portadores minoritários quando é realizada limpeza RCA completa. Mesmo havendo

maior consumo de produtos químicos, o resultado compensa, pois são obtidos dispositivos de qualidade superior.

**Tabela 4. Tempo de vida dos portadores minoritários considerando passos de limpeza RCA<sub>1</sub> e RCA completa.**

$\tau$ ( $\mu$ s) com RCA <sub>1</sub>	$\tau$ ( $\mu$ s) com RCA completa
36	127
98	144
72	157
54	103
32	126

#### 4.4 Análise dos resultados

A partir dos resultados das medidas da resistência de folha para as diferentes combinações de tempo, temperatura e gases adotados na difusão de fósforo e boro por RTP, conclui-se que os parâmetros para a implementação de dispositivos com regiões n<sup>+</sup> e p<sup>+</sup> adequados para o processo de metalização por serigrafia são: tempo total de 3 minutos (contabilizando aquecimento e resfriamento do forno), temperatura de 850 °C e combinação dos gases N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. Esta combinação de parâmetros foi definida considerando a melhor resistência de folha e os correspondentes tempos de vida dos portadores minoritários obtidos.

Outro aspecto importante foi a análise da contaminação e dos efeitos de “gettering” no processo de difusão por RTP, resultando na informação de que a adoção de um processo de limpeza RCA completa conduz a tempos de vida dos portadores minoritários elevados, aumentando a probabilidade de coleta dos portadores gerados e, conseqüentemente, possibilitando a obtenção de células solares mais eficientes.

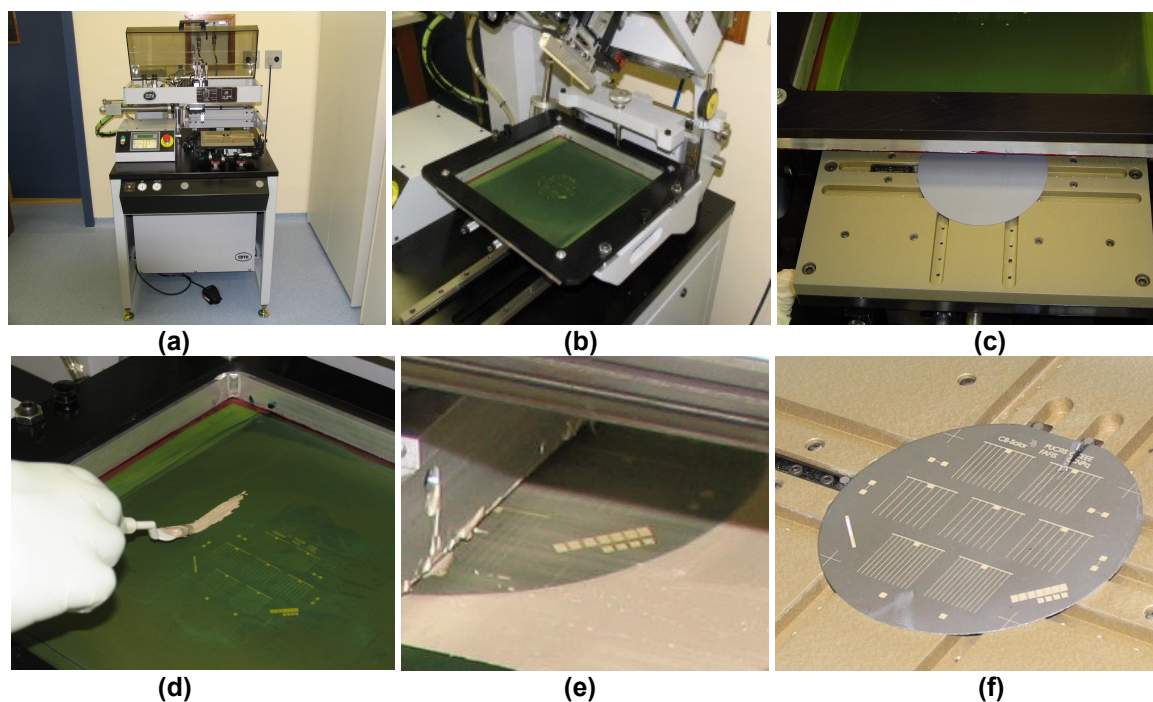
## **5 IMPLEMENTAÇÃO DA METALIZAÇÃO SERIGRÁFICA**

Neste capítulo é apresentado o processo de serigrafia, a otimização da temperatura de recozimento das pastas e a velocidade da esteira durante este passo.

### **5.1 Processo de metalização**

O processo de serigrafia utilizado para este trabalho pode ser resumido da seguinte forma: 1) a lâmina de silício é posicionada em um porta-amostra provido de vácuo para fixação desta; 2) o porta-amostra é deslocado para baixo de uma máscara que contém o desenho a ser transferido; 3) um rodo distribui a pasta sobre a máscara, sendo depositada sobre a lâmina através das regiões permeáveis da máscara. A Figura 25 apresenta uma seqüência de fotos deste processo.

Em seguida, as pastas são secas e recozidas sob ambiente controlado. Neste passo do processo os contatos são consolidados junto ao substrato. A Figura 26 mostra uma foto do equipamento e uma lâmina metalizada sendo introduzida no forno de secagem e recozimento de pastas.



**Figura 25. (a) Equipamento para serigrafia de precisão, marca AMI, modelo MSP485, (b) máscara, (c) lâmina sendo introduzida sob a máscara, (d) colocação da pasta sobre a máscara, (e) distribuição da pasta com o rodo e (f) lâmina com a pasta depositada.**



**Figura 26. (a) Forno de secagem e recozimento de pastas do NT-Solar, marca RTC, modelo LA-309 e (b) lâmina metalizada sendo introduzida no forno.Otimização do recozimento das pastas.**

## 5.2 Otimização do recozimento das pastas

### 5.2.1 Metodologia

Nesta etapa do trabalho foi aplicado o processo de fabricação de células solares desenvolvido no Capítulo 4, visando a otimização do passo de recozimento das pastas durante a metalização por serigrafia.

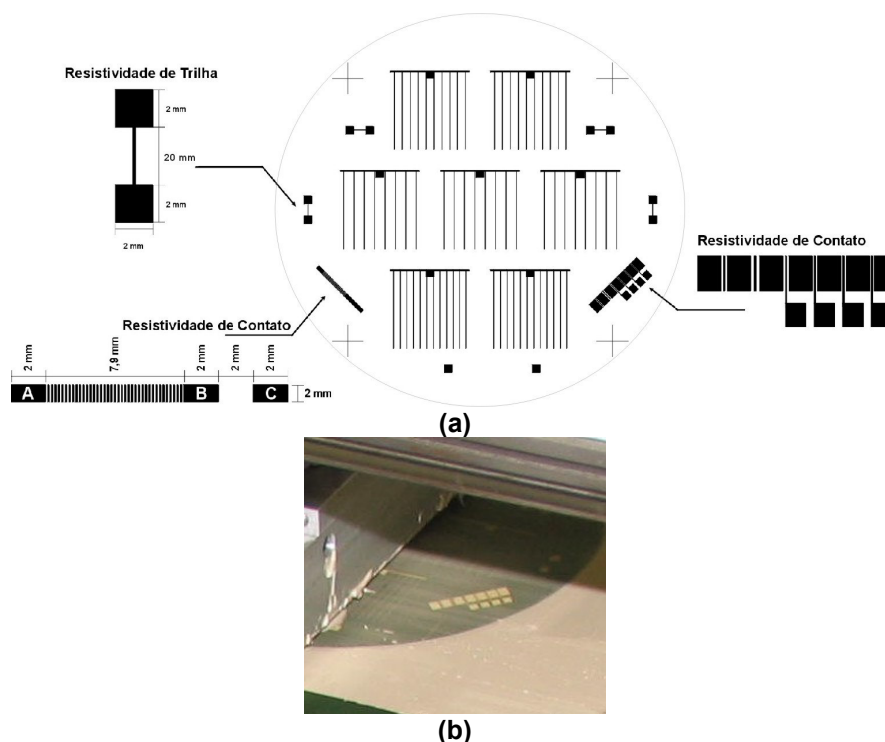
Foram processados três lotes de células solares bifaciais de  $4 \text{ cm}^2$ , a partir de lâminas de silício monocristalino de 100 mm de diâmetro, tipo p, dopadas com boro, resistividade de base média de  $10 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ , Cz,  $\langle 100 \rangle$  com superfícies “as cut” e espessura de  $(326 \pm 1) \text{ } \mu\text{m}$ .

Após a texturação, as superfícies das lâminas de silício, passaram por uma limpeza RCA completa e foram depositados fósforo (Phosphorus film P509 da Filmtronics) e boro (Polyboron film PBF20, também da Filmtronics) por “spin-on”, com velocidade angular de 3000 rpm e tempo de 20 s. A secagem foi realizada a  $200 \text{ } ^\circ\text{C}$ , por 20 min.

A difusão foi realizada no forno de RTP à temperatura de  $850 \text{ } ^\circ\text{C}$ , durante 3 minutos (considerando o aquecimento, a difusão em si e o resfriamento) e com a mistura dos gases  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$ , conforme os resultados do processo apresentado no Capítulo 4 deste trabalho.

O equipamento implementado para depositar as pastas foi um “screen-printer” de precisão, da marca AMI, modelo MSP485, com área útil de impressão de  $203 \text{ mm} \times 203 \text{ mm}$ , sistema hidráulico para movimentar o porta-amostra, porta-amostra com posicionamento ajustável e linha de vácuo, além de movimentação com micrômetros nos eixos x e y e para deslocamento angular.

A máscara utilizada possui o desenho de sete malhas metálicas de células com  $4 \text{ cm}^2$ , dedos de  $100 \text{ } \mu\text{m}$  de largura, quatro dispositivos para a determinação da resistividade da trilha metálica, dois para obtenção da resistividade de contato e quatro cruces para alinhamento, conforme mostra a Figura 27 (a). Esta máscara foi confeccionada com tela plástica da marca Sefar, modelo PET1500, com “mesh” igual a 380 (número de fios por polegada), fios de  $27 \text{ } \mu\text{m}$  de diâmetro, abertura da tela (quadrado definido pelos fios) de  $36 \text{ } \mu\text{m}$  e 28,6 % de superfície livre. A tela foi recoberta com a resina fotossensível Azocol Z1, da empresa Kissel+Wolf, e exposta à radiação ultravioleta através de um fotolito positivo com o desenho a ser gravado na máscara. Foram colocadas quatro demãos desta resina para obterem-se filmes espessos, da ordem de  $20 \text{ } \mu\text{m}$ . A Figura 27 (b) mostra um detalhe da máscara serigráfica.



**Figura 27. (a) Máscara serigráfica com o desenho de células solares e estruturas para medição de resistividades de trilha e de contato e (b) detalhe da máscara serigráfica depositando dedos metálicos de 100  $\mu\text{m}$  de largura.**

Com o objetivo de analisar experimentalmente a otimização das regiões  $n^+$  e  $p^+$  e das malhas, na máscara de metalização foram colocadas sete células solares, 3 com 8 trilhas, 2 com 10 trilhas e 2 com 12 trilhas.

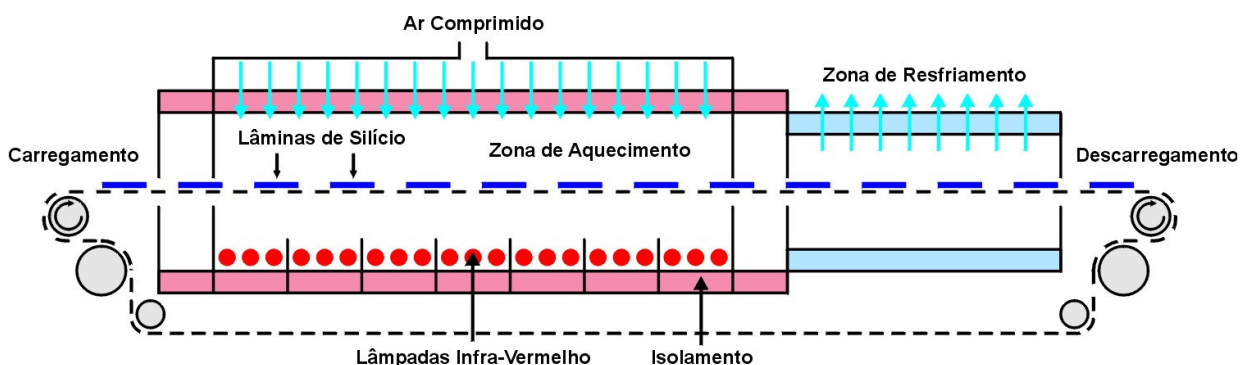
Conforme o resultado da simulação realizada no Capítulo 3, obteve-se como ideal a utilização de oito trilhas na malha metálica da região  $n^+$  e doze trilhas para a região  $p^+$ , com larguras da barra coletora de 342  $\mu\text{m}$  e 1066  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

Uma das etapas importantes do processo de serigrafia é o ajuste manual do equipamento: distâncias entre tela e porta-amostra, rodo e porta-amostra, e rodo e amostra. Deve-se observar que para se obter malhas uniformes é necessário realizar um ótimo ajuste das distâncias mencionadas, da pressão do rodo, da tela adequada e da viscosidade da pasta, o que possibilita a obtenção de malhas uniformes.

Utilizaram-se pastas serigráficas da Dupont. Das diversas pastas Solamet<sup>TM</sup>, optou-se por realizar a metalização das células com: 1) PV156,

composta de prata, considerada de uso geral e de elevada condutividade (utilizada na face  $n^+$ ); 2) PV202, composta de prata e alumínio, utilizada para formar trilhas na face  $p^+$ , com baixa resistividade de contato com silício tipo p pouco dopado.

O forno utilizado para secagem e recozimento das pastas é da marca RTC, modelo LA-309. A Figura 28 mostra um esquema deste equipamento.



**Figura 28. Esquema de um forno de secagem e recozimento de pastas serigráficas.**

O sistema de alimentação é do tipo esteira, sendo que esta possui 22,8 cm de largura e é produzida em Inconel 601. Sua velocidade pode variar entre 47 cm/min e 239 cm/min. O aquecimento é produzido por lâmpadas emissoras de radiação infravermelha, havendo três zonas centrais de aquecimento, onde podem ser controladas as temperaturas independentemente uma da outra. A extensão total do forno é de 304,3 cm, contabilizando as regiões de entrada e de resfriamento. A temperatura máxima de operação é de 1000 °C. Os controles da velocidade da esteira e das temperaturas do forno são realizadas através de um microcomputador.

O valor inicial de 350 °C foi utilizado por ser referenciado como valor ideal [26] e 150 °C é o recomendado pelo fabricante das pastas. Inicialmente, realizaram-se as secagens das pastas sob temperatura de 350°C, o que resultou na má formação dos contatos. Adotou-se, então, a temperatura de 150 °C nas três zonas de aquecimento do forno, com velocidade da esteira de 47 cm/min, quando se obteve boa aderência do metal com a lâmina de silício. Cada face da lâmina recebeu a deposição da pasta e sofreu um processo de secagem.

O recozimento das pastas foi realizado com velocidades variadas da esteira, sendo estipulada uma velocidade para cada lote de células processadas: 47 cm/min, 105 cm/min e 239 cm/min. Tais valores representam processos lentos e



rápidos e estes últimos são referidos na literatura como adequados para pastas da DuPont [37]. Outro parâmetro otimizado neste processo foi a temperatura de recozimento das pastas, variando entre 700 °C e 950 °C para o primeiro lote, entre 800 °C e 950 °C para o segundo lote, e entre 850 °C e 950 °C para o terceiro lote. No segundo e no terceiro lote não foram realizadas difusões abaixo de 800 °C pois observou-se que as menores resistências série ocorriam a temperaturas próximas de 900 °C. As temperaturas otimizadas referem-se à terceira zona de aquecimento, sendo que as duas primeiras servem para criar uma rampa de aquecimento, evitando a subida brusca da temperatura da lâmina e, conseqüentemente, a formação de defeitos. A Figura 29 apresenta um gráfico com as rampas de temperatura referentes às três zonas de aquecimento do passo de recozimento das pastas serigráficas.

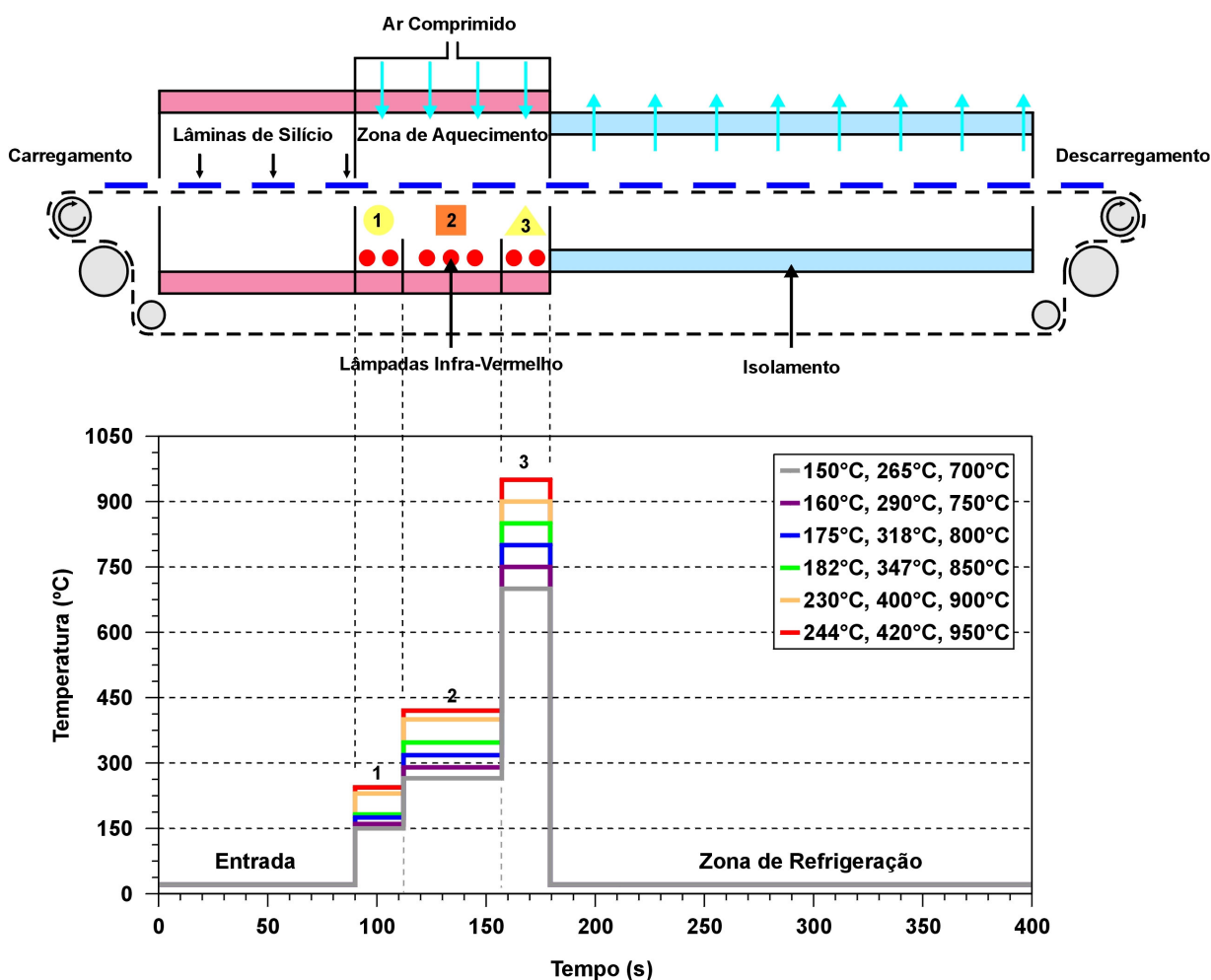


Figura 29. Rampas de temperatura utilizadas para o recozimento das pastas para velocidade da esteira de 47 cm/min.

## 5.2.2 Resultados

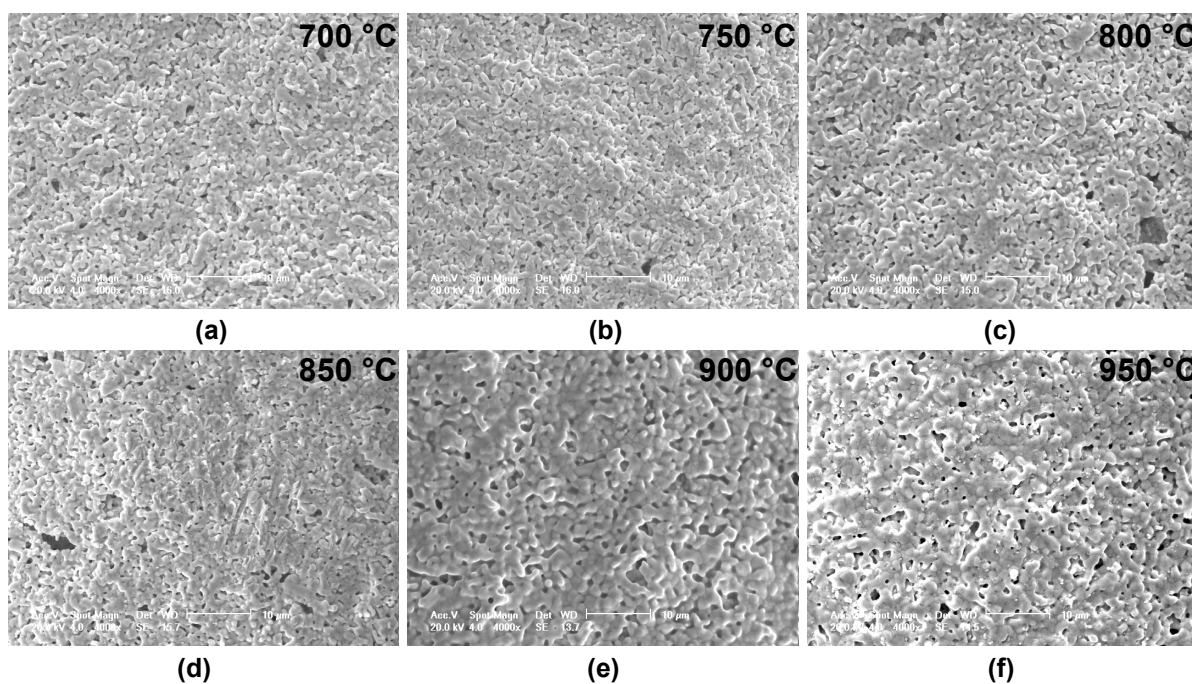
A deposição das pastas foi analisada inicialmente por microscopias óptica e eletrônica de varredura. As mudanças estruturais das pastas de prata e prata/alumínio frente às diversas temperaturas de recozimento podem ser observadas nas Figuras 30 e 31, respectivamente. Percebe-se que quanto maior a temperatura de recozimento, maior a porosidade do metal, prevalecendo a estrutura lamelar.

A metalização da face  $n^+$  com a pasta de prata produziu dedos com larguras da ordem de 120  $\mu\text{m}$ , diferente do resultado para a pasta de prata/alumínio, com trilhas da ordem de 170  $\mu\text{m}$ , como pode ser visto na Figura 32. Esta variação se dá devido ao fato de a pasta de prata/alumínio ser menos viscosa que a de prata.

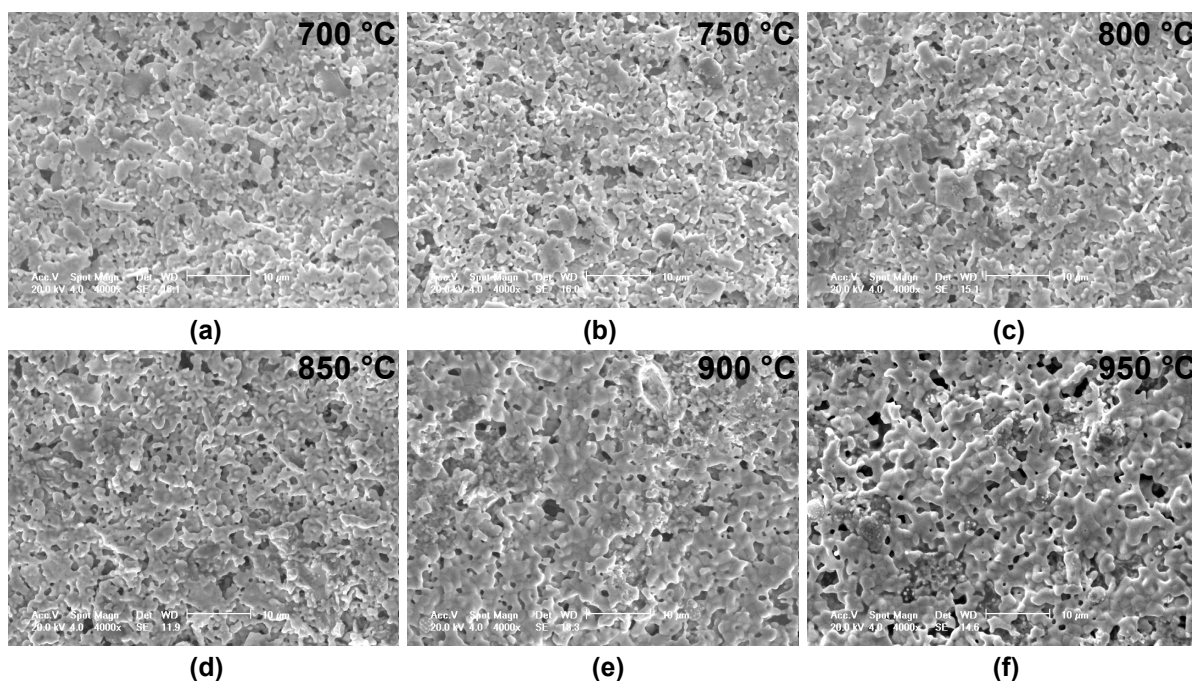
Pela mesma razão não obteve-se trilhas com espessuras semelhantes. Como pode ser observado na Figura 33, a pasta de prata proporciona trilhas com alturas da ordem de 18  $\mu\text{m}$ , como era esperado, e a pasta de prata/alumínio resulta em trilhas menos espessas e mais largas, além de apresentarem uma superfície muito irregular.

A largura e a espessura das trilhas obtidas está diretamente relacionada com o ajuste do equipamento, das condições da máscara, da composição da pasta metálica, à temperatura e à velocidade de secagem e recozimento. O controle de cada fator é de grande importância, uma vez que, por exemplo, podem ser depositadas trilhas com largura, espessura e condições de recozimento ideais, mas se a pasta adotada não for adequada, o contato metal-semicondutor pode resultar em baixa qualidade, afetando a eficiência do dispositivo.

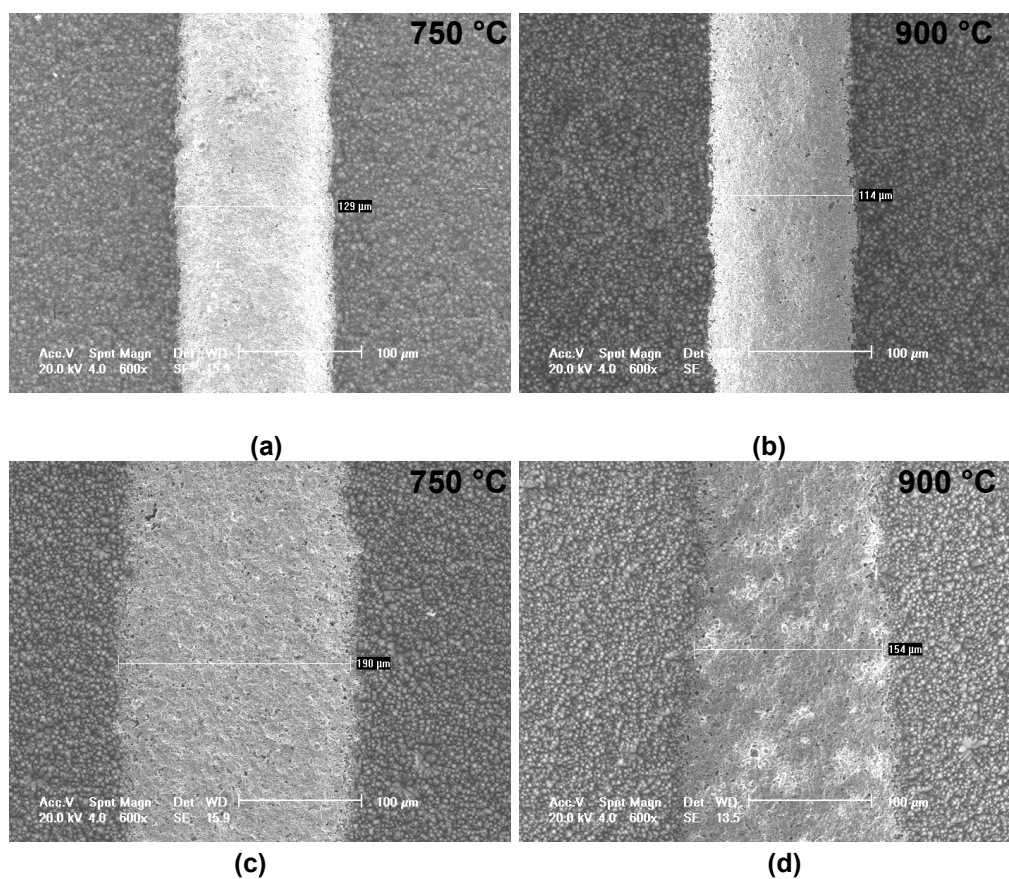
Na Figura 34 são apresentados resultados da análise de espectroscopia por dispersão de energia (“Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy”, EDS), informando a composição química das pastas PV156 (de prata) e PV202 (de prata/alumínio). Em ambas pastas o elemento prata prevalece, sendo que na PV202 há uma pequena parcela de alumínio.



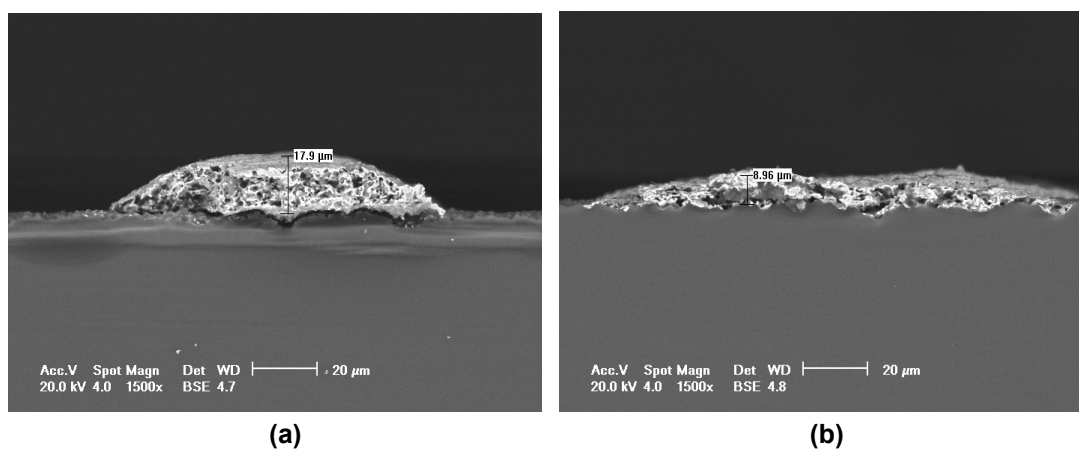
**Figura 30.** Imagens das trilhas de prata obtidas por microscopia eletrônica de varredura, com aumento de 4000X. As amostras foram recozidas a: (a) 700 °C, (b) 750 °C, (c) 800 °C, (d) 850 °C, (e) 900 °C e (f) 950 °C.



**Figura 31.** Imagens das trilhas de prata/alumínio obtidas por microscopia eletrônica de varredura, com aumento de 4000X. As amostras foram recozidas a: (a) 700 °C, (b) 750 °C, (c) 800 °C, (d) 850 °C, (e) 900 °C e (f) 950 °C.



**Figura 32.** Imagens das trilhas metálicas obtidas por microscopia eletrônica de varredura com aumento de 600X da largura das trilhas metálicas de (a) Ag a 750 °C, (b) Ag a 900 °C, (c) Ag/Al a 750 °C e (d) Ag/Al a 900 °C.



**Figura 33.** Imagens das trilhas metálicas obtidas por microscopia eletrônica de varredura com aumento de 1500X da altura das trilhas metálicas de (a) Ag e (b) Ag/Al.

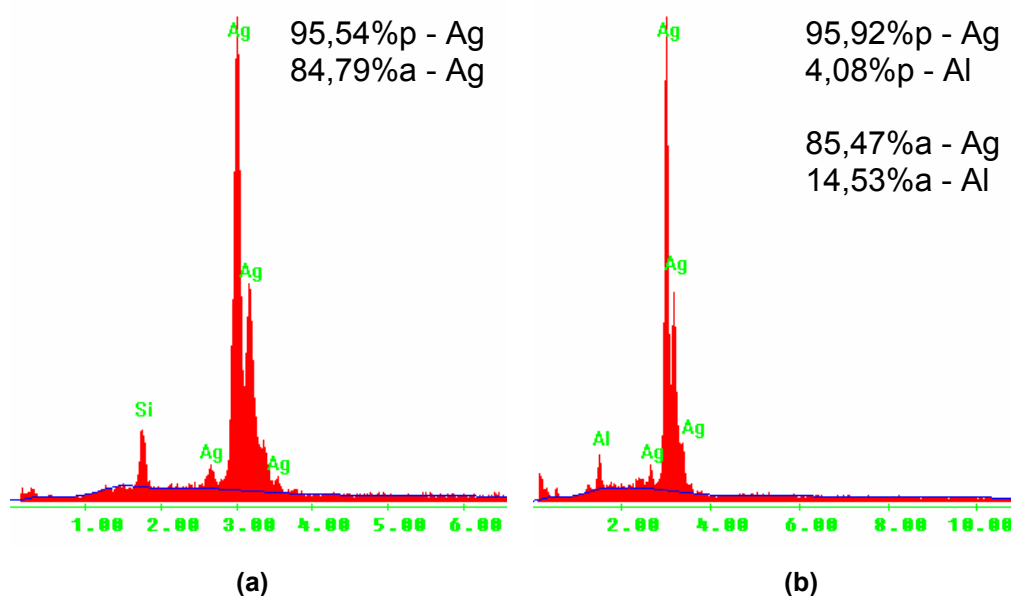
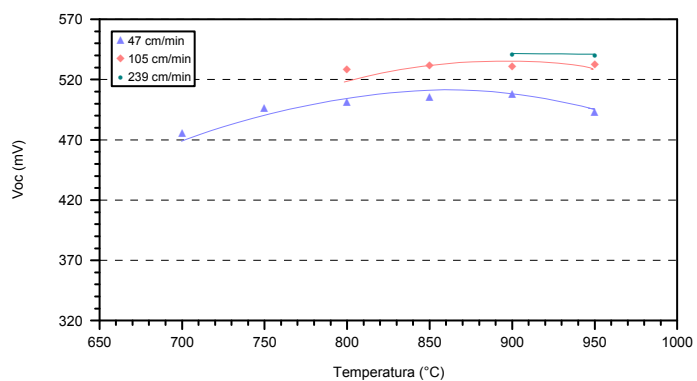


Figura 34. Análise da composição das pastas de (a) Ag e (b) Ag/Al aplicadas sobre as faces  $n^+$  e  $p^+$  das lâminas, respectivamente.

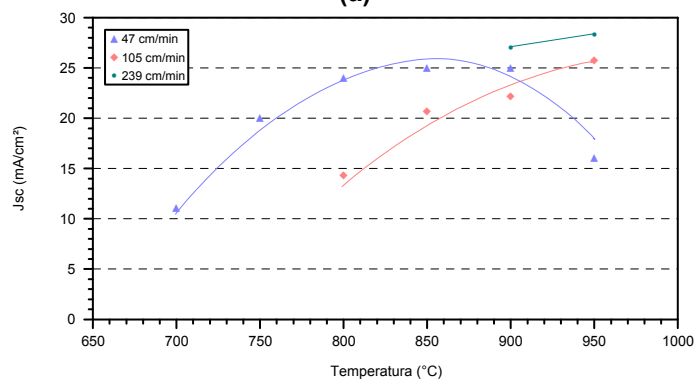
Para cada combinação de temperatura de recozimento e velocidade da esteira foram processadas, no mínimo, duas lâminas contendo, cada uma, sete células bifaciais de  $4 \text{ cm}^2$ .

Tendo como objetivo a caracterização elétrica dos dispositivos processados, mediu-se a curva J-V de todas as células solares com iluminação tanto pela face  $n^+$  quanto pela face  $p^+$ . Estas medidas foram realizadas com um simulador solar desenvolvido no NT-Solar [38]. Este equipamento submete o dispositivo a condições padrões de medida:  $1000 \text{ W/m}^2$  de irradiância, espectro AM1,5G e temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

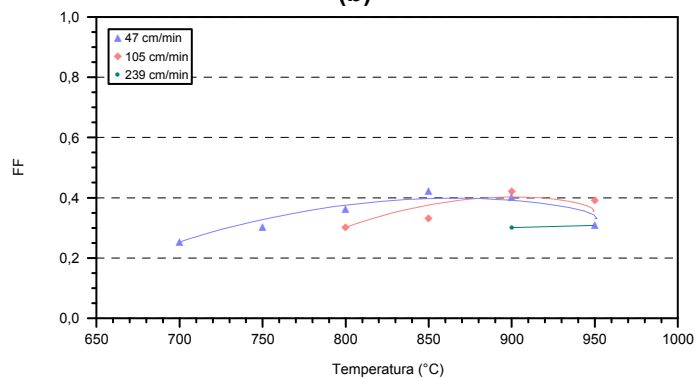
Os resultados obtidos da caracterização são apresentados nas Figuras 35 a 44, sendo que nas Figuras 35 e 36 são apresentados valores médios dos parâmetros elétricos de 14 células processadas para cada temperatura e velocidade de esteira. As linhas sobre os pontos são guias para propiciar melhor visualização dos dados. As demais figuras apresentam os mesmos resultados, mas separando as células com 8, 10 e 12 dedos metálicos. Para o caso da maior velocidade da esteira somente são colocados resultados das temperaturas de  $900^\circ\text{C}$  e  $950^\circ\text{C}$  porque as curvas J-V das células processadas a  $850^\circ\text{C}$  acusaram a existência de barreira Schottky no contato metal-semicondutor.



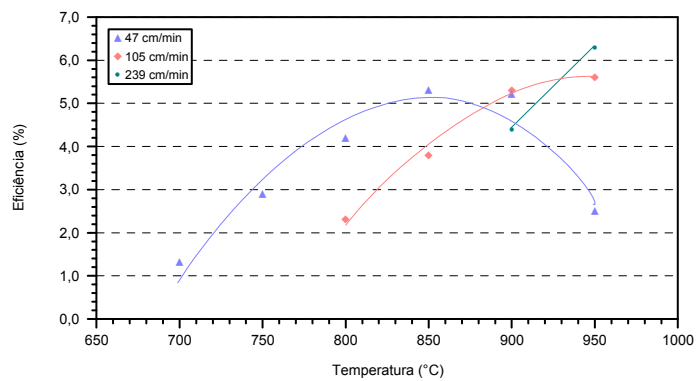
(a)



(b)

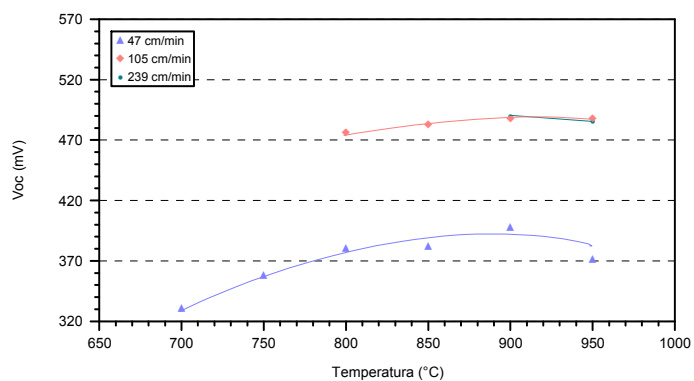


(c)

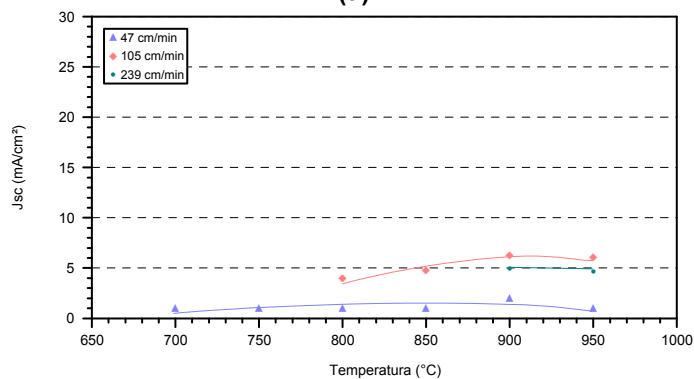


(d)

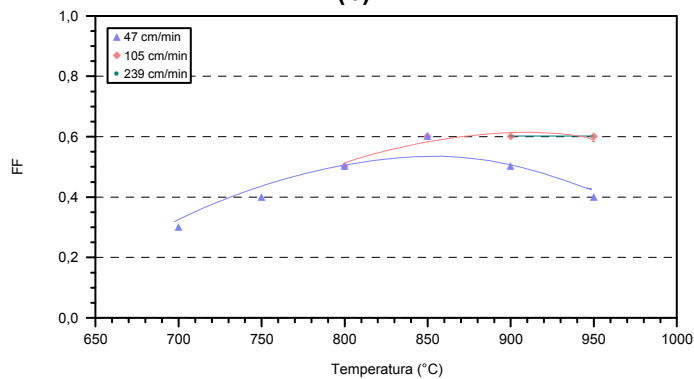
Figura 35. Média dos parâmetros elétricos das células iluminadas pela face  $n^+$  para as três velocidades da esteira: (a)  $V_{OC}$ , (b)  $J_{SC}$ , (c) FF e (d)  $\eta$ .



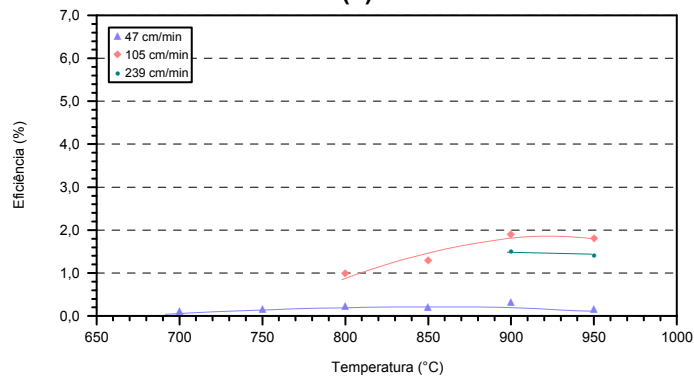
(a)



(b)

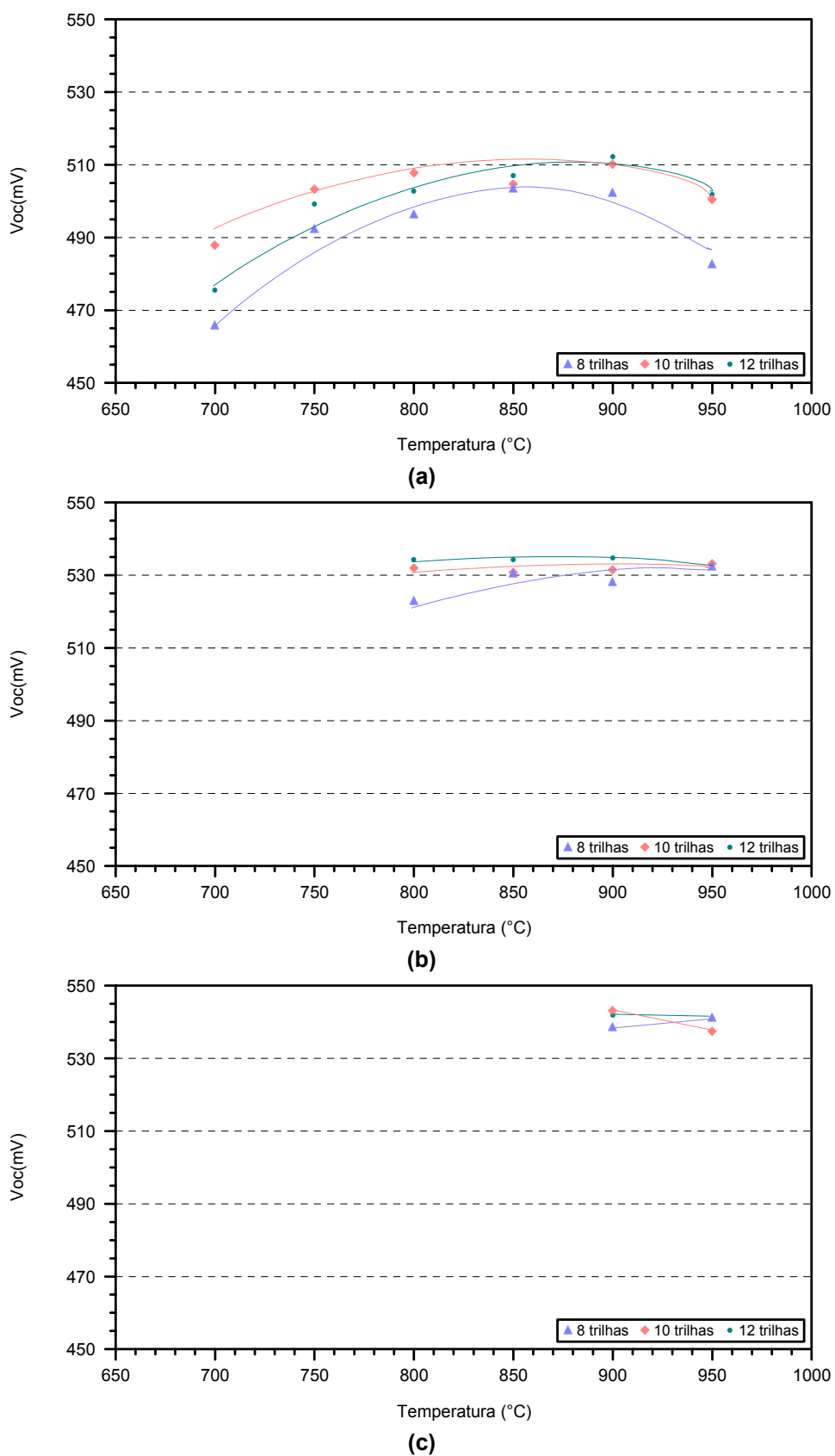


(c)



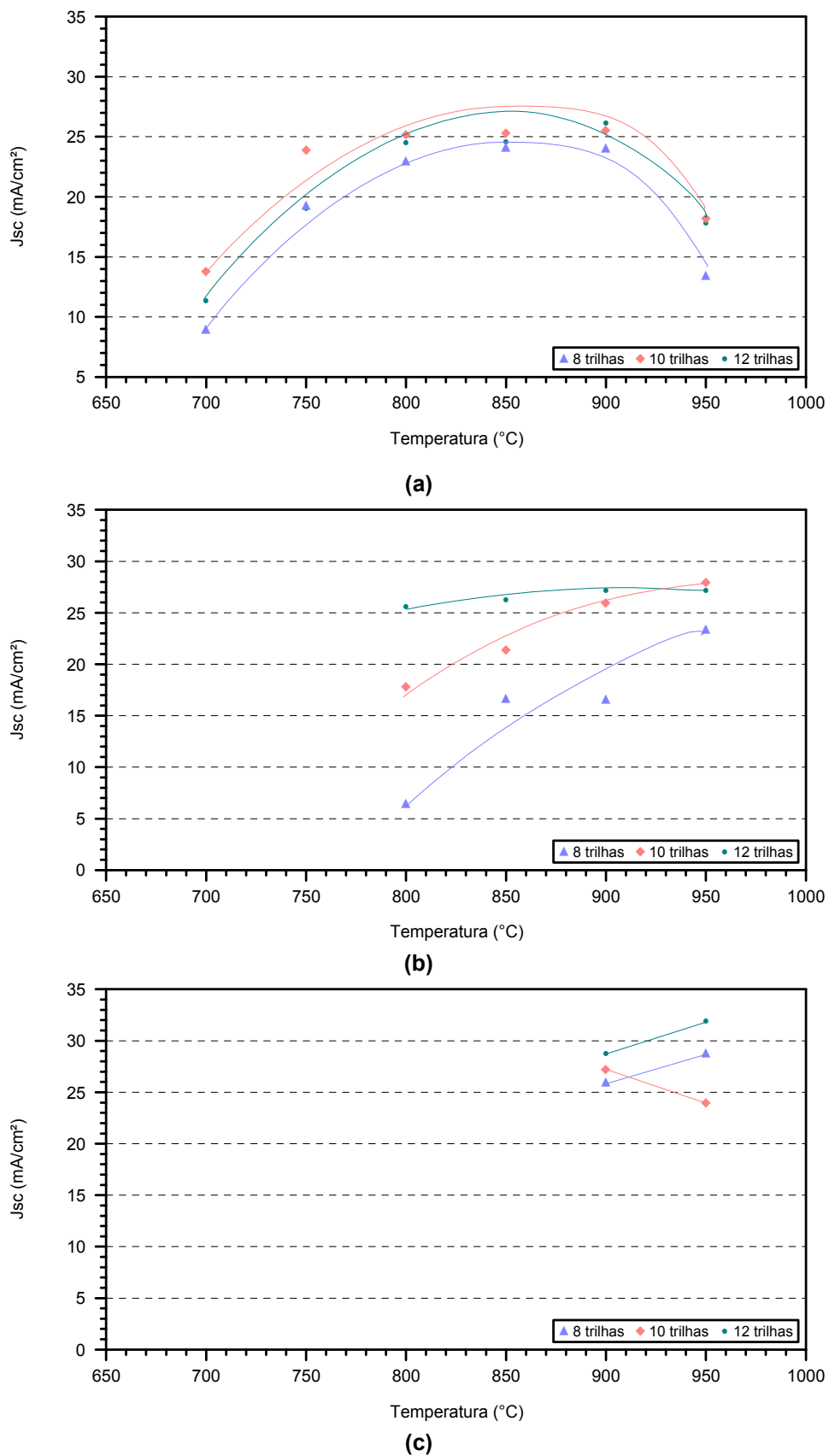
(d)

**Figura 36. Média dos parâmetros elétricos das células iluminadas pela face  $p^+$  para as três velocidades da esteira: (a)  $V_{OC}$ , (b)  $J_{SC}$ , (c) FF e (d)  $\eta$ .**

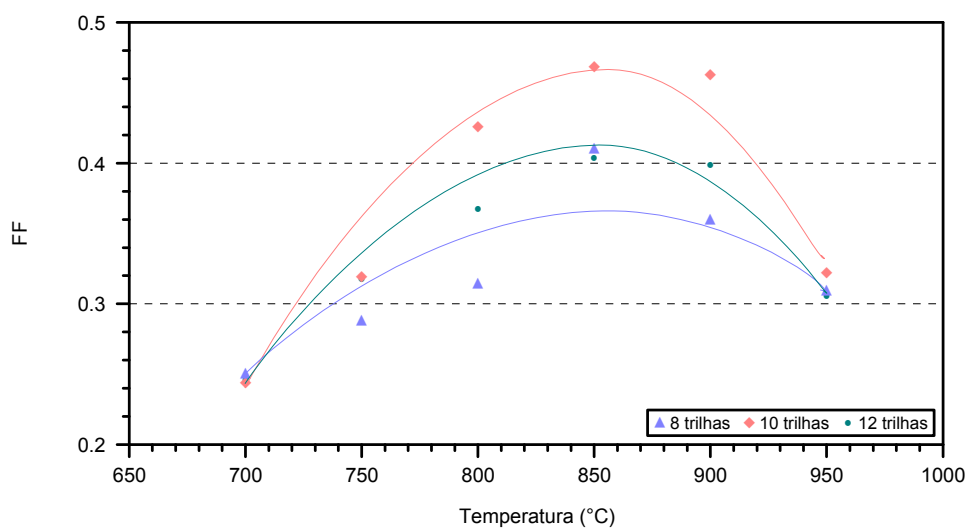


**Figura 37.**  $V_{oc}$  média das células iluminadas pela face  $n^+$  com 8, 10 e 12 trilhas para velocidades da esteira de (a) 47 cm/min, (b) 105 cm/min e (c) 239 cm/min.

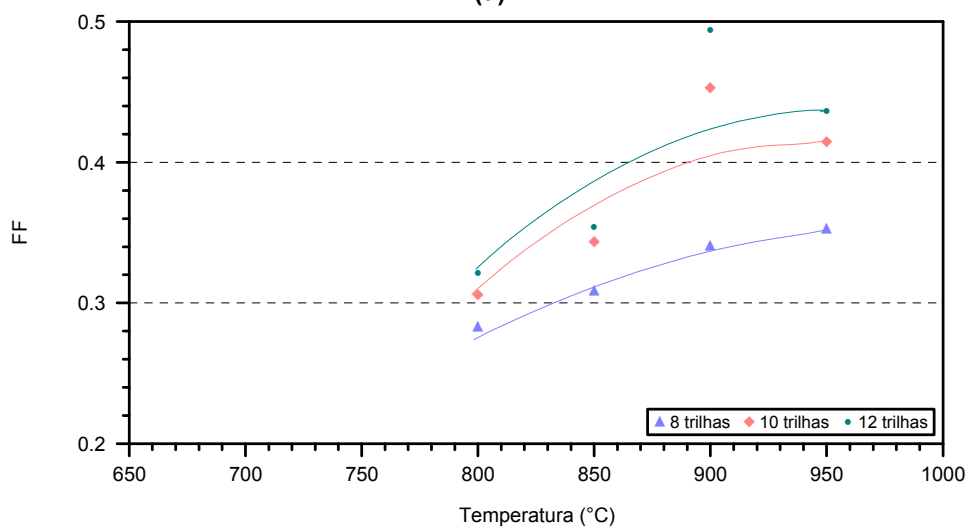




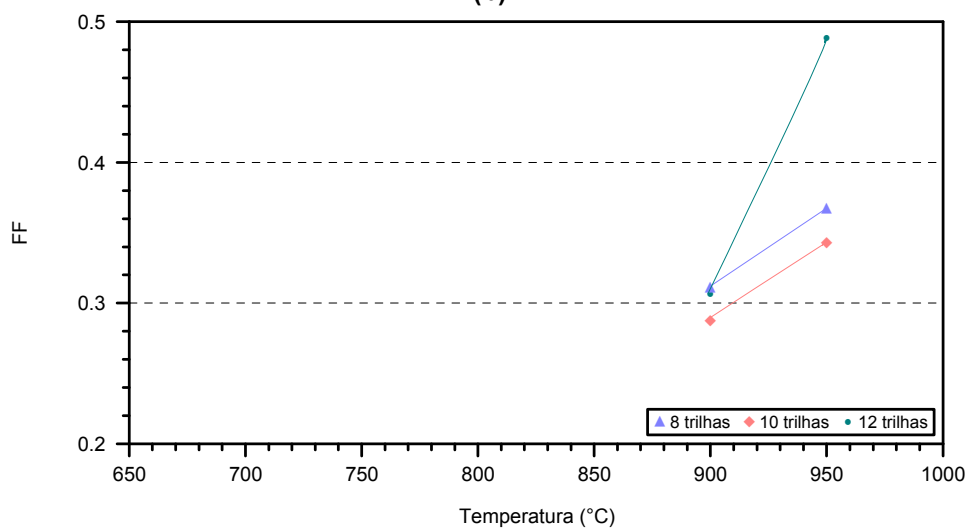
**Figura 38.**  $J_{sc}$  média das células iluminadas pela face  $n^+$  com 8, 10 e 12 trilhas para velocidades da esteira de (a) 47 cm/min, (b) 105 cm/min e (c) 239 cm/min.



(a)

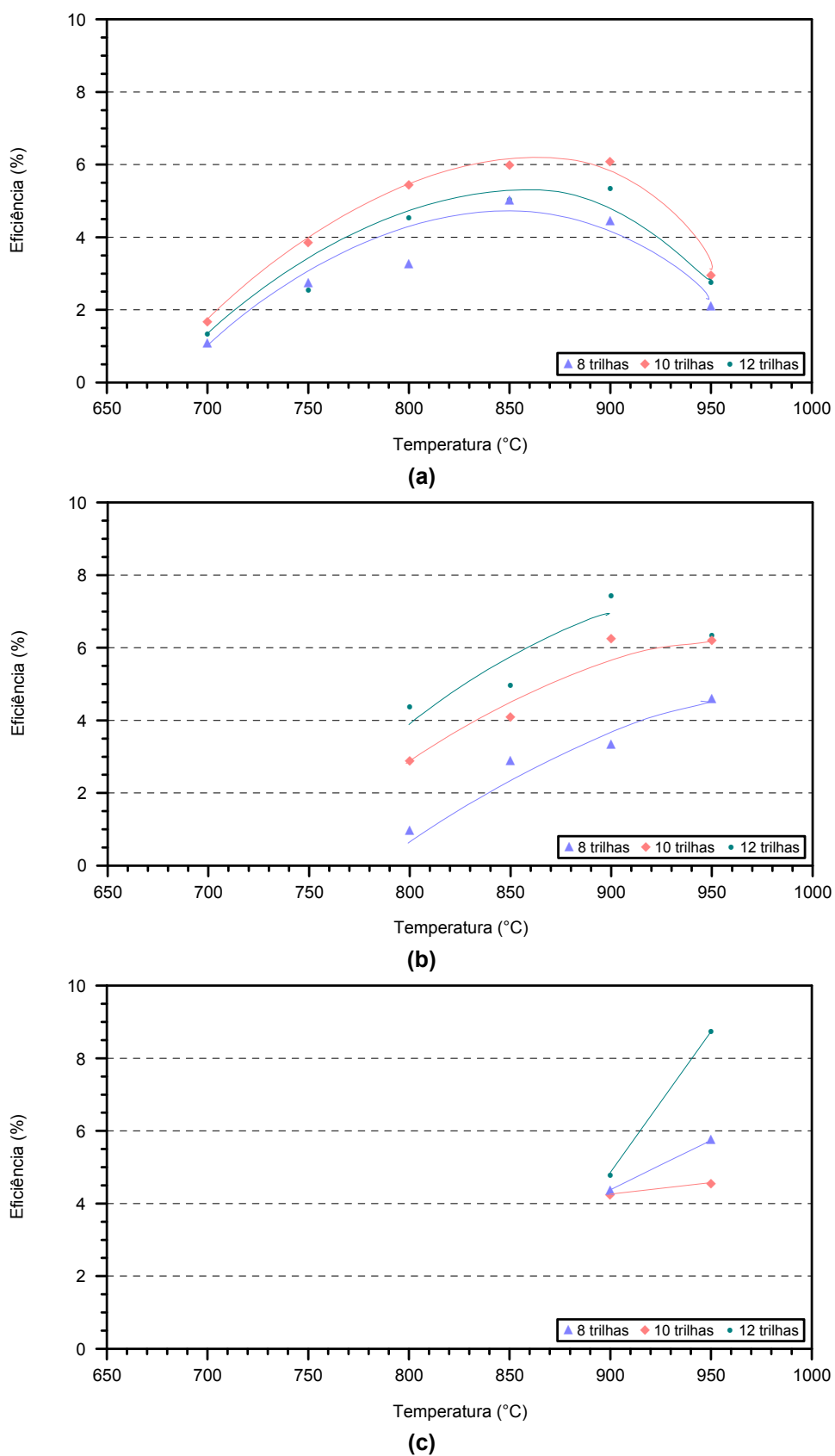


(b)

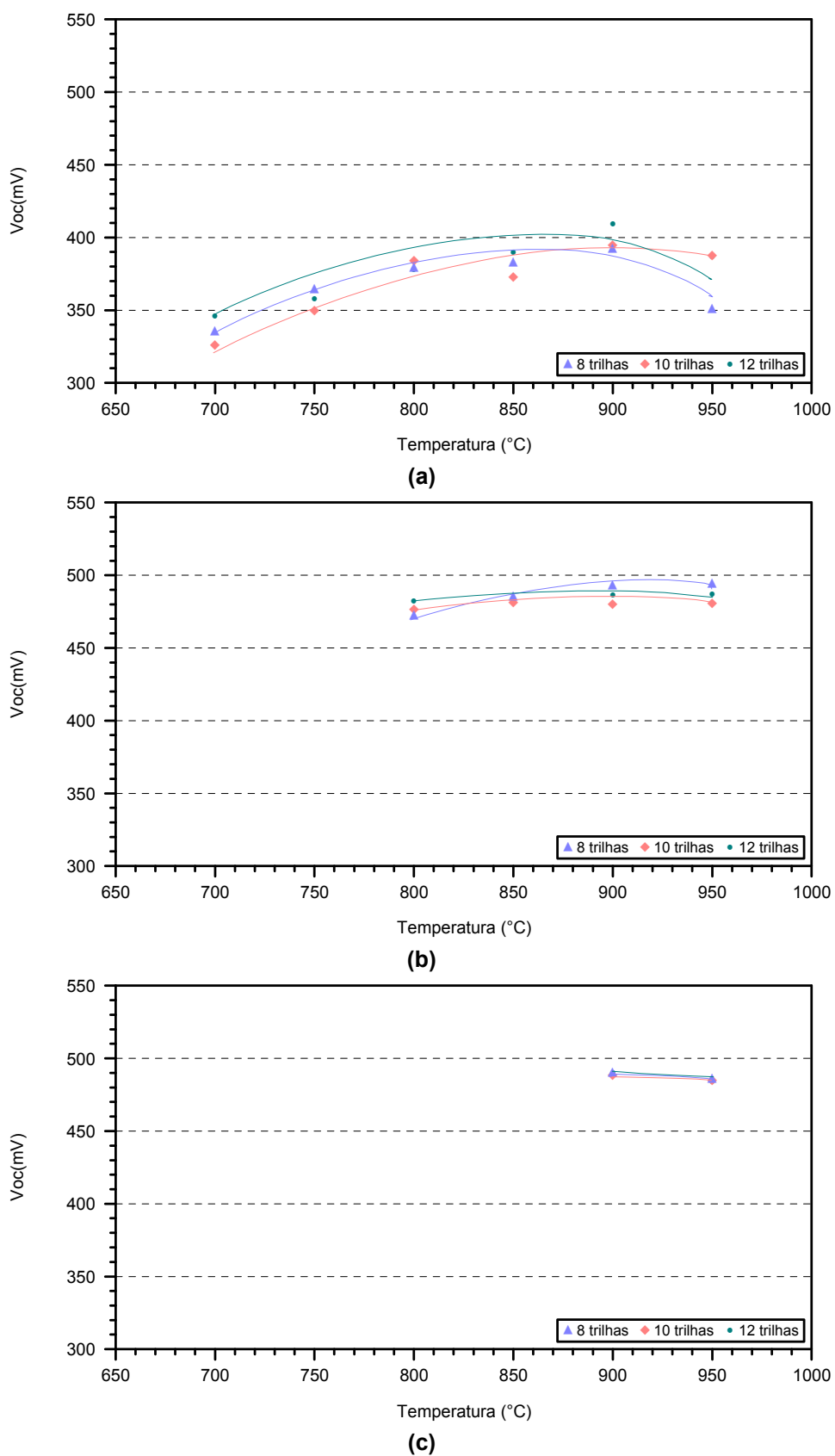


(c)

Figura 39. FF médio das células iluminadas pela face  $n^+$  com 8, 10 e 12 trilhas para velocidades da esteira de (a) 47 cm/min, (b) 105 cm/min e (c) 239 cm/min.



**Figura 40.** Eficiência média das células iluminadas pela face  $n^+$  com 8, 10 e 12 trilhas para velocidades da esteira de (a) 47 cm/min, (b) 105 cm/min e (c) 239 cm/min.



**Figura 41.**  $V_{oc}$  média das células iluminadas pela face  $p^+$  com 8, 10 e 12 trilhas para velocidades da esteira de (a) 47 cm/min, (b) 105 cm/min e (c) 239 cm/min.

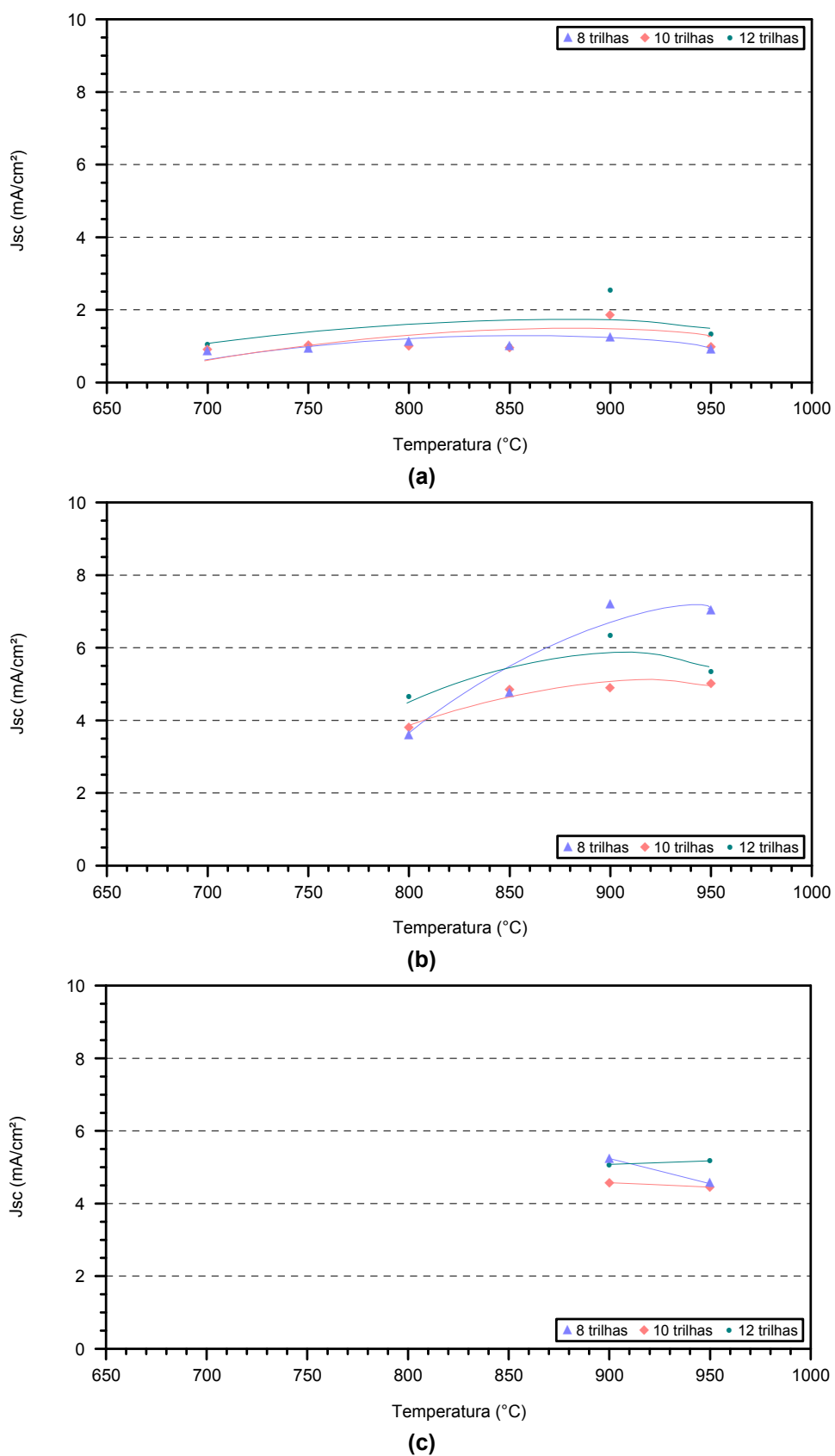
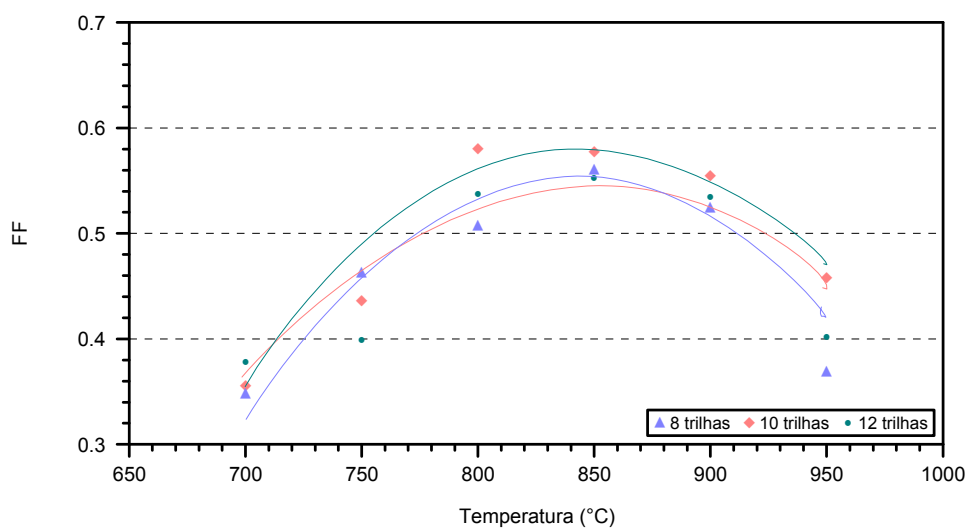
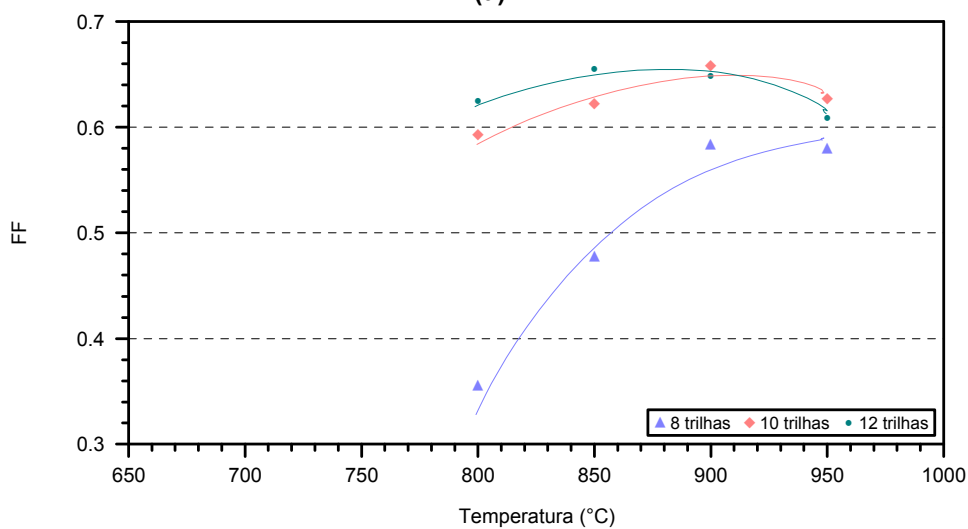


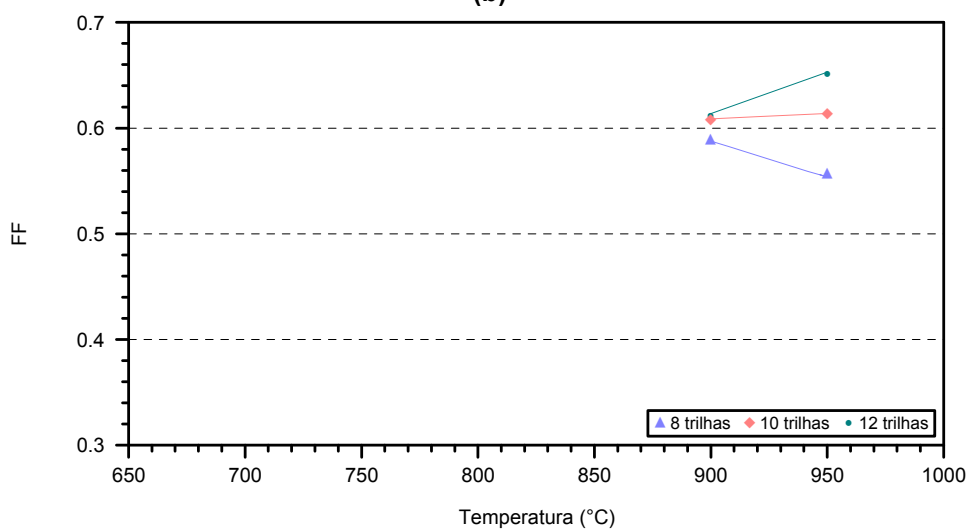
Figura 42.  $J_{sc}$  média das células iluminadas pela face  $p^+$  com 8, 10 e 12 trilhas para velocidades da esteira de (a) 47 cm/min, (b) 105 cm/min e (c) 239 cm/min.



(a)



(b)



(c)

Figura 43. FF médio das células iluminadas pela face  $p^+$  com 8, 10 e 12 trilhas para velocidades da esteira de (a) 47 cm/min, (b) 105 cm/min e (c) 239 cm/min.

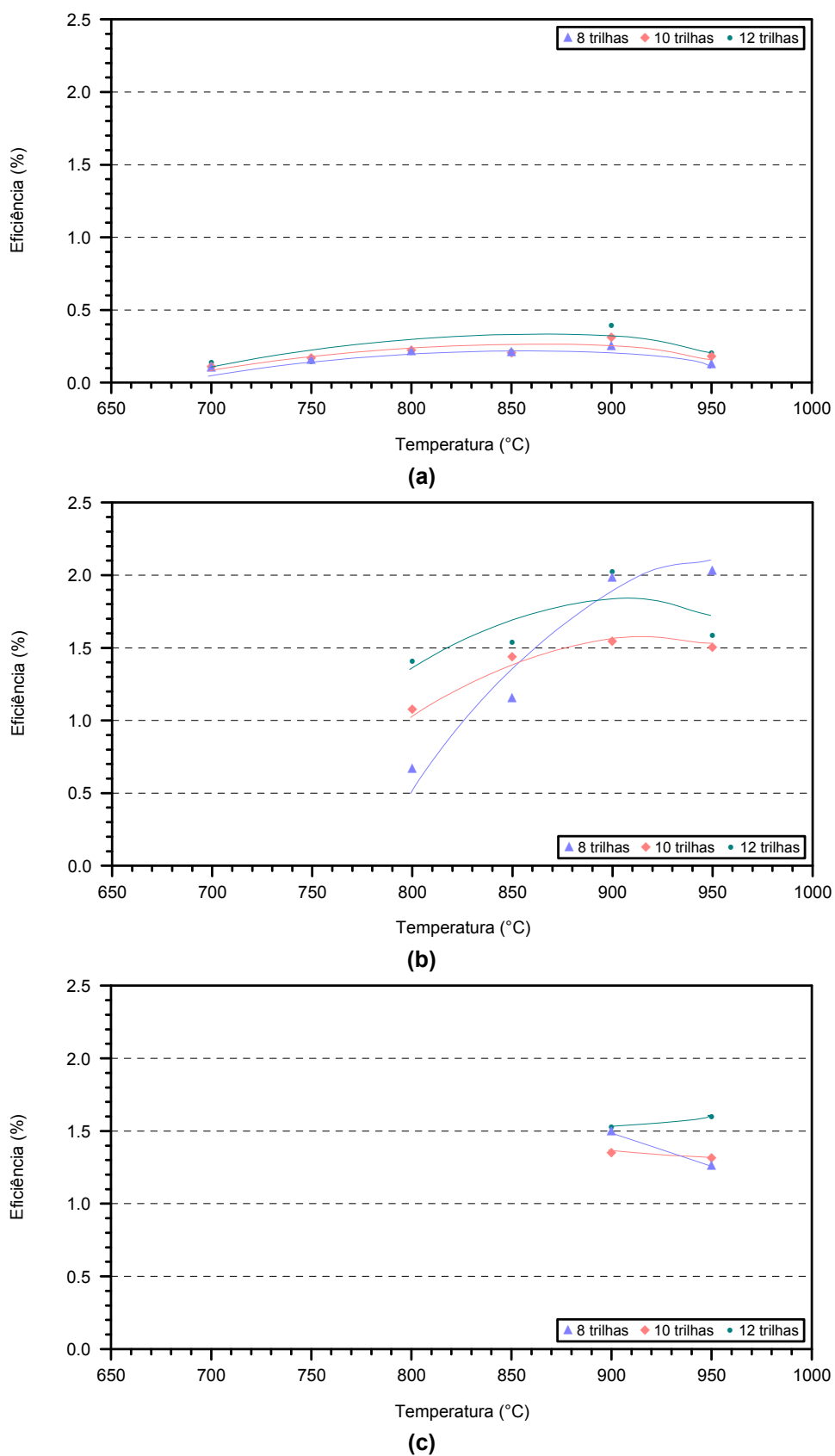


Figura 44. Eficiência média das células iluminadas pela face  $p^+$  com 8, 10 e 12 trilhas para velocidades da esteira de (a) 47 cm/min, (b) 105 cm/min e (c) 239 cm/min.

### 5.2.3 Análise dos resultados

Contabilizando-se todas as células solares fabricadas, verifica-se que, com o aumento da velocidade da esteira no passo de recozimento das pastas, há uma melhora nas características elétricas. Estes aumentos tendem a se consolidar sob temperaturas cada vez mais elevadas, sendo que as melhores eficiências de conversão foram obtidas a 950 °C e com velocidade da esteira de 239 cm/min. Cabe ressaltar que as melhoras foram verificadas tanto para iluminação pela face  $n^+$  quanto pela face  $p^+$ . A Tabela 5 apresenta os valores de resistividade de trilha e de contato dos dispositivos de maior eficiência obtidos. As curvas J-V dos dispositivos de maior eficiência obtidas para cada velocidade da esteira são apresentadas na Figura 45.

A variação no número de trilhas da malha metálica mostrou que para as velocidades de 105 cm/min e 239 cm/min os dispositivos providos de 12 trilhas, em geral, apresentam as melhores características elétricas, tanto para iluminação pela face  $n^+$  quanto pela face  $p^+$ .

Desta forma, a otimização revela que dispositivos com malha metálica de 12 trilhas, sob temperatura de 950 °C na terceira zona do forno e velocidade da esteira de 239 cm/min resultam em parâmetros elétricos mais elevados, conclusão que não concorda com a otimização apresentada no Capítulo 3.

Esta necessidade de um maior número de trilhas coloca em evidência uma resistividade de trilha ou de contato maior que a utilizada nas simulações.

Utilizando-se as quatro estruturas destinadas à obtenção dos valores da resistividade de trilha para as duas pastas serigráficas sob diferentes temperaturas de recozimento, foi medida a resistência elétrica entre as extremidades destas. As médias dos valores obtidos para a velocidade de 47 cm/min são apresentadas na Tabela 5, sendo os resultados para as demais velocidades semelhantes a estes.

Assim, pode-se observar que os valores de resistividade de trilha são da mesma ordem de magnitude que os apresentados pelo fabricante.



**Tabela 5. Médias dos valores de resistividade de trilha da prata e da prata/alumínio para diferentes temperaturas de recozimento no RTC.**

T (°C)	$\rho_t (\Omega.cm) - P$	$\rho_t (\Omega.cm) - B$
700	$(3,0 \pm 0,2) \times 10^{-6}$	$(1,42 \pm 0,05) \times 10^{-5}$
750	$(4 \pm 1) \times 10^{-6}$	$(2,5 \pm 0,5) \times 10^{-5}$
800	$(2,6 \pm 0,3) \times 10^{-6}$	$(3,0 \pm 0,7) \times 10^{-5}$
850	$(2,5 \pm 0,2) \times 10^{-6}$	$(3,1 \pm 0,3) \times 10^{-5}$
900	$(2,6 \pm 0,2) \times 10^{-6}$	$(3,6 \pm 0,8) \times 10^{-5}$
950	$(2,3 \pm 0,1) \times 10^{-6}$	$(3 \pm 2) \times 10^{-5}$

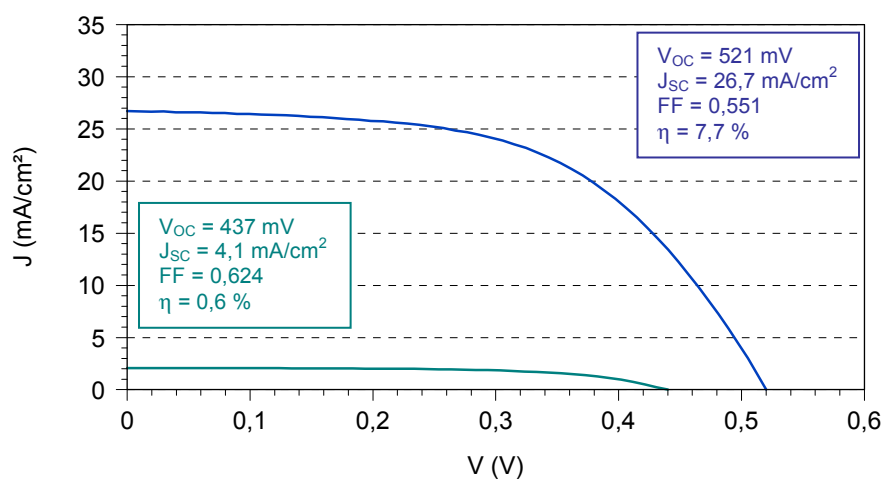
Além disso, foram utilizadas as estruturas de medição indicadas à esquerda da Figura 27 (a) para se obter os valores médios da resistividade de contato para cada temperatura de recozimento dos metais empregados.

No entanto, a estrutura de medição utilizada não é adequada para a situação de elevadas resistividades de contato, como as presentes na serigrafia e os resultados obtidos mostraram valores de resistividade de contato da ordem de  $10^{-3} \Omega.cm^2$  (Tabela 6), para todas as velocidades de esteira, obtendo-se os mesmos valores para a temperatura de 700 °C, logo quando o fator de forma é o mais baixo.

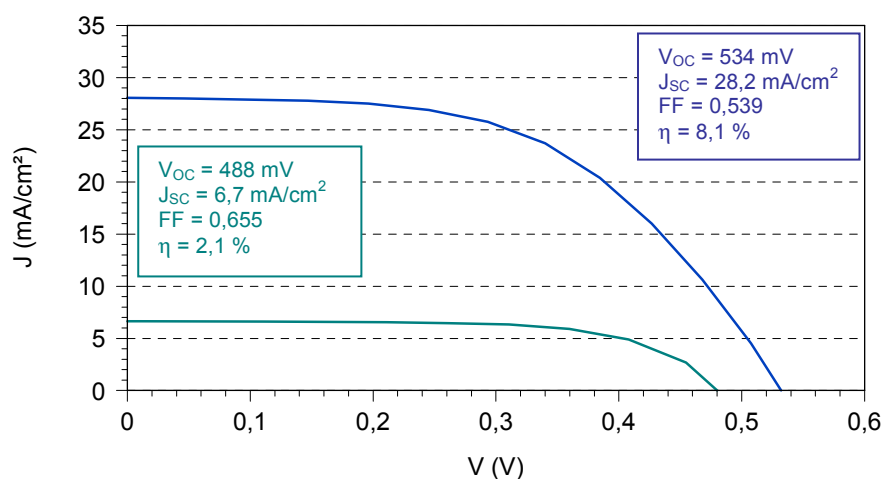
A necessidade de uma malha com maior número de dedos é confirmado quando, por simulação no programa GRADE, utilizam-se valores de resistividade de contato mais altas. A variação deste parâmetro mostra que para resistividade de contato igual a  $3 \times 10^{-2} \Omega.cm^2$  são necessários 12 trilhas na grade metálica. Isto conduz a uma idéia do valor de resistividade de contato obtida experimentalmente neste trabalho. Com o aumento de apenas uma ordem de magnitude, já são necessários 4 trilhas metálicas adicionais.

**Tabela 6. Características elétricas das células solares mais eficientes em todos os lotes de células fabricados, analisadas isoladamente para iluminação pelas faces n<sup>+</sup> e p<sup>+</sup>.**

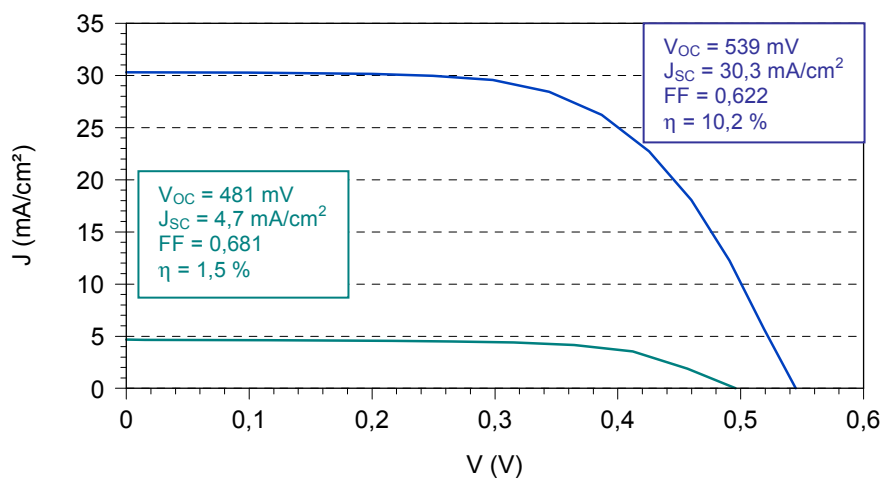
		V <sub>OC</sub> (mV)	J <sub>SC</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	$\eta$ (%)
n+	47 cm/min	521	26,7	0,551	7,7
	105 cm/min	534	28,0	0,539	8,1
	239 cm/min	539	30,3	0,622	10,2
p+	47 cm/min	423	2,7	0,510	0,6
	105 cm/min	505	9,6	0,596	2,9
	239 cm/min	503	7,3	0,652	2,4



(a)



(b)



(c)

**Figura 45. Curvas J-V das células mais eficientes para iluminação pela face  $n^+$  e pela face  $p^+$  para velocidades de esteira de (a) 47 cm/min a 900 °C, (b) 105 cm/min a 900 °C e (c) 239 cm/min a 950 °C.**

A Figura 45 mostra que a resistência série e a resistência paralelo melhoraram com o aumento da velocidade da esteira, porém com valores ainda afastados dos ideais para que se obtenham dispositivos de altas eficiências. A declividade da curva informa o valor da resistência série associada ao dispositivo. Das curvas referentes à iluminação pela face  $n^+$ , temos  $2,0 \Omega$ ,  $1,8 \Omega$  e  $1,4 \Omega$ , respectivamente para 47 cm/min, 105 cm/min e 239 cm/min de velocidade da esteira, mostrando que este valor diminui com o aumento da velocidade da esteira e da temperatura de recozimento das pastas. A otimização do processo para a obtenção de fatores de forma da ordem de 0,75 conduz à necessidade de resistência série da ordem de  $0,1 \Omega$ .

Nota-se também que, com o incremento da temperatura e da velocidade da esteira, há um aumento na densidade de corrente, principalmente para iluminação pela face  $n^+$ . Isto conduz a um aumento direto na eficiência de conversão do dispositivo.

Considerando as tensões e correntes elétricas obtidas e com um fator de forma típico de mais de 0,7, as células alcançariam eficiências de 11 %, aproximando-se dos valores das melhores células bifaciais fabricadas com serigrafia em fornos convencionais que chegam a 14 % com iluminação pela face  $n^+$  e 11 % pela face  $p^+$ . Cabe observar que estas últimas possuem superfícies passivadas, filme anti-reflexo e espessura reduzida.

## 6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Foi implementado e otimizado um processo de fabricação de células solares bifaciais processadas em fornos de aquecimento rápido e metalizadas por serigrafia. Para tanto, otimizaram-se as regiões  $n^+$  e  $p^+$  dos dispositivos e as malhas metálicas destes, foram implementados os processos térmicos rápidos para obtenção das regiões, além de serem otimizadas as condições de recozimento das pastas serigráficas.

Conforme as simulações realizadas, com os valores de  $C_S = 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  e  $x_j = 0,6-0,7 \text{ } \mu\text{m}$ , para  $R_{\square}$  de  $40-50 \text{ } \Omega/\square$  é possível obterem-se 15,6 % e 15,5 % com iluminação pelas faces  $n^+$  e  $p^+$ , respectivamente, com malhas de 8 e 12 trilhas.

Os parâmetros ótimos para difusão pro RTP são: 3 minutos (contabilizando aquecimento e resfriamento do forno),  $850 \text{ } ^\circ\text{C}$  e mistura de  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$ . As  $R_{\square}$  foram de  $36 \text{ } \Omega/\square$  e  $35 \text{ } \Omega/\square$  para as regiões  $n^+$  e  $p^+$ , sendo o tempo de vida dos portadores minoritários de  $80 \text{ } \mu\text{s}$ .

Utilizando-se a metalização serigráfica, as melhores eficiências de células foram obtidas para o tempo de recozimento de 1 minuto e temperatura de  $950 \text{ } ^\circ\text{C}$ . A melhor célula alcançou 10,2 % e 2,4 % para iluminação pelas faces  $n^+$  e  $p^+$ , respectivamente, sem filme antireflexo.

Como sugestões para continuidade deste trabalho temos:

- Análise detalhada do comportamento da resistência de contato devida à região que une o metal ao semicondutor, bem como a utilização de pastas com diferentes composições. O estudo do comportamento das pastas quando na penetração em camadas isolantes de fosfosilicato e borosilicato, e também da junção pn, poderá

render melhores resultados de eficiência das células em relação aos obtidos até agora;

- Verificação do comportamento do fosfosilicato e do borosilicato como passivadores de superfícies, quando podem ser ajustados, por exemplo, sua espessura e também sua remoção total;
- Análise da contaminação no forno de secagem e recozimento de pastas.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HISHMAN, W.P.; SCHMELA, M. Silicon shortage – so what? Market survey on cell and module production 2005, *Photon International*, 3: 100-125; 2006.
2. CAMERON, A.; JONES, J. Raising objectives. How global PV production could reach 5 GWp by 2010, *Renewable Energy World*, vol.9, n°2, março-abril, 2006.
3. SERRANO, J. R. G. *Contribución al estudio de las características eléctricas de metalizaciones de células solares realizadas por técnicas serigráficas*, Tese de doutorado, Universidad del País Vasco, Bilbao, Espanha, 2001.
4. CUEVAS, A. The early history of bifacial solar cells, *Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Barcelona, 802-805, 2005.
5. HULJIC, D. M.; BIRO, D.; PREU, R.; CASTILLO, C. C.; LÜDEMANN, R. Rapid firing of screen printed contacts for large area crystalline silicon solar cells, *Photovoltaic Specialists Conference, Conference Record of the Twenty Eighth IEEE*, 2000.
6. MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I. Implementação e otimização do processo de metalização de células solares bifaciais, *Relatório CEEE/AT/AD/2002070035*, CEEE.
7. CHECCHINI, T.; MALLMANN, A. P.; MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I.; NADAL, C del C. Implementação de um processo de fabricação de células solares com fornos de aquecimento rápido, *5th Latin-American Congress: Electricity Generation and Transmission*, São Paulo, 2003.

8. CUEVAS, A.; RUIZ, J. M. Literature survey on bifacial photovoltaic structures, properties and measurement techniques, **Internal Report UPM/IES/LS/3286**, Espanha, 1986.
9. EGUREN, J. **Células solares bifaciales de campo de superficie (BCS)**, Tese de doutorado, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Telecomunicación, Universidade Politécnica de Madri, 1981.
10. MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I. Practical high efficiency bifacial solar cells, **Conference Record, IEEE First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**, Hawaii, 1663-1666, 1994.
11. HUBNER, A.; ABERLE, A.; HEZEL, R. 20% efficient bifacial silicon solar cells. **Proceedings of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference**, Barcelona, 92-95, 1997.
12. GLUNZ, S. W.; KNOBLOCH, J.; BIRO, D. WETTTLING, W. Optimized high-efficiency silicon solar cells with  $J_{sc}=42 \text{ mA/cm}^2$  and  $\eta=23.3\%$ , **Proceedings of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference**, Barcelona, 392-395, 1997.
13. OHTSUKA, H.; SAKAMOTO, M.; TSUTSUIO, K.; YAZAWA, Y. Bifacial silicon solar cells with 21.3% front efficiency and 19.8% rear efficiency, **Progress in Photovoltaics**, Vol. 8, 385-390, 2000.
14. GUO, J. H.; COTTER, J. E. Laser-grooved backside contact solar cells with 680-mV open-circuit voltage, **IEEE Trans. on Electron Devices**, Vol. 51, 2186-2192, 2004.
15. PAN, A. C. **Processo de fabricação de células solares bifaciais em fornos de aquecimento térmico rápido**, Dissertação de mestrado, PGETEMA, PUCRS, 2004.
16. NÖEL, S.; SLAOUI, A.; PETERS, S.; LAUTENSHLAGER, H.; SCHINDLER., R.; MULLER, J. C. Optimized rapid thermal process for high efficiency silicon solar cells, **Solar Energy Materials & Solar Cells**, Vol. 65, 2001.

17. NAKAYASHIKI, V; MEEMONGKOLKIAT; ROHATGI, A. High efficiency screen-printed EFG Si solar cells through rapid thermal processing-induced bulk lifetime enhancement, ***Progress in Photovoltaics: Research and Applications***, 13: 17-25, 2005.
18. HORZEL, J.; ALLEBE, C.; SZLUFCEK, J.; SIVOTHTHAMAN, S. Development of RTP for industrial solar cell processing, ***Solar Energy Materials & Solar Cells***, 2002.
19. BIRO, D.; PREU, R.; SCHULTZ, O.; PETERS, S.; HULJIC, D. M.; ZICKERMANN, D.; SCHINDLER, R.; LÜDEMAN, R.; WILLEKE, G. Advanced diffusion system for low contamination in-line rapid thermal processing of silicon solar cells, ***Solar Energy Materials & Solar Cells***, 74: 35-41, 2002.
20. DOSHI, P.; MEJIA, J.; TATE, K.; KAMRA, S.; ROHATGI, A.; NARAYANAN, S.; SINGH, R. High-efficiency silicon solar cells by low-cost rapid thermal processing, screen printing, and plasma-enhanced chemical vapor deposition, ***25<sup>th</sup> Photovoltaic Specialists Conference***, Washington, D.C., 1996.
21. ZAGOZDZON-WOSIK; GRABIEC, P. B.; LUZ, G. Silicon doping from phosphorus spin-on dopant sources in proximity rapid thermal diffusion, ***Journal of Applied Physics***, Vol. 75, 1994.
22. EBONG, A.; CHO, Y. H.; HILALI, M.; ROHATGI, A.; RUBY, D. Rapid thermal technologies for high-efficiency silicon solar cells; ***Solar Energy Materials & Solar Cells***, 74: 51-55, 2002.
23. ROHATGI, A; EBONG, A.; DOSHI, P. Understanding and implementation of rapid thermal technologies for high-efficiency silicon solar cells, ***IEEE Transactions on Electron Devices***, Vol. 46, n°10, 1999.
24. HILALI, M. ***Understanding and development of manufactured screen-printed contacts on high sheet-resistance emitters for low-cost silicon solar cells***, Tese de doutorado, Georgia Institute of Technology, 2005.



25. CAÑIZO, C del, MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I.; TOBIÁS, I.; LUQUE, A. Analysis of Technology for CZ bifacial solar cells, *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol. 48, nº10, 2001.
26. BARAÑANO, F. R. *Evaluación de la serigrafía como técnica de metalización para células solares eficientes*, Tese de doutorado, Universidad del País Vasco, Bilbao, Espanha, 2001.
27. BASORE, P. A.; CLUGSTON, D. A. *PC-1D Version 5.2*, Universidade de New South Wales, 1998.
28. MOEHLECKE, A. Conceptos avanzados de tecnologia para células solares con emisores  $p^+$  dopados con boro; Tese de doutorado; Universidade Politécnica de Madrid; Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Telecomunicación; Madrid, 1996.
29. LACHIG, A.; SLAOUI, A.; GEORGOPOULOS, L.; VENTURA, L.; MONNA, R.; MULLER, J. C. Simultaneous Dopant diffusion and surface passivation in a single rapid thermal cycle, *Progress in Photovoltaics*, 4: 129-142, 1996.
30. CUEVAS, A.; RUSSEL, D. Co-optimisation of the emitter region and the metal grid of silicon solar cells, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 8: 603-616, 1992.
31. FLAT, A.; MILNES, A. G. Optimization of multi-layer front contact grid patterns for solar cells, *Solar Energy*, Vol. 23, 289-299, 1979.
32. GOETZBERGER, A.; KNOBLOCH, J.; VOSS, B. *Cristalline Silicon Solar Cells*, B.G. Teubner Stuttgart, 1994.
33. LUQUE, A. *Solar cells and optics for photovoltaic concentration*, IOP Publishing Ltd., 1989, The Adam Hilger series on optics and optoelectronics, Bristol and Philadelphia.
34. CUEVAS, A.; STUCKINGS, M.; LAU, J.; PETRAVIC, M. The recombination velocity of boron diffused silicon surfaces, *14<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, Barcelona, Espanha, 1997.

35. PETERS, S. ***Rapid thermal processing of crystalline silicon materials and solar cells***, Tese de doutorado, Universität Konstanz, Alemanha, 2004.
36. GANGOPAHYAY, U.; PARK, S.; KIM, K.; PARK, J.; KIM, D.; YI, J. Large area mono-crystalline silicon solar cell using SOD, ***3<sup>rd</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion***, Osaka, Japão, 2003.
37. HILALI, M.; JEONG, J. M.; ROHATGI, A.; MEIER, D. L.; CARROLL, A. F. Optimization of self-doping Ag paste to achieve high fill factors on screen printed silicon solar cells with a 100  $\Omega$ /qr. emitter, ***29<sup>th</sup> Photovoltaic Specialists Conference***, New Orleans, 2002.
38. EBERHARDT, D. ***Desenvolvimento de um sistema completo de caracterização de células solares***, Dissertação de mestrado, PGETEMA, PURCS, 2005.