



PUCRS

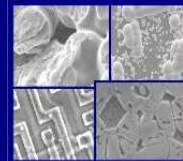
PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

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

Faculdade de Engenharia

Faculdade de Física

Faculdade de Química



PGETEMA

DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS SOLARES COM CAMPO
RETRODIFUSOR FORMADO POR PASTA DE ALUMÍNIO E DIFUSÃO
EM FORNO DE ESTEIRA

JULIANE BERNARDES MARCOLINO

LICENCIADA EM FÍSICA

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

Porto Alegre

Janeiro, 2011



PUCRS

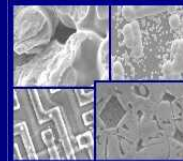
PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

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

Faculdade de Engenharia

Faculdade de Física

Faculdade de Química



PGETEMA

DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS SOLARES COM CAMPO
RETRODIFUSOR FORMADO POR PASTA DE ALUMÍNIO E DIFUSÃO
EM FORNO DE ESTEIRA

JULIANE BERNARDES MARCOLINO

LICENCIADA EM FÍSICA

ORIENTADOR: PROF. DR. ADRIANO MOEHLECKE

CO-ORIENTADOR: PROF(a). DR(a). IZETE ZANESCO

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

**Porto Alegre
Janeiro, 2011**

*"A mente que se abre a uma
nova idéia jamais voltará ao
seu tamanho original."*

(Albert Einstein)

DEDICATÓRIA

O período do mestrado marcou uma nova fase em minha vida e na vida da minha família, foi um período difícil, cheio de mudanças e de novos aprendizados.

Soubemos nos adaptar as novas situações e amadurecemos como família.

Tudo que sou hoje e conquistei devo a vocês. Sou a misturinha de vocês que ao longo dessa grande caminhada tenta se aperfeiçoar.

Por todos os ensinamentos, valores, carinho, amizade, educação,... Por não medirem esforços, por sempre lutarem para me proporcionar um futuro brilhante. Dedico este trabalho a vocês, meus pais.

AGRADECIMENTOS

Mãe, Mana e Pai agradeço o respeito, o entendimento nas horas de crises, e por sempre estarem me dando forças para lutar por aquilo que eu acreditava. Obrigada.

Gabriel, meu namorado, meu companheiro, meu amigo, que se tornou meu porto seguro em meio a tantas loucuras durante esta trajetória. Muito obrigada.

Minha família por sempre torcer por mim.

Ao grupo NT-Solar àqueles que lá estiveram e aos que lá estão pela ajuda ao longo desses anos. Em especial a Ana que se tornou uma grande amiga de todas as horas. A Vanessa pelas grandes conversas, almoços, cappuccinos e a grande amizade. Ao Rodrigo pela solicitude em todos os momentos. Ao Moussa, Gabriela, Filipe, Sérgio, pelos materiais de aula, pelas ajudas na sala limpa, pelas conversas, todos tem sua parcela nesta dissertação. Muito obrigada!

Aos meus orientadores Adriano e Izete por toda confiança, aprendizado, paciência e ao grande auxílio durante a orientação. Agradeço.

A PUCRS, A FINEP, a Eletrosul, a Petrobrás, a CEEE e ao CNPq pelo auxílio.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	4
AGRADECIMENTOS	5
SUMÁRIO	6
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	11
LISTA DE SÍMBOLOS	13
RESUMO	14
ABSTRACT	15
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	16
1.1. Justificativas.....	16
1.2. Objetivos.....	18
2. A CÉLULA SOLAR DE SILÍCIO	20
2.1. Estrutura Básica da Célula Solar	20
2.2. Processos de Fabricação de Células Solares	21
2.2.1. Texturação	23
2.2.2. Limpezas Químicas.....	24
2.2.3. Oxidação, Deposição de Resina e Ataque de Óxidos.....	25
2.2.4. Difusão de Fósforo.....	26
2.2.5. Deposição e Difusão de Alumínio	27
2.2.6. Filme Antirreflexo, Metalização por Serigrafia e Isolamento das Bordas ..	29
2.3. Formação da Região de Campo Retrodifusor por Deposição por Serigrafia de Pasta de Alumínio	31
3. DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO PARA FABRICAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES COM BSF FORMADO POR PASTA DE ALUMÍNIO.....	46
3.1. Metodologia	46
3.2. Difusão de Alumínio e Queima da Pasta de Prata em Passos Térmicos Independentes	48
3.3. Difusão de Alumínio e Queima da Pasta de Prata em Único Passo Térmico	

3.4. Comparação dos Resultados	61
4. CONCLUSÕES E PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	66
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Estrutura básica de uma célula solar [3].	21
Figura 2.2. Processo de fabricação de células solares de estrutura n^+pn^+ [41].	22
Figura 2.3. Processo de fabricação da estrutura n^+pp^+	23
Figura 2.4. Capela de texturação de lâminas de silício.	24
Figura 2.5. Capelas de limpeza químicas de lâminas de silício.....	24
Figura 2.6. Spinner utilizado para deposição da resina.....	25
Figura 2.7. (a) Forno utilizado para difusão de fósforo e (b) detalhe da entrada do tubo.	26
Figura 2.8. (a) <i>Screen-printer</i> , utilizado para deposição serigráfica de metais em lâminas de silício e (b) detalhe da máscara.	28
Figura 2.9. Esquema do processo serigráfico para deposição da pasta metálica sobre o substrato [12]......	28
Figura 2.10. (a) Esquema e (b) forno de queima de pastas depositadas por serigrafia do NT-Solar [12].	28
Figura 2.11. Detalhe da câmara de evaporação, onde são fixadas as lâminas de silício.	29
Figura 2.12. <i>Screen printed</i> , onde pode ser vista a metalização posterior de uma lâmina de silício.....	30
Figura 2.13. (a) Equipamento destinado à separação da região n^+ da p^+ nas bordas das lâminas de silício e (b) detalhe interno do equipamento.....	30
Figura 2.14. Dependência da Voc com a densidade superficial da pasta depositada [14].	33
Figura 2.15. Diagrama de fases Al-Si [15]......	33
Figura 2.16. Formação do BSF de alumínio e do contato posterior por deposição de pasta impressa por serigrafia [5].	35

Figura 2.17. Micrografia MEV (microscópio eletrônico de varredura) da seção transversal da face posterior de uma célula solar com Al [6].	36
Figura 2.18. Micrografia MEV (microscópio eletrônico de varredura) da seção transversal de uma célula solar de silício metalizada na face frontal e na face posterior, revelando a presença do óxido em torno das partículas de Al-Si [21].	36
Figura 2.19. Esquema do modelo proposto para as aglomerações de Al [15].	38
Figura 2.20. Parâmetros elétricos de células solares multicristalinas de 156 mm × 156 mm em função da espessura das células [27].	44
Figura 2.21. (a) Eficiência, (b) Jsc, (c) Voc, e (d) FF de células solares fabricadas com deposição de pasta por serigrafia com diferentes estruturas [34]. .	45
Figura 3.1. Sequência dos processos de fabricação de células solares.	47
Figura 3.2. (a) Tensão de circuito aberto e (b) densidade de corrente elétrica de curto-circuito em função das velocidades de esteira para as temperaturas de queima/difusão de 880 °C e 950 °C.	50
Figura 3.3. (a) Fator de forma e (b) eficiência em função das velocidades de esteira para as temperaturas de queima/difusão de 880 °C e 950 °C.	51
Figura 3.4. (a) Tensão de circuito aberto e (b) densidade de corrente elétrica de curto-circuito em função das diferentes temperaturas de queima/difusão e de diferentes velocidades de esteira.	58
Figura 3.5. (a) Fator de forma e (b) eficiência em função das diferentes temperaturas de queima/difusão e de diferentes velocidades de esteira.	59
Figura 3.6. Eficiência em função das diferentes temperaturas de queima/difusão para velocidades de esteira de 150 cm/min. A linha azul é um guia para visualização.	60
Figura 3.8. (a) Equipamento WT-2000PV e (b) detalhe do cabeçote.	62
Figura 3.9. Mapa do comprimento de difusão dos portadores minoritários da melhor célula solar fabricada neste trabalho.	62
Figura 3.10. Mapas dos comprimentos de difusão (a) célula solar com Al evaporado e difundido em forno convencional para oxidação e difusão (b) célula processada com Al evaporado e difusão em forno de esteira e (c) célula com Al depositado por serigrafia e queima/difusão em forno de esteira.	63

Figura 3.10. Refletância (%) em função do comprimento de onda (nm) das células solares fabricadas com Al evaporado e Al depositado por serigrafia.65

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Comparação entre os parâmetros elétricos da célula solar com metalização padrão e com região BSF [29].....	42
Tabela 2.2. Parâmetros elétricos da célula solar sem região BSF para as diferentes espessuras [36].....	43
Tabela 2.3. Parâmetros elétricos da célula solar com região BSF para as diferentes espessuras [36].....	43
Tabela 3.1. Valores médios das características elétricas de células solares fabricadas com região de BSF formada por pasta de alumínio depositada por serigrafia em forno de esteira para diferentes velocidades e temperaturas. Processo com dois passos térmicos para difusão de Al e queima de pastas.	52
Tabela 3.2. Características elétricas das melhores células fabricadas, segundo a temperatura de queima/difusão e velocidade de esteira. Processo com dois passos térmicos para difusão de Al e queima de pastas.	52
Tabela 3.3. Valores de massa e espessura e a diferença dos valores de massa e espessura para células solares fabricadas com alumínio depositado por serigrafia e queima/difusão em forno de esteira. Foram fabricadas três células para calcular o valor médio.	53
Tabela 3.4. Valores médios das características elétricas de células solares fabricadas com região de BSF formada por pasta de alumínio depositada por serigrafia em forno de esteira para diferentes velocidades e temperaturas. Difusão de Al e queima de pastas em passo térmico independente.....	55
Tabela 3.5. Características elétricas das melhores células fabricadas, segundo a temperatura de queima/difusão e velocidade de esteira. Difusão de Al e queima de pastas em passo térmico independente.	56
Tabela 3.6. Valores médios das características elétricas de células solares fabricadas com região de BSF formada por pasta de alumínio depositada por serigrafia em forno de esteira para velocidades de esteira de 150 cm/min e diferentes temperaturas.	57
Tabela 3.7. Características elétricas das melhores células fabricadas, segundo as temperaturas de queima/difusão e a velocidade de esteira de 150 cm/min.....	57

- Tabela 3.8. Valores de massa e espessura e a diferença dos valores de massa e espessura para células solares fabricadas com alumínio depositado por serigrafia e queima/difusão em forno de esteira.....61
- Tabela 3.9. Características elétricas das melhores células obtidas em cada processo, com diferentes formas de produzir a região p^+ dopada com Al.64

LISTA DE SÍMBOLOS

Cz	Czochralski	-
Si-Cz	Silício monocristalino crescido pela técnica Czochralski	-
FZ	Fusão Zonal Flutuante	-
BSF	<i>Back Surface Field</i> Campo retrodifusor	-
LBSF	Local Back Surface Field Campo retrodifusor local	-
RTP	<i>Rapid Thermal Process</i> Processo térmico rápido	-
PVD	<i>Physical Vapour Deposition</i> Deposição de vapor por processo físico-	-
AR	Camada antirreflexo	-
R_{\square}	Resistência de folha	Ω/\square
Voc	Tensão de circuito aberto	mV
Jsc	Corrente de curto-circuito	mA/cm ²
FF	Fator de forma	-
η	Eficiência	%
V_E	Velocidade de esteira	cm/min
Temp	Temperatura	°C
LBIC	Light Beam Induced Current	μm
W	Espessura do campo retrodifusor	μm
g_{Al}	Quantidade de alumínio depositado	g/cm ²
ρ_{Si}	Densidade do Si	g/cm ²
F	Porcentagem de Si dissolvido no Al	%
E	Composição eutética da liga Al-Si	%
S_{eff}	Velocidade de recombinação em superfície dos portadores minoritários	-
L	Comprimento de difusão dos portadores minoritários	-
T	Temperatura	°C

RESUMO

MARCOLINO, Juliane. **Desenvolvimento de Células Solares com Campo Retrodifusor Formado por Pasta de Alumínio e Difusão em Forno de Esteira.** Porto Alegre. 2011. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A energia solar fotovoltaica baseada na conversão direta da energia solar em elétrica pode ser uma alternativa para a diversificação da matriz energética. O objetivo deste trabalho está centrado no desenvolvimento e na análise da deposição de pasta de Al por serigrafia e queima/difusão em forno de esteira para a formação de campo retrodifusor em lâminas de Si monocristalino. A difusão de Al foi implementada em dois diferentes processos. Foi realizada a difusão/queima da pasta Al e queima da pasta de Ag em passos independentes e, queima/difusão das pastas em passo simultâneo. Com o primeiro processo produziram-se células com eficiência média ($\eta_{\text{média}}$) de 11,5 % e máxima de 12,0 %, mas com problemas de formação de aglomerados de Al na superfície posterior. Com o segundo processo, os melhores resultados foram para temperatura de queima/difusão de 860 °C e velocidade de esteira (V_E) de 150 cm/min e para temperatura de 890 °C e V_E de 180 cm/min. Para o primeiro par de parâmetros, a $\eta_{\text{média}}$ foi de 12,4 % e a máxima de 12,8 %. Para o segundo, o valor da $\eta_{\text{média}}$ foi de 12,5 % e o máximo de 12,6 %. Considerando a temperatura de 900 °C e V_E de 190 cm/min, a $\eta_{\text{média}}$ foi de 12,4 %. Observou-se que o comprimento de difusão dos portadores minoritários foi menor que a espessura das lâminas de silício utilizadas neste trabalho. As tensões de circuito aberto ficaram da ordem de 30 mV menor do que células solares similares fabricadas no NT-Solar que usaram Al de alta pureza depositado por evaporação em alto vácuo, indicando que os processos realizados produzem um BSF de baixa qualidade.

Palavras-Chaves: célula solar, campo retrodifusor de alumínio, pasta serigrafia, forno de esteira.

ABSTRACT

MARCOLINO, Juliane. **Development of Solar Cells with Back Surface Field Made by Aluminum Paste and Belt Furnace Diffusion.** Porto Alegre. 2011. Dissertation. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Photovoltaics is based on the direct conversion of solar energy into electricity and is a promising alternative to diversify the world's energy matrix. This work aims to develop and analyse the deposition of Al paste by screen printing and firing/diffusion in a belt furnace to produce a BSF region in monocrystalline Si wafers. The diffusion of Al into the substrate was implemented by two different processes. In the first process the diffusion/firing of the Al paste and the firing of the Ag paste was carried out in independent steps. In this case, solar cells with an average efficiency (η_{average}) of 11.5 % and a maximum of 12.0 % were produced, but with the formation Al clusters in the back surface of the devices. In the second process firing/diffusion of such pastes was done on the same step. In this case, the best results were obtained for a firing/diffusion temperature of 860 °C and belt furnace speed (V_E) of 150 cm/min and also for 890 °C and 180 cm/min. For the former parameters, η_{average} was 12.4 % and the maximum was 12.8 %. For the later, η_{average} was 12.5 % and the maximum was 12.6 %. Considering a temperature of 900 °C and V_E of 190 cm/min, η_{average} was 12.4 %. It was observed that minority carriers diffusion lengths were smaller than the thickness of silicon wafers. Open circuit voltages were 30 mV lower than that from similar cells fabricated at NT-Solar by using high purity Al deposited by e-beam evaporation indicating that the developed process produced low quality BSF.

Key-words: Solar cells, aluminum back surface field, screen printing paste, belt furnace.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Justificativas

A crescente preocupação com as mudanças climáticas causadas pela emissão de CO₂ e a escassez das fontes tradicionais de produção e uso de energia, como petróleo, gás e carvão, obrigam governos e empresas a buscarem novas soluções.

Logo, outras formas de produzir a energia que se consome e se necessita juntamente com a necessidade de diversificar e ampliar a geração de energia evidencia que as fontes limpas e renováveis permitem a sustentabilidade e renovação de recursos, reduzem as emissões atmosféricas de poluentes e são abundantes.

Com isso, percebe-se que utilizar a energia solar como fonte para geração de energia elétrica é essencial, uma vez que esta é uma fonte inesgotável. A produção de energia elétrica diretamente a partir da conversão da energia solar, denominada de energia solar fotovoltaica, se faz por meio de dispositivos chamados de células solares. O material básico mais utilizado para a produção destes dispositivos é o silício.

Para viabilizar uma tecnologia de fabricação de células solares e módulos fotovoltaicos competitiva internacionalmente, necessita-se a produção de dispositivos mais eficientes e mais baratos, que é atualmente o principal objetivo da indústria de células e módulos fotovoltaicos.

Fundamentalmente, uma célula solar é uma junção pn que ao sofrer a incidência de radiação solar irá produzir uma corrente elétrica e uma diferença de potencial, isto é, potência elétrica.

Em uma célula solar, a junção pn é realizada, geralmente, por difusão de dopantes, tais como o fósforo, doador de elétrons, para formação da região n, e boro ou alumínio, aceitadores de elétrons, para formação da região p. Além disto, as células solares atuais possuem uma região altamente dopada, tipo p^+ em substratos com impurezas aceitadoras, denominada de região de campo retrodifusor, ou BSF (back surface field). O material mais usado na fabricação destas regiões é o alumínio.

Esta região é formada na face posterior da lâmina e atua como refletor dos portadores minoritários, permitindo que estes percorram o material por um maior tempo antes de sua recombinação. Isto propicia uma oportunidade para que fótons de menor energia contribuam para a geração de corrente elétrica, melhorando a eficiência do dispositivo.

As técnicas de deposição de alumínio que podem ser utilizadas para a formação do BSF, são:

- Deposição por evaporação de alumínio por feixe de elétrons: um feixe de elétrons de alta energia (5 keV a 30 keV) bombardeia o material a ser evaporado de forma que as partículas difundam da fonte para o restante do recipiente, alcançando assim o substrato confinado;

- Deposição por *spin-on*: a lâmina de silício é posta em um equipamento denominado *spinner* e são depositados dopantes líquidos sobre a mesma. Esta é posta a girar a alta rotação para um espalhamento uniforme, criando um filme fino na superfície do substrato;

- Deposição por aquecimento resistivo: se aquece uma fonte de metal em uma câmara de alto vácuo, formando um vapor deste material que é depositado no substrato;

- Deposição por *sputtering*: átomos são acelerados em direção a superfície do material que se quer depositar no substrato devidamente posicionado. Como a energia dos íons acelerados é da ordem de quatro vezes o calor de sublimação do material, há a ejeção de átomos do alvo [1].

Após a deposição de alumínio, este é difundido em forno convencional com tubos de quartzo, de esteira ou de processamento térmico rápido (RTP).

Nesta dissertação, esta região será formada com deposição de pasta de Al por serigrafia e com difusão em forno de esteira, com objetivo de obter um dispositivo mais econômico. Esta técnica, além de ser apropriada para a produção em larga escala, é utilizada como um processo padrão para a redução da recombinação na superfície posterior da célula solar, assim como para a formação dos contatos elétricos.

1.2. Objetivos

O objetivo deste trabalho é desenvolver e analisar o processo de difusão de alumínio em forno de esteira para a formação do campo retrodifusor, região p^+ , formando-o por pasta de alumínio depositada por serigrafia em lâminas de Si-Cz, tipo p, para a obtenção de células solares com estrutura n^+pp^+ de $61,58 \text{ cm}^2$.

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Implementação da difusão de alumínio em forno de esteira em passo térmico independente e em passo térmico simultâneo à queima da pasta de prata da malha frontal no processo de fabricação de células solares para formação do campo retrodifusor;

- Otimização do processo de queima/difusão da pasta de alumínio em forno de esteira, considerando o tempo e a temperatura de processo;

- Análise das características elétricas das células fabricadas neste trabalho, comparando-as com aquelas obtidas com alumínio evaporado em alto vácuo e com difusão tanto em forno convencional com tubo de quartzo quanto em forno de esteira.

2. A CÉLULA SOLAR DE SILÍCIO

2.1. Estrutura Básica da Célula Solar

Materiais semicondutores quando expostos a radiação solar, podem refleti-la, absorvê-la ou transmiti-la. No entanto, somente a radiação absorvida poderá produzir corrente elétrica.

Os fótons que constituem a radiação transmitem sua energia para os elétrons da banda de valência do semicondutor, rompendo a ligação covalente que os une aos seus respectivos átomos, permitindo que os elétrons alcancem a banda de condução, caso esta energia seja maior do que a da banda proibida (*gap*). Para o silício este valor corresponde a 1,12 eV.

A falta de um elétron, também conhecida como lacuna, pode mover-se livremente pelo interior do sólido, do mesmo modo que o elétron, sendo estes os portadores de carga. Portanto, com a formação da junção, os elétrons livres do lado n passam ao lado p onde encontram as lacunas que os capturam, ocorrendo um acúmulo de elétrons no lado p, tornando-o negativamente carregado. Logo a região n se torna eletricamente positiva, pois há uma redução de elétrons. Com isso, dá-se origem a um campo elétrico permanente que é o resultado da união de duas regiões com condutividades diferentes, uma do tipo n e outra do tipo p que forma a junção pn [2].

Neste trabalho, as lâminas utilizadas serão dopadas com fósforo na face frontal, uma impureza do tipo n, a qual possui cinco elétrons de valência, e na face posterior, será introduzida por pasta serigráfica a impureza do tipo p, o alumínio, com três elétrons na sua camada de valência para formar o campo retrodifusor.

Para a obtenção da estrutura básica de uma célula solar, a lâmina de silício passa por alguns processos químicos e físicos. Sua estrutura é composta basicamente por camadas com impurezas aceitadoras ou doadoras, filme antirreflexo (AR) e contatos metálicos na face frontal e posterior, como mostrado na Figura 2.1.

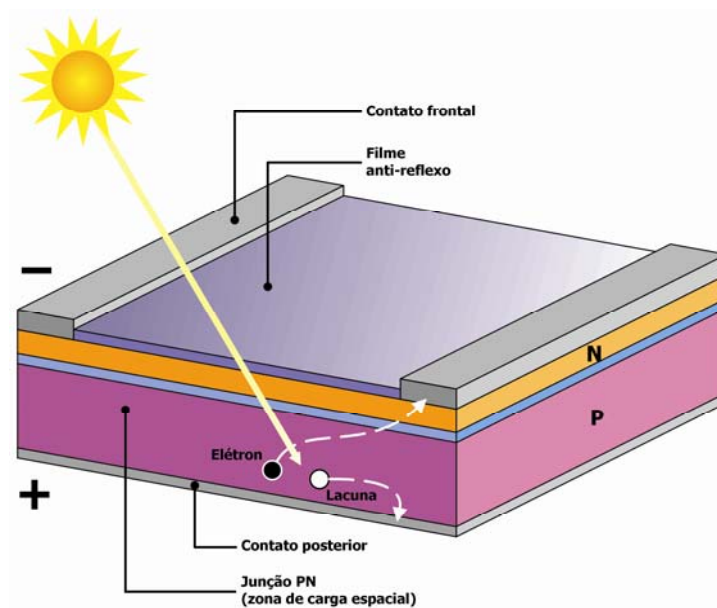


Figura 2.1. Estrutura básica de uma célula solar [3].

O material mais utilizado na fabricação de células solares é o silício cristalino. Uma das razões da utilização deste material é a experiência alcançada pela indústria no desenvolvimento de dispositivos de microeletrônica, o que permitiu a obtenção de dispositivos eficientes, com pequenos índices de contaminação.

2.2. Processos de Fabricação de Células Solares

No processo de fabricação, as lâminas de silício passam pela texturação. Posteriormente, são realizados passos de limpeza para eliminar qualquer contaminante que possa causar problemas no dispositivo. Em seguida, as mesmas são submetidas a processos a altas temperaturas, conhecidos como processos de difusão, onde são introduzidas impurezas doadoras, tipo n, ou aceitadoras, tipo p para a formação da junção pn. Após este passo, há a remoção do óxido formado durante a difusão para posterior deposição de filme antirreflexo.

A lâmina é então metalizada na face frontal e posterior, após a deposição do filme AR para a formação dos contatos e em seguida são isoladas as bordas. O esquema do processo de fabricação de células n^+pn^+ pode ser observado na Figura 2.2 [41].

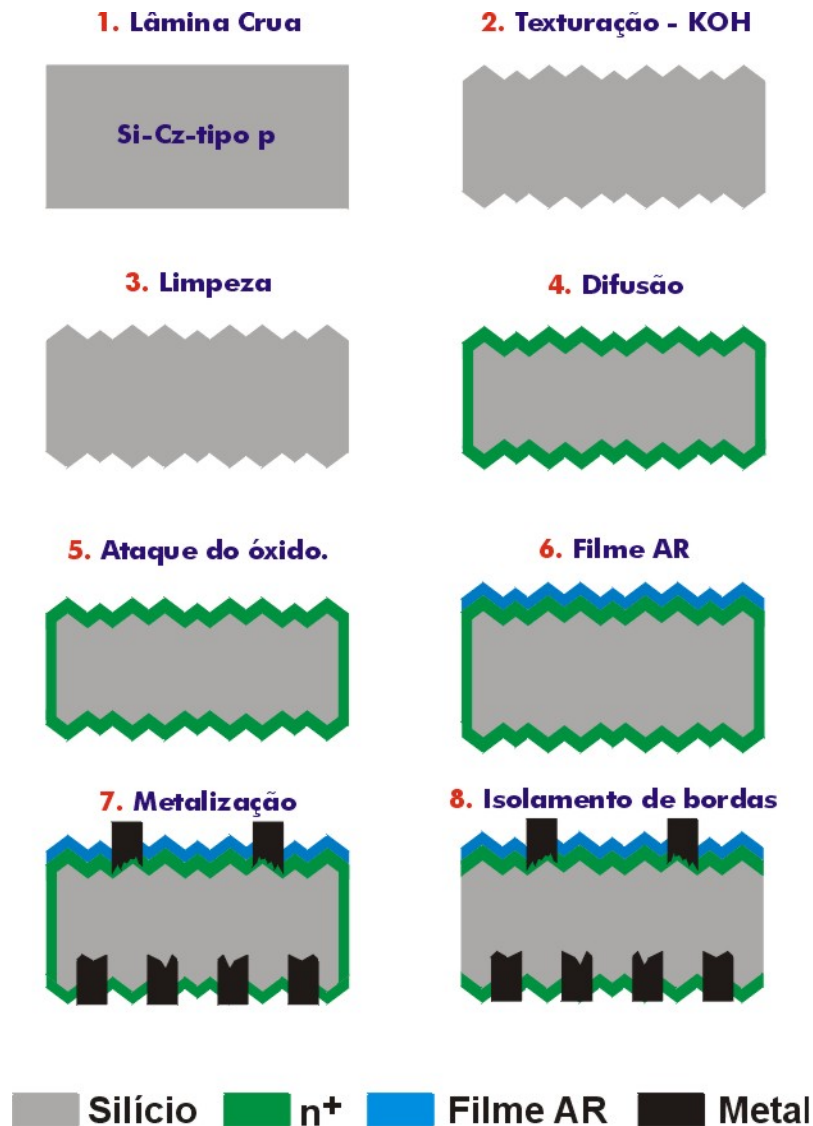


Figura 2.2. Processo de fabricação de células solares de estrutura n^+pn^+ [41].

Nas células solares com estrutura n^+pp^+ , ou região com BSF, o processo de fabricação é fundamentado na difusão de fósforo e alumínio, sendo que a difusão de fósforo é responsável pela formação da região n^+ e a difusão de alumínio pela p^+ .

Para se obter esta estrutura são necessários alguns passos que podem ser observados na Figura 2.3.

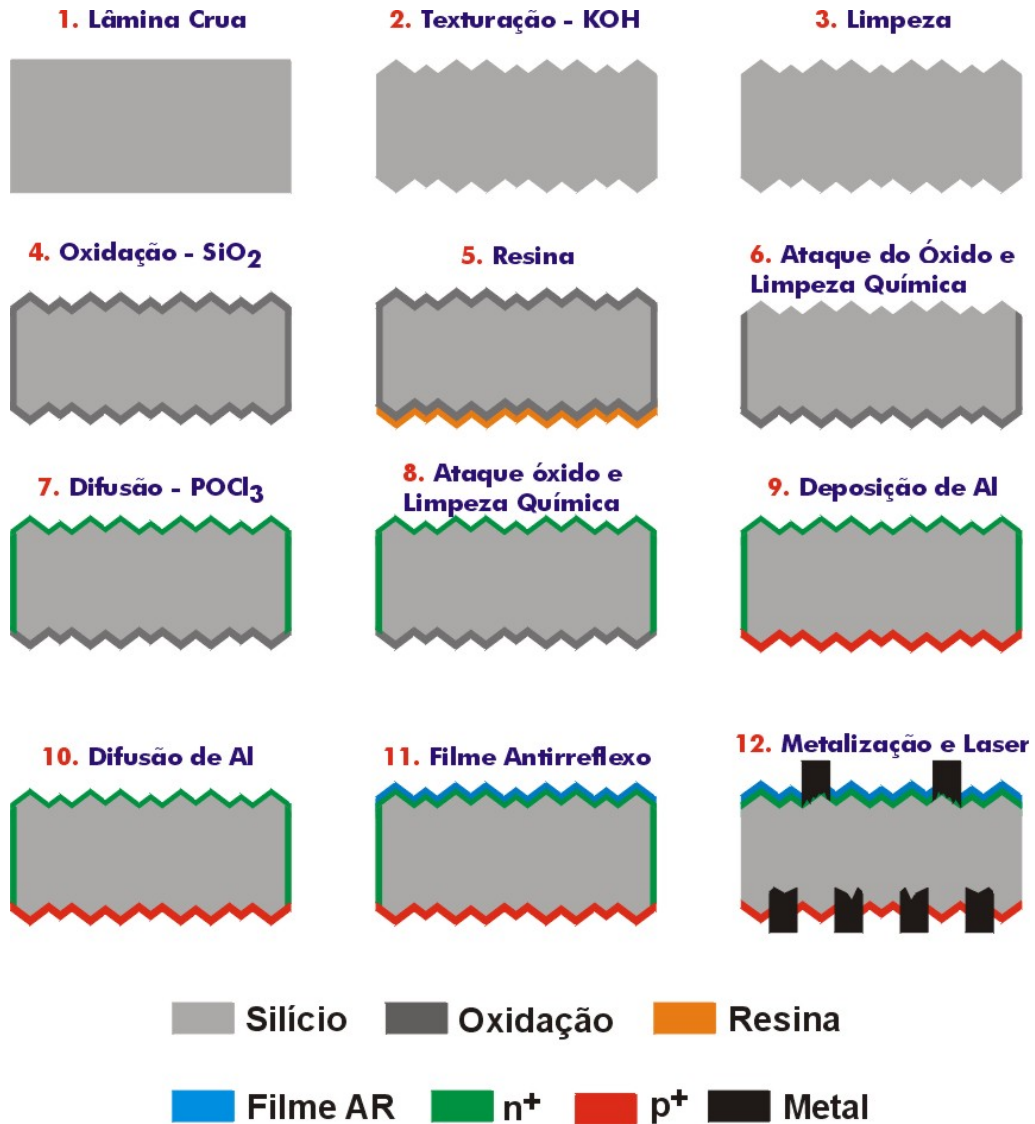


Figura 2.3. Processo de fabricação da estrutura n^+pp^+ .

2.2.1. Texturação

Primeiro as lâminas passam por um processo de texturação que consiste em um ataque químico anisotrópico em solução de álcool isopropílico, água deionizada e hidróxido de potássio (KOH) ou hidróxido de sódio (NaOH), realizado a temperaturas de 80 °C a 90 °C. Este ataque é responsável pela obtenção de micropirâmides de base quadrada em silício monocristalino, onde as superfícies com planos (100) passam a expor planos (111). Quanto mais eficiente for este processo, maior será a redução da refletância na superfície da célula solar, podendo-se atingir refletâncias médias da ordem de 11 %. A Figura 2.4 apresenta a capela onde é realizada a texturação.



Figura 2.4. Capela de texturação de lâminas de silício.

2.2.2. Limpezas Químicas

Após a texturação são realizados passos de limpezas químicas para eliminar contaminantes que possam afetar os equipamentos utilizados nos passos térmicos seguintes e a qualidade do dispositivo.

É realizada uma limpeza RCA2, que consta de uma solução de água deionizada, ácido clorídrico e peróxido de hidrogênio na proporção de ($\text{H}_2\text{O}_{\text{DI}}:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2$, 5:1:1) a 70 °C a 80 °C durante 10 minutos. Esta é realizada para que se garanta a eliminação do KOH, pois este é um agente contaminante nos processos térmicos subsequentes. A Figura 2.5 mostra a capela de limpezas de lâminas de silício



Figura 2.5. Capelas de limpezas químicas de lâminas de silício.

2.2.3. Oxidação, Deposição de Resina e Ataque de Óxidos

Após o passo de limpeza, as lâminas são oxidadas em um passo térmico a 1000 °C em ambiente com oxigênio. Este procedimento tem por objetivo a formação de um óxido na superfície da lâmina de silício que protege uma região do dispositivo durante a difusão de impurezas. A espessura deste isolante será determinada pela temperatura e pelo tempo de processamento.

Porém, quando a lâmina é oxidada, tanto na face frontal quanto na face posterior é criado um óxido. Como em uma das faces se faz necessária a difusão de fósforo para a formação da região n^+ , necessita-se a remoção deste óxido em uma das faces da lâmina. Por isso, posterior a oxidação é depositada uma resina fotossensível em uma face da lâmina para que, quando a mesma for mergulhada em solução de HF tampão, se remova o óxido em apenas uma das faces.

Para a realização deste passo é utilizado um equipamento denominado *spinner* modelo WS 400A 6NPP/LITE, marca Laurel, ilustrado na Figura 2.6. As lâminas são postas neste equipamento, uma a uma, e então, é depositada a resina sobre uma das faces. A lâmina é posta a girar para que a deposição da resina seja uniforme e, então, as mesmas são colocadas em uma estufa a 85 °C durante 10 minutos para a evaporação dos solventes.



Figura 2.6. Spinner utilizado para deposição da resina.

Posteriormente a deposição e secagem da resina, é realizado um ataque em solução de HF tampão para a remoção do óxido da face na qual não foi depositada a

resina, pois nesta face será difundido fósforo para a formação da região n^+ . Para a remoção da resina da outra face, se faz necessário a utilização de acetona, álcool isopropílico e água deionizada.

Depois de remover a resina, é realizada uma limpeza RCA completa. Esta é composta de RCA1, solução de H_2O_{DI} , hidróxido de amônia NH_3OH e H_2O_2 , na proporção de 5:1:1, respectivamente e RCA2. Os passos de limpeza de RCA 1 e RCA2 são conhecidas como RCA padrão [4].

2.2.4. Difusão de Fósforo

A difusão, neste caso, para a formação da região n^+ , é realizada a partir de uma fonte líquida de oxiclreto de fósforo, $POCl_3$, em concentração de 0,17 %. A mesma é realizada em um forno convencional de difusão, ilustrado na Figura 2.7 (a). Na Figura 2.7 (b) é possível observar as lâminas na entrada do forno.

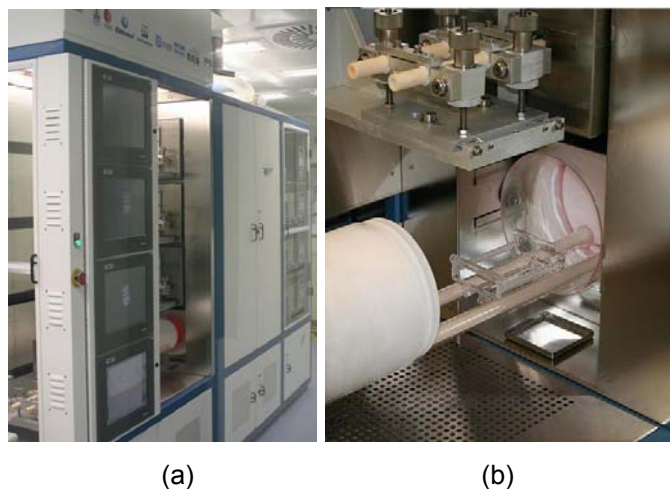


Figura 2.7. (a) Forno utilizado para difusão de fósforo e (b) detalhe da entrada do tubo.

Durante o processo de difusão de fósforo, há a formação de uma camada de fosforosilicato e este é indesejado para as células solares. Portanto, tanto o óxido formado durante a oxidação quanto o formado na difusão de fósforo são removidos com um ataque químico em uma solução de água deionizada e ácido fluorídrico com concentração de 1,2 %, com posterior limpeza em RCA2.

2.2.5. Deposição e Difusão de Alumínio

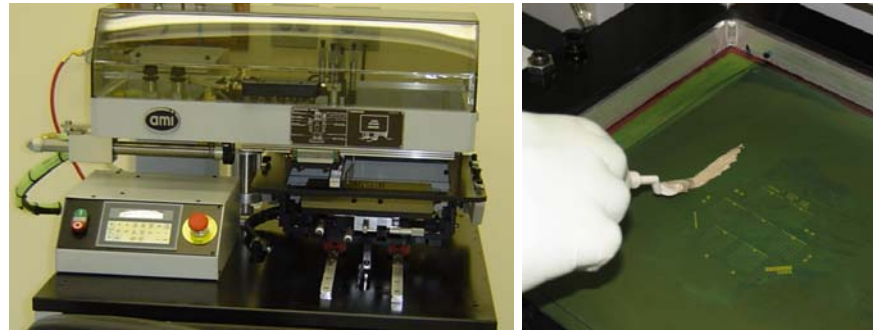
A deposição de alumínio por serigrafia consiste em depositar na região posterior da lâmina de silício uma pasta de alumínio, segundo um desenho previamente gravado em uma máscara. A região p^+ será formada pela difusão do Al na lâmina de Si em forno de esteira. Para isso se utiliza dois equipamentos: *screen printer* e forno de esteira para queima/difusão de pastas.

Quando se desejam deposições mais rápidas, que são atrativas para processos industriais, se utiliza esta técnica de deposição por *screen printer*, evitando assim a utilização de líquidos dopantes com Al [9] e a evaporação de alumínio em alto vácuo.

O equipamento *screen printer* é de fácil manuseio e é apresentado na Figura 2.8 (a). Na Figura 2.8 (b) é observado o detalhe da máscara. Para tanto, a lâmina é posta em um porta-amostra e fixada por um sistema de vácuo. O porta-amostra é deslocado para baixo da máscara e um rodo move a pasta de Al sobre a tela para depositar a pasta através das regiões permeáveis. Depois que o rodo passa, a tela retorna à posição inicial. Estas etapas do processo estão esquematizados na Figura 2.9.

Posterior a deposição, a pasta de Al passa pelo processo de secagem a baixa temperatura, a 150 °C e é queimada/difundida com temperaturas entre 800 °C e 950 °C quando, então, interage com o silício. Para realizar a queima/difusão, utiliza-se um forno de esteira, que oferece como vantagem a alteração de temperaturas elevadas em um pequeno intervalo de tempo.

No laboratório do NT-Solar é utilizado o forno de esteira da marca RTC. Este é provido de lâmpadas cuja emissão de radiação 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 a queima dos ligantes, seguido da fusão dos vidros e da sinterização dos demais componentes da pasta. A Figura 2.10 mostra o esquema de um forno de recozimento de pastas [12].



(a)

(b)

Figura 2.8. (a) *Screen-printer*, utilizado para deposição serigráfica de metais em lâminas de silício e (b) detalhe da máscara.

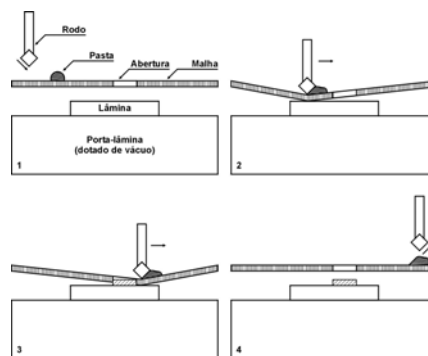
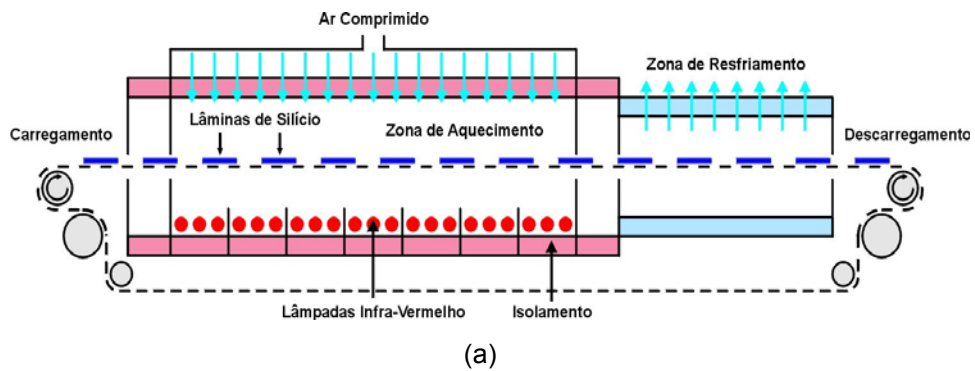


Figura 2.9. Esquema do processo serigráfico para deposição da pasta metálica sobre o substrato [12].



(a)



(b)

Figura 2.10. (a) Esquema e (b) forno de queima de pastas depositadas por serigrafia do NT-Solar [12].

2.2.6. Filme Antirreflexo, Metalização por Serigrafia e Isolamento das Bordas

Com o intuito de diminuir ainda mais a refletância das células, e com isso, obter um aumento na eficiência das células, é depositado um filme antirreflexo (AR) de dióxido de titânio na face frontal das lâminas. Para isso, se utiliza uma evaporadora por feixe de elétrons, da marca BJD 2000, mostrada na Figura 2.11.

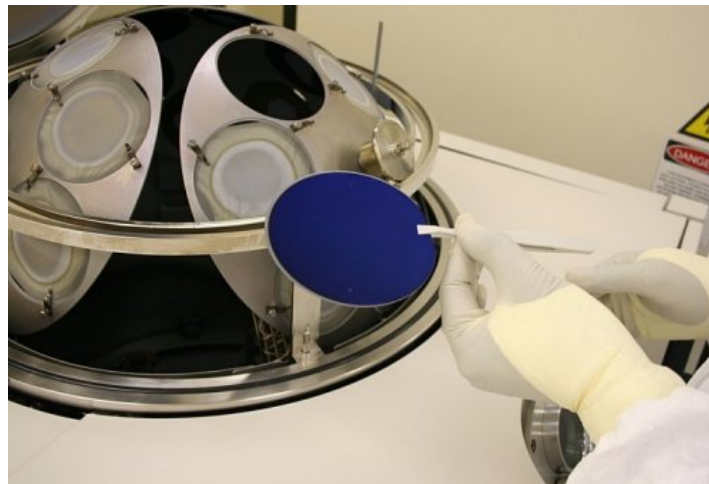


Figura 2.11. Detalhe da câmara de evaporação, onde são fixadas as lâminas de silício.

Para a formação da malha de metalização, a lâmina passa pelo processo de serigrafia, utilizando os mesmos equipamentos descritos na deposição e difusão de alumínio. Esta é uma parte importante do processo para a maioria das células solares de silício. Essa técnica de metalização por impressão em tela foi desenvolvida na década de 70.

Na face frontal, dopada com fósforo, geralmente se deposita uma pasta contendo prata (Ag) e na face posterior, prata e alumínio (Ag/Al). Na Figura 2.12 pode-se ver a malha metálica depositada na face posterior das células. Alguns fatores são importantes para um bom contato metálico: a aderência da pasta na lâmina, área de serigrafia, tensão na tela, velocidade do rodo e distância entre a lâmina e a tela [11].

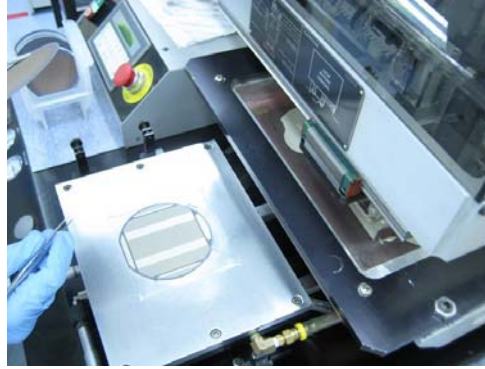


Figura 2.12. *Screen printed*, onde pode ser vista a metalização posterior de uma lâmina de silício.

Atualmente, a serigrafia é a técnica de metalização que domina o mercado de células solares para produção em grande escala. É considerado um processo eficaz e de alta qualidade, pois é um processo relativamente simples e que pode determinar o menor custo no processamento [7], além do equipamento utilizado ser robusto e facilmente automatizável e proporcionar alto volume de produção [8].

No entanto, o processo de metalização é um dos maiores limitantes da eficiência das células solares, pois afeta significativamente algumas propriedades elétricas das células solares, tais como, a corrente de curto-circuito (I_{sc}), a tensão de circuito aberto (V_{oc}) e o fator de forma (FF) [10].

Por fim, para se evitar o curto-circuito entre as faces da lâmina, é realizado o corte das bordas das células solares com feixe de radiação *laser*, utilizando o equipamento *4000 Series YAG Laser Systems*, da empresa *US Laser Corporation*. A Figura 2.13. (a) e 2.13. (b) apresentam o equipamento de corte com radiação *laser*.



(a)

(b)

Figura 2.13. (a) Equipamento destinado à separação da região n^+ da p^+ nas bordas das lâminas de silício e (b) detalhe interno do equipamento.

2.3. Formação da Região de Campo Retrodifusor por Deposição por Serigrafia de Pasta de Alumínio

Neste trabalho, a região de campo retrodifusor é formada pela deposição da pasta de alumínio por serigrafia na região posterior da lâmina de silício e pela difusão de Al na lâmina de Si em forno de esteira.

Alguns detalhes importantes sobre o processo de formação e a estrutura resultante do campo retrodifusor ainda não são conhecidos, mesmo havendo realização de pesquisas a mais de três décadas [5],[6]. Todavia, alguns fatores são determinantes para que a qualidade do substrato utilizado se mantenha ao fim do processo. São eles: as temperaturas das rampas de aquecimento e de resfriamento para o processo de queima/difusão, o tempo de processamento e a atmosfera durante a difusão.

Outro parâmetro relevante atribuído a região p^+ é a velocidade de recombinação em superfície dos portadores minoritários (S_{eff}). A diminuição da recombinação na região posterior ao repelir ou refletir parcialmente os portadores minoritários desta superfície, devido ao campo elétrico criado na região pp^+ , reduz a velocidade de recombinação em superfície e causa um aumento aparente no comprimento de difusão dos portadores de carga na base da célula solar [14],[17],[18].

Para que este comportamento seja eficaz, alguns parâmetros como a concentração superficial e a profundidade da dopagem da região p^+ , a relação entre o comprimento de difusão dos portadores minoritários, a espessura da lâmina de silício e a taxa de recombinação na própria região p^+ devem ser considerados [19].

A espessura da região de BSF e a dopagem são parâmetros a serem considerados quando se almeja um dispositivo mais eficiente. Segundo Goetzberger et. al. [19], a tensão de circuito aberto produzida por uma célula solar aumenta com a espessura do BSF, mas há uma dopagem ótima segundo a espessura. Por exemplo, para a concentração de átomos em superfície de $1.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ e $1.10^{19} \text{ cm}^{-3}$, a primeira proporciona células com maior tensão de circuito aberto para espessura

de BSF menor que $4 \mu\text{m}$ e a segunda para espessuras de BSF maiores que estes $4 \mu\text{m}$. Com isso, percebe-se que há um limite de dopagem ao qual a formação do BSF contribuirá na redução da velocidade de recombinação, propiciando uma melhora nas características elétricas da célula solar.

Esta redução da velocidade de recombinação é mais notada em células cujo comprimento de difusão (L) dos portadores minoritários é maior do que a espessura do dispositivo [20]. Quanto maior o L, maior a probabilidade dos portadores minoritários serem coletados, aumentando a corrente de curto-circuito e a tensão de circuito aberto das células solares [11].

Segundo as referências [9],[20], a ação esperada pela formação da região de BSF melhorará com o aumento da profundidade da junção e o nível de dopagem. A profundidade da junção é determinada principalmente pela quantidade inicial de Al depositado no substrato de Si e a concentração de impurezas pela temperatura de difusão.

A espessura da camada de Al-Si pode ser determinada pela quantidade de silício que é incorporada nas partículas da pasta depois da queima/difusão, substituindo algumas partículas de alumínio que são encontradas na camada Al-Si. Esta incorporação do silício é importante, uma vez que o abaulamento na lâmina pode ser causado pela forte contração da camada de alumínio depois da queima/difusão [5].

Segundo Huster [5], para que esta liga seja efetiva, uma boa liga alumínio-silício é necessária e, para isso, necessita ser depositado, no mínimo, 6 mg/cm^2 de pasta. Quantidades maiores do que 10 mg/cm^2 são desnecessárias para a formação do BSF.

No estudo de Schneider et. al. [14], não se observou estatisticamente a correlação entre o desempenho de células solares multicristalinas de 154 cm^2 de área e a espessura depositada de Al para as diferentes densidades superficiais de 7 mg/cm^2 e 13 mg/cm^2 para as pastas da Dupont, ditas A e B, com diferentes composições. A ausência de dependência da tensão de circuito aberto com a

espessura de Al depositado pode ter ocorrido porque o BSF é ótimo para uma menor quantidade de pasta depositada, de modo que maiores quantidades não resultam em melhor interação entre Al-Si durante os processos de queima/difusão.

A Figura 2.14 mostra que a V_{oc} cresce com o aumento da densidade superficial de Al, mas atinge um valor de saturação para densidades da ordem de 8 mg/cm^2 . Porém, não foi confirmado que a formação do BSF é proporcional a quantidade de Al depositado [14]

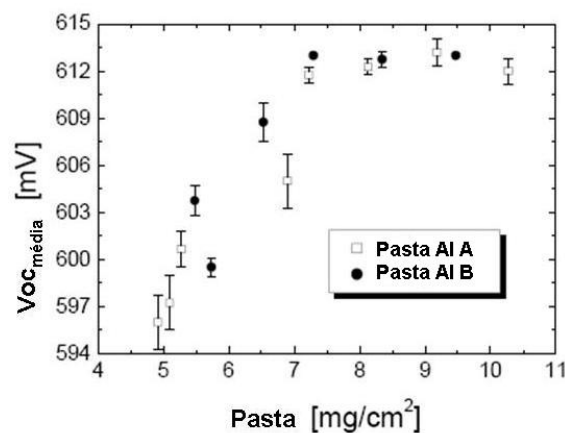


Figura 2.14. Dependência da V_{oc} com a densidade superficial da pasta depositada [14].

Para a formação do campo retrodifusor alguns passos são necessários: primeiro se deposita a pasta de alumínio na face posterior do substrato de silício, após é preciso que a lâmina passe por um tratamento térmico, a queima/difusão, na qual a temperatura deve ser superior a do ponto eutético de $577 \text{ }^\circ\text{C}$ do diagrama de fases alumínio-silício, mostrado na Figura 2.15.

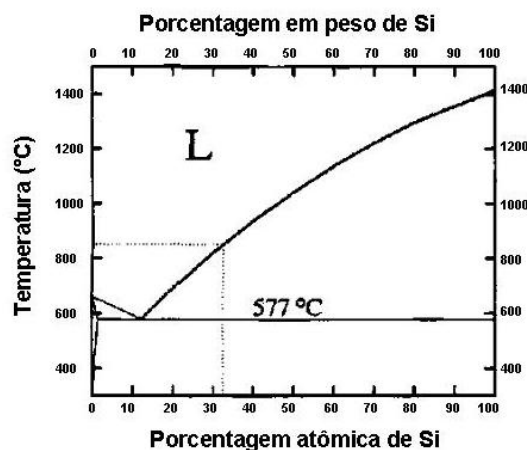


Figura 2.15. Diagrama de fases Al-Si [15].

A formação da liga começa localmente na superfície da lâmina logo após a fusão do alumínio. O processo de queima/difusão geralmente é realizado em temperaturas maiores do que 800 °C. Nesta temperatura, uma fase líquida de Al-Si já está formada e o Si começa a difundir-se para a camada de Al e vice-versa [25].

Quando o Al atinge a sua saturação com o Si, a dissolução do Si para a região líquida de Al-Si é retardada, resultando em um “consumo” moderado de Si, já que a solubilidade do Si no alumínio é baixa e depende da temperatura do processo, pois segundo Khadilkar et. al. [22], a temperatura de difusão determina a quantidade de silício dissolvido no alumínio fundido, sendo proporcional a espessura de alumínio depositado [21], [26].

Segundo Lindmayer e Bethesda [24], o campo retrodifusor formado a partir do alumínio pode ser realizado por difusão em fornos com temperatura entre 750 °C e 900 °C. O que determina a escolha da temperatura de difusão e o tempo que dura a difusão é a profundidade da junção que se deseja obter.

O Al também promove o efeito conhecido como *gettering*, especialmente para impurezas metálicas. Este efeito diminui a recombinação dos portadores minoritários por toda a lâmina e contribui para um melhor desempenho da célula, uma vez que esta região dopada com Al atua como sumidouro para muitas impurezas.

Como a solubilidade das impurezas é maior na camada Al-Si do que no silício, há segregação, ou seja, a passagem das impurezas do silício para a camada alumínio-silício no momento em que a liga encontra-se na fase fundida e estas permanecem aprisionadas nesta região após o resfriamento, promovendo assim o efeito de *gettering* [5].

Posteriormente a formação da liga, inicia-se o resfriamento, onde três novas camadas são formadas na face posterior. Uma camada de silício dopada com alumínio cresce epitaxialmente na lâmina formando a camada denominada BSF que consiste de Si dopado com 1 % de Al, cuja espessura varia entre 1 μm e 5 μm , segundo as referências [20],[25],[26]. A Figura 2.16 representa os fenômenos que

ocorrem durante a difusão do alumínio no silício para a formação da região de campo retrodifusor mencionados acima.

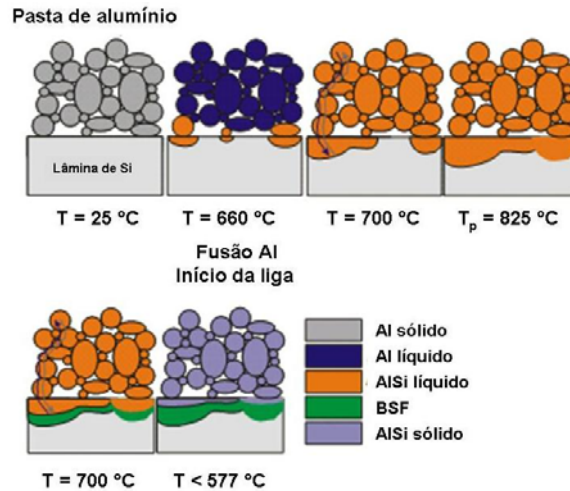


Figura 2.16. Formação do BSF de alumínio e do contato posterior por deposição de pasta impressa por serigrafia [5].

O líquido remanescente, quando a temperatura estiver abaixo da temperatura eutética, solidifica com a composição eutética, formando uma fina camada de alumínio com 12 % de silício com espessuras que variam entre 2 μm e 5 μm , dependendo da espessura da pasta depositada [6, 25, 27]. O restante forma uma camada denominada de matriz da pasta com espessura entre 30 μm e 60 μm , contendo partículas de Al-Si delimitadas por um fino óxido. A Figura 2.17 apresenta um esquema da região posterior da lâmina de silício com as três camadas mencionadas. Segundo Popovich et. al. [28], a espessura deste óxido é de cerca de 150 nm e 200 nm.

Para a pasta utilizada por Huster [5], um fino óxido é formado durante a queima/difusão a elevadas temperaturas de processo. Esse óxido (Al_2O_3) fornece uma estrutura estável, fixando as partículas. Também segundo este autor, em uma típica sequência de difusão em ambiente de ar seco, *air ambient*, cerca de 1 % da quantidade total de alumínio é oxidada, o que corresponde a uma espessura de óxido estimada em aproximadamente 100 nm a 200 nm, com um diâmetro de partícula de alumínio de 5 μm .

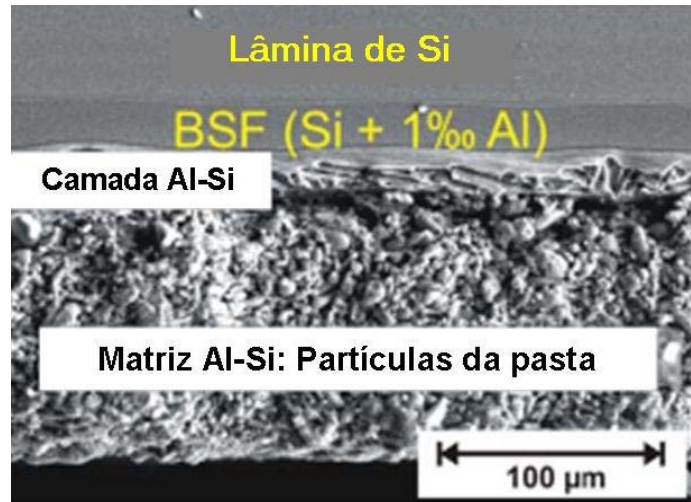


Figura 2.17. Micrografia MEV (microscópio eletrônico de varredura) da seção transversal da face posterior de uma célula solar com Al [6].

Também foi constatado por Popovich et. al. [28] que o contato partícula com partícula seja feito através da camada de óxido, o que pode levar a um vínculo fraco entre estas partículas, afetando negativamente as propriedades mecânicas desta camada. A Figura 2.18 representa uma célula solar de silício metalizada, revelando a presença do óxido em torno das partículas de Al-Si da face posterior.

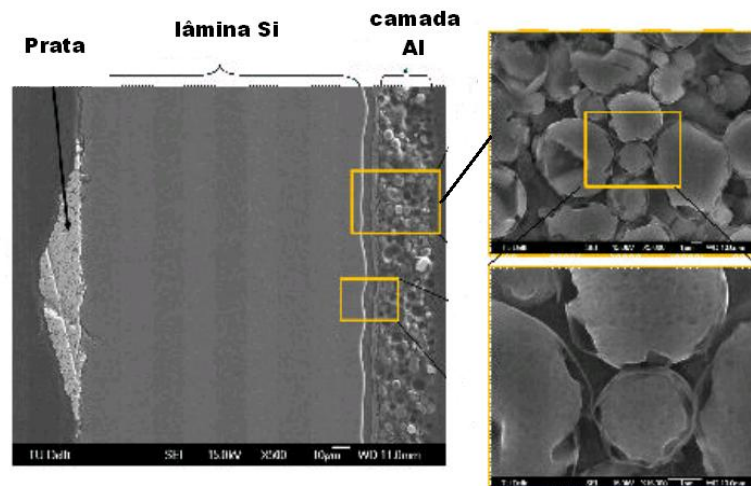


Figura 2.18. Micrografia MEV (microscópio eletrônico de varredura) da seção transversal de uma célula solar de silício metalizada na face frontal e na face posterior, revelando a presença do óxido em torno das partículas de Al-Si [21].

Do resfriamento até a temperatura ambiente ser atingida pelo dispositivo, há o acúmulo de tensões térmicas no alumínio, visto que o coeficiente de dilatação

térmica da liga Al-Si é muito maior do que a do Si ($\alpha_{\text{AlSi}} = 23,1 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ e $\alpha_{\text{Si}} = 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$) produzindo uma contração do contato posterior e, portanto, um possível abaulamento convexo das lâminas [6],[26].

A qualidade da região de BSF dependerá extremamente das condições do processo. A uniformidade do campo retrodifusor é controlada pelas rampas de aquecimento e resfriamento e está diretamente relacionada com o desempenho da célula solar [8]. Segundo Kaminski et. al., rampas rápidas favorecem a homogeneidade do BSF e temperaturas altas de queima/difusão podem aumentar a rugosidade superficial do mesmo [29].

Segundo as referências [8],[10], altas temperaturas de queima/difusão podem propiciar a injeção de impurezas da pasta para o volume do dispositivo, reduzindo o tempo de vida dos portadores minoritários e a eficiência da célula.

Narasimha e Rohatgi [20] também relatam que sob condições de rampas rápidas há uma uniformidade na liga que se reflete na melhora da uniformidade do BSF, porque as amostras atingem rapidamente a temperatura típica de processo de BSF, usualmente $800 \text{ }^\circ\text{C}$, e nessa temperatura o alumínio está fundido e cobre toda a superfície do silício.

A homogeneidade da região de BSF dependerá da dissolução preferencial do Si, que, por sua vez, depende da densidade de discordâncias, da adesão da camada de Al no Si e da direção cristalográfica da lâmina [29]. Por exemplo, Uruena e colaboradores [25], observaram que a dissolução do Si no Al ocorre em diferentes taxas para os planos (100) e (111).

Estudos realizados por Huster mostram que quantidades pequenas de Al depositadas resultam em uma região de BSF não homogênea e há um aumento significativo da velocidade de recombinação em superfície [5]. Assim como, segundo Narasimha e Rohatgi, sob condições de rampas lentas, a liga Al-Si pode-se formar em algumas regiões da lâmina antes de outras tornando o campo retrodifusor

desuniforme [20]. Na Figura 2.19 mostra-se um esquema simplificado da formação não uniforme da região de BSF

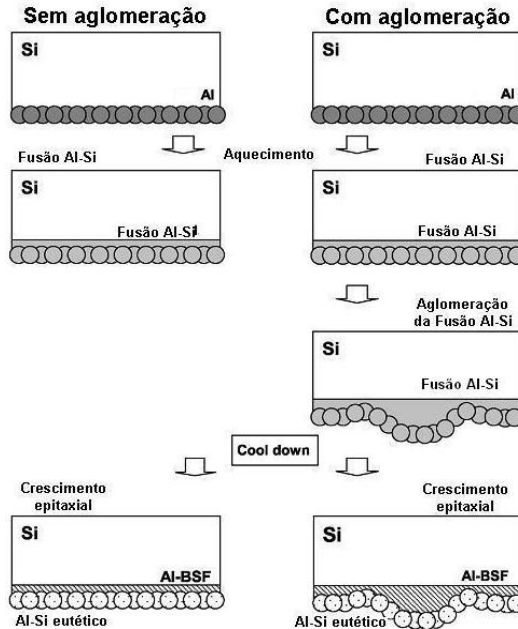


Figura 2.19. Esquema do modelo proposto para as aglomerações de Al [15].

Outro aspecto que pode implicar na não uniformidade é quando o pico de temperatura da liga Al-Si excede um valor crítico, formando bolas na região do campo retrodifusor. Estas bolas podem indicar que durante o processo de fusão o Al não se ligou ao Si podendo haver uma redução da região de BSF [14],[15].

No estudo realizado por Meemongkolkiat et. al. [15], foi observado que a formação das aglomerações não eram fenômenos dependentes das pastas, já que foram testadas quatro tipos de pastas de alumínio e em todas houve aparecimento de aglomerações de alumínio.

No trabalho de Tan et. al. [30], também foi revelada a presença de bolas de Al após o processo de queima/difusão em forno de recozimento térmico rápido (RTA) para duas pastas (pasta A e pasta C) das três pastas utilizadas por eles para a formação do BSF por serigrafia. A pasta A é uma pasta padrão “sem frit” (fase aglutinante da pasta) e as pastas B e C são pastas de baixo abaulamento e livres de chumbo e cádmio, respectivamente. A maior quantidade de aglomerações

observada para as pastas A e C foi para temperaturas maiores que 775 °C e maiores que 800 °C, respectivamente.

Uma possível explicação de que estas aglomerações de Al-Si afetam negativamente a região de BSF foi proposto por Huster [5] e mais amplamente por Meemongkolkiat et. al. [15] que relatou que há uma temperatura crítica para uma determinada espessura de alumínio depositado que causa estas aglomerações de Al. No entanto, segundo Tan et. al. [30], os dados observados para altas temperaturas são inconclusivos e é possível que as menores degradações observadas sejam uma tendência que continuariam com o aumento da temperatura de queima/difusão

Outra possibilidade relatada na referência [30], é que se tenha alcançado o limite de passivação da superfície posterior que as pastas utilizadas por eles pode proporcionar.

A pasta de Al a ser utilizada para a formação do BSF foi a PV 381 (Al) da DuPont projetada para ser utilizada com a pasta de Ag depositada na face frontal (PV 156) e compatível com a pasta utilizada na face posterior (PV 202 de Ag/Al), ambas também da DuPont, empregadas para formação do contato metálico. Segundo a referência [31], a pasta PV 381 foi desenvolvida para temperatura de secagem em forno de esteira de 250 °C durante 2 ou 3 minutos ou 10 minutos em uma estufa. Recomenda-se temperaturas de difusão no intervalo de 700 °C a 830 °C, dependendo do processo e do equipamento a ser utilizado. A densidade superficial da deposição típica sugerida de pasta está entre 6,9 mg/cm². e 7,4 mg/cm².

As pastas de Al avaliadas comercialmente são constituídas de aproximadamente 60 % a 80 % em peso de Al, *glass frit*, geralmente menos do que 5 % em peso, e materiais orgânicos (solventes, polímeros não-voláteis ou resinas) [21]

O *glass frit* é uma fase aglutinante da pasta responsável pela aderência desta ao substrato durante o processo de queima/difusão, sendo um fator importante para

o bom desempenho elétrico e mecânico da região metalizada. É uma mistura de óxidos metálicos e dióxido de silício que se fundem para formar um material vítreo uniforme. Normalmente o óxido de chumbo é o modificador mais importante. No entanto, outros aditivos ou modificadores podem ser adicionados, como o bismuto, titânio, alumínio e zinco. Esta variação de aditivos depende do fabricante da pasta [32].

Há pesquisas recentes para melhorar a qualidade das pastas tornando-as livres de chumbo e outros aditivos, uma vez que há a preocupação com o meio ambiente e, ao mesmo tempo, com a imagem de energia limpa da energia fotovoltaica [33]. A pasta a ser utilizada neste trabalho é livre de chumbo e cádmio.

As resinas também denominadas ligantes são responsáveis pela fixação durante a impressão da pasta. Os ligantes são compostos de solventes voláteis e polímeros não voláteis que tendem a evaporar durante os processos de secagem e queima/difusão.

Por isso, se camadas muito espessas de alumínio forem depositadas, deverá haver cuidados especiais no passo de secagem usando, por exemplo, uma rampa de aquecimento lenta, porque, caso contrário a volatilização dos solventes pode criar cavidades na pasta [5]. Para Kwon et. al. [10], a desgazeificação dos solventes orgânicos durante a queima/difusão pode fazer com que a liga Al-Si obtenha estrutura eutética diferente quando comparada a estrutura de alumínio obtido da evaporação por feixe de elétrons ou da deposição por *sputtering*.

Segundo Schneider e colaboradores [14], o procedimento de deposição de Al tem também por objetivo melhorar o desempenho da célula solar devido ao aumento da reflexão ótica na face posterior.

Segundo Bunkenburg et al [16], células solares de alta eficiência com campo retrodifusor na superfície posterior, com substrato multicristalino ou monocristalino podem apresentar refletância entre 60 % e 70 % recobertas com pasta de Al depositada por serigrafia.

Conforme citado por Moehlecke [17], a refletância posterior é de 57 % para a estrutura n^+np^+ , com tecnologia P/Al, para a temperatura de difusão de 1050 °C do alumínio.

Segundo Huster [5], experimentalmente é difícil determinar a refletância da superfície posterior de uma liga Al-BSF. O mesmo autor comenta que valores entre 75 % e 80 % são mais prováveis [5]. Outras publicações apresentaram valores mais baixos, acreditando-se que estes resultados podem ser da formação de BSF não homogêneo e com superfícies rugosas [5].

Estudos atuais [22] enfatizam a redução do custo na produção de células solares e para isso se sugere a redução da espessura da lâmina. São consideradas lâminas finas, lâminas com espessura menor do que 200 μm .

Na medida em que se reduz a espessura da lâmina, a formação do BSF se torna mais importante para a redução na velocidade de recombinação na superfície posterior e para o aumento da eficiência de coleta dos portadores minoritários [29].

Portanto, para se evitar o abaulamento, se reduz a quantidade de pasta de alumínio depositada por serigrafia. No entanto, outro problema pode ocorrer caso a quantidade de pasta seja inferior a necessária, pois haverá problemas com a uniformidade do BSF [22]. Logo, a espessura do BSF, a concentração de alumínio na região do campo retrodifusor e a estrutura das partículas da pasta são importantes parâmetros no controle do abaulamento em lâminas finas [34].

Por isso, novas pastas com aditivos inorgânicos estão sendo desenvolvidas para lâminas de 200 μm de espessura, pois a adição destes aditivos tem reduzido o efeito de abaulamento nas lâminas [22]. Mas, segundo a referência [16], as pastas formuladas para reduzir o abaulamento podem restringir o desempenho elétrico das células solares quando comparadas com as pastas já otimizadas.

Uma opção para diminuir o abaulamento é a formação de BSF localizado. No estudo realizado por Meemongkolkiat et al [34], os autores comentam que para obter BSF localizados de Al foram usadas pastas, denominadas de A e B, com aditivos

apropriados para pastas sem *glass frit*. Para efeito de comparação, quatro pastas foram utilizadas: 1) pasta comercial de Al, com *glass frit*; 2) pasta de Al sem “*glass frit*”; 3) pasta A com aditivo e 4) pasta B com diferente quantidade do mesmo aditivo.

As principais conclusões foram: 1) as pastas de Al, A e B, produziram um BSF de melhor qualidade devido a formação de uma região p^+ mais profunda e uniforme; 2) pastas A e B difundidas de forma localizada proporcionaram uma refletância posterior menor que a de pastas convencionais.

No trabalho científico de Kaminski et. al. [29], o propósito foi o desenvolvimento de uma região de BSF de alumínio para células solares industriais de silício. Com isso, foram utilizadas lâminas tipo p, multicristalinas e superfície polida, de 250 μm de espessura, com difusão de fósforo na face frontal para formação da região n^+ . A deposição de alumínio foi realizada por serigrafia e a queima/difusão em forno de processamento térmico rápido. A Tabela 2.1 apresenta os parâmetros elétricos, comparando uma célula solar com metalização padrão (Ag/Al na face posterior) e uma com região BSF de alumínio. Pode-se observar o efeito benéfico da região de BSF sobre os parâmetros elétricos das células solares.

Tabela 2.1. Comparação entre os parâmetros elétricos da célula solar com metalização padrão e com região BSF [29].

Processo	Voc (mV)	Isc (mA)	FF	η (%)
Padrão	597	2932	0,759	12,96
BSF	601	3106	0,755	13,75

Para Koval et.al. [36], o objetivo foi comparar as lâminas de silício multilicristalino em uma faixa de espessura de 200 μm a 300 μm com e sem região de BSF de alumínio. Para isso, classificaram as células em dois grupos, um grupo foi processado com modelo padrão de fabricação de células solares, porém sem BSF e no outro foi adicionada a pasta de alumínio na face posterior para formação do campo retrodifusor.

A Tabela 2.2 apresenta os valores médios de eficiência, corrente de curto-circuito, tensão de circuito aberto e fator de forma em função da espessura do

dispositivo sem campo retrodifusor e na Tabela 2.3 são mostrados os parâmetros elétricos para células com BSF.

Tabela 2.2. Parâmetros elétricos da célula solar sem região BSF para as diferentes espessuras [36].

Espessura (μm)	Voc (mV)	Isc (mA)	FF	η (%)
300	585,5	3724	0,747	12,53
275	584,1	3714	0,745	12,42
250	582,6	3704	0,742	12,31
225	581,2	3694	0,739	12,20
220	579,8	3684	0,736	12,10

Tabela 2.3. Parâmetros elétricos da célula solar com região BSF para as diferentes espessuras [36].

Espessura (μm)	Voc (mV)	Isc (mA)	FF	η (%)
300	589,6	3903	0,732	12,91
275	589,6	3910	0,735	12,99
250	589,5	3918	0,738	13,08
225	589,4	3925	0,741	13,16
220	589,3	3933	0,744	13,24

Embora o processo com formação de campo retrodifusor produza uma melhoria da eficiência de aproximadamente 5% nas células de maior espessura (300 μm), a melhoria aumenta para cerca de 10% para células de 220 μm . A presença do BSF proporciona uma melhoria na Voc. No entanto, a Voc para células com BSF parece ser insensível à variação da espessura do dispositivo, enquanto que para as células sem BSF a tensão diminui com a redução da espessura do dispositivo [36].

No trabalho de Bähr et. al. [27], que utilizaram substratos multicristalinos de 156 mm x 156 mm e processo padrão de fabricação de células solares, foram testados cinco tipos de pasta para a formação da região de campo retrodifusor por deposição por serigrafia (pastas A, B, C, D e E) de diferentes fornecedores e comercialmente disponíveis. O objetivo foi verificar o comportamento das pastas em lâminas finas. Sabe-se que as pastas A, B e D eram de baixo abaulamento e livres de chumbo.

Como pode ser observado na Figura 2.20, os parâmetros elétricos das células solares de espessura de 310 μm estão em um nível relativamente baixo. Isso pode ser atribuído à qualidade das lâminas utilizadas e às condições não ótimas de

queima/difusão, conforme pode ser visto pelo baixo fator de forma das células solares com pastas A e B. Para as células com espessura de 310 μm e 200 μm a J_{sc} varia entre 30,4 mA/cm^2 e 31,2 mA/cm^2 , a V_{oc} entre 600 mV e 609 mV e a eficiência entre 12,9 % e 14,4 %, respectivamente [27].

Dependendo da pasta de Al utilizada, há variações dos parâmetros elétricos para as determinadas espessuras das células. Observa-se que, em média, a maior eficiência foi de 14,4 % para a pasta A em células de espessura de 200 μm [27]. Para as pastas, B, C e D, não foram observadas variações na eficiência para espessuras de 150 μm e 200 μm . Em células com espessura de 100 μm a maior eficiência obtida foi de 13,9 % [27].

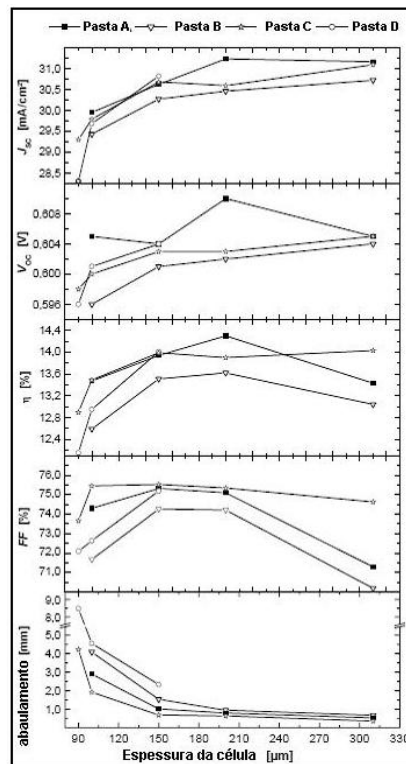


Figura 2.20. Parâmetros elétricos de células solares multicristalinas de 156 mm \times 156 mm em função da espessura das células [27].

Para Meemongkolkiat e colaboradores [34], que utilizaram lâminas de Si tipo p-FZ e fabricaram células de 4 cm^2 de área, foram testadas quatro tipos de pastas que foram depositadas por serigrafia e queimadas/difundidas em forno de esteira para formação de BSF local (LBSF). Para comparação, foram incluídos os

resultados de uma região de BSF total como, pode ser observado na Figura 2.21. Observou-se que para campo retrodifusor local, o uso de novas pastas modificadas resultou em um melhoramento no desempenho do dispositivo em relação às pastas tradicionais utilizadas. No entanto, percebeu-se que a eficiência das células solares com LBSF, mesmo com as novas pastas, ainda é menor do que a eficiência das células solares com BSF. Este resultado pode ser atribuído a menores densidades de corrente (J_{sc}) e FF. Contudo, as tensões de circuito aberto foram maiores nos dispositivos com LBSF.

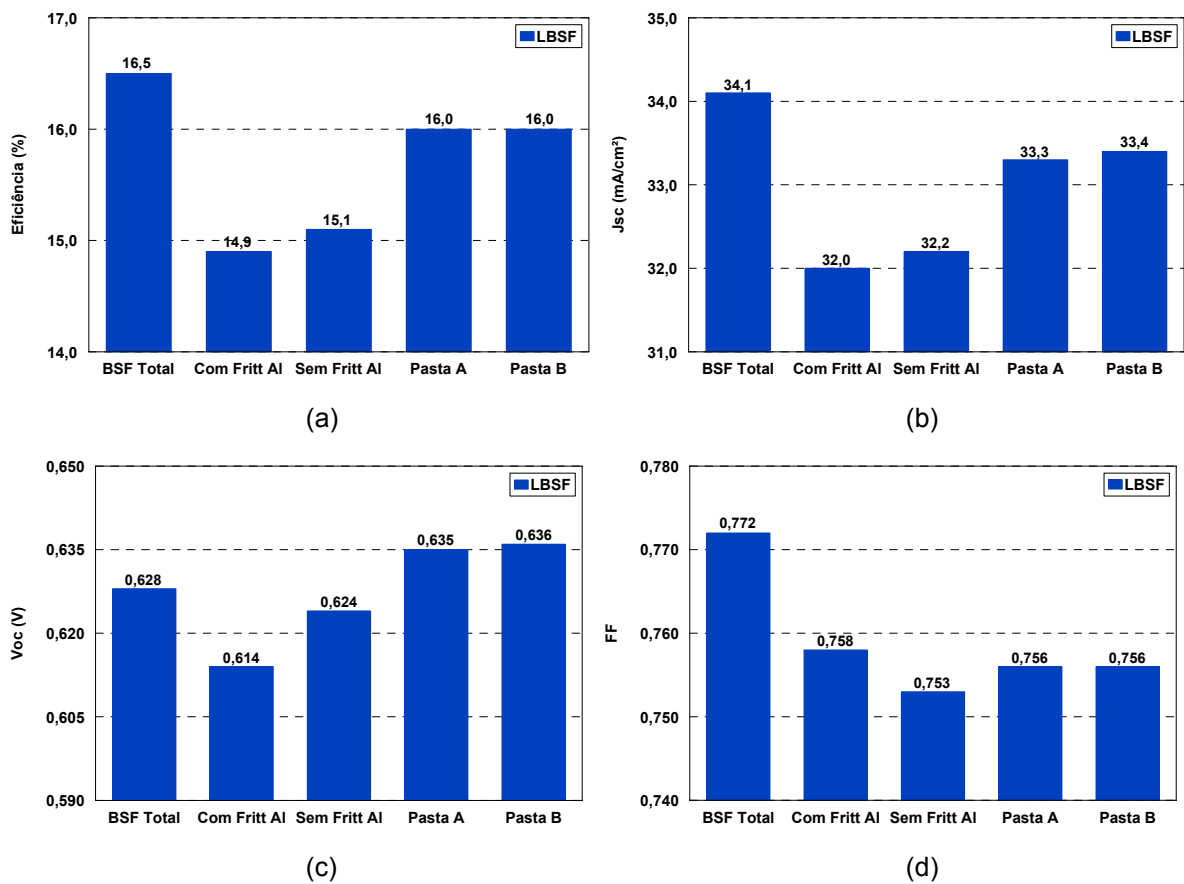


Figura 2.21. (a) Eficiência, (b) J_{sc} , (c) V_{oc} , e (d) FF de células solares fabricadas com deposição de pasta por serigrafia com diferentes estruturas [34].

3. DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO PARA FABRICAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES COM BSF FORMADO POR PASTA DE ALUMÍNIO

3.1. Metodologia

Com o objetivo de desenvolver experimentalmente o processo de fabricação de células solares com campo retrodifusor formado por pasta de alumínio e com difusão em forno de esteira, foram processados 53 lotes, totalizando 94 células. Para tanto, utilizaram-se substratos de Si-Cz, tipo p, orientação $\langle 100 \rangle$, resistividade de base entre $7 \Omega \cdot \text{cm}$ e $13 \Omega \cdot \text{cm}$, espessura de $(300 \pm 20) \mu\text{m}$ e 100 mm de diâmetro.

O processo para fabricação da estrutura n^+pp^+ foi fundamentado nos seguintes passos: texturação, limpeza RCA2, oxidação em forno convencional de tubo de quartzo, resina e ataque do óxido, limpeza RCA completa, difusão de fósforo a partir de POCl_3 em forno convencional de tubo de quartzo, ataque do óxido, evaporação do filme antirreflexo, deposição e queima/difusão da pasta de alumínio por serigrafia, metalização e isolamento das bordas. A Figura 3.1 resume o processo.

Neste trabalho, o processo de queima/difusão da pasta de alumínio foi desenvolvido em dois diferentes passos térmicos. Primeiramente, foi otimizado o passo térmico independente, ou seja, foi depositada a pasta de alumínio nas lâminas de silício por serigrafia e então foi realizada a difusão de Al em forno de esteira e posteriormente foi metalizada a face frontal com a pasta de Ag seguida do processo de queima.

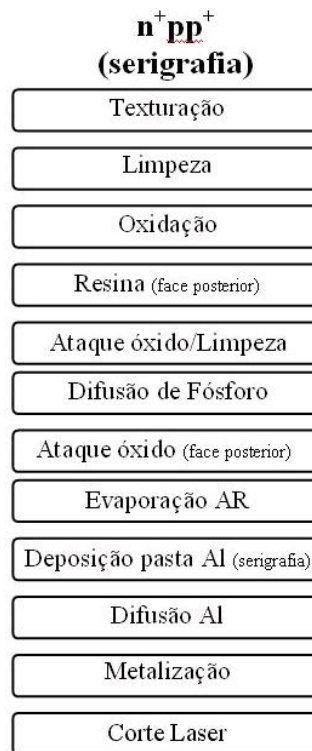


Figura 3.1. Sequência dos processos de fabricação de células solares.

Já nos processos com passos térmicos simultâneos, foi depositada a pasta de alumínio por serigrafia e metalizada a face frontal e então, realizado o passo térmico de queima/difusão. Para este processo, diferentemente da sequência apresentada por Veleda [39], foi necessário que as lâminas já estivessem com filme AR depositado e por isso, a ordem da deposição do filme antirreflexo foi modificada.

Contudo, para que se pudesse verificar se haveria degradação do filme AR, foram fabricados dois lotes, cada um com quatro células solares. No primeiro processo, depositou-se uma camada de Al de 2 μm por evaporação e realizou-se a difusão em forno de esteira a 900 $^{\circ}\text{C}$ e com velocidade de esteira (V_E) de 150 cm/min [39]. Após foi depositado o filme AR e metalizada a face frontal. As células foram caracterizadas e os valores médios dos parâmetros elétricos foram: $V_{oc} = (564 \pm 1)$ mV, $J_{sc} = (30,4 \pm 0,4)$ mA/cm², $FF = (0,587 \pm 0,015)$ e $\eta = (10,1 \pm 0,2)$ %.

No processamento do outro lote, a diferença estava apenas na ordem da deposição do filme antirreflexo. O processo foi realizado sob as mesmas condições,

mas, o filme AR foi depositado anteriormente a deposição de Al e difusão. Os valores médios alcançados foram: $V_{oc} = (567 \pm 3)$ mV, $J_{sc} = (31,5 \pm 0,7)$ mA/cm², $FF = (0,590 \pm 0,025)$ e $\eta = (10,6 \pm 0,7)$ %. Percebe-se que houve um pequeno aumento nos parâmetros elétricos das células fabricadas com a inversão da ordem de deposição do filme AR e, portanto, concluiu-se que é viável alterar a ordem do processo.

A seguir serão descritos os resultados obtidos para os diferentes passos térmicos, independentes ou únicos, bem como para as temperaturas e as velocidades de esteira de queima/difusão de Al depositado por serigrafia.

3.2. Difusão de Alumínio e Queima da Pasta de Prata em Passos Térmicos Independentes

O processamento de células solares em passos térmicos independentes em forno de esteira apresenta como vantagem a obtenção da temperatura ótima específica para difusão do alumínio, pois a etapa da queima da pasta de prata é realizada em outro passo térmico posteriormente a difusão de Al.

Para Duerinckx et. al. [37], processos com queimas separadas para formação dos contatos frontais e posteriores proporcionam maior flexibilidade na obtenção de processos ótimos de queima/difusão e podem proporcionar maiores eficiências. Contudo é um processamento que pode levar a degradações indesejáveis no dispositivo ao se submeter as lâminas a dois passos térmicos bem como incrementar os custos de produção.

Para a fabricação dos lotes com passos térmicos independentes partiu-se da temperatura de difusão de alumínio na terceira zona do forno de 880 °C, recomendada pelo fabricante e próximo do valor de 900 °C utilizado por Velda [39] para produzir os melhores resultados experimentais. As temperaturas configuradas na zona 1 e na zona 2 foram 422 °C e 650 °C, respectivamente. Nesta etapa a velocidade de esteira foi variada para que se pudesse analisar a influência da mesma. Ao todo foram fabricados quatro lotes, totalizando 14 células solares fabricadas.

Após a caracterização dos dispositivos, notou-se que os resultados para as diferentes V_E foram, em média, similares, porém inferiores aos alcançados por Veleda [39]. Com isso, a temperatura da terceira zona do forno foi fixada em 950 °C. As temperaturas da zona 1 e da zona 2 foram programadas em 445 °C e 670 °C, respectivamente. Para esta temperatura também foram fabricados quatro lotes, totalizando 14 células fabricadas com diferentes velocidades de esteira durante o processo térmico de difusão de Al.

Processos com alumínio evaporado e difundido em forno de esteira resultaram em células solares com eficiências maiores do que as obtidas por Veleda [39] a 900 °C.

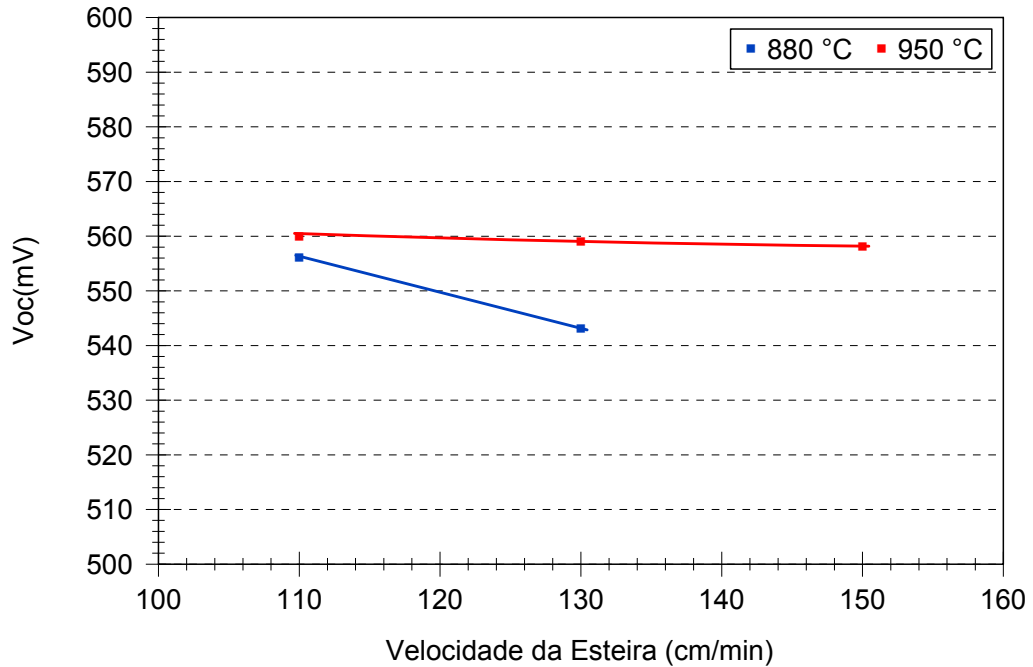
A temperatura de queima da pasta de prata foi fixada em 870 °C para todos processos. A temperatura de secagem das pastas foi de 150 °C e a velocidade da esteira de 33 cm/min.

A Tabela 3.1 apresenta as características elétricas médias das células solares fabricadas para as temperaturas de 880 °C e 950 °C para as diferentes velocidades de esteira e a Tabela 3.2 as características elétricas das melhores células fabricadas em cada processo. Os gráficos apresentados nas Figuras 3.2 e 3.3 resumem os valores médios das características elétricas.

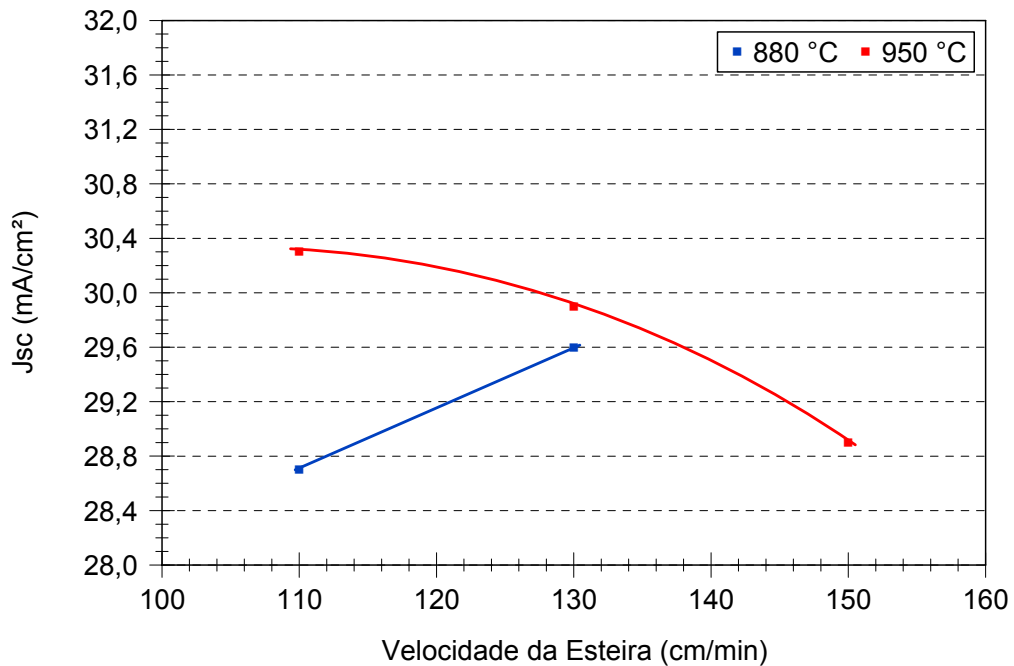
Para a temperatura de 950 °C, a maior eficiência foi de 11,9 % para velocidade de esteira de 130 cm/min. Todavia, tanto o processo com V_E de 110 cm/min quanto o de 130 cm/min obtiveram parâmetros elétricos médios muito próximos. Porém quando a velocidade do processo foi aumentada para 150 cm/min houve uma pequena redução nas características elétricas, exceto na V_{oc} que se mantém praticamente constante com a variação da velocidade de esteira.

Para a temperatura de difusão de Al de 880°C a maior eficiência alcançada foi de 12,0 % também para a velocidade de esteira de 130 cm/min.

A partir dos dados apresentados, pode-se concluir que tanto para a temperatura de difusão de alumínio de 880 °C quanto para 950 °C a melhor velocidade de esteira foi de 130 cm/min.

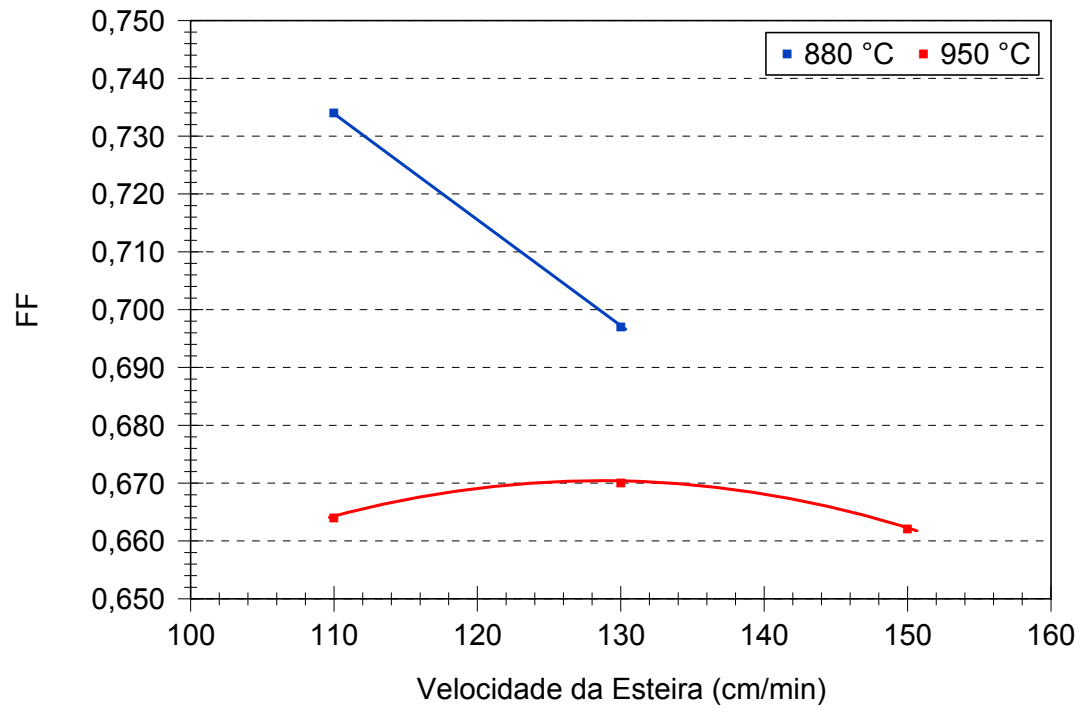


(a)

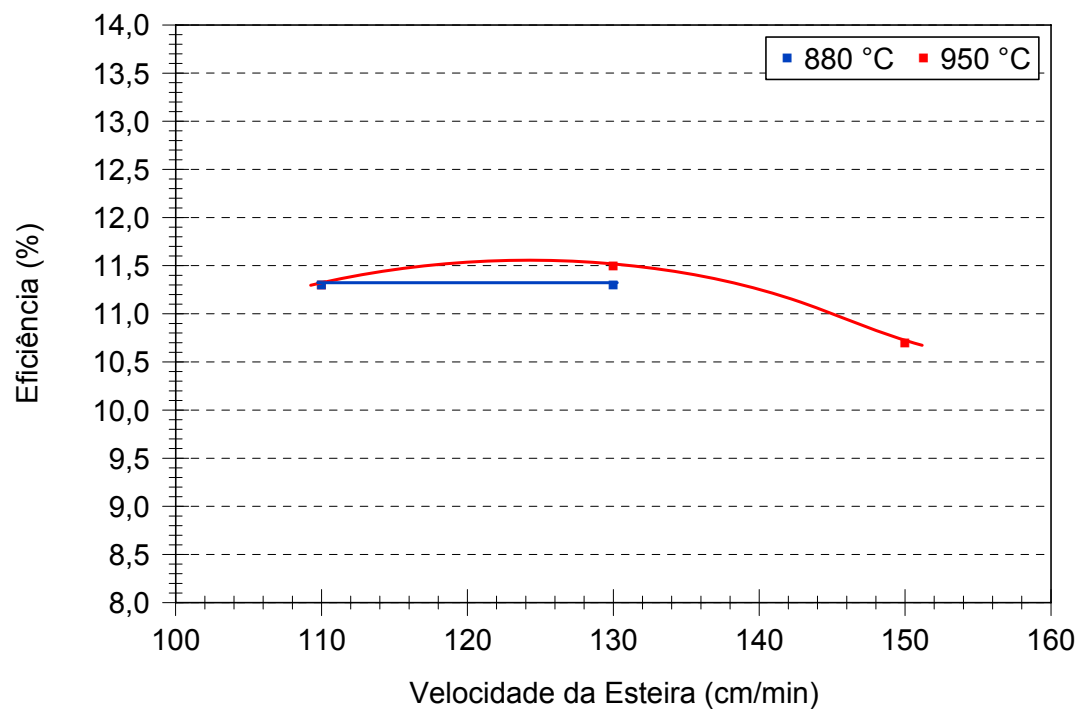


(b)

Figura 3.2. (a) Tensão de circuito aberto e (b) densidade de corrente elétrica de curto-circuito em função das velocidades de esteira para as temperaturas de queima/difusão de 880 °C e 950 °C.



(a)



(b)

Figura 3.3. (a) Fator de forma e (b) eficiência em função das velocidades de esteira para as temperaturas de queima/difusão de 880 °C e 950 °C.

Tabela 3.1. Valores médios das características elétricas de células solares fabricadas com região de BSF formada por pasta de alumínio depositada por serigrafia em forno de esteira para diferentes velocidades e temperaturas. Processo com dois passos térmicos para difusão de Al e queima de pastas.

Temp (°C)	V _E (cm/min)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)
880	110	536 ± 4	28,7 ± 0,3	0,734 ± 0,002	11,3 ± 0,1
	130	543 ± 12	29,6 ± 2,3	0,697 ± 0,035	11,3 ± 0,5
950	110	560 ± 4	30,3 ± 0,8	0,664 ± 0,012	11,3 ± 0,3
	130	559 ± 0	29,9 ± 0,6	0,670 ± 0,001	11,5 ± 0,1
	150	558 ± 3	28,9 ± 2,3	0,662 ± 0,060	10,7 ± 0,1

Tabela 3.2. Características elétricas das melhores células fabricadas, segundo a temperatura de queima/difusão e velocidade de esteira. Processo com dois passos térmicos para difusão de Al e queima de pastas.

Temp (°C)	V _E (cm/min)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)
880	110	533,4	28,8	0,736	11,32
	130	556,2	31,1	0,693	12,00
950	110	564,3	29,9	0,678	11,45
	130	559,4	30,0	0,701	11,91
	150	559,4	27,3	0,702	10,72

Como não se observaram mudanças significativas nas características elétricas das células solares fabricadas quando se alterou a temperatura de difusão de alumínio de 880 °C para 950 °C e como durante o processamento destes lotes ocorreram alguns problemas, como formação de aglomerações de alumínio após a difusão que podem influenciar na uniformidade da região de BSF, além da quebra de lâminas durante a metalização da face frontal, concluiu-se que deveria ser realizada a queima/difusão da pasta de alumínio e da pasta de prata em um único passo térmico a fim de tentar eliminar estes problemas bem como reduzir passos de processamento e, conseqüentemente, reduzir os custos das células solares.

Um aspecto importante neste trabalho foi calcular a espessura da região de BSF e para que se pudesse fazer esta análise, a massa de alumínio depositada nas células solares bem como a nova espessura das lâminas foram medidas para o processo de difusão a 950 °C e V_E de 150 cm/min. Estes dados são apresentados na Tabela 3.3.

Durante o processamento deste lote com três células fabricadas, foi obtida a massa das lâminas após a deposição do filme antirreflexo, sem alumínio. Posteriormente a deposição de Al, a lâmina passou pelo processo de secagem para evaporação dos ligantes contidos na pasta, e então foi novamente medida a massa para que se pudesse calcular a espessura do BSF.

Tabela 3.3. Valores de massa e espessura e a diferença dos valores de massa e espessura para células solares fabricadas com alumínio depositado por serigrafia e queima/difusão em forno de esteira. Foram fabricadas três células para calcular o valor médio.

Massa (g)	Sem Al	Com Al (após secagem)	Δ_{massa}
Média	5,24 ± 0,12	5,48 ± 0,09	0,24 ± 0,07
Espessura (μm)	Sem Al	Com Al (após queima/difusão)	$\Delta_{\text{espessura}}$
Média	308 ± 5	335 ± 3	27 ± 7

O valor médio de pasta de Al depositado foi de 0,24 g. Sabendo-se que a área das lâminas é de aproximadamente 78,5 cm², a quantidade de pasta de alumínio em gramas depositada por cm² (densidade superficial) é, aproximadamente 3,06 mg/cm².

Segundo a referência [38] é possível calcular a espessura da região p⁺, o BSF, por meio da Equação 1:

$$W = \frac{g_{\text{Al}}}{\rho_{\text{Si}}} \left(\frac{F}{100 - F} - \frac{E}{100 - E} \right) \quad (1)$$

onde: W é a espessura do campo retrodifusor, g_{Al} é a quantidade de alumínio depositado em g/cm², ρ_{Si} é a densidade do silício, (2,33 g/cm³), F é a porcentagem de Si dissolvido no Al, que será determinada pela temperatura de queima/difusão do processo e E é a composição eutética da liga Al-Si, aproximadamente 12 %.

Para a temperatura de difusão de Al de 950 °C, a quantidade percentual de Si dissolvido no alumínio segundo diagrama de fases Al-Si é de aproximadamente 40 %. Substituindo os valores na Equação 1 obtém-se:

$$W = \frac{0,0031}{2,33} \left(\frac{40}{100 - 40} - \frac{12}{100 - 12} \right) = 0,0013 * 0,53 = 6,95 \mu\text{m}$$

No estudo de Lölgen et. al. [38], foi encontrado para deposição de Al de 10 mg/cm^2 e processo térmico em forno de esteira com temperatura de $850 \text{ }^\circ\text{C}$ valores de espessuras de BSF de $13 \text{ }\mu\text{m}$ a $15 \text{ }\mu\text{m}$.

3.3. Difusão de Alumínio e Queima da Pasta de Prata em Único Passo Térmico

A fim de reduzir o problema de aglomerados de alumínio e diminuir o número de passos térmicos implementou-se a difusão de Al e queima de pasta de prata em um só passo térmico. A pasta de alumínio foi depositada sobre a face posterior e a pasta de prata sobre a superfície frontal, passando por dois passos de secagem, mas somente por um de queima/difusão. A temperatura de queima/difusão foi de $860 \text{ }^\circ\text{C}$, $870 \text{ }^\circ\text{C}$, $880 \text{ }^\circ\text{C}$, $890 \text{ }^\circ\text{C}$ e $900 \text{ }^\circ\text{C}$ e a velocidade de esteira foi variada de 130 cm/min a 190 cm/min , com valores diferentes para cada temperatura. A Tabela 3.4 e 3.5 bem como as Figuras 3.4 e 3.5 apresentam os resultados experimentais.

Primeiramente foram fabricados três lotes para a temperatura de $880 \text{ }^\circ\text{C}$, totalizando 16 dispositivos processados já que esta era a temperatura recomendada pelo fabricante da pasta e foi a que produziu a célula mais eficiente para os processos com dois passos térmicos. Partiu-se da melhor velocidade de esteira, 130 cm/min , e foi realizada uma varredura para V_E maiores. As temperaturas da zona 1 e da zona 2 foram de $420 \text{ }^\circ\text{C}$ e $650 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.

Considerando que os resultados obtidos foram similares aos do processo com dois passos térmicos, mas sem a formação de aglomerados, foram realizados processos para as temperaturas de queima/difusão de $870 \text{ }^\circ\text{C}$ e $890 \text{ }^\circ\text{C}$ para as mesmas velocidades de esteira (130 cm/min , 150 cm/min e 180 cm/min). As temperaturas da zona 1 e da zona 2 foram as mesmas do processo anterior. Foram processados seis lotes, totalizando 24 células solares fabricadas.

Como nos processos com a temperatura de difusão de Al de $890 \text{ }^\circ\text{C}$ os melhores resultados médios foram obtidos para a velocidade de 180 cm/min foi realizado um processo com velocidade de esteira de 190 cm/min .

O valor médio da eficiência das células solares para a velocidade de esteira de 190 cm/min foi maior do que para velocidades de esteira de 130 cm/min e 150 cm/min, mas não para 180 cm/min. Os valores médios das características elétricas são mostrados na Tabela 3.4.

Percebendo-se uma tendência de aumento da eficiência ao se aumentar a temperatura, foram realizados dois processos, totalizando 8 células solares fabricadas, para a temperatura de 900 °C e velocidades de esteira de 180 cm/min e 190 cm/min, pois os melhores resultados médios para as temperaturas de 880 °C e 890 °C foram para processos com velocidades maiores.

Após ter se aumentado a temperatura de queima/difusão, a temperatura foi gradualmente diminuída para que se pudesse encontrar o ponto ótimo de temperatura bem como de velocidade de esteira. Para a temperatura de 860 °C, as temperaturas da zona 1 e da zona 2 foram programadas em 410 °C e 645 °C, respectivamente. Ao todo foram fabricados três lotes com um total de 9 células.

Observou-se que a queima/difusão para as temperaturas de 860 °C e 870 °C para a velocidade de esteira de 150 cm/min produzem as melhores células. Já para a temperatura de 890 °C a melhor velocidade é de 180 cm/min e para 900 °C é de 190 cm/min. Este comportamento é observado tanto nos valores médios apresentados na Tabela 3.4 e na Figura 3.5, bem como nos valores correspondentes as melhores células, resumidos na Tabela 3.5.

A fim de verificar a possibilidade de existência de uma temperatura ótima, menor do que 860 °C foram fabricados dispositivos com temperaturas de queima/difusão de Ag e Al de 830 °C, 840 °C e 850 °C e velocidade de esteira de 150 cm/min. Foram processados três lotes, totalizando 9 células solares. A Tabela 3.6 apresenta as características elétricas médias das células solares em função da velocidade de esteira de 150 cm/min para as diferentes temperaturas de processo. Na Tabela 3.7 são apresentadas as características elétricas das melhores células solares processadas para a mesma velocidade de esteira. A maior eficiência ocorreu para a temperatura de 860 °C, com valor de 12,8 %.

Tabela 3.4. Valores médios das características elétricas de células solares fabricadas com região de

BSF formada por pasta de alumínio depositada por serigrafia em forno de esteira para diferentes velocidades e temperaturas. Difusão de Al e queima de pastas em passo térmico independente.

Temp (°C)	V _E (cm/min)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)
860	130	547 ± 1	31,0 ± 0,3	0,535 ± 0,032	9,1 ± 0,5
	150	552 ± 7	30,6 ± 0,1	0,734 ± 0,024	12,4 ± 0,6
	180	545 ± 1	30,6 ± 0,1	0,628 ± 0,004	10,5 ± 0,1
870	130	557 ± 1	30,2 ± 0,3	0,711 ± 0,020	12,0 ± 0,3
	150	549 ± 7	30,3 ± 0,1	0,738 ± 0,008	12,3 ± 0,3
	180	550 ± 4	30,3 ± 0,2	0,736 ± 0,015	12,3 ± 0,3
880	130	556 ± 0	29,4 ± 0,1	0,694 ± 0,030	11,4 ± 0,5
	150	554 ± 5	30,2 ± 0,2	0,720 ± 0,023	12,0 ± 0,4
	180	551 ± 5	30,0 ± 0,3	0,735 ± 0,006	12,1 ± 0,1
890	130	549 ± 4	29,9 ± 0,2	0,678 ± 0,015	11,1 ± 0,3
	150	560 ± 0	30,1 ± 0,0	0,716 ± 0,021	11,0 ± 1,3
	180	557 ± 1	30,1 ± 0,1	0,747 ± 0,006	12,5 ± 0,1
	190	550 ± 4	30,5 ± 0,2	0,734 ± 0,015	12,3 ± 0,3
900	180	548 ± 3	30,3 ± 0,4	0,702 ± 0,017	11,7 ± 0,3
	190	554 ± 2	30,4 ± 0,1	0,735 ± 0,005	12,4 ± 0,1

Tabela 3.5. Características elétricas das melhores células fabricadas, segundo a temperatura de queima/difusão e velocidade de esteira. Difusão de Al e queima de pastas em passo térmico independente.

Temp (°C)	V _E (cm/min)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)
860	130	548,0	30,9	0,571	9,68
	150	555,9	30,7	0,751	12,84
	180	544,4	30,7	0,631	10,54
870	130	558,3	29,8	0,737	12,27
	150	559,5	30,2	0,746	12,62
	180	555,2	30,4	0,747	12,60
880	130	556,2	29,3	0,743	12,12
	150	560,2	30,2	0,737	12,48
	180	558,6	30,1	0,731	12,28
890	130	553,6	30,0	0,695	11,52
	150	560,5	30,1	0,730	12,33
	180	558,1	30,1	0,752	12,62
	190	554,2	30,3	0,744	12,51
900	180	545,0	30,5	0,718	11,99
	190	555,2	30,4	0,737	12,42

Os valores mais baixos de FF e eficiência apresentados nos lotes processados com menor temperatura de queima/difusão demonstram problemas de metalização. Por exemplo, a resistência de folha média destes processos foi de $40 \Omega/\square$, um pouco maior quando comparada a dos processos anteriores. No entanto, mais importante é o ataque da camada antirefletora de TiO_2 que nestas temperaturas mais baixas é reduzido e, deste modo, prejudica o contato metal-semicondutor na face frontal.

Tabela 3.6. Valores médios das características elétricas de células solares fabricadas com região de BSF formada por pasta de alumínio depositada por serigrafia em forno de esteira para velocidades de esteira de 150 cm/min e diferentes temperaturas.

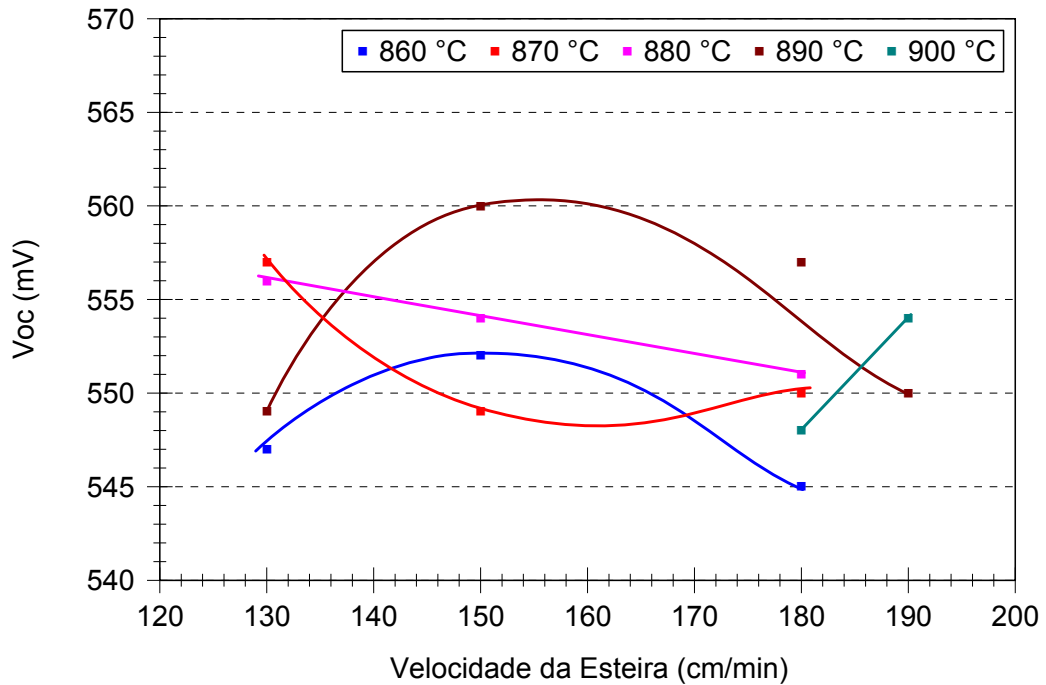
Temp (°C)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)
830	546 ± 3	30,9 ± 0,0	0,624 ± 0,021	10,5 ± 0,4
840	547 ± 1	30,7 ± 0,1	0,628 ± 0,036	10,6 ± 0,6
850	550 ± 2	30,9 ± 0,2	0,605 ± 0,057	10,3 ± 1,0
860	552 ± 7	30,6 ± 0,1	0,734 ± 0,024	12,4 ± 0,6
870	549 ± 7	30,3 ± 0,1	0,738 ± 0,008	12,3 ± 0,3
880	554 ± 5	30,2 ± 0,2	0,720 ± 0,023	12,0 ± 0,4
890	560 ± 0	30,1 ± 0,0	0,716 ± 0,021	11,0 ± 1,3

Tabela 3.7. Características elétricas das melhores células fabricadas, segundo as temperaturas de queima/difusão e a velocidade de esteira de 150 cm/min.

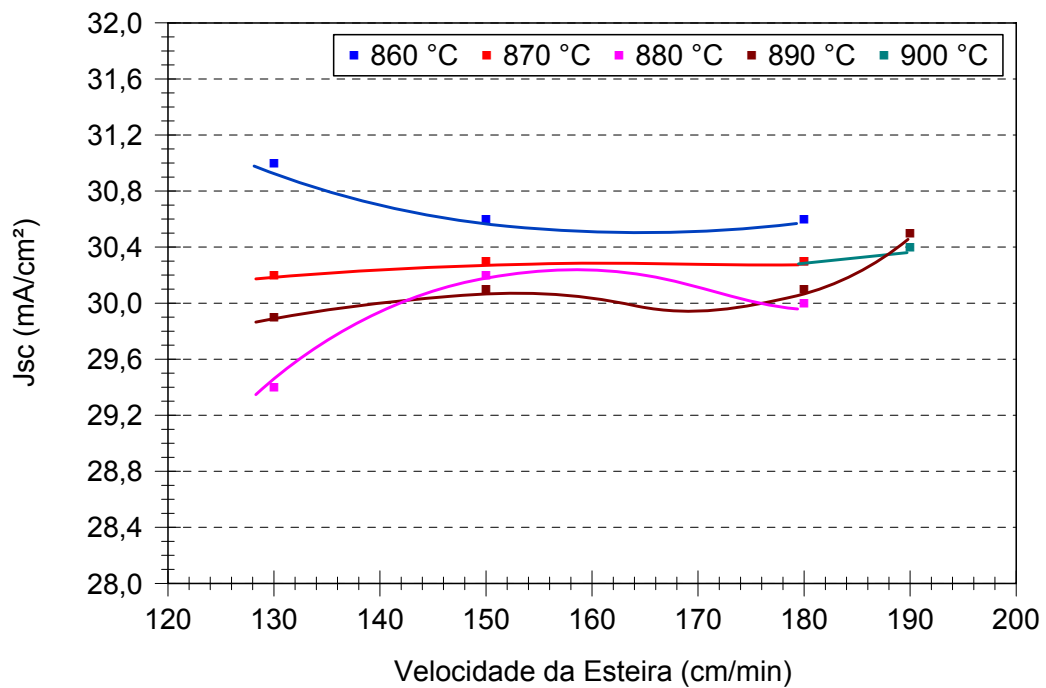
Temp (°C)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)
830	543,3	30,9	0,652	10,93
840	547,5	30,6	0,669	11,19
850	548,9	31,0	0,662	11,26
860	555,9	30,7	0,751	12,84
870	559,5	30,2	0,746	12,62
880	560,2	30,2	0,737	12,48
890	560,5	30,1	0,730	12,33

É possível observar que o maior valor de Voc é obtido para a temperatura de 890 °C e velocidade de esteira de 150 cm/min. Maior Voc implica em melhor BSF, que foi mais efetivo na condição de queima/difusão realizada. Observa-se uma tendência de aumento na Jsc com o aumento da velocidade de esteira para a

maioria das temperaturas de queima/difusão, com exceção da temperatura de 860 °C.

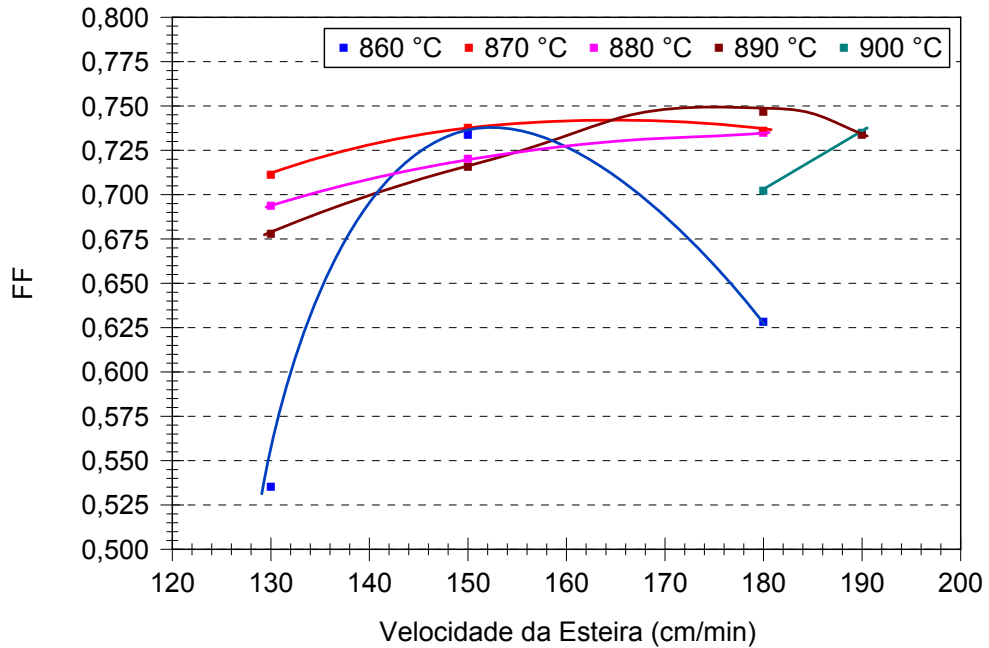


(a)

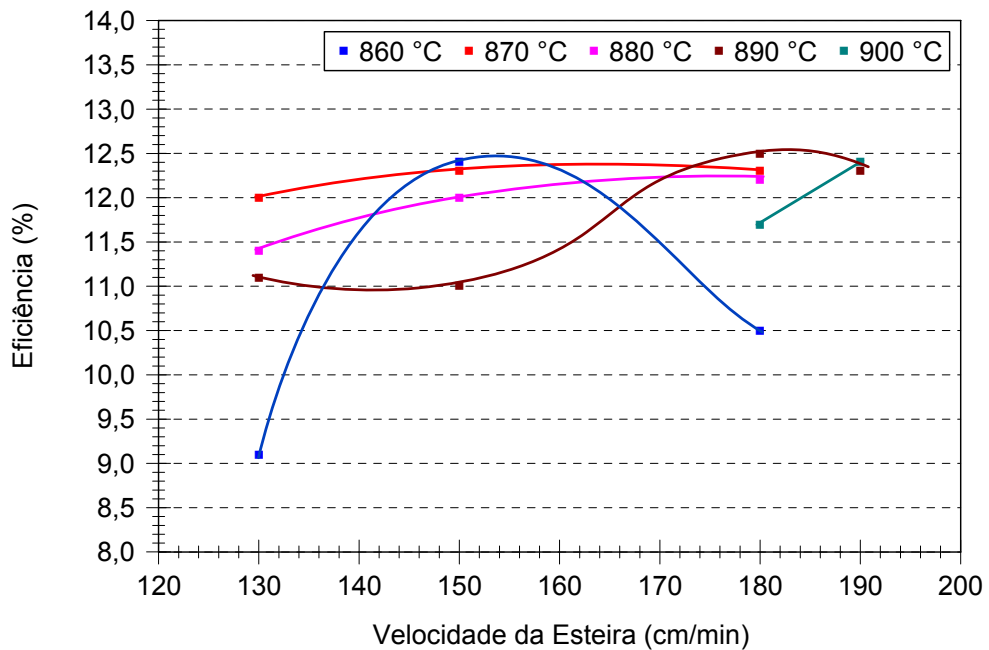


(b)

Figura 3.4. (a) Tensão de circuito aberto e (b) densidade de corrente elétrica de curto-circuito em função das diferentes temperaturas de queima/difusão e de diferentes velocidades de esteira.



(a)



(b)

Figura 3.5. (a) Fator de forma e (b) eficiência em função das diferentes temperaturas de queima/difusão e de diferentes velocidades de esteira.

O melhor resultado médio foi para velocidade de esteira de 180 cm/min na temperatura de 890 °C. Os valores de eficiência demonstram comportamento similar ao do FF, sendo os melhores resultados para a temperatura de 860 °C e 890 °C para as velocidades de esteira de 150 cm/min 180 cm/min, respectivamente. Pode-se concluir que quanto maior a temperatura de queima/difusão de Al, maior deve ser a velocidade de esteira.

Como pela análise da Figura 3.5 a e b, observou-se que o FF é o dominante na determinação do comportamento da eficiência, o melhor valor alcançado pode ser atribuído a melhor metalização frontal nas condições analisadas. A Figura 3.6 apresenta os valores médios de eficiência para velocidade de esteira de 150 cm/min para as diferentes temperaturas.

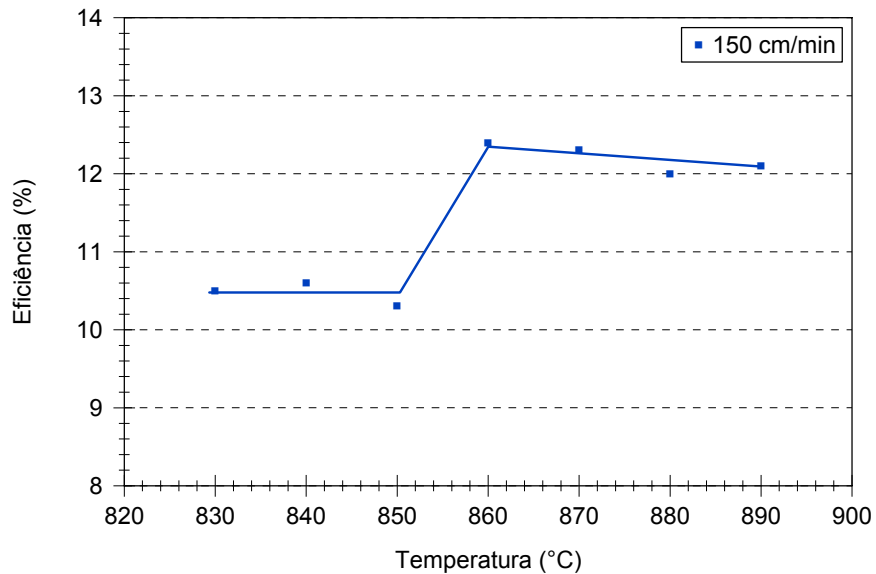


Figura 3.6. Eficiência em função das diferentes temperaturas de queima/difusão para velocidades de esteira de 150 cm/min. A linha azul é um guia para visualização.

Na Figura 3.7 comparam-se as características elétricas das melhores células processadas para as diferentes temperaturas.

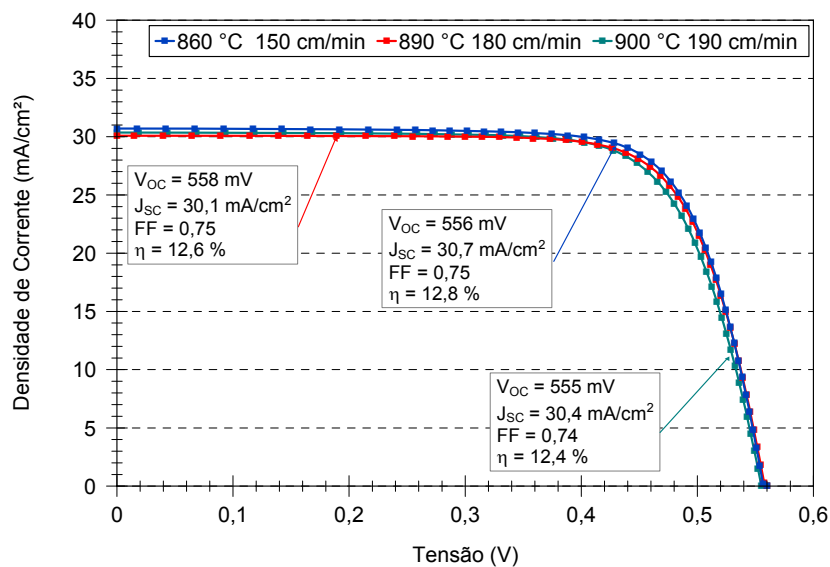


Figura 3.7. Curva J-V das melhores células solares processadas.

A Equação 1 também foi utilizada para calcular a espessura do campo retrodifusor para o processo realizado com temperatura de queima/difusão de 870 °C e V_E 180 cm/min. Neste processo foram fabricadas cinco células solares. A Tabela 3.8 apresenta os valores médios de massa e espessura bem como a diferença (Δ) entre os passos realizados.

Tabela 3.8. Valores de massa e espessura e a diferença dos valores de massa e espessura para células solares fabricadas com alumínio depositado por serigrafia e queima/difusão em forno de esteira.

Massa (g)	Sem Al	Com Al (após secagem)	Δ_{massa}
Média	4,5 ± 0,4	4,9 ± 0,4	0,4 ± 0,3
Espessura (μm)	Sem Al	Com Al (após queima/difusão)	$\Delta_{\text{espessura}}$
Média	297 ± 9	335 ± 3	13 ± 11

A densidade superficial média deste processo foi de 5,09 mg/cm² e utilizando a Equação 1, o valor encontrado para a espessura da região de BSF foi de 9,83 μm . A maior espessura de BSF obtida neste processo em relação ao de 950 °C com difusão em dois passos térmicos não resultou em maior Voc. Uma menor sensibilidade da Voc em relação a espessura de BSF pode indicar problemas no substrato, pois baixos valores de tempo de vida dos minoritários destes em base fazem com que o BSF seja ineficaz.

3.4. Comparação dos Resultados

Para avaliar o comprimento de difusão dos portadores minoritários, ou seja, o caminho médio percorrido por estes antes de sua recombinação, foi utilizado o equipamento WT 2000PV da Semilab, ilustrado na Figura 3.8. As medidas foram realizadas por LBIC (*light beam induced current*) para quatros comprimentos de onda: 648 nm, 845 nm, 953 nm and 973 nm.

A célula solar que obteve a melhor eficiência, de 12,8 %, perante todos os processos foi caracterizada neste equipamento. Esta foi desenvolvida com queima/difusão de alumínio em um único passo térmico em forno de esteira para a temperatura de 860 °C e velocidade de esteira de 150 cm/min.



Figura 3.8. (a) Equipamento WT-2000PV e (b) detalhe do cabeçote.

A Figura 3.9 apresenta o mapa do comprimento de difusão dos portadores minoritários. O comprimento médio de difusão dos portadores minoritários foi de 204 μm . Nota-se que há uma uniformidade na região esquerda e central da célula, cujo valor foi maior do que 216 μm . O menor valor para o comprimento de difusão foi de 164 μm , nas bordas da célula.

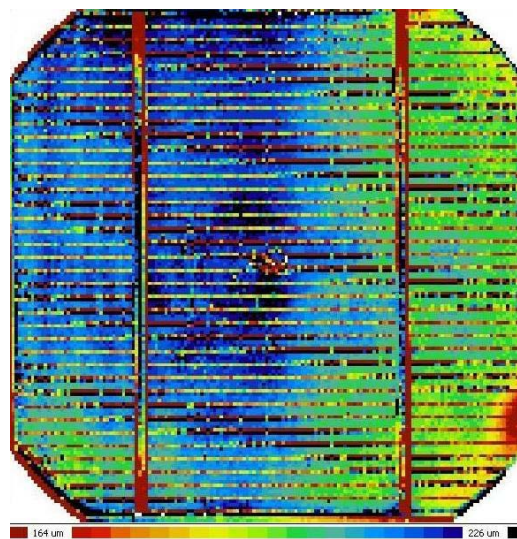


Figura 3.9. Mapa do comprimento de difusão dos portadores minoritários da melhor célula solar fabricada neste trabalho.

Para efeitos de comparação da efetividade da região de campo retrodifusor formado por deposição de pasta de Al por serigrafia e queima/difusão em forno de esteira, a melhor célula solar deste trabalho foi comparada com células n^+pp^+ desenvolvidas no NT-Solar. A célula de comparação foi fabricada com uma camada de Al depositada por evaporação e seguida de difusão em forno convencional com tubo de quartzo [40]. A outra célula de comparação foi apresentada no trabalho de

Veleda [39]. Neste dispositivo, o Al foi depositado por evaporação em alto vácuo e a difusão foi realizada em forno de esteira. As especificações das lâminas utilizadas em todos os processos foram as mesmas para se evitar variáveis que poderiam não permitir conclusões adequadas. A Figura 3.10 apresenta o comprimento de difusão dos portadores minoritários em células fabricadas com os processos desenvolvidos.

A célula solar n^+pp^+ com Al difundido em forno convencional com tubo de quartzo apresentou um valor médio de comprimento de difusão de $486 \mu\text{m}$, com uma grande variação, sendo de $260 \mu\text{m}$ nas bordas e maior do que $700 \mu\text{m}$ no centro [40]. Já a fabricada com Al evaporado e difusão em forno de esteira [39], a média de comprimento de difusão dos portadores minoritários foi de $260 \mu\text{m}$ com uma distribuição uniforme na célula. Pode-se observar que o processamento em forno de esteira é o responsável pelo baixo valor de comprimento de difusão dos portadores minoritários e não o tipo de Al usado para formar a região p^+ de BSF.

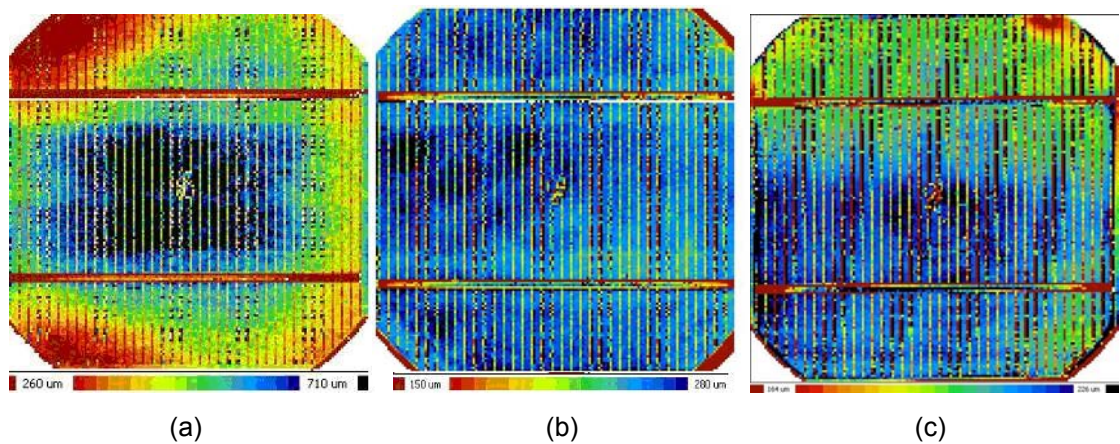


Figura 3.10. Mapas dos comprimentos de difusão (a) célula solar com Al evaporado e difundido em forno convencional para oxidação e difusão (b) célula processada com Al evaporado e difusão em forno de esteira e (c) célula com Al depositado por serigrafia e queima/difusão em forno de esteira.

A Tabela 3.9 apresenta as características elétricas das melhores células solares obtidas em cada processo, com diferentes formas de produzir a região p^+ dopada com alumínio. Os resultados de Veleda [39] se referem a uma difusão de alumínio a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ com $V_E = 150 \text{ cm/min}$ e queima das pastas a $880 \text{ }^\circ\text{C}$ e $V_E = 150 \text{ cm/min}$.

Tabela 3.9. Características elétricas das melhores células obtidas em cada processo, com diferentes formas de produzir a região p^+ dopada com Al.

Características	Voc (mV)	Jsc (mA/cm²)	FF	$\eta\%$
Al depositado por evaporação + difusão em forno convencional com tubo de quartzo	587	33,1	0,789	15,4
Al depositado por evaporação + difusão em forno de esteira	577	34,1	0,771	15,2
Al depositado por serigrafia + difusão em forno de esteira	556	30,7	0,750	12,8

As células desenvolvidas nesta dissertação apresentaram Voc de 21 mV a 31 mV abaixo das células fabricadas nos trabalhos anteriores, concordando com os valores de comprimento de difusão mostrados na Figura 3.9 e demonstrando que o efeito de BSF nas células com região p^+ formada por pasta e difusão em forno de esteira foi menos eficaz. Cabe comentar que foi repetido o processo de fabricação das células solares apresentado por Veleda [39] e foram atingidos os valores de Voc de 573 mV.

A densidade de corrente de curto-circuito observada nas células com pasta serigráfica é da ordem de 7 % a 10 % menor que as células n^+pp^+ fabricadas com Al depositado por evaporação. Tal diferença não é devida a pior textura, filme antirreflexo ou refletância posterior. A Figura 3.10 apresenta a refletância espectral de duas células, uma com Al depositado por evaporação em vácuo e outra com Al depositado por serigrafia, observando-se que a refletância na faixa de 400 nm a 1100 nm é inclusive maior para a primeira. Na faixa do infravermelho, a maior refletância das células com pasta de Al indica uma refletância posterior maior e deste modo, um melhor aprisionamento da radiação. Atribui-se a menor corrente de curto-circuito ao BSF menos eficaz, ao menor comprimento de difusão na base e a elevada recombinação em superfície. Tais efeitos poderiam ser confirmados com a medida da resposta espectral das células desenvolvidas, equipamento não disponível no NT-Solar/PUCRS.

Ao comparar os fatores de forma, observa-se que as células desenvolvidas apresentam valores de 0,2 a 0,3 abaixo dos obtidos nos trabalhos anteriores, o que indica que embora tenha sido otimizado o processo de queima/difusão simultânea de

pastas de Ag e Al, novos parâmetros devem ser testados para aumentar o FF para valores de 0,78.

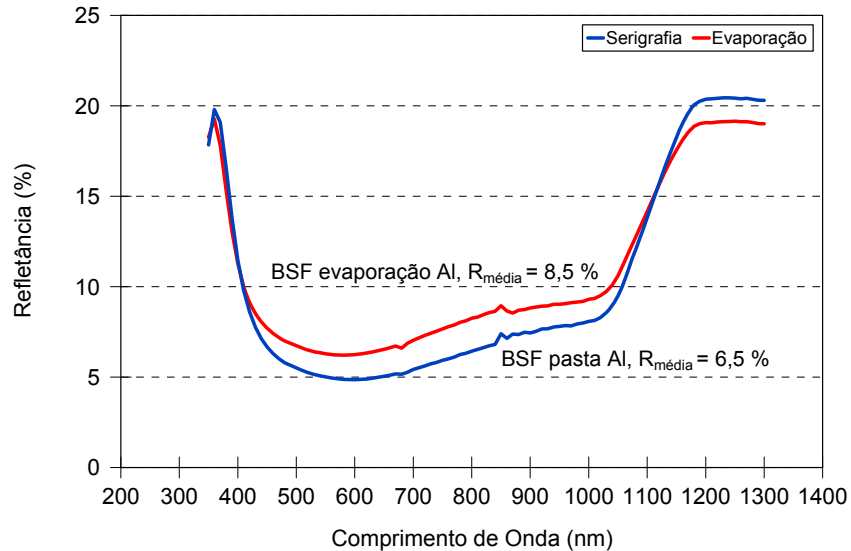


Figura 3.10. Refletância (%) em função do comprimento de onda (nm) das células solares fabricadas com Al evaporado e Al depositado por serigrafia.

No entanto, ao comparar os resultados obtidos com eficiências de células solares fabricadas também com pastas de alumínio, que estão na faixa de 12 % a 16 % para diversos tipos de lâminas de silício e áreas de dispositivo, observa-se que as células solares fabricadas durante o desenvolvimento desta dissertação alcançaram valores semelhantes a algumas publicações [27],[29], [36].

4. CONCLUSÕES E PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho foi desenvolvido um processo para fabricação de células solares com pasta de alumínio para formação do campo retrodifusor e obtido o melhor processo de queima/difusão de alumínio em forno de esteira, considerando o tempo e a temperatura de processamento. Também foram analisadas as características elétricas das células solares fabricadas neste trabalho, comparando-as com aquelas obtidas com alumínio evaporado em alto vácuo e difundidas tanto em forno convencional com tubo de quartzo quanto em forno de esteira.

A difusão de alumínio foi implementada no processo de fabricação das células solares n^+pp^+ de duas formas: realizando a difusão de Al e a queima da pasta de prata em passos térmicos diferentes e realizando a queima/difusão em passo simultâneo.

O processo com dois passos térmicos produziu células com eficiência média de 11,5 % e máxima de 12,0 %, mas com problemas de formação de aglomerados de Al na superfície posterior.

Por outro lado, no processo com queima e difusão simultânea de pasta de Ag e Al, respectivamente, não se observou a formação de aglomerados. Os melhores resultados foram obtidos para os processos com temperatura de queima/difusão de 860 °C e velocidade de esteira de 150 cm/min e temperatura de 890 °C e V_E de 180 cm/min. Para o primeiro par de parâmetros, a eficiência média alcançada foi de 12,4 % e a máxima de 12,8 %. Para a segunda combinação, o valor médio da eficiência foi de 12,5 % e o máximo de 12,6 %. Considerando a temperatura de 900 °C e velocidade de esteira de 190 cm/min, a eficiência média foi de 12,4 %.

Ao comparar os parâmetros elétricos das células desenvolvidas nesta dissertação com outras fabricadas no NT-Solar, mas que usaram Al de alta pureza, depositado por evaporação em alto vácuo, observou-se que o comprimento de difusão dos portadores minoritários foi menor que a espessura das lâminas usadas e que as tensões de circuito aberto ficaram da ordem de 30 mV abaixo. Estes resultados indicaram que o processo de deposição de pasta de Al e difusão em forno de esteira produz um BSF de baixa qualidade.

Este trabalho também mostrou que os processos são repetíveis, e que há uma redução no custo de processamento, já que a deposição de Al é realizada por serigrafia, eliminando o uso de um equipamento de custo elevado, como a evaporadora e ainda possibilita a produção em maior escala.

Sugere-se como propostas para trabalhos futuros a realização de um estudo detalhado sobre a formação da liga Al-Si por deposição de pasta de alumínio por serigrafia para que se possam analisar as propriedades estruturais da solidificação da liga Al-Si e a composição das microestruturas, desenvolvendo os processos de queima/difusão adequados. Da mesma forma, seria conveniente estudar diferentes pastas com diferentes composições químicas.

Como estudos atuais enfatizam a redução da espessura das lâminas a fim de reduzir os custos de processo, também se sugere que seja estudada a formação do campo retrodifusor de alumínio por serigrafia em lâminas finas, menores que 200 μm com superfícies posteriores passivadas, diminuindo assim as perdas por recombinação nesta face da célula solar.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CORREA, M. A. **Magnetoimpedancia em Filmes FINEMET/METAL/FINEMET**. 2004. Dissertação (Mestrado em Física) – PPGF, UFSM, 2004.
- [2] ARAUJO, G. L. La celula solar. In: LORENZO, E. **Electricidad solar: ingenieria de los sistemas fotovoltaicos**. España: Progensa, 1994. p. 63-89.
- [3] MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I. Mercado, física e processamento de células solares. **Metalurgia & Materiais**, v. 61, p. 394–397, jul. 2005.
- [4] KERN, W. **Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology**: science, technology and applications. New York: Noyes Publications, 1993. 623p.
- [5] HUSTER, F. Investigation of the alloying process of screen printed aluminium pastes for the BSF formation on silicon solar cells. In: 20th Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, 2005. **Proceedings of the Twenty Photovoltaic Solar Energy Conference**, Barcelona: Espanha. 2005. p. 1466-1469.
- [6] HUSTER, F. Aluminium – Back surface field: Bow investigation and elimination. In: 20th Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, 2005. **Proceedings of the Twenty Photovoltaic Solar Energy Conference**, Barcelona: Espanha. 2005. p. 635-638.
- [7] HONSBURG, C.; BOWDEN, S. Photovoltaics CDROM. Disponível em: <<http://pvcddrom.pveducation.org>>. Acesso em: 23 nov. 2009.

- [8] ROHATGI, A.; et. al. Rapid processing of low-cost, high-efficiency silicon solar cells. **Bull Mater Sci**, v. 22, n. 3, p. 383-390, maio 1990.
- [9] NARASIMHA, S.; et. al. An optimized rapid aluminum back surface Field technique for silicon solar cells. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 46, n. 7, p. 1363-1370, julho 1999.
- [10] KWON, T.; et. al. The effect of firing temperature profiles for the high efficiency of crystalline Si solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 94, p. 823-829, 2010.
- [11] WEHR, G. **Otimização das Regiões Dopadas e dos Processos de Gettering em Células Solares de Silício Multicristalino**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - PGETEMA, PUCRS, 2008.
- [12] MALMMAN, A. P. **Metalização serigráfica de células solares bifaciais fabricadas por processos térmicos rápidos**. 2006. 94 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais)-PGETEMA, PUCRS, 2006.
- [13] GORIS, M. J. A. A.; et. al. Emitter diffusion using an IR belt furnace. In World Conference on Photovoltaic Energy, 1998, **Proceedings of the Second World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**, Austria: Vienna, 1998., p. 1523-1526.
- [14] SCHNEIDER, A. et. al. Al BSF for thin screenprinted multicrystalline solar cells.
- [15] MEEMONGKOLKIAT, V. et. al. Factors limiting the formation of uniform and thick aluminum-back surface Field and its potential. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 153, p. G53-G58, 2006.
- [16] BUNKENBURG, B. et. al. Enabling thin wafers for today's high efficiency silicon solar cells. In: 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg,

2009. **Proceedings of the Twenty Fourth Photovoltaic Sola Energy Conference**, Hamburg: Alemanha. 2009. p. 1945-1949.

[17] MOEHLECKE, A. **Conceptos Avanzados de Tecnologia para Células Solares com Emisores p⁺ Dopados com Boro**. Madrid. 1996. 202 p. Tese (Doutorado em Engenharia) Escola Técnica Superior de Engenheiros de Telecomunicação, Universidade Politécnica de Madri, Espanha.

[18] ROOS, V. O. A simple theory of back surface Field (BSF) solar cells. **Journal Applied Physics**, v. 49, n. 6, p. 3503-3511, jun. 1978.

[19] GOETZBERGER, A.; KNOBLOCH, J.; VOSS, B. Crystalline Silicon Solar Cells. In: **High Efficiency Solar Cells**. John Wiley & Sons Ltd, 1998, p. 92-94.

[20] NARASIMHA, S.; ROHATGI, A. Optimized aluminum back surface field techniques for silicon solar cells. In: 26th Photovoltaic Specialist Conference, Anaheim, 1997. **Proceedings of the Twenty Sixth Photovoltaic Specialist Conference**, Anaheim: CA, USA. 1997. p. 63-65.

[21] LIN, H. C.; et. al. Structural properties of the solidified-Al/regrown-Si structures of printed Al contacts on crystalline Si solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 92, p. 986-991, 2008.

[22] KHADILKAR, C.; et. al. Characterization of Al back contact in a silicon solar cell. In: International PVSEC, 15., 2005. **Fifteenth International PVSEC**, China: Shanghai, 2005, p. 1-2.

[23] MA, Y.; el. al. Industrial-type perc solar cell: Towards 80 micron thickness. In: 23rd European Photovoltaic Specialist Conference, Valência, 2008. **Proceedings of the Twenty Third Photovoltaic Specialist Conference**, Valência: Espanha. 2008. p. 1193-1195.

[24] LINDMAYER, J. BETHESDA, Md. Method for the post-alloy diffusion of impurities into a semiconductor. **United States Patent 3,895,975**, 13 fev. 1973, 22 July 1975, Communications Satellite Corporation, Washington, n.331, 740.

[25] URUENA, A.; et. al. Local Al-alloyed contacts for next generation si solar cells. In: 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, 2009. **Proceedings of the Twenty Fourth Photovoltaic Sola Energy Conference**, Hamburg: Alemanha. 2009. p. 1483-1486.

[26] CHALFOUN, L. L. **Process Optimization of Alloyed Aluminum Backside Contacts for Silicon Solar Cells**. 1996. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Massachusetts Institute of Technology, 1996.

[27] BÄHR, M.; et. al. Comparison of bow-avoiding Al-pastes for thin, large-area crystalline silicon solar celss. In: 20th Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, 2005. **Proceedings of the Twenty Photovoltaic Solar Energy Conference**, Barcelona: Espanha. 2005. p. 929-929.

[28] POPOVICH, A. V.; et. al. Microstructure and mechanical properties of aluminum back contact layers. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, 2010, doi: 10.1016/j.solmat.2010.04.037.

[29] KAMINSKI, A.; et. al. Aluminium BSF in silicon solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 72, p. 373-379, 2002.

[30] TAN, J.; et. al. Examination of screen printed aluminium back surface fields for silicon solar cells. In: Destination Renewables – ANZSES Conference, 2006. **Proceedings of the ANZSES Conference**, 2006. p. 1-6.

[31]. Dupont. Solament TM PV381 p-Type Photovoltaic Composition. Dupont Microcircuit Materials Thick Film Composition.

- [32] MOHAMED, M.; et. al. Effect of Glass Frit Chemistry on the Physical and Electrical Properties of Thick-Film Ag Contacts for Silicon Solar Cells. **Journal of Electronic Materials**, v. 35, n. 11, p. 2041- 2047, 2006.
- [33] MERCHANT, N. et. al. Environmentally friendly conductor materials for silicon photovoltaic cells. In: 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, 2009. **Proceedings of the Twenty Fourth Photovoltaic Sola Energy Conference**, Hamburg: Alemanha. 2009. p. 1506-1509.
- [34] MEEMONGKOLKIAT, V. Investigation of modified screen-printing Al pastes for local back surface field formation. In: Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 2006. **Proceedings of the Fourth Conference on Photovoltaic Energy Conversion** 2006. p.1338–1341.
- [35] KIM, S.; et. al. Aluminum pastes for thin wafers. In: 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Paris, 2004. **Proceedings of the nineteenth Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition**, Paris: França. 2004.
- [36] KOVAL, T.; WOHLGEMUTH, J.; KINSEY, B. Dependence of cell performance on wafer thickness for bsf and non-bsf cells. In: 25th Photovoltaic Specialist Conference, Washington, 1996. **Proceedings of the Twenty Ffifth Photovoltaic Specialist Conference**, Washington: EUA. 1996. p. 505-507.
- [37] DUERINCKX, F. et. al. Improved screen printing process for very thin multicrystalline silicon solar cells. In: 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Paris, 2004. **Proceedings of the Nineteenth Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition**, Paris: França. 2004.
- [38] LÖLGEN, P., et. al. **Aluminium back-surface field doping profiles with surface recombination velocities below 200 cm/s**. IEEE Xplore, 2008, p. 236-242

[39] VELEDA, P. **Células Solares com Campo Retrodifusor de Alumínio Formado em Forno de Esteira**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - PGETEMA, PUCRS, 2009.

[40] MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I. Pilot Production of n^+pn^+ and n^+pp^+ Silicon Solar Cells: Efficiency X Yield. In: 25th European Photovoltaic Specialist Conference, Valência, 2010. **Proceedings of the Twenty Fifth Photovoltaic Specialist Conference**, Valência: Espanha. 2010. p 1-4

[41] MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I. Planta Piloto de Produção de Módulos Fotovoltaicos com Tecnologia Nacional. In: XI Congresso Brasileiro de Energia, 2006, Rio de Janeiro. **XI Congresso Brasileiro de Energia e I Seminário Brasileiro de Inovação Tecnológica no Setor Energético**, 2006. v. II. p. 935-943.

