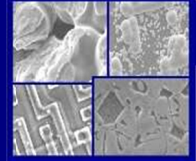




PUCRS

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 METALIZAÇÃO
POR SERIGRAFIA: INFLUÊNCIA DO EMISSOR N⁺**

ANGÉLICA SOUZA CENCI

QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADA EM QUÍMICA

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

Porto Alegre

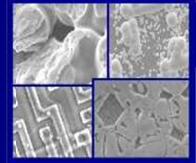
Dezembro, 2012



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 METALIZAÇÃO POR SERIGRAFIA: INFLUÊNCIA DO EMISSOR N⁺

ANGÉLICA SOUZA CENCI

QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADA EM QUÍMICA

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

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. ADRIANO MOEHLECKE

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

Trabalho vinculado aos projetos “Desenvolvimento de Células Solares de Alta Eficiência com Emissores Seletivos”, financiado pela Companhia Estadual de Distribuição de Energia Elétrica, contrato CEEE-D/9942400 e “Desenvolvimento de Processos Industriais para Fabricação de Células Solares com Pasta de Alumínio”, financiado por Eletrosul – Centrais Elétricas S. A., convênio nº 88500014.

**Porto Alegre
Dezembro, 2012**



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

DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS SOLARES COM METALIZAÇÃO POR SERIGRAFIA: INFLUÊNCIA DO EMISSOR N+

CANDIDATA: ANGÉLICA SOUZA CENCI

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

DRA. IZETE ZANESCO - ORIENTADORA

DR. ADRIANO MOEHLECKE - CO-ORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA

DRA. ANTONIA SONIA ALVES CARDOSO DINIZ - DO INSTITUTO POLITÉCNICO - PUCMG

DRA. SANDRA MARA OLIVEIRA EINLOFT - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

PUCRS

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

SUMÁRIO

SUMÁRIO	4
DEDICATÓRIA	6
AGRADECIMENTOS	7
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	14
LISTA DE SÍMBOLOS	18
RESUMO	20
ABSTRACT	21
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	22
1.1. Considerações Iniciais.....	22
1.2. Objetivos	27
2. A CÉLULA SOLAR	29
2.1. Evolução Histórica	30
2.2. Junção pn	32
2.3. Princípio de Funcionamento da Célula Solar de Silício.....	33
2.3.1. Geração	33
2.3.2. Recombinação	35
2.3.3. Características Elétricas de uma Célula Solar	37
2.3.4. Resistência em Série	40
2.3.5. Resistência em Paralelo	45
2.3.6. Resistência de Folha.....	46
2.4. Processos de Fabricação de Células Solares n^+pn^+ e n^+pp^+ por Serigrafia.....	47
2.4.1. Fabricação de Células Solares	47
2.4.2. Processo de Metalização por Serigrafia.....	48
2.4.2.1. Equipamentos e Descrição do Processo	50
2.4.2.2. Composição das Pastas Serigráficas.....	52
2.4.3. Tipos de Células Solares e Processos de Fabricação	53
2.5. Tipos de Emissores n^+	59
2.5.1. Emissores Homogêneos	61
2.5.2. Emissores Seletivos	68
2.5.2.1. Emissores Seletivos Formados por Serigrafia	69

2.5.2.2. Emissores Seletivos Formados por Radiação Laser	70
3. DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES COM PASTAS DE PRATA E INFLUÊNCIA DO EMISSOR N⁺	71
3.1. Metodologia	71
3.2. Processo de Fabricação	72
3.2.1. Texturação	73
3.2.2. Limpeza Química	74
3.2.3. Difusão de Fósforo	74
3.2.4. Caracterização da Região Altamente Dopada	75
3.2.4.1. Resistência de Folha	75
3.2.4.2. Concentração do Dopante em Função da Profundidade	76
3.2.5. Deposição de Filme Antirreflexo	76
3.2.6. Processo de Metalização por Serigrafia e Isolamento nas Bordas	77
3.3. Influência da Pasta PV159 na Eficiência de Células Solares	79
3.2.1. Variação do Tempo da Difusão de Fósforo.....	79
3.2.2. Variação da Temperatura de Difusão de Fósforo	87
3.2.3. Análise da Resistência de Folha e do Perfil de Dopagem	90
3.2.4. Variação da Velocidade de Esteira	92
3.2.5. Variação da Temperatura de Queima	93
3.2.6. Influência do Fator de Sombra da Malha Metálica Frontal.....	97
3.2.7. Melhor Resultado para a Pasta PV159.....	98
3.4. Influência da Pasta PV16A na Eficiência de Células Solares	99
3.3.1. Influência da Espessura do Filme AR	102
3.3.2. Comparação de Diferentes Temperaturas de Difusão de Fósforo	104
3.3.3. Influência do Tempo de Difusão de Fósforo e Recozimento.....	109
3.3.4. Influência da Concentração de POC _l ₃	113
3.3.4.1. Vazão de gases sem redução de O ₂ e N ₂	113
3.3.4.2. Vazão de gases com redução de O ₂ e N ₂	117
3.3.5. Influência da Vazão de O ₂	126
3.5. Comparação de Células Solares Metalizadas com as Pastas PV159 e PV16A	128
4. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE	136
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	140

DEDICATÓRIA

Dedico à pessoa que me ensinou o significado pleno da palavra 'Amor' e que se tornou a razão da minha vida, minha filha Carolina.

AGRADECIMENTOS

À PUCRS, pela infraestrutura.

À Companhia Estadual de Distribuição de Energia Elétrica – CEEE-D e à ELETROSUL, pelo apoio financeiro recebido durante o mestrado.

À minha orientadora, Izete Zanescó, pela dedicação e orientação a esta dissertação e ao meu co-orientador, Adriano Moehlecke, pelas importantes colaborações a este trabalho.

Aos membros da banca examinadora, pela presença e pelas contribuições a esta dissertação.

Aos meus colegas do grupo NT-Solar. Ao Moussa, pela paciência, pelos ensinamentos na sala limpa e por todo o auxílio durante esses dois anos. Às meninas que tornaram meus dias sempre alegres, obrigada pelas conversas, pelos almoços e pelo auxílio ao meu trabalho: à Vanessa Alves, obrigada por tudo, por ser essa pessoa tão doce e maravilhosa, que esteve sempre pronta a me ajudar; à Deise, por tua sensibilidade em sempre me entender; à Vanessa Osório, pela companhia e por todas as risadas que tornaram os meus dias mais leves e felizes; e, finalmente, à Natália, minha amiga querida, minha colega de profissão, e que se tornou minha companheira para a vida, muito obrigada por estar ao meu lado, sempre me apoiando, em mais essa etapa de minha vida.

À minha filha Carolina, simplesmente por fazer tudo valer a pena! Obrigada pelo abraço apertado no final dos dias e que mesmo sem entender minha ausência, me dá forças e me faz ser feliz.

À minha família e aos meus pais, Nelson e Sueli, por não medirem esforços para que eu pudesse me dedicar aos meus sonhos, por terem me ensinado que o conhecimento é a maior riqueza que o ser humano pode adquirir e por sempre

estarem ao meu lado. Obrigada por tudo e pelos ensinamentos que levarei sempre comigo!

À pessoa que me completa, Thiago! Obrigada por todo amor, por me incentivar e acreditar em mim, pela dedicação em me ajudar nas revisões da dissertação e por fazer parte da minha vida dessa maneira tão especial.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Distribuição do uso de fontes de energia no mundo em 2007.	22
Figura 1.2. Distribuição de energias renováveis para produção de energia elétrica por região no cenário de referência estabelecido por WEO-2009.	25
Figura 2.1. Seção Transversal de uma célula solar com incidência de radiação solar ..	30
Figura 2.2. Geração de portadores de carga a partir da promoção dos elétrons da banda de valência para a banda de condução em um semicondutor de banda de energia indireta.	34
Figura 2.3. Representação da recombinação Auger: um par elétron-lacuna se aniquila e a energia é absorvida por um terceiro portador (representado pelo "elétron" cinza claro) que é excitado para níveis de maior energia.	36
Figura 2.4. Curva característica da densidade de corrente elétrica em função da tensão elétrica aplicada (J-V) de uma célula solar fabricada em escala piloto no Núcleo de Tecnologia em Energia Solar da PUCRS.	37
Figura 2.5. Fluxos de corrente elétrica na célula solar e os componentes da resistência em série.	41
Figura 2.6. Efeito do aumento da resistência em série.	42
Figura 2.7. Desenho da malha metálica frontal de uma célula solar. As barras coletoras conectam as trilhas metálicas.	43
Figura 2.8. Interface entre o material semicondutor e o contato metálico.	44
Figura 2.9. Efeito da baixa resistência em paralelo.	46
Figura 2.10. Geometria empregada na medida com o sistema de quatro pontas, onde S1, S2 e S3 são os espaçamentos entre as pontas, V e I são a tensão medida e a corrente injetada respectivamente.	47
Figura 2.11. Porcentagem de custos referentes à produção e processamento de módulos fotovoltaicos.	48
Figura 2.12. Sequência do processo de deposição da malha metálica por serigrafia.	51
Figura 2.13. Esquema do forno de esteira	51

Figura 2.14. Seção transversal de uma célula solar de estrutura n^+pp^+	54
Figura 2.15. Seção transversal de uma célula solar de estrutura n^+pn^+	55
Figura 2.16. Seção transversal da trilha obtida no microscópio eletrônico de varredura (MEV). (a) Metalização por serigrafia com uma largura das trilhas metálicas de 55 μm e (b) a metalização por serigrafia padrão com largura das trilhas de 107 μm	58
Figura 2.17. Esquema da redução da largura da trilha metálica reduz o sombreamento da área metalizada e aumenta a eficiência	59
Figura 2.18. Tipos de emissores de células solares de silício.....	60
Figura 2.19. Concentração de fósforo em função da profundidade após a difusão e após a limpeza química adicional.....	62
Figura 2.20. Resistência de folha do emissor de fósforo obtido pela deposição de pasta em função da temperatura e tempo de difusão	64
Figura 2.21. Fator de forma e resistência em série para células solares fabricadas com emissor homogêneo de alta resistência de folha.....	66
Figura 2.22. Tensão de circuito aberto e densidade de corrente de curto-circuito para células solares fabricadas com emissores homogêneos de alta resistência de folha	67
Figura 2.23. Eficiência e fator de idealidade para células solares fabricadas com emissores homogêneos de alta resistência de folha.....	68
Figura 3.1. Etapas do processo de fabricação das células solares e das técnicas de caracterização.....	73
Figura 3.2. Superfície de uma lâmina de silício texturada obtida no microscópio eletrônico de varredura: (a) vista superior e (b) vista lateral.....	74
Figura 3.3. Forno convencional com tubo de quartzo para difusão de fósforo.....	75
Figura 3.4. Evaporadora para deposição de filmes finos por feixe de elétrons.	76
Figura 3.5. Equipamento de serigrafia utilizado no processo de deposição da malha metálica, denominado de <i>screen-printer</i>	77
Figura 3.6. Valores médios da (a) tensão de circuito aberto, (b) densidade de corrente de curto-circuito, (c) fator de forma e (d) eficiência em função da	

- resistência de folha obtida a partir da difusão de fósforo a 900 °C em diferentes tempos de processamento. 81
- Figura 3.7. Curvas J-V e parâmetros elétricos das melhores células fabricadas com difusão de fósforo a 900 °C em função da variação do tempo de difusão..... 82
- Figura 3.8. Valores médios da (a) tensão de circuito aberto, (b) densidade de corrente de curto-circuito, (c) fator de forma e (d) eficiência em função da resistência de folha obtida a partir da difusão de fósforo a 875 °C em diferentes tempos de processamento. 84
- Figura 3.9. Curvas J-V e parâmetros elétricos das melhores células fabricadas com difusão de fósforo a 875 °C em função da variação do tempo..... 85
- Figura 3.10. Curvas J-V e parâmetros elétricos das melhores células fabricadas em quatro lotes com difusão de fósforo a 875 °C. 85
- Figura 3.11. Curvas J-V e parâmetros elétricos das melhores células fabricadas com difusão de fósforo a 900 °C e 875 °C..... 86
- Figura 3.12. Concentração de fósforo em função da profundidade para a difusão realizada a 875 °C durante 60 minutos. 87
- Figura 3.13. Parâmetros elétricos médios em função da resistência de folha para difusão de fósforo durante 50 minutos. (a) tensão de circuito aberto (V_{OC}), (b) densidade de corrente de curto-circuito (J_{SC}), (c) fator de forma e (d) eficiência. 89
- Figura 3.14. Curvas J-V das melhores células solares obtidas nos processos de difusão de fósforo na temperatura de 875°C, durante 60 minutos e 50 minutos..... 89
- Figura 3.15. Concentração de fósforo em função da profundidade para diferentes resistências de folha. a) A: $T_D = 850\text{ °C}$, $t_D = 50$ minutos, $T_R = 875\text{ °C}$, $t_R = 15$ minutos; B: $T_D = 850\text{ °C}$, $t_D = 50$ minutos, $T_R = 900\text{ °C}$, $t_R = 15$ minutos; C: $T_D = 925\text{ °C}$, $t_D = 20$ minutos, $T_R = 875\text{ °C}$, $t_R = 30$ minutos; D: $T_D = 925\text{ °C}$, $t_D = 15$ minutos, $T_D = 875\text{ °C}$, $t_D = 30$ minutos; E: $T_D = 875\text{ °C}$, $t_D = 60$ minutos; F: $T_D = 1000\text{ °C}$, $t_D = 15$ minutos, $T_R = 875\text{ °C}$, $t_R = 30$ minutos; 91
- Figura 3.16. Curva J-V das melhores células solares obtidas para as três máscaras com a pasta PV159 e emissor n^+ com resistência de folha de $42\ \Omega/\square$ 98
- Figura 3.17. Curva J-V da melhor célula solar processada com a pasta PV159..... 99

- Figura 3.18. Curvas J-V das melhores células solares obtidas nos processos de difusão de fósforo à temperatura de 875 °C e 60 minutos e 875 °C e 35 minutos, processadas no tubo 2 e no tubo 4..... 101
- Figura 3.19. Refletância em função do comprimento de onda correspondente a diferentes espessuras do filme AR depois da queima das pastas metálicas. 104
- Figura 3.20. Curvas J-V das melhores células solares obtidas nos processos de difusão de fósforo à temperatura de 875 °C e 850 °C..... 106
- Figura 3.21. Concentração de fósforo em função da profundidade para as difusões realizadas a temperatura de 850 °C durante 35 minutos. 107
- Figura 3.22. Curvas J-V das melhores células solares obtidas nos processos de difusão de fósforo à temperatura de 850 °C durante 35 minutos, sem e com recozimento na temperatura de 850 °C e tempo de 30 minutos..... 108
- Figura 3.23. Concentração de fósforo em função da profundidade para as difusões realizadas a temperatura de 850 °C, sem e com recozimento a 850 °C. 109
- Figura 3.24. Curva J-V das melhores células solares obtidas nos processos de difusão de fósforo à temperatura de 875 °C durante 10 minutos e recozimento de 875 °C durante 20 minutos e à temperatura de 875 °C com tempo de difusão e recozimento de 30 minutos. 111
- Figura 3.25. Concentração de fósforo em função da profundidade para as difusões realizadas na temperatura de 875 °C durante 10 minutos e recozimento de 875 °C durante 20 minutos e na temperatura de 875 °C com tempo de difusão e recozimento de 30 minutos. 112
- Figura 3.26. Concentração de fósforo em função da profundidade para emissores com diferentes resistências de folha, formados a partir da difusão de fósforo em diferentes concentrações de POCl_3 116
- Figura 3.27. Concentração de fósforo em função da profundidade para emissores com diferentes resistências de folha, formados em diferentes tempos de difusão de fósforo para a concentração de POCl_3 de 0,083 %. 117
- Figura 3.28. Curvas J-V e parâmetros elétricos das melhores células fabricadas com difusão de fósforo em diferentes concentrações, com vazão de N_2 e O_2 reduzidas..... 119
- Figura 3.29. Concentração de fósforo em função da profundidade para emissores com diferentes resistências de folha formados para diferentes

- concentrações de POCl_3 no processo com redução da vazão dos gases O_2 e N_2 120
- Figura 3.30. Concentração de fósforo em função da profundidade para emissores com diferentes resistências de folha, formados em diferentes tempos de difusão de fósforo para a concentração de POCl_3 de 0,082 % e com redução da vazão dos gases O_2 e N_2 121
- Figura 3.31. Curvas J-V e parâmetros elétricos das melhores células fabricadas com difusão de fósforo com concentração de POCl_3 de 0,082 % e tempo de difusão de 50 e 30 minutos. 122
- Figura 3.32. Distribuição bidimensional da corrente elétrica induzida de curto-circuito para a célula processada (a) e (b) com redução de O_2 e N_2 e $\lambda_L = 845$ nm e $\lambda_L = 973$ nm e a célula processada (c) e (d) sem redução de O_2 e N_2 e $\lambda_L = 845$ nm e $\lambda_L = 973$ nm. 123
- Figura 3.33 Valores médios da (a) tensão de circuito aberto, (b) densidade de corrente de curto-circuito, (c) fator de forma e (d) eficiência em função da resistência de folha para células solares fabricadas com vazão de gases sem redução de O_2 e N_2 124
- Figura 3.34. Valores médios da (a) tensão de circuito aberto, (b) densidade de corrente de curto-circuito, (c) fator de forma e (d) eficiência em função da resistência de folha obtida para células solares fabricadas com redução da vazão dos gases O_2 e N_2 125
- Figura 3.35. Concentração de fósforo em função da profundidade para emissores formados com diferentes vazões de O_2 durante a entrada das lâminas de silício para a difusão de fósforo. 128
- Figura 3.36. Curvas J-V das células solares processadas com maior eficiência para as pastas PV159 e PV16A. 130
- Figura 3.37. Valores médios da (a) tensão de circuito aberto, (b) densidade de corrente de curto-circuito, (c) fator de forma e (d) eficiência em função da resistência de folha para células solares metalizadas com a pasta PV159. 132
- Figura 3.38. Valores médios da (a) tensão de circuito aberto, (b) densidade de corrente de curto-circuito, (c) fator de forma e (d) eficiência em função da resistência de folha para células solares metalizadas com a pasta PV16A. 133

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Eficiência média dos módulos comerciais compostos por células solares de silício cristalino	26
Tabela 2.1. Componentes das pastas de serigrafia industrial	53
Tabela 2.2. Parâmetros elétricos obtidos da curva I-V das células solares em função da resistência de folha para cada temperatura de oxidação	56
Tabela 2.3. Resultados das células solares fabricada com emissores n^+ de diferentes resistências de folha.....	65
Tabela 2.4. Comparação da V_{OC} e J_{SC} obtidas por simulação e experimentalmente para diferentes resistências de folha do emissor	68
Tabela 3.1. Valores médios das características elétricas e eficiência máxima das células solares fabricadas com difusão de fósforo a 900 °C em função da variação do tempo de difusão e da resistência de folha do emissor.	80
Tabela 3.2. Valores médios das características elétricas e eficiência máxima das células solares fabricadas com difusão de fósforo a 875 °C em função da variação do tempo.....	83
Tabela 3.3. Valores médios das características elétricas e eficiência máxima das células solares fabricadas com tempo de difusão de fósforo de 50 minutos em função da temperatura de difusão (T_D).....	88
Tabela 3.4. Parâmetros elétricos médios e eficiência máxima das células solares fabricadas em função da resistência de folha e do perfil de dopagem de fósforo. C_S é a concentração de átomos na superfície e x_j é a profundidade da junção pn.....	90
Tabela 3.5. Valores médios das características elétricas e eficiência máxima das células solares fabricadas com variação da velocidade de esteira (V_E) durante o processo de queima das pastas metálicas PV159 e PV202, e difusão de fósforo na temperatura de 875 °C durante 60 minutos.	92
Tabela 3.6. Valores médios das características elétricas e eficiência máxima das células solares fabricadas em função da variação da temperatura de queima das pastas metálicas (T_Q), com difusão com temperatura de 875 °C e tempo de 60 minutos.....	93

Tabela 3.7. Valores médios das características elétricas e eficiência máxima das células solares fabricadas em função da T_Q das pastas metálicas para o emissor com R_{\square} de $38 \Omega/\square$	94
Tabela 3.8. Valores médios das características elétricas e eficiência máxima das células solares fabricadas em função da T_Q das pastas metálicas para o emissor de R_{\square} de $68 \Omega/\square$	95
Tabela 3.9. Valores médios das características elétricas e eficiência máxima das células solares fabricadas em função da T_Q das pastas metálicas para o emissor de R_{\square} de $80 \Omega/\square$	96
Tabela 3.10. Valores médios das características elétricas e eficiência máxima das células solares fabricadas com a melhor T_Q das pastas PV159 e PV202 para emissores formados com diferentes R_{\square}	97
Tabela 3.11. Valores médios das características elétricas e eficiência máxima das células solares metalizadas com diferentes máscaras para a metalização da face frontal.....	97
Tabela 3.12. Características elétricas e eficiência máxima das células solares produzidas com as pastas PV159 e PV16A.....	100
Tabela 3.13. Características elétricas e eficiência máxima das células solares fabricadas no forno Bruce, tubo 4, com difusão a 875°C durante 60 minutos.....	101
Tabela 3.14. Características elétricas e eficiência máxima das células solares fabricadas no forno Bruce, tubo 2, com difusão a 875°C durante 35 minutos.....	101
Tabela 3.15. Parâmetros dos filmes AR de TiO_2 com diferentes espessuras depositados sobre as lâminas de silício texturadas.	103
Tabela 3.16. Parâmetros elétricos médios e eficiência máxima das células solares fabricadas com deposição de diferentes espessuras de filme AR de TiO_2	103
Tabela 3.17. Parâmetros elétricos médios e eficiência máxima das células solares fabricadas com difusão de fósforo na temperatura de 875°C durante 35 minutos e metalizadas com a pasta PV16A.	105
Tabela 3.18. Parâmetros elétricos médios e eficiência máxima das células solares fabricadas com difusão na temperatura de 850°C durante 35 minutos.....	105

- Tabela 3.19. Resultados dos parâmetros elétricos médios e da eficiência máxima para as células solares metalizadas com as máscaras M38t_1,5mm e M34t_1,5mm. 106
- Tabela 3.20. Parâmetros elétricos médios e eficiência máxima das células solares fabricadas com difusão na temperatura de 850 °C e durante 35 minutos e recozimento na temperatura de 850 °C durante 30 minutos. 108
- Tabela 3.21. Parâmetros elétricos médios e eficiência máxima das células solares fabricadas com difusão de fósforo na temperatura de 875 °C durante 10 minutos e recozimento na temperatura de 875 °C durante 20 minutos. 110
- Tabela 3.22. Parâmetros elétricos médios e eficiência máxima das células solares fabricadas com difusão de fósforo e recozimento, ambos com temperatura de 875 °C durante 30 minutos. 110
- Tabela 3.23. Seções transversais das trilhas da malha metálica frontal formada com pasta de prata PV16A, FF e η para células solares com o emissor com diferente resistência de folha, obtidas com o auxílio de MEV. 112
- Tabela 3.24. Parâmetros elétricos médios e eficiência máxima das células solares fabricadas com difusão de fósforo e recozimento na temperatura de 850 °C durante 30 minutos e 20 minutos, respectivamente. A concentração de POCl_3 foi de 0,038 % e a resistência de folha foi de 66 Ω/\square 114
- Tabela 3.25. Parâmetros elétricos médios e eficiência máxima das células solares fabricadas com difusão de fósforo e recozimento na temperatura de 850 °C durante 30 minutos e 20 minutos, respectivamente. A concentração de POCl_3 foi de 0,083 % e a resistência de folha foi de 66 Ω/\square 114
- Tabela 3.26. Parâmetros elétricos médios e eficiência máxima das células solares fabricadas com difusão de fósforo e recozimento na temperatura de 850 °C durante 30 minutos e 20 minutos, respectivamente. A concentração de POCl_3 foi de 0,083 % e a resistência de folha foi de 62 Ω/\square 115
- Tabela 3.27. Parâmetros elétricos médios e eficiência máxima das células solares fabricadas com difusão de fósforo e recozimento na temperatura de 850 °C durante 30 minutos e 20 minutos, respectivamente. A concentração de POCl_3 foi de 0,1 % e a resistência de folha foi de 29 Ω/\square 115
- Tabela 3.28. Parâmetros elétricos médios e eficiência máxima das células solares fabricadas com difusão de fósforo e recozimento na temperatura de 850 °C durante 50 minutos e 20 minutos, respectivamente. A concentração de POCl_3 foi de 0,083 %..... 117
- Tabela 3.29. Parâmetros elétricos médios e eficiência máxima das células solares fabricadas com difusão de fósforo e recozimento na temperatura de 850

- °C durante 30 minutos e 20 minutos, respectivamente. A concentração de POCl_3 foi de 0,082 %..... 118
- Tabela 3.30. Parâmetros elétricos médios e eficiência máxima das células solares fabricadas com difusão de fósforo e recozimento na temperatura de 850 °C durante 30 minutos e 20 minutos, respectivamente. A concentração de POCl_3 foi de 0,1 %..... 118
- Tabela 3.31. Parâmetros elétricos médios e eficiência máxima das células solares fabricadas com difusão de fósforo e recozimento na temperatura de 850 °C durante 30 minutos e 20 minutos, respectivamente. A concentração de POCl_3 foi de 0,17 %..... 119
- Tabela 3.32. Parâmetros elétricos médios e eficiência máxima das células solares fabricadas com difusão de fósforo e recozimento na temperatura de 850 °C durante 50 minutos e 20 minutos, respectivamente. A concentração de POCl_3 foi de 0,082 %..... 121
- Tabela 3.33. Parâmetros elétricos médios e eficiência máxima das células solares fabricadas com difusão de fósforo e recozimento na temperatura de 850 °C durante 30 minutos e 20 minutos, respectivamente, e a vazão de O_2 com redução em 43 %. 126
- Tabela 3.34. Parâmetros elétricos médios e eficiência máxima das células solares fabricadas com difusão de fósforo e recozimento na temperatura de 850 °C durante 30 minutos e 20 minutos, respectivamente, e a vazão de O_2 em 100 %. 127
- Tabela 3.35. Parâmetros elétricos médios e eficiência máxima das células solares fabricadas com difusão de fósforo e recozimento na temperatura de 850 °C durante 30 minutos e 20 minutos, respectivamente, e a vazão de O_2 com aumento em 71 %. 128
- Tabela 3.36. Parâmetros elétricos médios e eficiência máxima das células solares fabricadas com a pasta PV159 e deposição de diferentes espessuras de filme AR..... 129
- Tabela 3.37. Variação da eficiência média das células solares fabricadas com a pasta PV159 e PV16A com emissores com diferentes resistências de folha e menores que $60 \Omega/\square$ 134
- Tabela 3.38. Variação da eficiência média das células solares fabricadas com a pasta PV159 e PV16A com emissor com diferentes resistências de folha e maiores que $60 \Omega/\square$ 135

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área da célula	cm ²
a-Si	Silício amorfo	-
BSC	<i>Buried Contact cell</i> – Célula com contatos enterrados	-
BSF	<i>Back Surface Field</i> – campo retrodifusor	-
C _s	Concentração de dopante na superfície do substrato	cm ⁻³
CIGS	Cobre-Índio-Gálio-Selênio	-
CPV	Célula solar para concentração	-
DSSC	Célula solar com corante fotossensível	-
E	Espessura da camada dopada	μm
E _C	Banda de condução – extremo inferior da banda de condução	eV
E _G	Bandgap – largura da banda proibida	eV
E _V	Banda de valência – extremo superior da banda de valência	eV
f _{sombra}	Fator de sombra	-
FF	Fator de forma	-
FSF	Front surface field – campo de superfície frontal	-
FV	Energia solar fotovoltaica	-
G	Irradiância solar incidente	W/cm ²
I	Corrente elétrica	A
I _L	Corrente elétrica fotogerada	A
I ₀	Corrente elétrica de saturação no escuro	A
I _{sc}	Corrente de curto-circuito	mA
J _{sc}	Densidade de corrente de curto-circuito	mA/cm ²
k	Constante de Boltzmann	J/K
MINP	<i>Metal-insulator-pn junction</i> – metal-isolante-junção pn	-
MIS	<i>Metal-insulator-semiconductor</i> – metal-isolante-semicondutor	-
N	Fator de idealidade	-
OPV	Célula solar orgânica	-
PCSC	<i>Point contacts solar cell</i> – célula solar de contatos pontuais	-
PERL	<i>Passivated emitter and rear locally diffused</i> – célula com emissor passivado e difusão posterior localizada	-
PESC	<i>Passivated Emitter Solar Cell</i> – célula solar com emissor passivado	-

P_{MP}	Potência máxima	-
q	Carga do elétron	C
R_S	Resistência em série	Ω
R_P	Resistência em paralelo	Ω
R_{\square}	Resistência de folha	Ω/\square
V	Tensão elétrica	V
V_E	Velocidade de esteira	cm/min.
V_{OC}	Tensão de circuito aberto	mV
t_D	Tempo de difusão de fósforo	minutos
t_R	Tempo de recozimento	minutos
T	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$
T_D	Temperatura de difusão de fósforo	$^{\circ}\text{C}$
T_R	Temperatura de recozimento	$^{\circ}\text{C}$
η	Eficiência	%
$\eta_{\text{máx.}}$	Eficiência máxima	%
ρ_b	Resistividade da base	$\Omega.\text{cm}$
σ	Condutividade	$(\Omega.\text{cm})^{-1}$
λ	Comprimento de onda	μm

RESUMO

CENCI, Angélica. **Desenvolvimento de Células Solares com Metalização por Serigrafia: Influência do Emissor n^+** . Porto Alegre. 2012. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O principal objetivo da indústria de células solares é obter alta eficiência e baixo custo de produção. Uma das linhas de atuação é o aumento da eficiência de células solares industriais. O objetivo desta dissertação é desenvolver células solares n^+pn^+ em lâminas de Si-Cz do tipo p, grau solar, com metalização por serigrafia e avaliar a influência do emissor n^+ e das pastas de prata PV159 e PV16A. Parâmetros como tempo, temperatura da difusão de fósforo, recozimento, processo de queima das pastas metálicas e espessura do filme antirreflexo foram otimizados experimentalmente. Também foi avaliada a influência do fator de sombra relativo à malha metálica, da concentração de $POCl_3$ durante a difusão de fósforo. Para a metalização com a pasta PV159, concluiu-se que a temperatura de difusão (T_D) de 875 °C e resistência de folha (R_{\square}) de 59 Ω/\square resultam na melhor eficiência de 13,7 %. Com o aumento da T_D para 900 °C verificou-se que todos os parâmetros elétricos tendem a diminuir com o aumento da R_{\square} , e a melhor eficiência obtida foi de 13,4 %. Verificou-se que o recozimento após a difusão de fósforo praticamente não afeta a eficiência das células solares, porém, aumenta levemente a profundidade da junção. A velocidade de esteira e a temperatura de queima para a pasta PV159 que resultaram em maior eficiência e maior fator de forma (FF) foram, 240 cm/min e 840 °C, respectivamente. Comprovou-se que a diminuição do fator de sombra de 9,4 % para 8,2 %, aumentou a J_{SC} sem reduzir o FF. Com a pasta PV16A, a T_D de 875 °C resultou na eficiência de 13,7 %, devido ao elevado FF. No entanto, com a redução da T_D para 850 °C, o FF sofre redução, devido ao aumento da R_{\square} . Com a introdução da etapa de recozimento, a J_{SC} diminuiu, porém o FF aumentou, elevando a eficiência de 10,8 % para 13,2 %. A concentração de $POCl_3$ de 0,1 % sem redução da vazão de O_2 e N_2 resultou na melhor eficiência para células com a pasta PV16A, de 13,9 %. Juntamente com o aumento do FF, a R_{\square} diminuiu, limitando a J_{SC} . A redução do fluxo dos gases levou a valores menores de J_{SC} , devido ao aumento da espessura da “zona morta”. Para ambas as pastas, o FF reduziu-se com o aumento da R_{\square} .

Palavras-Chaves: células solares, emissor n^+ , metalização por serigrafia.

ABSTRACT

CENCI, Angélica. **Development of Solar Cells with Metallization by Screen Printing: Influence of n^+ emitter**. Porto Alegre. 2012. Master Thesis. Post-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The main goal of the solar cell industry is to obtain high efficiency and low production cost. One line of action is to increase the efficiency of industrial solar cell. The goal of this dissertation is to develop n^+pn^+ solar cells in p-type Si-Cz wafer, solar grade, with metallization by screen printing and to evaluate the influence of the n^+ emitter and PV159 and PV16A silver pastes on cell efficiency. Parameters such as time, temperature of phosphorus diffusion, annealing, metal paste firing and anti-reflection coating thickness were optimized experimentally. We also evaluated the influence of the shadow factor metal grid, and the $POCl_3$ concentration during P diffusion. For the metallization with the PV159 paste, it was concluded that the diffusion temperature (T_D) of 875 °C and sheet resistance (R_{\square}) de 59 Ω/\square results in better efficiency of 13.7 %. With the increase in T_D to 900 °C it was found that all electrical parameters tend to decrease with increasing of R_{\square} and the better efficiency obtained was 13.4 %. It was verified that the annealing after the phosphorus diffusion hardly affects the efficiency of solar cells, however, slightly increases the junction depth. The belt speed and the temperature of the PV159 paste firing process resulting in higher efficiency and fill factor (FF) were 240 cm/min and 840 °C, respectively. It was shown that the reduction of the shadow factor from 9.4 % to 8.2 %, increased the J_{SC} without decreasing the FF. With the PV16A paste, the T_D of 875 °C results in efficiency of 13.7 %, due to the elevated FF. However, with the reduction of T_D to 850 °C, the FF is reduced due to the increase of R_{\square} . With the introduction of annealing step, the J_{SC} decreased, but the FF increased, raising the efficiency from 10.8 % to 13.2 %. The use of $POCl_3$ concentration of 0.1 % without reducing O_2 and N_2 flows resulted in better efficiency for cells with PV16A paste, achieving 13.9 %. Jointly with the increase of FF, the R_{\square} decreased, limiting the J_{SC} . The reduction of the gas flows led to lower values of J_{SC} , due to the increase of "dead zone" thickness. For both pastes, the FF decreased with the increase of R_{\square} .

Key-words: solar cell, n^+ emitter, metallization by screen printing.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Considerações Iniciais

Em escala mundial, aproximadamente 80 % da energia consumida pelo homem é proveniente de combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural). A utilização demasiada dessas fontes de energia conduz ao esgotamento de suas reservas e pode ser uma ameaça ao meio ambiente, que se manifesta, principalmente, por meio do aquecimento global e da acidificação do ciclo da água [1].

De acordo com o Balanço Energético Nacional de 2010, que está resumido na Figura 1.1, observa-se que 87,3 % da oferta de energia no mundo em 2007 correspondia a fontes não renováveis de energia (petróleo, gás natural, carvão mineral e urânio) e 12,7 % era proveniente de fontes renováveis, tais como a biomassa e represas para centrais hidrelétricas. Na biomassa e outras fontes estão incluídas as fontes renováveis, tais como resíduos sólidos urbanos, energia solar, eólica e geotérmica, entre outras [2].

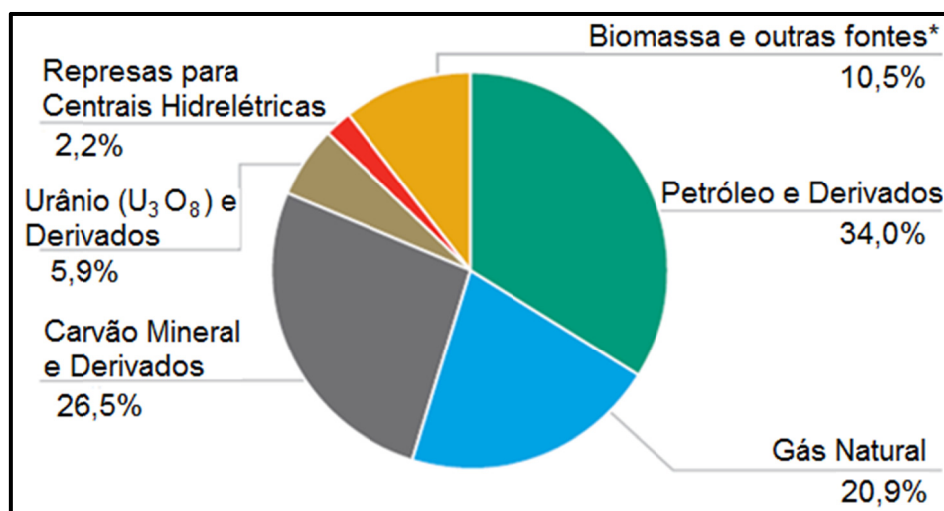


Figura 1.1. Distribuição do uso de fontes de energia no mundo em 2007 [2].

A queima de combustíveis fósseis em geral e do carvão de forma particular, se traduz, inevitavelmente, em emissões de gases precursores do efeito estufa (GEEs) na atmosfera, os quais são: o metano, o óxido nitroso e o gás carbônico. O aumento das concentrações de CO₂ na atmosfera tem papel fundamental no aumento do efeito estufa e é um dos principais gases de emissões antrópicas responsáveis pelo aquecimento global [3].

Estudos relatados no Quarto Relatório de Avaliação (AR4) apontam um aumento provável na temperatura global entre 2 °C e 4,5 °C, previstos para meados do século XXI, em relação aos níveis registrados antes da era Pré-Industrial, devido ao aumento da concentração de GEEs na atmosfera, segundo o *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) de 2007 [3].

Com base nos dados relatados, é evidente a necessidade de se propor alternativas para a redução da emissão desses gases poluentes causadores do efeito estufa, pois, se não houver a estabilização dessas emissões, as mudanças climáticas e o aquecimento global serão irreversíveis ao longo dos anos. Em relação ao esgotamento das fontes tradicionais de produção de energia, a preocupação dos governos e empresas vem crescendo.

O uso de fontes renováveis de energia proporciona o aproveitamento dos recursos naturais de maneira adequada e é o mais importante passo para que se possa reverter o quadro que se desloca em ritmo acelerado, rumo a novas catástrofes ambientais, a problemas ecológicos e ao aquecimento global. Além disso, são abundantes e garantem a sustentabilidade e renovação dos recursos naturais. Atualmente, o consumo mundial de energia é de 10 terawatts (TW) por ano, e em 2050, estima-se o consumo da ordem de 30 TW. O mundo vai precisar de cerca de 20 TW de potência, que não emitam CO₂, para estabilizar a quantidade de CO₂ na atmosfera até meados deste século [4].

A energia proveniente do Sol é fonte renovável de energia, e seu aproveitamento é uma das alternativas energéticas mais promissoras para se enfrentar os desafios e a necessidade de diversificar e ampliar a produção de energia elétrica. A energia solar é abundante e renovável a cada dia, não polui e

nem prejudica o ecossistema. É considerada de extrema importância na preservação do meio ambiente, apresenta vantagens sobre as outras formas de obtenção de energia e praticamente não influencia diretamente no efeito estufa.

O Sol irradia a terra todos os dias com um potencial energético extremamente elevado e incomparável a qualquer outro sistema de energia. Anualmente, a irradiação solar é o equivalente a 10.000 vezes a energia consumida pela população mundial nesse mesmo período. Considerando que o Sol produz continuamente 390 sextilhões (390×10^{21}) de quilowatts de potência e emite energia em todas as direções, recebendo a Terra uma pequena parte desta, mesmo assim, a Terra recebe mais de 1.500 quatrilhões ($1,5 \times 10^{18}$) de quilowatts-hora de energia por ano [5].

O uso da energia solar para a produção de energia elétrica é uma importante e promissora alternativa como fonte renovável de energia. Porém, tem como desvantagem a necessidade de altos investimentos iniciais para a instalação dos sistemas fotovoltaicos. Diante disso, fica claro que é preciso continuar investindo em novas pesquisas para seu desenvolvimento, na redução dos custos de produção e na obtenção de maior eficiência na conversão. Atualmente, a produção de dispositivos fotovoltaicos anual é crescente. No mundo, no ano de 2010 teve seu recorde na fabricação de células solares, com um aumento de 118 %, no qual houve um aumento na potência de 12,6 GW em 2009, para 27,2 GW em 2010. Em 2011, a produção foi de 37 GW [6].

A conversão direta da energia solar em energia elétrica é a área de pesquisa denominada de energia solar fotovoltaica e é realizada por dispositivos chamados de células solares, as quais associadas eletricamente e encapsuladas compõem o módulo fotovoltaico.

Segundo o estudo “*World Energy Outlook 2009*” (WEO-2009) a produção de energia elétrica no mundo a partir de energia solar é atualmente pequena, mas está crescendo rapidamente e deve atingir quase 280 TWh em 2030, contra apenas 4 TWh em 2007. Este aumento está resumido na Figura 1.2, onde OECD são os países membros da organização para a cooperação e desenvolvimento econômico,

que participam do programa de energia que visa promover a colaboração internacional em tecnologia energética e Non-OECD são os países não-membros desta organização [7].

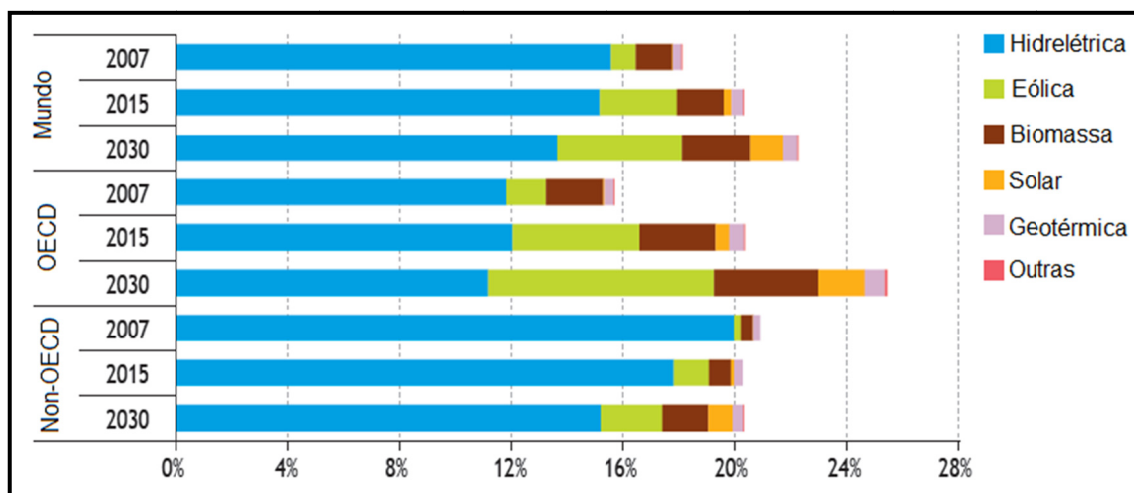


Figura 1.2. Distribuição de energias renováveis para produção de energia elétrica por região no cenário de referência estabelecido por WEO-2009 [7].

A energia solar fotovoltaica, apesar de promissora, apresenta alguns problemas, como o custo de produção maior que as fontes convencionais. Atualmente o principal objetivo da indústria de células solares é obter alta eficiência de conversão fotovoltaica e baixo custo, de forma que a energia solar fotovoltaica atinja a paridade tarifária. Diversas tecnologias já foram desenvolvidas ao longo da história de células solares, porém ainda não se conseguiu atingir tal objetivo de forma satisfatória.

Os substratos para a produção de células solares são compostos de vários materiais semicondutores. O silício é o material mais utilizado para a fabricação de células solares. Mais de 95 % de todas as células solares produzidas no mundo são compostas de silício, sendo que 86 % utilizam silício cristalino para sua fabricação. Por ser o segundo elemento mais abundante na crosta terrestre, o silício apresenta a vantagem de estar disponível em quantidades suficientes [8].

Green *et al.* [8] elaboraram uma tabela com as maiores eficiências de células solares. A célula solar com maior eficiência obtida até hoje, foi produzida em escala

laboratorial em 1999, onde foi alcançada a eficiência de 25 %, utilizando silício cristalino de alta qualidade [9], [10].

Células industriais são processadas, basicamente, em lâminas de silício cristalino tipo p com emissor homogêneo e metalização por serigrafia. Os processos de fabricação são considerados relativamente simples e de baixo custo, porém a eficiência média mundial dos módulos fotovoltaicos é baixa. A eficiência de células de silício cristalino usadas para fabricar módulos comerciais varia entre 11 % e 19,7 % conforme mostra a Tabela 1.1 [11].

Tabela 1.1. Eficiência média dos módulos comerciais compostos por células solares de silício cristalino [11].

Eficiência do modulo comercial								
Tecnologia	Primeira Geração: Silício cristalino		Segunda Geração: Filme fino				Terceira Geração:	
	Mono	Multi	a-Si	CdTe	Cl(G)S	a-Si/ μ c-Si	CPV ¹	DSSC/ OPV ²
-								
Eficiência da célula	16-22%	14-18%	5,4-7,7%	9-12,5%	7,3-12,7%	7,5-9,8%	30-38%	2-4%
Eficiência do módulo	13-19,7%	11-15%	-	-	-	-	~25%	-
Área necessária por kW (para módulo)	~7m ²	~8m ²	~15m ²	~10m ²	~10m ²	~12m ²	-	-

¹CPV - Célula solar para concentração.

²DSSC/OPV - Célula solar com corante fotossensível / célula solar orgânica.

O funcionamento de uma célula solar de silício está baseado na junção pn, formada entre uma região com excesso de elétrons e outra com excesso de lacunas. Neste caso, quando há incidência de radiação solar, ocorre o efeito fotovoltaico e, por consequência, a produção de tensão e corrente elétrica. Nas células de silício cristalino, a junção pode ser formada por meio da difusão de uma camada de fósforo na lâmina que originalmente está dopada com boro. Essa camada de fósforo é denominada de emissor [1].

O emissor é uma das regiões mais relevantes de uma célula solar. Os emissores homogêneos são obtidos mediante uma difusão em alta temperatura (800

°C a 1000 °C). Um dos inconvenientes do uso de um emissor homogêneo é a alta resistência de contato entre o emissor e as trilhas metálicas, formadas na metalização por serigrafia, podendo causar perdas de potência e por consequência, de eficiência [1], [12]. Para reduzir esta resistência em série, pode-se aumentar a concentração de dopante em superfície, mas outro fator que limita a eficiência é a recombinação de portadores de carga minoritários na região altamente dopada.

A necessidade de buscar alternativas para tais problemas permeiam para o desenvolvimento de processos de fabricação de células solares em que, além de visar o baixo custo de produção, buscam aumentar eficiência das células formadas por emissores homogêneos e metalização por serigrafia.

1.2. Objetivos

Este estudo teve como objetivo principal desenvolver células solares em lâminas de Si-Cz do tipo p, grau solar, com metalização por serigrafia, bem como otimizar a difusão de fósforo e avaliar a influência do emissor n^+ e das pastas de prata PV159 e PV16A.

Os objetivos específicos foram:

- Otimizar e caracterizar experimentalmente o emissor n^+ formado pela difusão de fósforo a partir de $POCl_3$, com variação do tempo e da temperatura, avaliando os parâmetros elétricos das células solares metalizadas com a pasta PV159.

- Otimizar experimentalmente o processo de queima da pasta PV159 para emissores com diferentes resistências de folha.

- Avaliar a influência do fator de sombra da malha metálica frontal formada com a pasta PV159.

- Otimizar a espessura do filme antirreflexo em células solares metalizadas com a pasta PV16A.

- Avaliar a influência da temperatura e do tempo de difusão de fósforo e do recozimento para células solares metalizadas com a pasta PV16A.

- Verificar a influência da concentração dos gases e do dopante em células solares metalizadas com a pasta PV16A.

- Comparar os resultados obtidos com células solares com diferentes resistências de folha do emissor n^+ e metalizadas com a pasta PV159 e PV16A.

2. A CÉLULA SOLAR

A célula solar é um dispositivo que converte diretamente a energia solar em energia elétrica. O fenômeno físico é conhecido como efeito fotovoltaico. Quando não iluminada, a célula solar tem funcionamento equivalente a um diodo. Ao se iluminar esses dispositivos, a absorção de fótons resulta na criação de pares elétron-lacuna em excesso [1].

Quando a radiação solar (fótons) incide sobre a célula solar, produz uma corrente e uma tensão elétrica e deste modo, energia elétrica. A corrente gerada é proporcional à intensidade da radiação solar incidente [13]. Esse processo depende do material e do comprimento de onda da radiação, para que um elétron salte para um estado de energia mais alto. Uma variedade de materiais podem potencialmente satisfazer os requisitos para a conversão de energia solar, mas na prática os materiais mais utilizados são os semicondutores com formação de uma junção pn [14].

Quando a radiação solar incide sobre um material semicondutor, os fótons que a constituem transmitem sua energia aos elétrons de valência do semicondutor, rompendo a ligação que os mantêm unidos aos respectivos átomos. Para cada ligação rompida, há um elétron livre que poderá se movimentar dentro do sólido. A falta do elétron na ligação rompida, denominada de lacuna, também pode se mover livremente no interior do sólido, transferindo-se de um átomo para outro devido ao deslocamento dos elétrons. O movimento dos elétrons e lacunas em direções opostas gera uma corrente elétrica no semicondutor capaz de circular por um circuito externo, e liberar a energia cedida pelos fótons ao criar os pares elétron-lacuna, conforme mostra a Figura 2.1 [1], [15].

Para separar os elétrons e lacunas, um campo elétrico interno é formado no semicondutor, o qual faz com que os elétrons foto gerados na região p migrem para a região n e as lacunas foto geradas na região n difundam para a região p da célula solar, e vice-versa [1].

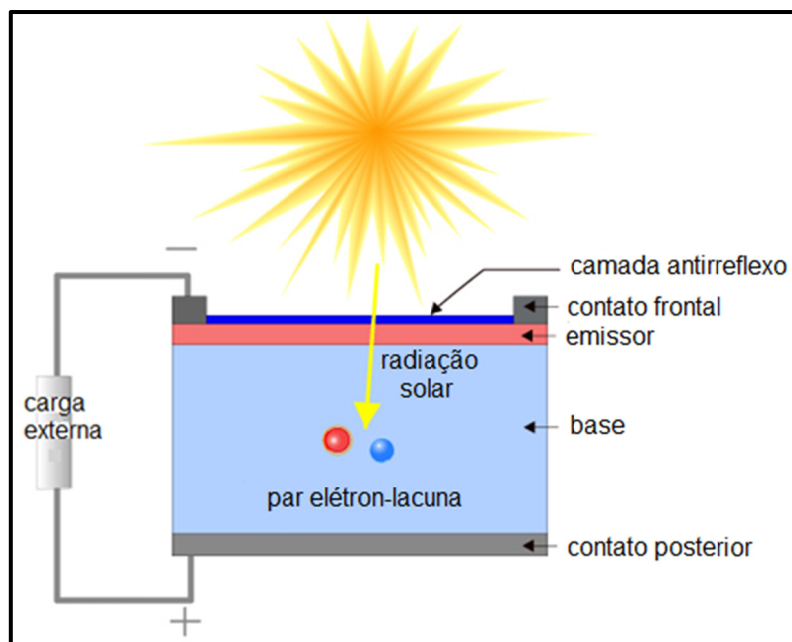


Figura 2.1. Seção Transversal de uma célula solar com incidência de radiação solar [15].

2.1. Evolução Histórica

O efeito fotovoltaico foi descoberto em 1839, pelo físico francês Edmund Becquerel, quando observou uma diferença de potencial entre dois eletrodos em uma célula eletroquímica sob iluminação. Um efeito similar foi observado em 1876 por dois cientistas britânicos W. G. Adams e R. E. Day enquanto trabalhavam em um dispositivo de estado sólido feito de selênio. No entanto, somente em 1883 que C. E. Fritz percebeu o potencial de uma célula fotovoltaica como um meio para a conversão de radiação solar em energia elétrica. Apesar dos progressos ao longo dos próximos 60 anos com a descoberta de uma gama de materiais, a eficiência desses dispositivos permaneceu menor que 1 % até a rápida evolução da tecnologia de silício em 1950 [16].

Os Laboratórios Bell fabricaram as primeiras células solares de silício cristalino, em 1953, alcançando a eficiência de 4,5 %. Em 1954, a eficiência dos

dispositivos foi de 6 % [17]. Por volta de 1961, foi desenvolvida uma célula de 14,5 % de eficiência, a qual foi fabricada a partir do substrato dopado com fósforo [18]. Estas células solares foram utilizadas somente em aplicações espaciais [16], [17].

Na década de 1970 a crise no fornecimento de energia vivida pela dependência mundial do petróleo levou a um crescimento repentino de interesse em fontes alternativas de energia e financiamento para pesquisa e desenvolvimento nessas áreas. A conversão de energia solar em elétrica passou a ser um assunto de grande interesse durante este período e uma série de estratégias visavam a produção de dispositivos fotovoltaicos e materiais mais baratos. Dispositivos melhores e com maior eficiência foram desenvolvidos, além do interesse em reduzir o custo. Houve também a busca de materiais alternativos, como o silício policristalino, silício amorfo e outros materiais para fabricar células de “filmes finos” [17].

Foi então, por volta de 1970 que surgiu a ideia da deposição de alumínio sobre a região posterior da célula, produzindo um campo retrodifusor, também denominado de BSF, do termo em inglês *back surface field*, formando uma camada altamente dopada p^+ [3]. No ano de 1973, os laboratórios *COMSAT* iniciaram o uso da fotolitografia no processo de metalização dos contatos frontais da célula. E no ano de 1974, com o intuito de continuar buscando melhorias na eficiência das células solares, foi utilizado um ataque anisotrópico na superfície da lâmina de silício com orientação dos planos {100}, havendo a formação de micropirâmides. Esse processo é conhecido como texturação e tem como objetivo reduzir a refletância e aumentar o aprisionamento da luz incidente, por meio de reflexões múltiplas, que acarretam em uma maior absorção da radiação solar no material, resultando em células solares de aproximadamente 17 % de eficiência [16].

Após este período, diversos tipos de estrutura de células solares foram desenvolvidos, como a MIS (*metal-insulator-semiconductor* – metal-isolante-semicondutor), a MINP (*metal-insulator-pn junction* – metal-isolante-junção pn), a PESC (*passivated emitter solar cell* – célula solar com emissor passivado), a PCSC (*point contacts solar cell* – célula solar de contatos pontuais) e a célula PERL

(*passivated emitter and rear locally diffused* – célula com emissor passivado e difusão posterior localizada).

No ano de 1990 a produção de células fotovoltaicas expandiu a uma taxa de 15 % a 25 % ao ano, provocando, juntamente com o desenvolvimento tecnológico, uma redução no custo [17]. Os dispositivos baseados na célula PERL também foram apresentados com emissor seletivo e elevados tempo de vida dos portadores minoritários, e no final da década de 1990 foi obtida a eficiência de 25 % [16].

Nos últimos anos, a eficiência das células de silício cristalino industriais foi aumentada para cerca de 19 % para células fabricadas em substratos de silício crescidos pelo método Czochralski (Si-Cz), base p e para 22,4 % para lâminas de silício obtidas pela fusão zonal flutuante (Si-Fz), base n [16]. As melhorias na eficiência das células por meio de pesquisas continuam em constante desenvolvimento até os dias atuais.

2.2. Junção pn

A junção pn é formada pela difusão de dopante tipo n em material semiconductor tipo p ou vice-versa [19].

Considerando o silício como o material semiconductor, uma das regiões, chamada tipo n, é dopada com elementos do grupo V-A da tabela periódica (fósforo, arsênio ou antimônio), os quais têm cinco elétrons de valência, um a mais que o silício. É uma região com uma concentração de elétrons maior que a de lacunas. A outra região, chamada de tipo p, é dopada com elementos do grupo III-A da tabela periódica (boro, alumínio, gálio ou índio), que tem três elétrons de valência, um a menos que o silício. Esta é uma região com uma concentração de lacunas maior que a de elétrons. A diferença de concentração de elétrons e lacunas entre ambas as regiões cria um campo elétrico dirigido da região n para a região p, que é responsável por separar os pares elétron-lacuna que são produzidos quando se incide radiação solar na célula fotovoltaica [20]. Este campo é formado devido à existência de cargas elétricas fixas na rede cristalina, na zona de depleção, originadas pelos portadores de carga livres que, durante a formação da junção, se

difundiram para o lado oposto. As cargas elétricas fixas são os íons positivos gerados no material tipo n, e os íons negativos gerados no material tipo p. No equilíbrio, há a formação de uma barreira de potencial, impedindo a difusão continuada de portadores majoritários de um lado para o outro. No lado n da junção, existe uma quantidade maior de elétrons na banda de condução do que lacunas e neste caso os elétrons são chamados portadores majoritários e as lacunas de portadores minoritários. No lado p da junção, as lacunas são chamadas portadores majoritários e os elétrons de portadores minoritários [15].

2.3. Princípio de Funcionamento da Célula Solar de Silício

O funcionamento de uma célula solar está baseado na geração e recombinação de portadores de carga, na coleta dos portadores, na geração de tensão e corrente elétrica, na fuga de corrente devido à resistência em paralelo e na dissipação de energia devido à resistência elétrica em série.

2.3.1. Geração

A geração de corrente elétrica em uma célula solar envolve dois processos principais. O primeiro processo é a absorção de fótons incidentes para criar pares elétron-lacuna. O segundo processo é a geração de pares elétron-lacuna na célula solar, desde que o fóton incidente tenha uma energia maior do que a energia da zona proibida [21].

Um semicondutor pode conduzir eletricidade quando alguns elétrons ocupam sua banda de condução ou lacunas ocupam a banda de valência. A energia na parte inferior da banda de condução é denominada E_C e a energia na parte superior da banda de valência é chamada de E_V . Entre as duas bandas permitidas está o *gap* de energia ou banda proibida (E_G). A energia mínima necessária para a formação dos pares elétron-lacuna é dada por: $E_G = E_C - E_V$ e é a energia necessária para o elétron saltar da banda de valência para a banda de condução. Como exemplo, à temperatura ambiente, o E_G do silício é de 1,14 eV e do arseneto de gálio é de 1,42 eV. Esse valor varia com a temperatura [22]. A energia dos fótons irradiados sobre o material semicondutor, ao ser absorvida pelos elétrons da banda de valência, os

promove para a banda de condução, produzindo desta maneira a geração de portadores de carga [1]. A absorção direta ocorre quando o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução estão posicionados no mesmo valor de do módulo do vetor de onda. Já na absorção indireta, típica do silício, o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência ocorrem em diferentes valores do momento do cristal, além de necessitar do auxílio de fônons para que ela ocorra, como mostra a Figura 2.2 [14].

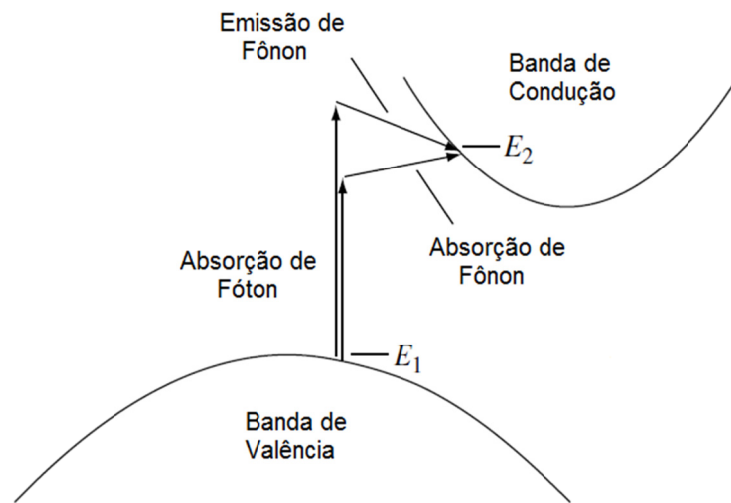


Figura 2.2. Geração de portadores de carga a partir da promoção dos elétrons da banda de valência para a banda de condução em um semiconductor de banda de energia indireta [14].

O coeficiente de absorção (α) está relacionado com a energia do fóton de formas diferentes dependendo se a transição ocorre no material de forma direta ou indireta. As equações seguintes representam essa dependência [14]:

$$\alpha = c (h\nu - E_g)^{1/2}, \text{ para transição direta} \quad (2.1)$$

$$\alpha = c (h\nu - E_g)^2, \text{ para transição indireta} \quad (2.2)$$

Onde $h\nu$ é a energia do fóton e c é uma constante.

No entanto, os elétrons (em materiais tipo p) e lacunas (em materiais tipo n) são metaestáveis e só existem, em média, por um período de tempo antes que eles

se recombinem, denominado de tempo de vida dos portadores minoritários. Se o portador recombina, então a geração do par elétron-lacuna é perdida e nenhuma energia elétrica pode ser produzida [21].

O segundo processo para a produção de energia elétrica na célula é a coleta desses portadores pela junção pn, a qual impede a recombinação. Os portadores são separados pela ação do campo elétrico existente nessa junção. Se o portador minoritário chega à junção pn, é separado pelo campo elétrico (na junção), tornando-se um portador majoritário [15].

2.3.2. Recombinação

A recombinação pode ser definida como a associação de um elétron e uma lacuna, reconstituindo uma ligação covalente e liberando certa quantidade de energia. Os elétrons existentes na banda de condução estão em um estado metaestável, e podem voltar a ocupar uma posição de menor energia na banda de valência. Quando esse mecanismo ocorre, o elétron deve ocupar um estado vazio da banda de valência [13].

Quando um semicondutor é retirado do estado de equilíbrio térmico, por meio de uma excitação externa (incidência de fótons), a concentração de portadores de carga e a formação dos pares elétron-lacuna tendem a aumentar. Quando a intensidade da incidência de fótons decai, a concentração de elétrons e lacunas tende a retornar aos seus valores de equilíbrio. Este processo é chamado de recombinação [19]. Existem três tipos básicos de mecanismos de recombinação em um semicondutor. Estes são:

Recombinação Radioativa:

A recombinação radioativa é exatamente o processo inverso ao processo de geração. Ocorre quando os elétrons saltam da banda de condução para a banda de valência [14], [19]. É o mecanismo de recombinação que domina em semicondutores de banda de energia direta. No entanto, a maioria das células solares são feitas de silício, que é um semicondutor de banda de energia indireta e a recombinação radiativa é extremamente baixa. A característica da recombinação radiativa consiste

em um elétron diretamente se combinar com uma lacuna na banda de condução e liberar um fóton [19].

Recombinação SRH (*Shockley-Read-Hall*):

A recombinação SRH ocorre via níveis de defeitos ou impurezas presentes nos semicondutores, que podem dar origem a níveis de energia permitidos dentro da banda proibida. Esses níveis criam um processo de recombinação que ocorre em duas etapas. Primeiramente o elétron na banda de condução decai para um nível de energia da impureza ou defeito, e após salta para a banda de valência, recombinando-se com uma lacuna [19].

Recombinação Auger:

A recombinação Auger ocorre quando um elétron libera energia para um segundo elétron, na banda de condução (ou lacuna na banda de valência), o qual salta para um nível mais alto de energia, como mostra a Figura 2.3 [14]. Esse segundo elétron, então, relaxa e volta à sua energia original, por meio da emissão de fônons [19]. Essa recombinação é muito importante em células solares formadas com emissores homogêneos altamente dopados [14].

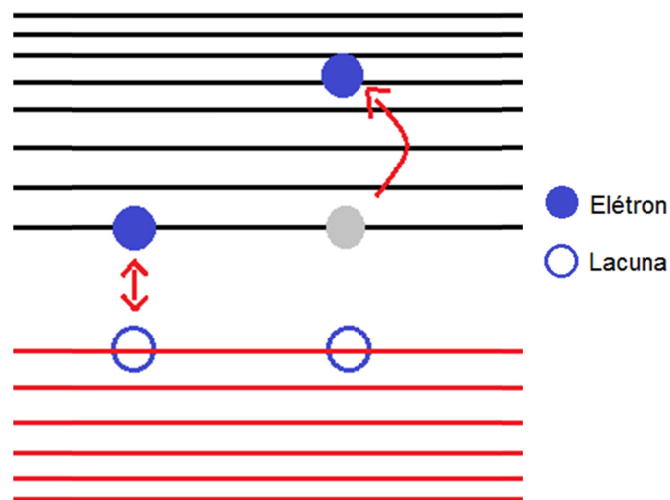


Figura 2.3. Representação da recombinação Auger: um par elétron-lacuna se aniquila e a energia é absorvida por um terceiro portador (representado pelo "elétron" cinza claro) que é excitado para níveis de maior energia.

2.3.3. Características Elétricas de uma Célula Solar

Os parâmetros elétricos de células solares são obtidos com a medição da curva característica da corrente elétrica em função da tensão aplicada (I-V), em condições padrão de medição.

A curva I-V de uma célula solar é a superposição da curva I-V de um diodo no escuro com a corrente elétrica gerada pela radiação solar incidente. A radiação solar tem o efeito de deslocar a curva I-V para o quarto quadrante. A potência elétrica produzida é um fator importante que pode ser extraído da curva I-V. O ponto de maior potência ($P_{MP} = V_{MP} \times I_{MP}$) da célula corresponde ao ponto da curva no qual o produto $V \times I$ é máximo, onde V_{MP} é a tensão no ponto de máxima potência e I_{MP} é a corrente elétrica no ponto de máxima potência [1].

Os parâmetros elétricos que são utilizados para caracterizar as células solares são: a corrente de curto-circuito (I_{SC}), a tensão de circuito aberto (V_{OC}), o fator de forma (FF) e a eficiência (η), os quais são determinados a partir da curva I-V, como representa a Figura 2.4. A densidade de corrente de curto-circuito (J_{SC}) é a I_{SC} dividida pela área da célula [19].

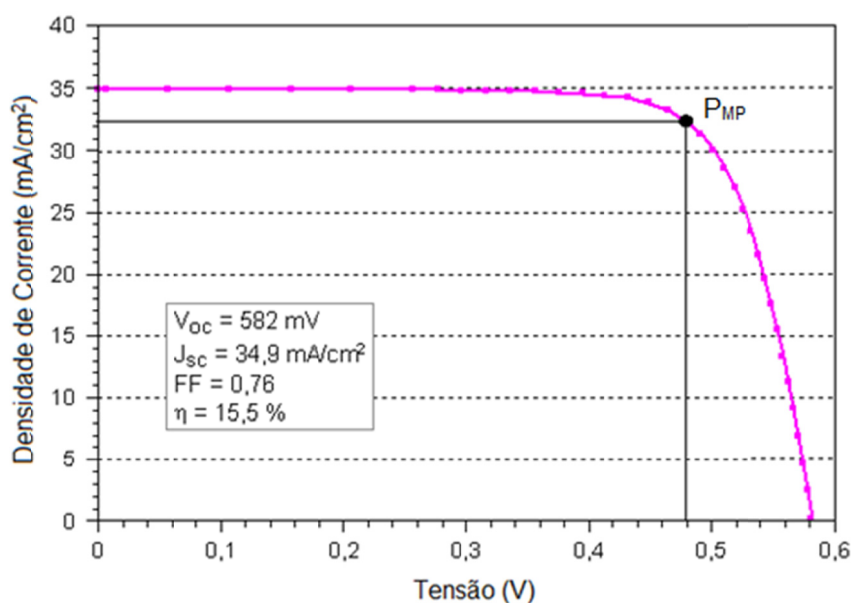


Figura 2.4. Curva característica da densidade de corrente elétrica em função da tensão elétrica aplicada (J-V) de uma célula solar fabricada em escala piloto no Núcleo de Tecnologia em Energia Solar da PUCRS.

A eficiência de uma célula solar é sensível a variações da irradiância solar, temperatura e ao espectro da radiação solar incidente. Para facilitar uma comparação precisa entre as células solares medidas em momentos e locais diferentes, um espectro padrão e irradiância foram definidos para a radiação solar fora da atmosfera da Terra e na superfície da Terra [15].

A medição da curva I-V é feita em condições padrão, internacionalmente estabelecidas, as quais são: temperatura da célula de 25 °C, irradiância incidente de 1000 W/m² e espectro da irradiância solar AM1,5G. A letra “G” representa a abreviação de "global", isto é, inclui a radiação total sobre uma superfície horizontal, a qual é a soma da radiação direta e a radiação difusa. O número “1,5” indica a massa de ar, definida como a trajetória dos raios solares ao atravessar a atmosfera e chegar na Terra, em relação a trajetória quando o Sol está no zênite do observador [23], [15].

A corrente elétrica de curto-circuito é a corrente que passa através da célula solar quando a tensão elétrica na mesma é zero, ou seja, quando a célula solar está em condições de curto-circuito. A corrente de curto-circuito aparece devido aos portadores gerados e coletados no material pela incidência da radiação solar. Para uma célula solar ideal, a corrente de curto-circuito e a corrente elétrica gerada pela radiação solar (I_L) são iguais, sendo assim, se pode dizer que a I_{SC} é a corrente máxima que pode ser obtida de uma célula solar [1], [19]. A I_{SC} depende de uma série de fatores, tais como, da área da célula solar, do número de fótons incidentes, do espectro da radiação solar incidente, das propriedades ópticas da célula solar (absorção e reflexão) e da probabilidade de coleta de portadores de carga na célula solar, que depende principalmente da passivação da superfície e do tempo de vida dos portadores minoritários na célula [14]. A corrente de curto-circuito é dada pela Equação 2.3 [1]:

$$I_{SC} = I(V = 0) \approx I_L \quad (2.3)$$

Se o dispositivo é mantido em circuito aberto ($I = 0$) tem-se a tensão de circuito aberto (V_{OC}), que é a tensão máxima que pode ser medida em uma célula

solar sob incidência de radiação solar. Neste caso, a corrente que circula é nula ($I=0$). A tensão de circuito aberto é calculada pela Equação 2.4:

$$V_{OC} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_0} + 1 \right) \quad (2.4)$$

Onde I_0 é a corrente de saturação no escuro, I_L é a corrente fotogerada, n é o fator de idealidade, T é a temperatura, k é a constante de Boltzmann e q é a carga do elétron [1].

A Equação 2.4 mostra que a V_{OC} depende da corrente de saturação no escuro e da corrente gerada pela célula solar. Enquanto a I_{SC} normalmente apresenta uma pequena variação, a corrente de saturação pode apresentar variações de ordens de grandeza, uma vez que depende da recombinação dos portadores de carga minoritários na célula solar. A tensão de circuito aberto pode ser considerada como uma medida da recombinação no dispositivo [14], [19].

Células solares de silício cristalino de alta qualidade têm tensão de circuito aberto de até 730 mV sob condições padrão de medição, enquanto que dispositivos comerciais em silício cristalino normalmente têm tensões de circuito aberto em torno de 600 mV [15], [19].

A corrente de curto-circuito e a tensão de circuito aberto são a corrente e a tensão elétrica máxima, respectivamente, de uma célula solar. No entanto, em ambos os pontos de operação, a potência da célula solar é zero.

O fator de forma (FF) é um parâmetro que, em conjunto com a V_{OC} e a I_{SC} , determina a potência máxima de uma célula solar, ou seja, o FF é definido como a relação entre a potência elétrica máxima produzida pela célula solar e o produto $V_{OC} \times I_{SC}$ [1], [24]. O fator de forma é comumente determinado a partir de medição da curva IV e é dado por [1], [24]:

$$FF = \frac{V_{MP} \cdot I_{MP}}{V_{OC} \cdot I_{SC}} \quad (2.5)$$

O FF das células solares possui, em média, valores que ficam entre 0,70 e 0,80. Quanto mais retangular for a curva de uma célula solar, isto é, quanto maior for o FF, maior será a eficiência da mesma [1].

A eficiência de conversão de energia solar em energia elétrica de uma célula solar é definida como a razão entre a potência elétrica, produzida sob condições padrão de medição, e a potência da energia solar incidente sobre o dispositivo:

$$\eta = \frac{I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{A \cdot G} \quad (2.6)$$

Onde A é a área da célula e G é a irradiância solar incidente [1], [25].

2.3.4. Resistência em Série

A resistência em série (R_s) é um parâmetro responsável pela redução da eficiência em células solares [26], [15]. Além de maximizar a absorção e minimizar a recombinação, a condição necessária para alcançar uma alta eficiência de células solares é minimizar as perdas devido à resistência em série e em paralelo.

Um dos principais parâmetros que devem ser considerados no projeto de uma célula solar são o dimensionamento da malha de metalização e a resistência de contato entre a malha metálica e as regiões altamente dopadas. Dessa forma, esses parâmetros devem ser cuidadosamente projetados para cada tipo, tamanho e estrutura da célula solar, a fim de otimizar a eficiência da célula solar [1], [14].

No caso de uma célula solar com junção pn, a resistência em série está relacionada com a resistência no emissor, nas trilhas metálicas, nos contatos metal-semicondutor e na base, conforme ilustra a Figura 2.5 [15].

Estas perdas resistivas são variáveis em função do projeto da célula solar e das tecnologias empregadas.

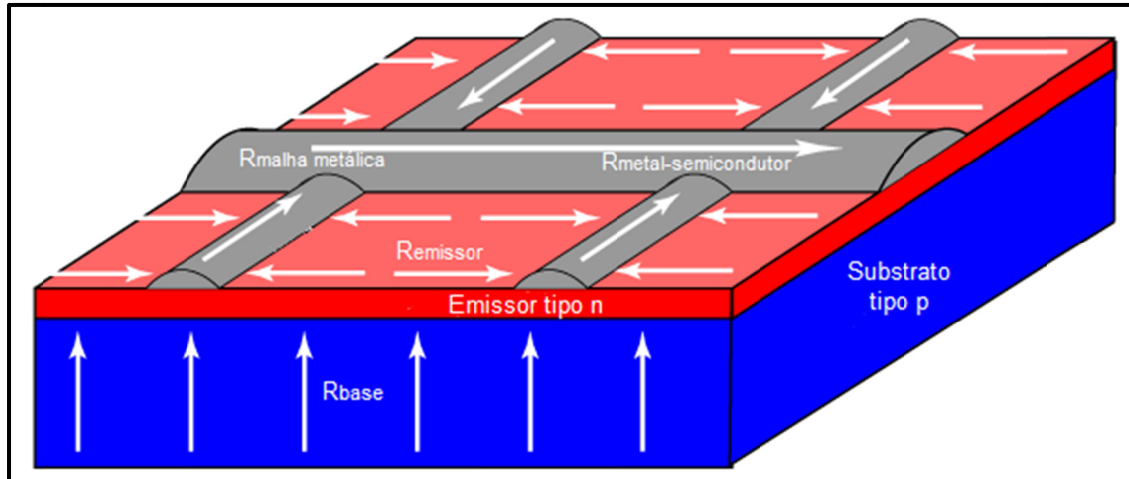


Figura 2.5. Fluxos de corrente elétrica na célula solar e os componentes da resistência em série [15].

O principal impacto da resistência em série é reduzir o fator de forma, como mostra a Figura 2.6 e conseqüentemente, a eficiência das células solares. Porém, valores excessivamente elevados podem também reduzir a corrente de curto-circuito. Este resultado é obtido pela equação da corrente em função da tensão aplicada, como segue [1], [19]:

$$I = I_L - I_0 \left[\exp \frac{e(V + IR_s)}{mKT} - 1 \right] - \frac{V + IR_s}{R_p} \quad (2.7)$$

Onde I é corrente elétrica da célula, I_L é a corrente foto gerada, V é a tensão nos terminais de células, T é a temperatura, q é a carga do elétron e k é a constante de Boltzmann, n é o factor de idealidade e R_s e R_p são as resistências em série e em paralelo da célula, respectivamente.

A resistência de folha afeta a resistência lateral do emissor e a resistência de contato e, conseqüentemente, influencia na resistência em série total. Para a face frontal n^+ , Luque [14], Duerincky *et al.* [27] e Goetzberger *et al.* [28] calcularam a resistência lateral do emissor a partir da Equação 2.8, onde d é a distância entre as trilhas, A_{total} é a área total da célula e R_f é a resistência de folha, como segue:

$$R_3 = \frac{R_f d^2}{12 A_{total}} \quad (2.8)$$

A resistência de contato metal-semicondutor é dada pela Equação 2.9, onde L é a largura da trilha metálica e ρ_c é a resistividade de contato:

$$R_4 = \frac{\sqrt{\frac{\rho_c}{R_f}} R_f}{2 \tanh \left(\frac{L}{\sqrt{\frac{\rho_c}{R_f}}} \right)} \cdot \frac{1}{A_{\text{total}}} \quad (2.9)$$

Pode-se observar na Figura 2.6 que, para obter uma célula eficiente, é necessário que se tenha uma resistência em série baixa, visto que o efeito da resistência em série é reduzir a área do retângulo obtida por $J_{SC} \times V_{OC}$ [17].

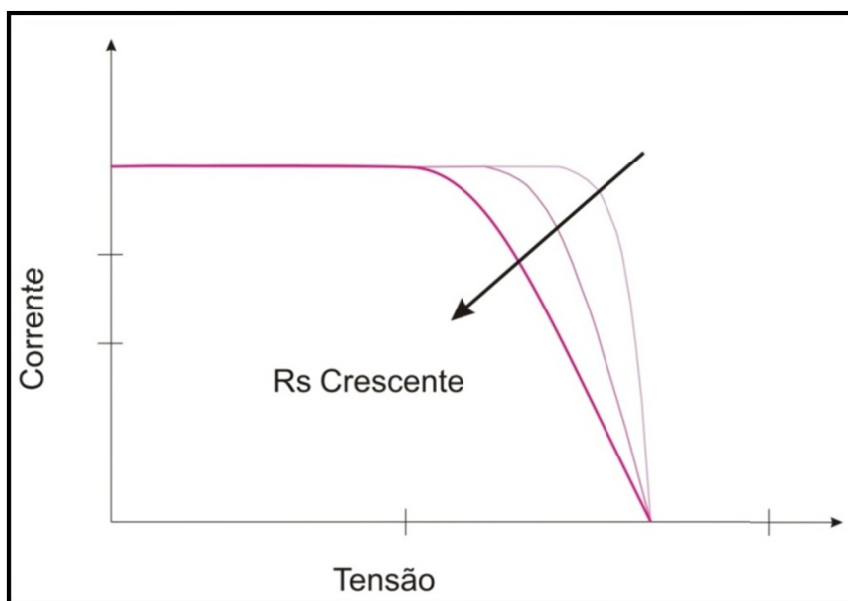


Figura 2.6. Efeito do aumento da resistência em série [17].

A malha metálica frontal é necessária para coletar a corrente elétrica gerada pela célula solar. É formada pela barra coletora, a qual será diretamente conectada a um dispositivo externo, e pelas trilhas, que são as áreas metalizadas mais finas. A Figura 2.7 ilustra a malha metálica frontal típica de uma célula solar [15].

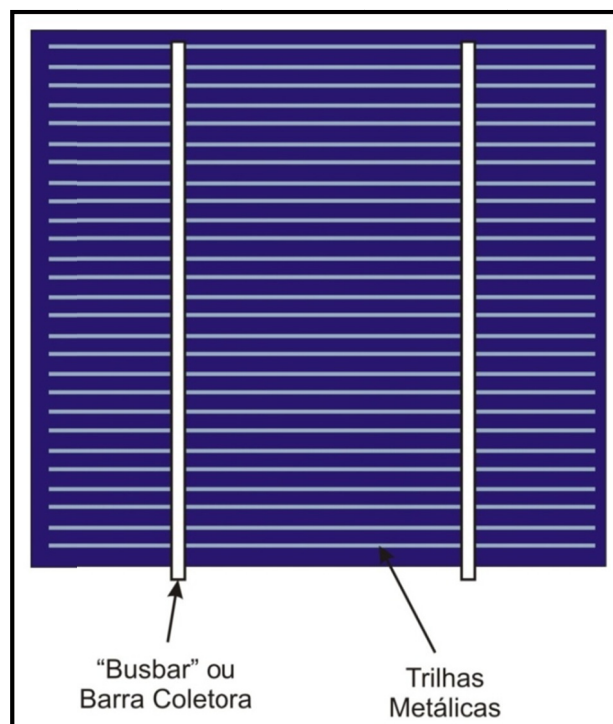


Figura 2.7. Desenho da malha metálica frontal de uma célula solar. As barras coletoras conectam as trilhas metálicas [15].

A resistência de base refere-se à resistência elétrica devido à circulação da corrente através da base da célula, a qual depende da espessura da base e da resistividade da base (ρ_b) e não representa um importante componente da resistência em série. A resistência de base é assumida como sendo constante e pode ser considerada como a resistência à corrente no volume da célula [26].

A resistência no emissor refere-se à circulação da corrente através do emissor da célula e depende da resistência de folha do emissor e do desenho da malha metálica da célula. Com base na resistência de folha, a perda de potência devida à resistência do emissor pode ser calculada em função do espaçamento entre as trilhas metálicas no contato superior [26].

A resistência da malha metálica frontal e posterior refere-se à circulação da corrente elétrica através da malha metálica e depende da resistividade da pasta utilizada no processo de metalização, da uniformidade, da espessura e da largura das trilhas metálicas e do desenho da malha [26].

A resistência de contato metal-semicondutor refere-se à circulação da corrente entre os contatos metálicos e o emissor da célula, como ilustra a Figura 2.8, bem como a região posterior da célula e a malha metálica posterior. A resistência de contato é específica para cada caso, dependendo da resistência de folha do emissor, das propriedades da malha metálica (resistividade da pasta utilizada e função trabalho do material básico da pasta) e do desenho da malha metálica [26], [15].

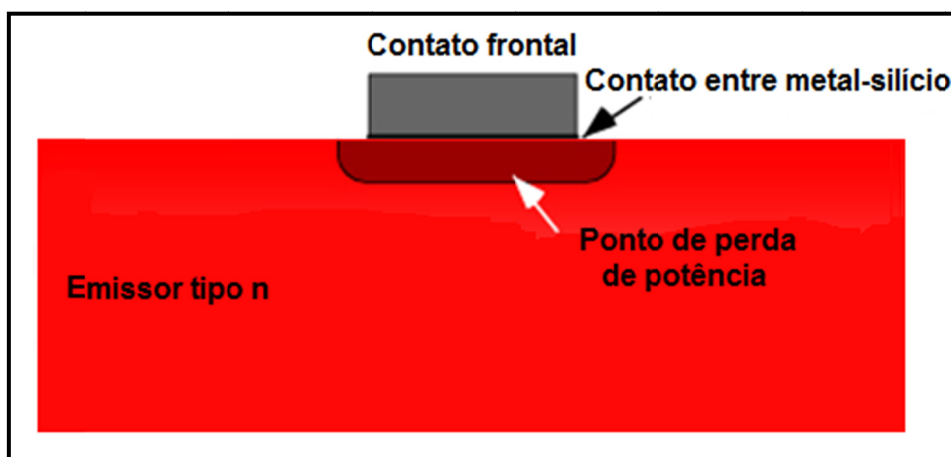


Figura 2.8. Interface entre o material semicondutor e o contato metálico [15].

Para manter baixa a perda de potência no contato frontal, a camada frontal n^+ deve ser fortemente dopada, principalmente para a metalização por serigrafia. No entanto, um nível de dopagem alto cria outros problemas. Se um alto nível de fósforo é difundido no silício, o excesso de fósforo que se encontra na superfície da célula, cria uma "camada morta", aumentando a recombinação dos portadores de carga minoritários gerados. Muitas células comerciais apresentam baixa resposta espectral na região do espectro solar que corresponde ao azul devido a esta "camada morta". Portanto, é ideal que a região sob os contatos seja fortemente dopada, enquanto que a concentração do dopante no emissor deve ser controlada. No entanto, as mudanças na concentração de dopagem em função da profundidade da junção pn necessitam também de mudanças em outros parâmetros da célula [12].

Um exemplo é o uso de emissores pouco dopados, em que a recombinação Auger é menor na região do emissor, resultando em um maior tempo de vida dos portadores minoritários. Emissores pouco dopados podem ter um perfil de dopagem

com concentração em superfície menor, fazendo com que a resistência de contato aumente, e, neste caso, requerem necessariamente, uma modificação no processo de metalização frontal [12].

O estudo de Vasquez *et al.* mostra que para melhorar a eficiência, as células com emissor pouco dopado e, conseqüentemente, com alta resistência de folha (R_{\square}) precisam de uma pasta de serigrafia específica, de maior concentração metálica, que seja capaz de realizar bom contato com os emissores pouco profundos. Assim é possível diminuir as perdas resistivas, como a resistência de contato, e melhorar a eficiência de uma célula solar sem aumentar os custos e com poucas mudanças no processo padrão [12].

Em células solares comerciais com metalização por serigrafia, a resistência de contato varia de acordo com a região altamente dopada [15].

A etapa de queima das pastas de prata e prata e alumínio necessária para estabelecer o contato metal-semicondutor é bastante complexa e depende do tipo de superfície do substrato [15].

2.3.5. Resistência em Paralelo

A resistência em paralelo (R_p) deve-se à fuga de corrente pelas bordas da célula solar ou regiões de discordâncias e contorno de grãos (em células multicristalinas).

Sabe-se que o efeito da baixa resistência em paralelo reduz principalmente a tensão de circuito aberto e o fator de forma, gerando perda de potência nas células, pois fornece um caminho alternativo para a corrente [1].

Pode-se observar na Figura 2.9 que, para obter uma célula eficiente, é necessário que se tenha uma resistência em paralelo maior possível [17].

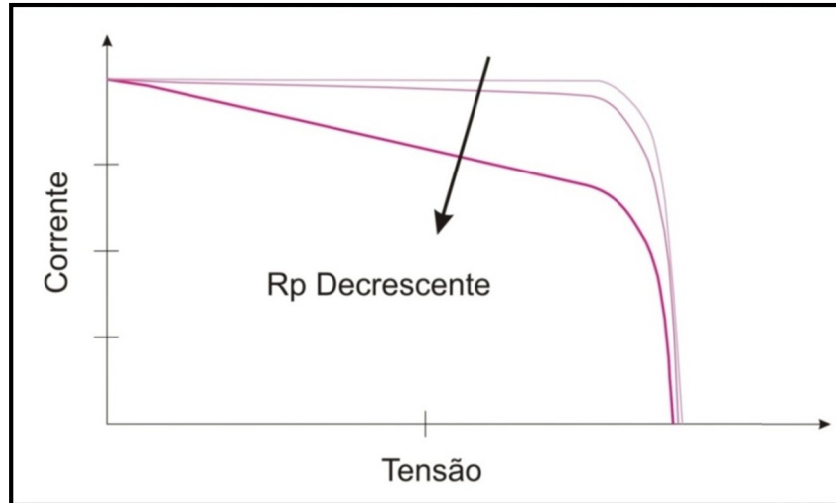


Figura 2.9. Efeito da baixa resistência em paralelo [17].

2.3.6. Resistência de Folha

Para uma camada uniformemente dopada, a resistência de folha de uma região altamente dopada é definida como segue:

$$R_{\square} = \frac{\rho}{e} \quad (2.10)$$

Onde ρ é a resistividade da camada e “e” é a espessura da camada [15].

A resistência de folha é normalmente expressa em Ω/\square e é medida por meio da técnica de quatro pontas. A resistência de folha de uma região altamente dopada depende da espessura da camada e da concentração do dopante [29].

A técnica de medida de quatro pontas trata-se, em princípio, de um método não destrutivo, embora a pressão exercida pelos eletrodos sobre a superfície da amostra possa danificar o material caso seja excessivamente alta. A grande vantagem do método é a simplicidade da medida [30].

O sistema de medição da resistência de folha tem um cabeçote que apresenta a geometria mostrada na Figura 2.10. Quatro eletrodos são dispostos linearmente, espaçados igualmente e conectados a uma fonte de corrente elétrica. As duas pontas mais externas aplicam uma corrente elétrica (I). Esta corrente

elétrica circula na lâmina de silício. As duas ponteiros mais internas estão conectadas para a medição da tensão elétrica (V). Para uma lâmina de silício onde a espessura (e) é muito menor que o seu diâmetro, a resistividade é dada por [30]:

$$\rho = V \cdot I^{-1} \cdot e \cdot k \quad (2.11)$$

Onde k é um fator de correção determinado pela razão entre o diâmetro da lâmina e a distância entre as ponteiros.

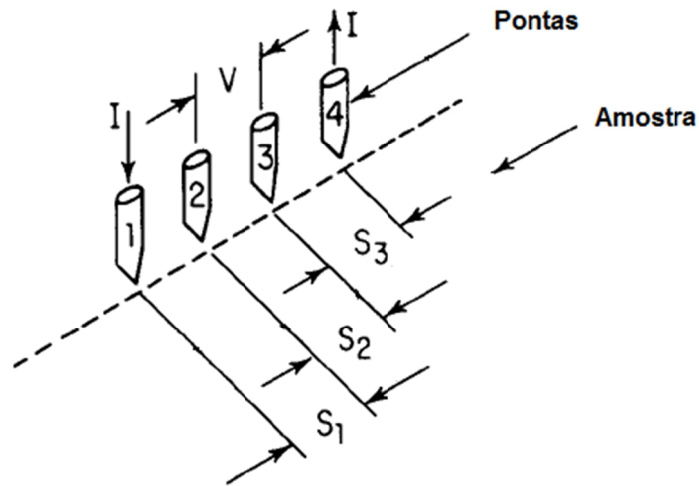


Figura 2.10. Geometria empregada na medida com o sistema de quatro pontas, onde S1, S2 e S3 são os espaçamentos entre as pontas, V e I são a tensão medida e a corrente injetada respectivamente [29].

Para difusões pouco profundas, a resistência de folha (R_{\square}) é dada pela Equação 2.12, obtida a partir das Equações 2.10 e 2.11 [29], como segue:

$$R_{\square} = 4,532V \cdot I^{-1} \quad (2.12)$$

2.4. Processos de Fabricação de Células Solares n^+pn^+ e n^+pp^+ por Serigrafia

2.4.1. Fabricação de Células Solares

O silício é o material mais utilizado pela indústria de células solares. É o segundo elemento mais abundante da crosta terrestre e, desde os primórdios da

indústria eletrônica, as propriedades que mais interessavam eram as propriedades elétricas, servindo como material básico para a fabricação de dispositivos semicondutores.

O processo padrão industrial para fabricação de células solares tem início com a texturação das lâminas de silício, passando por limpezas químicas, difusão de dopantes e deposição de filme antirreflexo (AR). Depois é realizada a etapa de metalização, processo no qual são formadas as malhas metálicas da célula solar. Por fim as bordas são atacadas com feixe laser para isolar a região dopada na face frontal da região dopada posterior. As células finalizadas são associadas eletricamente e encapsuladas, formando o módulo fotovoltaico [14], [19].

De acordo com os dados apresentados por Saga [31], nota-se na Figura 2.11 que o custo de fabricação de módulos fotovoltaicos, de um modo geral, está distribuído da seguinte forma: 50 % correspondem à lâmina de silício, 20 % ao processamento de células solares e 30 % ao processamento do módulo fotovoltaico [31]. Pode-se notar que mesmo sendo o material mais utilizado, o silício ainda é o que mais contribui no custo de processamento.

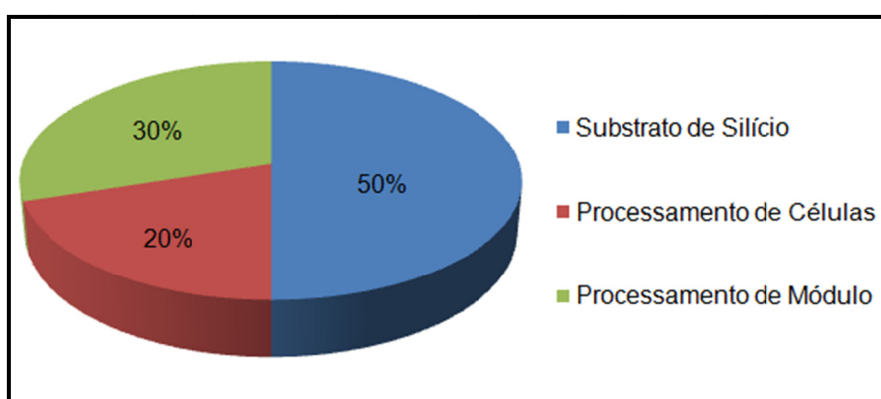


Figura 2.11. Porcentagem de custos referentes à produção e processamento de módulos fotovoltaicos [31].

2.4.2. Processo de Metalização por Serigrafia

A relação eficiência/custo é cada vez mais visada na indústria de células solares. Dentre as etapas de um processo de fabricação de células solares de silício,

a metalização apresenta grande importância, pois influencia diretamente nas propriedades elétricas, limitando o custo e a eficiência da célula solar [32], [33].

A metalização pode ser feita por evaporação de metais em alto vácuo, que consiste, primeiramente, na definição da área a ser metalizada mediante processo de fotolitografia. Esta é uma técnica muito utilizada nos laboratórios de pesquisa em células solares de alta eficiência, porém, não é considerada uma tecnologia economicamente apropriada para a produção industrial de dispositivos, pois apresenta alguns inconvenientes, como, alto custo e longo tempo de processamento [32].

A metalização por serigrafia é considerada uma tecnologia importante por ser um método eficaz, de alta qualidade e de relativo baixo custo. Porém, pode limitar a eficiência das células solares, já que algumas propriedades elétricas da célula podem ser afetadas, tais como, o fator de forma, a corrente de curto-circuito, e a tensão de circuito aberto [33].

As primeiras células solares com metalização por serigrafia foram desenvolvidas na década de 1970. Os laboratórios COMSAT, nos Estados Unidos, no ano de 1973 implementaram melhorias nos dispositivos por meio do início do emprego da fotolitografia no processo de metalização dos contatos frontais, permitindo a redução da largura e da distância entre as trilhas da malha metálica, que por consequência, reduziu a resistência em série e o fator de sombra. Desta forma, evitaram também a necessidade de alta dopagem de fósforo na face frontal, eliminando a camada morta da superfície e permitindo produzir junções pouco profundas. O resultado foi o aumento da resposta espectral para comprimentos de onda na região do azul [16]. A metalização por serigrafia foi aperfeiçoada desde então para a fabricação de células solares eficientes.

Atualmente células com metalização por serigrafia dominam o mercado de módulos fotovoltaicos. A principal vantagem é a relativa simplicidade do processo [15], além dos equipamentos utilizados serem robustos e facilmente automatizáveis, proporcionando alto volume de produção [34]. É uma técnica que consiste em depositar uma pasta que contém prata e/ou alumínio, sobre as faces da lâmina. Com

isso, uma malha metálica é formada e tem como função coletar os portadores de carga gerados no dispositivo [35].

Para permitir a obtenção de altas eficiências das células solares e um bom contato elétrico, a metalização por serigrafia a partir de pastas metálicas, deve resultar em baixa resistência de contato com o silício, boa resolução da trilha, boa adesão e baixo custo [26].

Apesar de esta técnica ser amplamente empregada em uma variedade de substratos, algumas limitações são impostas através de seu uso devido a inconvenientes, como a necessidade de uma alta concentração de dopantes em superfície, a existência de alta resistência de contato e largura das trilhas metálicas da ordem de 100 μm [15].

2.4.2.1. Equipamentos e Descrição do Processo

Para o processo de metalização por serigrafia são utilizados dois equipamentos: *screen-printer* e forno de esteira para a queima de pastas. Com *screen-printer*, uma pasta, geralmente contendo prata e/ou alumínio, é depositada sobre as faces da lâmina de silício.

O processo de gravação segue um desenho previamente definido e gravado em uma máscara serigráfica, a qual será responsável por compor a malha metálica da célula. Um rodo ou espátula distribui a pasta metálica sobre a máscara, permitindo a passagem desta através das aberturas da tela, até que a pasta seja transferida para a superfície do substrato. Depois que o rodo passa, a tela retorna à posição inicial. Estes passos do processo estão esquematizados na Figura 2.12 [32].

Após o processo de gravação, as lâminas são colocadas em um forno de esteira para a secagem da pasta à baixa temperatura, entre 150 °C e 400 °C. A Figura 2.13 mostra o esquema de um forno de queima de pastas metálicas [32], [36].

As duas faces da lâmina passam pelo mesmo processo. Após a etapa de secagem, as lâminas são submetidas à etapa de queima, onde é estabelecido o

contato elétrico entre o metal e o material semiconductor (silício). A etapa de queima é realizada a altas temperaturas, entre 700 °C e 1000 °C [37].

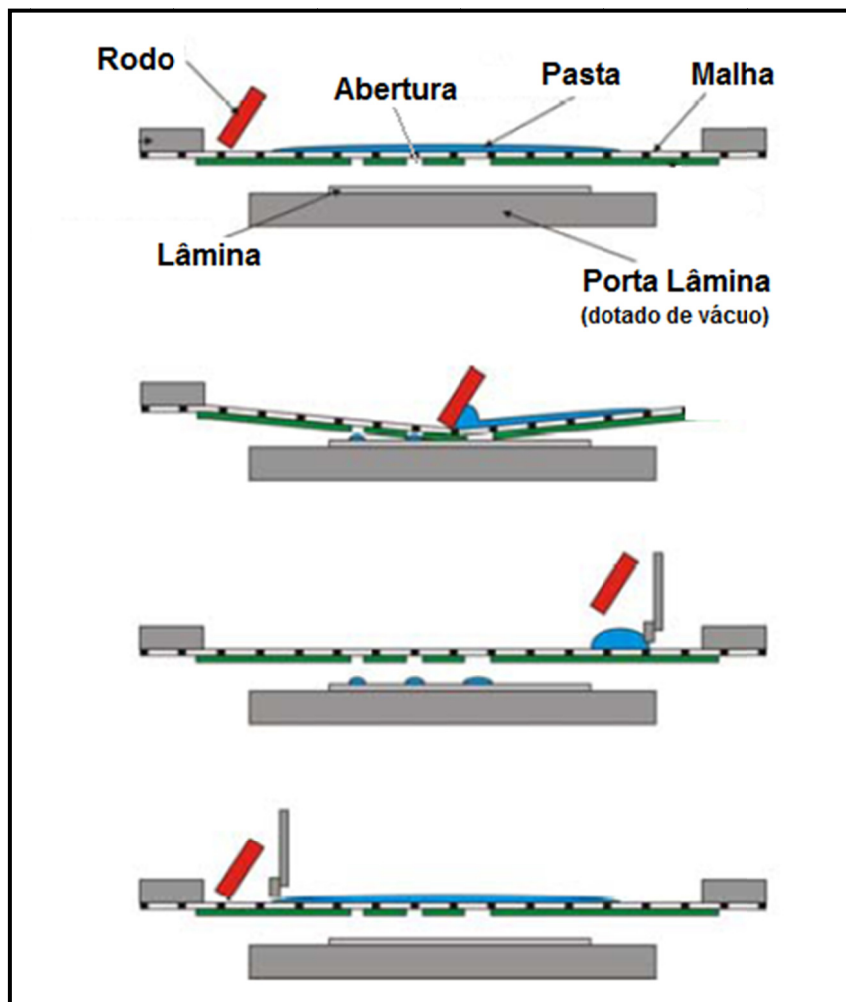


Figura 2.12. Sequência do processo de deposição da malha metálica por serigrafia [32].

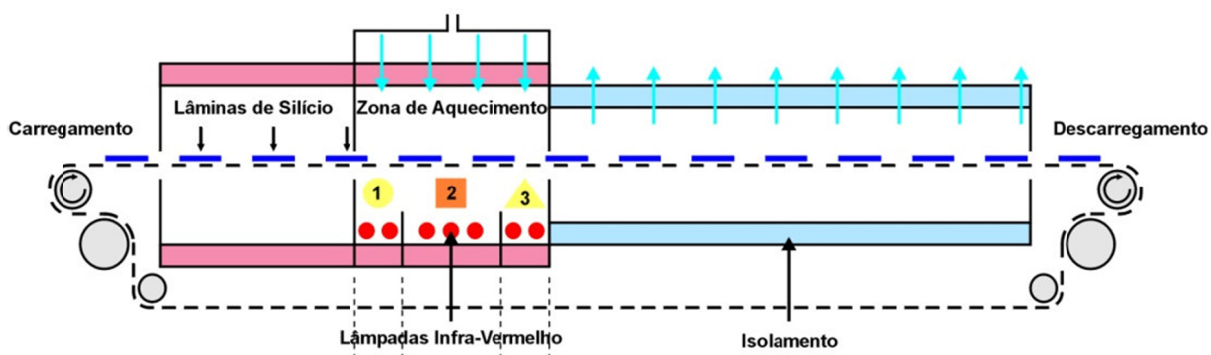


Figura 2.13. Esquema do forno de esteira [36].

2.4.2.2. Composição das Pastas Serigráficas

Nas pastas estão presentes componentes, que desempenham diferentes funções ao longo do processo. Estes são:

Solventes: facilitam para que a pasta tenha uma viscosidade, de forma que seja possível atravessar a máscara. No processo de secagem são evaporados os solventes, permitindo que a pasta apresente certa consistência depois de ser depositada na lâmina e secada [26], [32].

Resinas: são compostos orgânicos que facilitam a aderência da pasta na lâmina durante e após a deposição, facilitando sua manipulação já que atuam como um portador do metal. Os ligantes apresentam em sua composição polímeros não voláteis e solventes voláteis que evaporam durante o processo de secagem e queima [26], [32].

Óxidos metálicos: também chamados de “*glass frit*”, que constituem a fase aglutinante da pasta, os quais aderem a pasta ao substrato durante o processo de queima a altas temperaturas. É uma mistura de óxidos metálicos e dióxido de silício que se funde e forma um material vítreo uniforme, permitindo que as partículas de metal alcancem a superfície de silício. É um fator importante para o bom desempenho elétrico e mecânico da região metalizada [32]. O óxido de chumbo é o modificador mais importante e foi o mais utilizado na composição das pastas. Atualmente, as pastas metálicas para serigrafia são livres de chumbo. Outros aditivos ou modificadores podem ser adicionados, como o bismuto, titânio, alumínio e zinco. Esta variação de aditivos depende do fabricante da pasta [38].

Porção metálica: constitui a fase funcional, normalmente de prata e/ou alumínio e é responsável pela condução da corrente elétrica [26]. Embora as formulações exatas de pastas de metalização não sejam divulgadas pelos fabricantes, é possível resumir sua composição geral, como é mostrado na Tabela 2.1. [32].

Tabela 2.1. Componentes das pastas de serigrafia industrial [32].

Componentes	Quantidade (%)
Porção Metálica	70 - 85
Óxidos (<i>glass frit</i>)	0 - 5
Resinas	3 - 15
Solventes	3 - 15
Aditivos - modificadores e surfactantes	0 - 2

A indústria de células solares está crescendo e há uma contínua necessidade de buscar novas pastas de metalização que proporcionem maior eficiência e maior fator de forma. A pasta deve ser capaz de permitir o contato elétrico através da camada antirreflexo na parte frontal das células solares, porém sem danificar a camada do emissor. Para isso a composição e o tamanho das partículas dos componentes da pasta são importantes, pois já foi verificado que partículas em escala nanométricas proporcionam maior eficiência às células solares quando comparadas à partículas em escala micrométricas, uma vez que a microestrutura da pasta é mais densa, proporcionando mais adesão da pasta ao substrato [39].

2.4.3. Tipos de Células Solares e Processos de Fabricação

Existem diferentes células solares. Um tipo de estrutura bastante complexa é denominada PERL (*passivated emitter and rear locally diffused*), que é uma célula solar com emissor passivado e difusão posterior localizada.

Outro tipo de células solares é denominado BSC (*buried contact cell*) que possui os contatos metálicos enterrados. Os contatos frontais são de grande seção transversal e, portanto, de baixa resistência. Desta forma, permite que a célula tenha uma resistência em série baixa e um fator de sombreamento pequeno. O contato enterrado é feito mediante laser ou corte mecânico, o qual abre um sulco na lâmina. Nesses sulcos é realizada uma dopagem n^{++} , formando um emissor seletivo [16].

A célula solar com contatos pontuais, PCSC (*point contact solar cell*), é um tipo que tem como principal característica a total passivação da superfície, com apenas pequenos pontos abertos, onde são realizadas as dopagens da região n^+ ou p^+ . [40].

As células com campo retrodifusor geralmente são formadas pela difusão de alumínio ou boro na face posterior de lâminas de Si tipo p. O campo retrodifusor também é denominado BSF (*back surface field*). A camada altamente dopada na face posterior, próxima ao contato metálico permite um aumento na tensão de circuito aberto e na corrente de curto-circuito [41], [42].

Em células solares com estrutura n^+pp^+ , isto é, com campo retrodifusor formado por pasta de alumínio, geralmente surge um problema que é o abaulamento que ocorre durante a queima da pasta. Segundo Yang *et al.* [41], a utilização de boro como material alternativo para produzir o BSF, pode evitar esse abaulamento nas células [41]. A Figura 2.14 mostra a estrutura de uma célula solar do tipo n^+pp^+ .

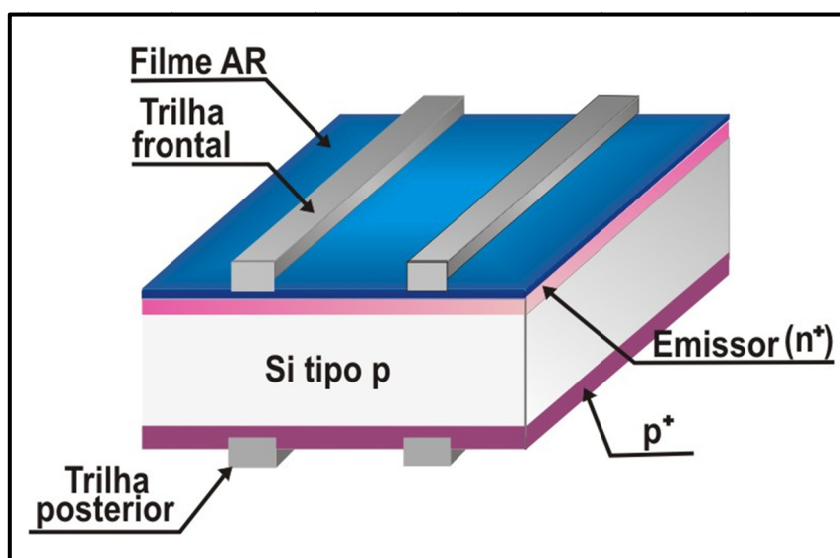


Figura 2.14. Seção transversal de uma célula solar de estrutura n^+pp^+ .

A célula solar de silício de estrutura n^+pn^+ é um dispositivo mais simples e de relativo baixo custo, baseado em uma etapa térmica, a difusão de fósforo, e com malha metálica na face posterior de Al/Ag formada a partir de metalização por serigrafia, que perfura a região posterior n^+ como mostra a Figura 2.15 [42].

As células solares de estrutura n^+pn^+ são consideradas células típicas industriais, formadas por emissor homogêneo. São as de menor custo se comparadas com células com BSF, resultando em dispositivos de eficiência na ordem de 15 %. Estes são fatores que levam à sua ampla utilização [26].

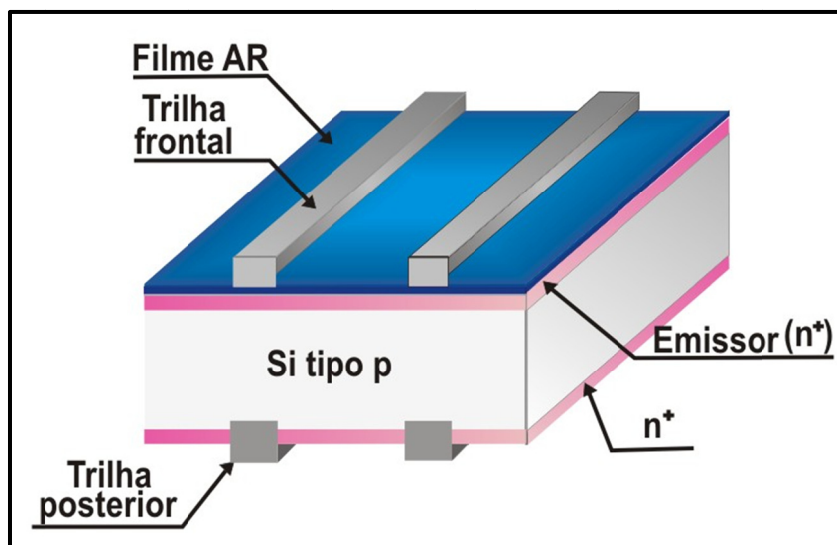


Figura 2.15. Seção transversal de uma célula solar de estrutura n^+pn^+ .

No emissor frontal é utilizada pasta de prata que perfura o filme antirreflexo. Para realizar o contato com o semicondutor, aproximadamente 25 % da superfície posterior é coberta com pasta composta de prata e uma pequena porcentagem de alumínio, de forma que acima de 600 °C, a prata e o alumínio penetram na base. Se na célula n^+pn^+ , a região n^+ posterior não for perfurada pela pasta de Ag/Al, não formando o contato com a base, a forma da curva J-V será afetada, resultando em uma redução importante da eficiência [26].

O uso da pasta de prata-alumínio constitui um efeito importante da estrutura n^+pn^+ perfurada. A pasta deve perfurar o emissor posterior da estrutura n^+pn^+ , pois caso contrário origina-se uma corrente de fuga através da junção, que deve, em princípio, aumentar, se aumentada a área metalizada [26].

A produção industrial de células solares pode utilizar um processo que consiste em até 25 passos de processamentos individuais, que irão depender de cada tipo de célula e tecnologia que se deseja empregar. No entanto, Panek *et al.* [43] apresentam em sua pesquisa uma sequência dos sete principais passos utilizados por muitas indústrias de células fotovoltaicas. Tal processo consistiu na: i) texturação e limpeza inicial das lâminas de silício; ii) difusão de fósforo a partir de POCl_3 , resultando na formação do emissor com diferentes resistências de folha (de 20 Ω/\square a 56 Ω/\square); iii) limpeza pós-difusão; iv) oxidação a alta temperatura para passivação; v) deposição da camada antirreflexo com dióxido de titânio (TiO_2); vi)

metalização por serigrafia na face frontal e posterior, vii) queima das pastas de metalização e viii) isolamento nas bordas [43].

A formação do emissor foi realizada com dois passos térmicos (difusão e oxidação). A partir da temperatura de 840 °C, o processo de oxidação permitiu a formação do emissor que resultou em maior eficiência do que quando comparado com o uso de temperaturas inferiores a esta. A melhor célula alcançou 15,6 % de eficiência com a difusão na temperatura de 825 °C e a passivação que foi realizada por meio da oxidação a 880 °C [43].

Tabela 2.2. Parâmetros elétricos obtidos da curva I-V das células solares em função da resistência de folha para cada temperatura de oxidação [43].

Célula	Temperatura de Oxidação (°C)	R_{\square} (Ω/\square)	I_{sc} (A)	V_{oc} (V)	P_{MP} (W)	FF	η (%)
1	920	20	0,843	0,605	0,369	0,724	14,3
2	880	40	0,888	0,605	0,402	0,749	15,6
3	840	56	0,876	0,601	0,395	0,751	15,3
4	800	40	0,839	0,594	0,370	0,743	14,4

Os resultados apresentados na Tabela 2.2 indicam que os parâmetros elétricos da célula solar de silício dependem principalmente da resistência de folha. Os emissores com diferentes perfis de dopagem podem ser fabricados com a mesma resistência de folha [43].

O trabalho realizado por Moehlecke *et al.* [35] descreve os primeiros resultados da implementação de um processo de metalização por serigrafia de células solares bifaciais, com estrutura n^+pp^+ , fabricadas por processos térmicos rápidos. As células solares foram simuladas com o programa computacional PC-1D, visando a otimização da perda de potência, devido a resistência da malha metálica, resistência entre metal e semicondutor, resistência das regiões altamente dopadas e o fator de sombra. Como resultado das simulações, células com elevadas concentrações de dopante em superfície tem a melhor eficiência para uma fina espessura da região n^+ , devido à recombinação no emissor, sendo as eficiências de 16,7 % na face n^+ e 15,9 % na face p^+ . Experimentalmente, a metalização de células

solares foi implantada e problemas de elevada resistência em série foram identificados, afetando fortemente o fator de forma e, em consequência, a eficiência, sendo que para a melhor célula, a eficiência foi de 4,6 %. Esses resultados foram atribuídos principalmente aos problemas originados da resistência de contato entre o metal e o semiconductor [35]. Em trabalhos posteriores foi obtida a eficiência de 14,3 % para a face frontal e 10,9 % para a face posterior para células solares bifaciais do tipo n^+pp^+ dopadas com boro e processadas em forno convencional [44]. Em células monofaciais com BSF formado pela deposição de dopante com boro por *spin-on* e difusão em forno convencional a eficiência obtida foi de 15,4 % [45].

Utilizando-se a metalização por serigrafia, a concentração de dopante (fósforo) na superfície (C_s) tem que ser muito alta, da ordem de 10^{20} cm^{-3} , para permitir uma resistência de contato (ρ_c) suficientemente baixa e condutividade adequada (σ) [35]. Porém, a tecnologia padrão da metalização por serigrafia enfrenta limitações na eficiência devido ao emissor homogêneo fortemente dopado, pois a alta concentração em superfície leva a uma alta recombinação Auger no emissor, e conseqüentemente a uma redução do tempo de vida dos portadores minoritários, não podendo ser melhorada de forma significativa por passivação. Além disso, produz uma camada morta que reduz a resposta da célula solar na região do azul [15], [46]. Assim, a tensão de circuito aberto é limitada a um valor baixo [12], [33].

Um importante trabalho realizado na Pontifícia Universidade Católica (PUCRS), pelo Núcleo Tecnológico de Energia Solar (NT-Solar) foi a implementação de uma planta piloto para produzir células solares de silício e módulos fotovoltaicos. Foram desenvolvidas células solares com estruturas n^+pn^+ e n^+pp^+ , esta última com campo retrodifusor de alumínio, a fim de desenvolver tecnologias industriais de fabricação de células solares e módulos fotovoltaicos. As eficiências médias alcançadas com as estruturas n^+pn^+ e n^+pp^+ foram de 12,7 % e 14,5 %, respectivamente, para dispositivos metalizados por serigrafia. As melhores células solares apresentaram eficiência de 13,4 % e 16,1 %, para a estrutura n^+pn^+ e n^+pp^+ , respectivamente [42].

Dullweber *et al.* [47] implementaram uma linha de processamento de células solares baseada nos padrões atuais de fabricação industrial, com substratos de Si-Cz tipo p, metalização por serigrafia e dopagem homogênea do emissor n⁺ com resistência de folha de 70 Ω/\square . Esse processo resultou na eficiência de 18,5 %. A otimização do processo na etapa da metalização frontal composta de prata foi realizada a partir da técnica *print-on-print* a fim de permitir a redução da largura das trilhas metálicas (110-70 μm), o que aumentou a eficiência para até 18,9 %, devido à redução da perda por sombreamento. Este é um dos mecanismos de perda que podem limitar a eficiência das células solares, já que a metalização frontal, com trilhas com largura de 90-100 μm reflete cerca de 7 % da radiação solar incidente [47]

A técnica de serigrafia *print-on-print* foi apresentada como uma abordagem promissora para reduzir a perda por sombreamento frontal e consiste em depositar os contatos frontais de prata em duas etapas consecutivas de serigrafia, reduzindo a área metalizada e, assim, é possível obter ganhos na eficiência [47]. É importante ressaltar que a realização da serigrafia em duas etapas requer que a segunda camada de impressão seja feita com precisão no alinhamento em relação à primeira camada metalizada, o que muitas vezes torna-se difícil [48]. A Figura 2.16 mostra essa redução nas trilhas metálicas frontais após as células solares passarem pela etapa de queima [47].

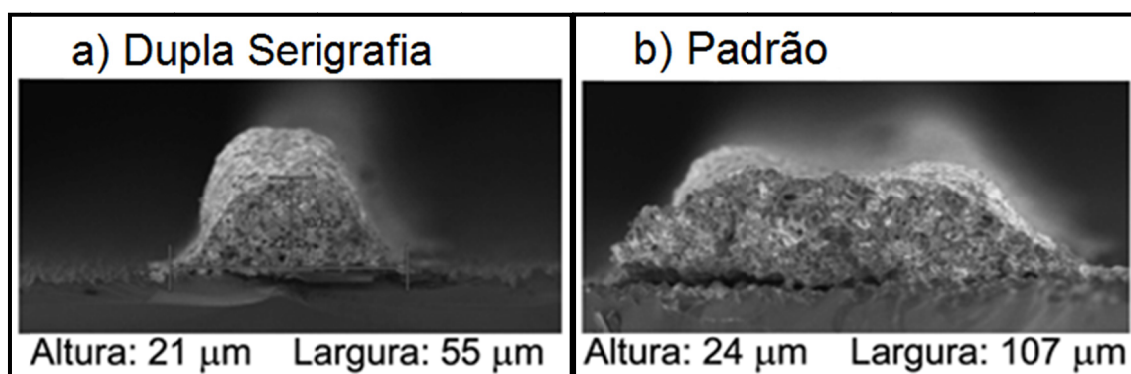


Figura 2.16. Seção transversal da trilha obtida no microscópio eletrônico de varredura (MEV). (a) Metalização por serigrafia com uma largura das trilhas metálicas de 55 μm e (b) a metalização por serigrafia padrão com largura das trilhas de 107 μm [47].

A redução da largura das trilhas implica também na necessidade de manter uma baixa resistência elétrica da malha metálica. Aumentando a altura das trilhas

metálicas é possível reduzir o fator de sombra e evitar as perdas devido à resistência elétrica. O ganho de eficiência na redução da largura de 120 μm e altura de 12 μm para 70 μm de largura e altura de 30 μm (ver Figura 2.17) é de aproximadamente 0,5 % [48].

O fator de sombra é dado pela razão entre a área frontal metalizada e a área da célula, como mostra a Equação 2.13:

$$f_{\text{sombra}} = \frac{A_{\text{metal}(\text{cm}^2)}}{A_{\text{célula}(\text{cm}^2)}} \quad (2.13)$$

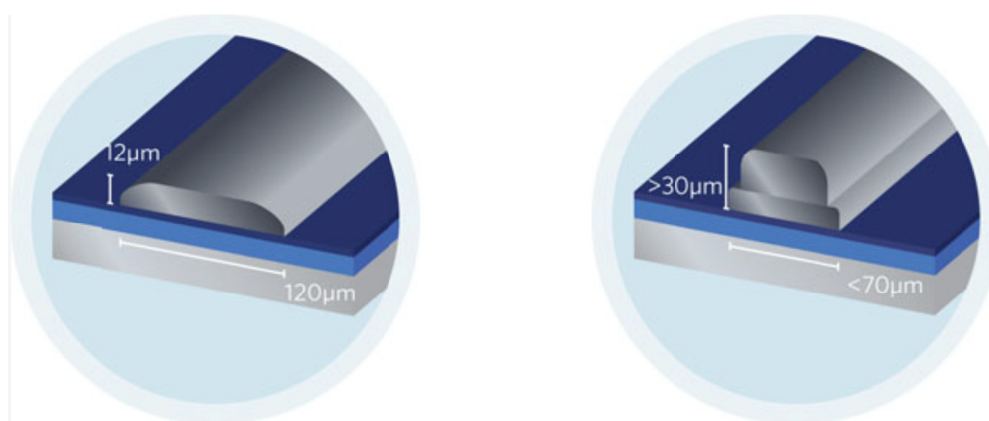


Figura 2.17. Esquema da redução da largura da trilha metálica reduz o sombreamento da área metalizada e aumenta a eficiência [47].

Com o avanço e a busca de novas tecnologias para a produção das pastas metálicas, atualmente, as eficiências das células solares convencionais fabricadas com metalização por serigrafia já estão, em alguns casos, superiores a 18 %, na produção industrial em substratos de silício monocristalino e seu uso é predominante no mercado desses dispositivos [48].

2.5. Tipos de Emissores n^+

O emissor é uma das fontes de recombinação dos portadores de carga minoritários. A simples redução da concentração de dopante poderia solucionar o problema da recombinação em volume, porém outros parâmetros importantes afetam a escolha do melhor perfil de impureza, tais como a resistência de contato, a

recombinação em superfície, a resistência em série (do emissor e da malha metálica) e o fator de sombra [49].

Os emissores podem ser de três tipos: homogêneos, seletivos ou localizados, conforme ilustra a Figura 2.18.

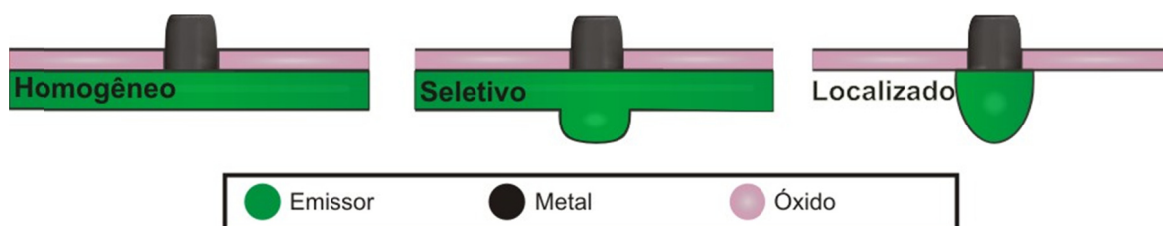


Figura 2.18. Tipos de emissores de células solares de silício [49].

Emissores homogêneos, que são os mais utilizados na indústria de células solares, possuem concentração aproximadamente uniforme em toda a superfície da célula solar [49]. Nos últimos anos, tem ocorrido uma evolução no emissor de fósforo. A indústria tem pesquisado a melhora da eficiência por meio de altas resistências de folha e ao mesmo tempo mantendo um bom contato metal-semicondutor com o emissor homogêneo. Centros de pesquisa também visam o mesmo objetivo [50].

Emissores localizados apresentam a difusão do dopante somente sob os contatos metálicos e o restante da superfície da lâmina é passivada, por exemplo, com dióxido de silício (SiO_2). Pode-se obter altas tensões de circuito aberto, visto que a recombinação na superfície e em volume é reduzida. Porém, as superfícies não ou pouco dopadas e passivadas com SiO_2 são vulneráveis a radiação ultravioleta e podem se degradar com o tempo, acarretando em um aumento da recombinação em superfície [49].

Emissores seletivos apresentam duas regiões distintas: uma fina e pouco dopada (n^+) nas regiões iluminadas, para garantir baixa recombinação e outra mais profunda e com maior concentração em superfície (n^{++}) sob as trilhas metálicas, para garantir um bom contato metal-semicondutor [46], [49], [51].

2.5.1. Emissores Homogêneos

As células solares com contatos formados por serigrafia ainda dominam o mercado fotovoltaico mundial, devido a sua facilidade de processamento e obtenção de alta eficiência. Entretanto, emissores homogêneos altamente dopados limitam sua eficiência em média para 16 % e 17 % em lâminas de silício multicristalino e monocristalino, respectivamente, em linha de produção comercial [52]. Então, para aumentar a absorção em comprimentos de onda curtos e ao mesmo tempo manter a resistência de contato entre o metal e o silício baixa, o emissor homogêneo com alta resistência de folha está sendo estudado em células solares de laboratório e comerciais. Para tanto, pastas de serigrafia estão sendo desenvolvidas para emissor com alta resistência de folha, para diminuir os problemas relacionados à resistência de contato que se obtém nesses processos [52].

Processos industriais de alta eficiência com base na metalização por serigrafia e emissores homogêneos, permitem usar um tipo de pasta de prata, que quando depositada sobre o filme antirreflexo, pode entrar em contato com o emissor de resistência de folha acima ou em torno de $65 \Omega/\square$ e produzir células com fator de forma de até 79 % [53].

Portanto, para a obtenção de células solares em silício cristalino de alta eficiência, com o uso de serigrafia para a metalização, é ideal que o emissor tenha alta resistência de folha, podendo ser de até $100 \Omega/\square$, o fator de sombra seja de em torno de 4 %, o fator de forma de aproximadamente 0,78, a tensão de circuito aberto ≥ 650 mV e a densidade de corrente de curto-circuito de 39 mA/cm^2 . No entanto, é um desafio conseguir tais parâmetros devido à alta resistência em série que esse tipo de processo apresenta [54].

Na formação do emissor n^+ com alta resistência de folha, a escolha da pasta de prata frontal deve ser compatível, assim como a queima da pasta é fundamental para a formação de contatos de alta qualidade. O tamanho das partículas de prata desempenha um papel importante na formação dos cristalitos de prata e a espessura da camada de óxido ou filme antirreflexo na interface silício/prata influencia na resistência em paralelo e na resistência de contato. É importante

também que o *glass frit* não seja agressivo, caso contrário pode perfurar o emissor [55].

Hilali *et al.* verificaram que na etapa de queima das pastas, a menor rampa no ciclo de resfriamento proporcionou mais uniformidade nos resultados em termos de resistência em série, devido a uma melhor resistência de contato da ordem de 0,63 m Ω .cm² em emissores com alta resistência de folha (100 Ω/\square) [56].

Utilizando o programa de modelagem numérica em uma dimensão (PC-1D), Ebong *et al.* [62] simularam a eficiência de 18 %, que pode ser alcançada para células solares com emissores com resistência de folha de 60 Ω/\square , o qual permite reduzir a velocidade de recombinação na superfície frontal de 120.000 cm/s para 80.000 cm/s e aumentar o fator de forma para 79,5 %. [55]

Quando o processo foi realizado experimentalmente, a eficiência média obtida foi de 17,4 % na fabricação de células solares com emissor pouco dopado e resistência de folha de 60 Ω/\square , cujo perfil é mostrado na Figura 2.19 [55].

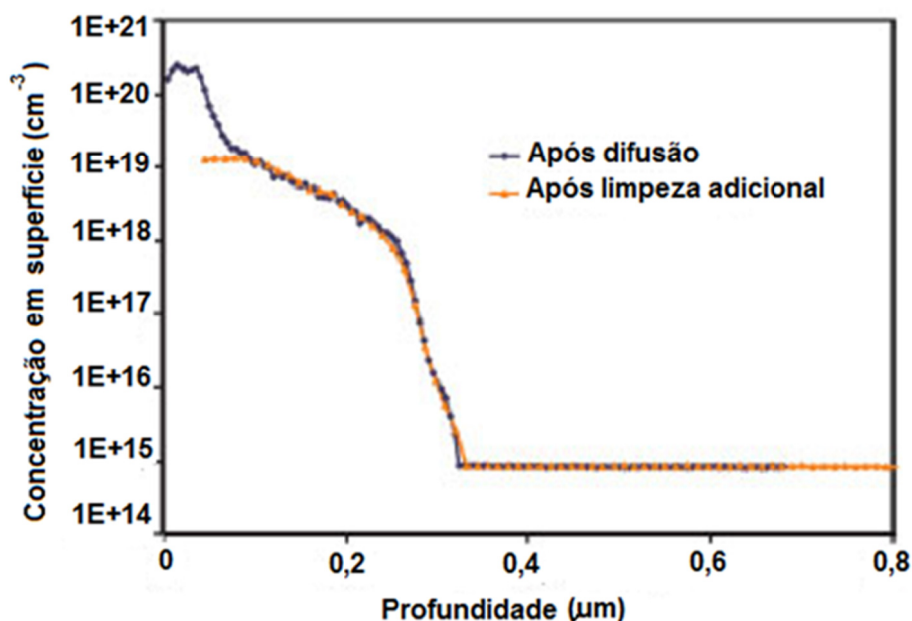


Figura 2.19. Concentração de fósforo em função da profundidade após a difusão e após a limpeza química adicional [55].

Este resultado foi alcançado por meio da combinação da utilização da pasta de prata frontal e da otimização da etapa de queima das malhas metálicas. Uma

limpeza extra após a formação do emissor fez com que houvesse uma diminuição na concentração do dopante em superfície e um aumento na resistência de folha para $70 \Omega/\square$ apresentando um ganho na V_{OC} e J_{SC} de 0,5 mV e $0,6 \text{ mA}/\text{cm}^2$, respectivamente, em relação às células com R_{\square} de $60 \Omega/\square$ [55].

Portanto, os emissores com alta resistência de folha e com menor concentração de fósforo na superfície podem melhorar a eficiência da célula solar com metalização por serigrafia, quando é possível formar bom contato frontal com pasta de prata adequada [54].

Ebong *et al.* [54] avaliaram o uso de uma pasta de prata para a formação da malha metálica frontal, a qual pode ser usada com emissores de resistência de folha de até $100 \Omega/\square$. Trata-se da pasta de prata CL80-8998, formulada pela Heraeus Inc., que apresentou um resultado satisfatório. Foi ressaltado que é importante haver uma combinação do seu uso com a utilização de trilhas metálicas altas e estreitas, as quais permitem reduzir o fator de sombra e produzir células com eficiências de mais de 18 %. Bons contatos ôhmicos foram alcançados na célula com emissor de alta resistência de folha, com tensão de circuito aberto de 632 mV, densidade de corrente de curto-circuito de $36,3 \text{ mA}/\text{cm}^2$, FF de 76,7 % e eficiência de 17,6 % [54]. A pasta não foi considerada agressiva para os emissores pouco dopados. Porém é possível melhorar a eficiência das células fabricadas nesse processo, especialmente se a largura da trilha for inferior a $80 \mu\text{m}$ para reduzir ainda mais a perda por sombreamento. A resistência em série deve ser inferior a $1 \Omega.\text{cm}^2$ para alcançar fator de forma de 79 %. Neste caso, a eficiência seria maior que 18,3 % [54].

Quando a largura da trilha é aumentada, a densidade de corrente de curto-circuito diminui, devido ao aumento do fator de sombra. A redução na corrente de curto-circuito faz com que diminua a eficiência da célula. No entanto, ao reduzir a largura da trilha metálica sem o aumento da altura da trilha, a perda por sombreamento é reduzida, mas a resistência em série aumenta por causa da diminuição da área de seção transversal. Para aumentar a corrente de curto-circuito e manter baixa a resistência em série, é necessário que as trilhas metálicas mantenham uma alta proporção entre a altura e a largura. Uma combinação da composição química da pasta de prata, otimização do espaçamento entre as trilhas,

do desenho da malha metálica e da etapa de queima, podem contribuir para uma baixa resistência em série da célula. Com baixa resistência de contato metal-semicondutor, a resistência em série total também vai diminuir e assim o fator de forma tende a melhorar e por consequência, a eficiência [54].

A resistência de folha do emissor é um dos principais parâmetros a ser considerado para se obter alta eficiência. A Figura 2.20 apresenta diferentes valores de resistências de folha para o emissor de fósforo, obtida com deposição de pasta, em função da temperatura e do tempo de difusão. Nota-se que a resistência de folha é maior para baixas temperaturas e para tempos de difusão mais curtos [57].

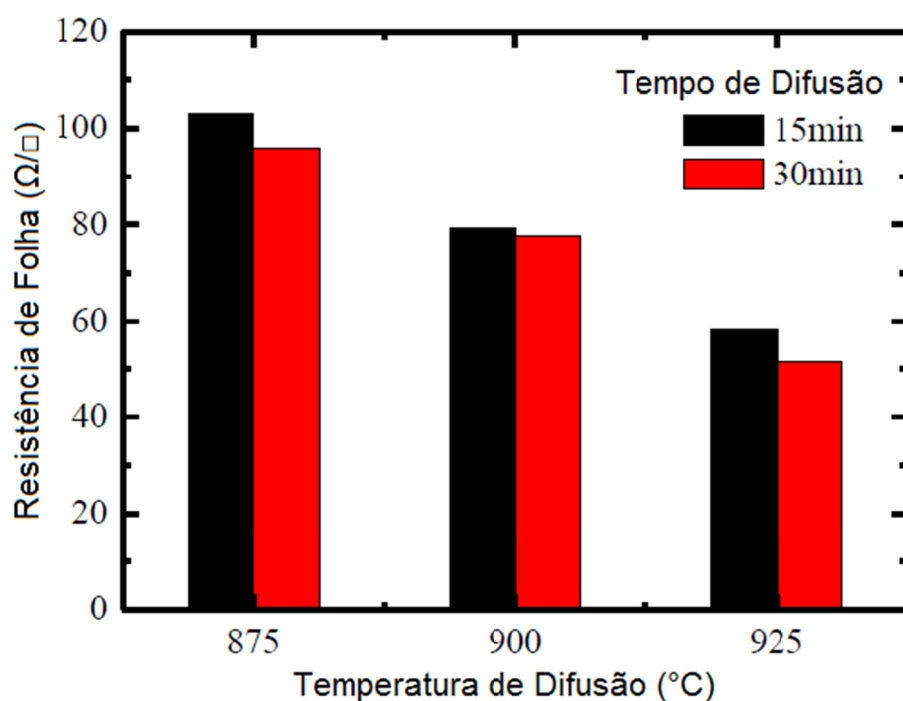


Figura 2.20. Resistência de folha do emissor de fósforo obtido pela deposição de pasta em função da temperatura e tempo de difusão [57].

A passivação de superfície em combinação com a texturação e emissores de alta resistência de folha pode melhorar significativamente a eficiência da célula solar. Um estudo de M. M. Hilali *et al.* baseou-se na fabricação de células solares com estrutura n^+pp^+ , em substrato de Si-Fz e emissor de alta resistência de folha ($100 \Omega/\square$). Células com emissor com resistência de folha de $45 \Omega/\square$ foram usadas para comparação [56].

Após o processo de texturação, foi realizada a difusão de fósforo com POCl_3 para a formação do emissor homogêneo n^+ . A seguir, foi depositado um filme AR e as malhas metálicas foram formadas por serigrafia. A pasta comercial PV168 da DuPont foi utilizada por apresentar *glass frit* e partículas de Ag que proporcionam o bom funcionamento dos contatos metálicos em emissores com alta resistência de folha após a etapa de queima da pasta. A comparação dos resultados obtidos para as células com emissor homogêneo com resistência de folha de $45 \Omega/\square$ e $100 \Omega/\square$ é mostrada na Tabela 2.3 [56].

Tabela 2.3. Resultados das células solares fabricada com emissores n^+ de diferentes resistências de folha [56].

Emissor	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
$45 \Omega/\square$	631	36,2	0,777	17,7
$100 \Omega/\square$	641	37,5	0,781	18,8

Pode-se observar que foi obtido um ganho de 10 mV na V_{OC} , maior J_{SC} devido à melhor resposta espectral em comprimentos de onda curtos, redução da recombinação e obtenção de boa passivação da superfície, e deste modo houve um aumento da ordem de 1 % na eficiência. No FF obteve-se um pequeno aumento, provavelmente, pela qualidade do contato e da malha metálica, por meio da otimização da metalização com a pasta de prata, que mostrou um grande número de cristalitos de Ag na interface, e que se supõe ser responsável pelo transporte de corrente do emissor para as trilhas metálicas. Estes cristalitos de Ag foram geralmente observados nas bordas e picos das micropirâmides. A maior área superficial por unidade de volume para as bordas e picos das micropirâmides pode ter resultado em maior precipitação destes cristalitos de Ag nas bordas e picos das micropirâmides. Este comportamento resultou em um menor desvio padrão na resistência em série e uma menor resistividade de contato [56].

A velocidade de recombinação na superfície frontal (FSRV) do emissor com resistência de folha de $45 \Omega/\square$ é muito maior (180.000 cm/s) que no emissor com $100 \Omega/\square$ (60.000 cm/s) devido à menor concentração em superfície do dopante no emissor com maior resistência de folha. Assim, elevando a resistência de folha de $45 \Omega/\square$ para $100 \Omega/\square$ pode ajudar na redução da FSRV [56].

A formação de emissores homogêneos com alta resistência de folha também foi possível a partir da utilização da pasta de prata PV16A da Dupont. Foi variada a resistência de folha de 65, 75, 85, 95 e 105 Ω/\square e a metalização foi realizada por serigrafia com máscara de 65 trilhas e 3 barras coletoras para formar células de 239 cm^2 . O efeito da resistência de folha foi avaliado no FF, na V_{OC} e na J_{SC} [58].

Foi comprovado que resistências de folha desta ordem para o emissor n^+ proporcionam uma resistência em série relativamente baixa, entre 0,711 $\Omega.\text{cm}^2$ e 1,05 $\Omega.\text{cm}^2$ e alto fator de forma, de 0,768 a 0,787, conforme mostra a Figura 2.21 [58].

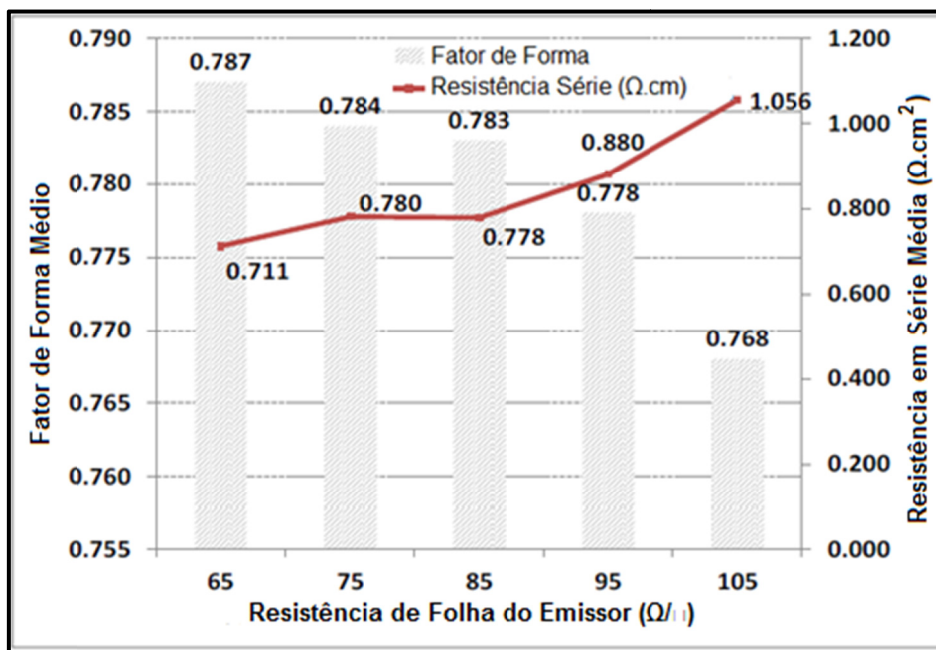


Figura 2.21. Fator de forma e resistência em série para células solares fabricadas com emissor homogêneo de alta resistência de folha [58].

Estes resultados foram obtidos em substrato de Si-Cz de grande área, de resistividade de 2,6 $\Omega.\text{cm}$. As etapas de processamento foram: texturação, limpeza química e difusão em forno de tubo de quartzo com POCl_3 para a formação dos emissores pouco dopados em temperaturas de 810 $^{\circ}\text{C}$ a 850 $^{\circ}\text{C}$. Nitreto de silício foi depositado na superfície frontal para formar o filme antirreflexo. A malha metálica foi obtida por serigrafia com a pasta PV16A e a etapa de queima das pastas foi realizada nas temperaturas de 740 $^{\circ}\text{C}$ e 750 $^{\circ}\text{C}$ [58].

Um aumento na V_{OC} ocorreu juntamente como aumento da resistência de folha do emissor, e o aumento na J_{SC} ocorreu até a R_{\square} de $95 \Omega/\square$, indicando a vantagem de se utilizar junções pouco profundas, enquanto a concentração de fósforo na superfície é mantida elevada. A maior eficiência e J_{SC} foram obtidas para a resistência de folha de $95 \Omega/\square$: 18,3 % e $37,4 \text{ mA/cm}^2$, respectivamente. Estes resultados são mostrados na Figura 2.22 e na Figura 2.23 [58].

Os fatores de idealidade foram excelentes, o que sugere que a pasta não atingiu a junção no emissor pouco dopado.

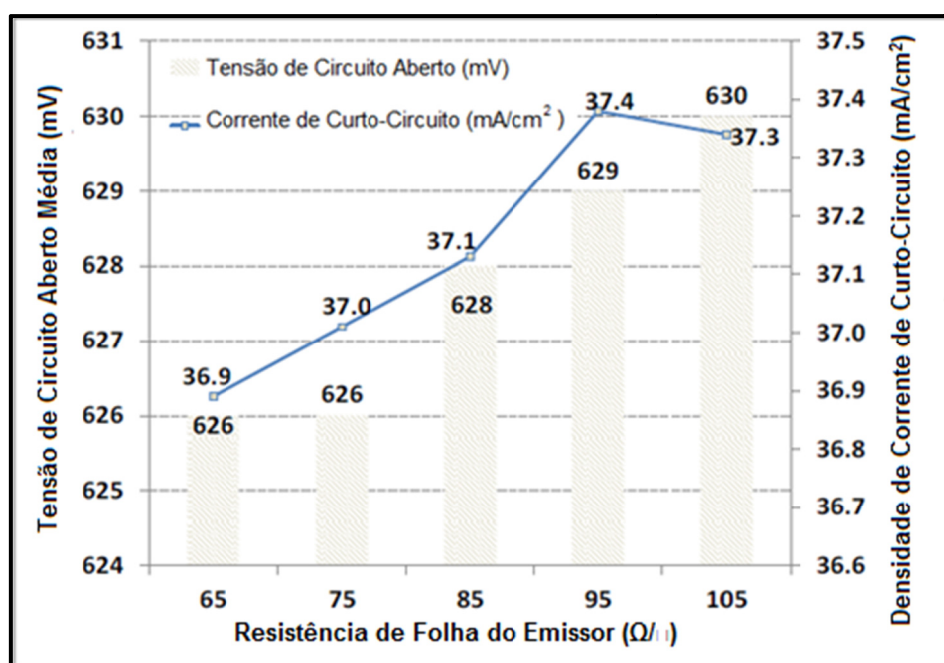


Figura 2.22. Tensão de circuito aberto e densidade de corrente de curto-circuito para células solares fabricadas com emissores homogêneos de alta resistência de folha [58].

Com base na simulação com o programa computacional PC-1D, para este mesmo intervalo de resistência de folha ($65\text{-}105 \Omega/\square$), foi mostrado que tanto a V_{OC} quanto a J_{SC} devem aumentar à medida que aumenta a resistência de folha, se o fator de sombra e a área metalizada são mantidos constantes.

A Tabela 2.4 mostra a comparação dos dados simulados com os dados experimentais e pode ser visto que a simulação concorda com o resultado experimental [58].

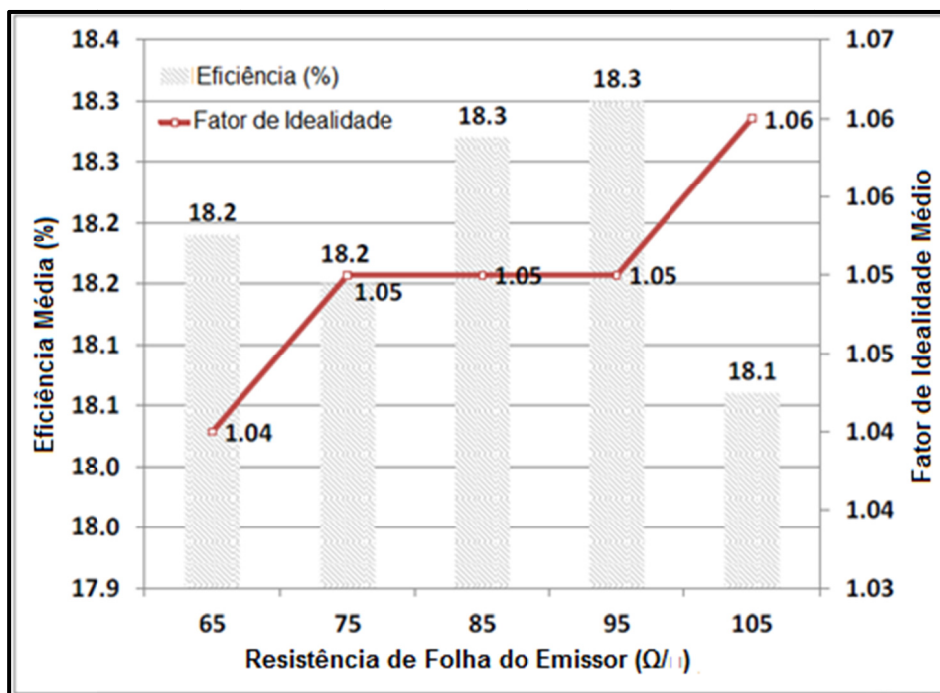


Figura 2.23. Eficiência e fator de idealidade para células solares fabricadas com emissores homogêneos de alta resistência de folha [58].

Tabela 2.4. Comparação da V_{OC} e J_{SC} obtidas por simulação e experimentalmente para diferentes resistências de folha do emissor [58].

Resistência de Folha (Ω/□)	V_{OC} (mV)		J_{SC} (mA/cm ²)	
	Simulação	Experimental	Simulação	Experimental
65	624	626	37,1	36,9
75	625	626	37,3	37,0
85	626	628	37,4	37,1
95	626	629	37,5	37,4
105	628	630	37,5	37,3

No entanto, experimentalmente, foi constatado que ocorrem algumas perdas para a resistência de folha maior que $100 \text{ } \Omega/\square$, e de certa forma contribuem para o aumento da resistência em série, limitando assim o FF, como foi o caso de um fator de forma mais baixo (0,768) para o emissor de resistência de folha de $105 \text{ } \Omega/\square$ [58].

2.5.2. Emissores Seletivos

Conforme comentado anteriormente, uma maneira efetiva de melhorar o desempenho da célula solar, reduzindo a concentração de dopagem na superfície é a formação de emissores seletivos. Sabe-se que reduzindo a concentração do

dopante na superfície, o processo de metalização por serigrafia é dificultado. Entretanto, estruturas seletivas são um dos métodos relevantes para aumentar a resistência de folha no emissor ou BSF e manter a formação de contatos por serigrafia de qualidade [59].

O emissor ideal deve ter aproximadamente uma concentração de dopante em superfície relativamente baixa e uma profundidade de junção da ordem de 0,2 μm . Sob os contatos metálicos, o emissor deve apresentar uma concentração em superfície do dopante maior, e também, ser mais profundo ($> 0,2 \mu\text{m}$) [59].

A combinação da região de BSF, emissor seletivo e linhas metálicas estreitas, podem resultar em células solares com 18,8 % de eficiência, em substrato de silício monocristalino [60]. Para formar o emissor seletivo, diversos processos podem ser seguidos.

2.5.2.1. Emissores Seletivos Formados por Serigrafia

Um ponto relevante na composição das pastas serigráficas é a possibilidade da presença de substâncias dopantes. Estas irão se difundir durante a etapa de queima no processo de metalização, principalmente na interface entre a pasta e o semicondutor, onde se encontra em fase líquida e alta concentração, porém também na zona sem pasta, na fase gasosa e com menor concentração. Em consequência essas pastas podem facilitar a criação de emissores seletivos e favorecer o contato elétrico para células com emissores pouco dopados [26].

Kumar *et al.* [61] desenvolveram uma estrutura com emissor seletivo n^{++} de baixo custo usando serigrafia com pasta de fósforo e posteriormente foi realizada a difusão com POCl_3 para a formação do emissor n^+ . O perfil do emissor desejado e a concentração de dopante na superfície foram otimizados, obtendo-se resistências de folha de 80-110 Ω/\square e 40-70 Ω/\square , para o emissor n^{++} e n^+ , respectivamente. Foram utilizadas lâminas de Si-Cz e a eficiência de 18,9 % foi obtida com V_{OC} de 643 mV e J_{SC} de 37,5 mA/cm^2 , em células pseudo quadradas de área com arestas de 12,5 cm e 15,6 cm [61].

Horzel *et al.* [62] também utilizaram esse processo para produzir células solares com emissor seletivo. Uma pasta contendo fósforo foi aplicada seletivamente por serigrafia e com somente uma etapa de difusão, um emissor profundo e altamente dopado foi criado sob a região em que foi depositada a pasta de fósforo. Nas áreas adjacentes também foi difundido fósforo, porém com concentração e profundidade menor, devido à difusão indireta que ocorre em alta temperatura e em ambiente gasoso no momento em que é feita a queima da pasta. A eficiência de 18 % foi alcançada em substrato de Si-Cz, tipo p [62].

2.5.2.2. Emissores Seletivos Formados por Radiação Laser

Este tipo de célula solar com emissor seletivo formado a partir de radiação laser tem grande potencial para produção industrial. Em muitos casos o emissor seletivo dopado por laser é uma tecnologia atraente porque a alta dopagem e a abertura da malha são feitas ao mesmo tempo. Além disso, a largura das trilhas pode ser controlada e ser mais estreita ($\sim 10 \mu\text{m}$), do que com a tecnologia de serigrafia ($100\text{-}150 \mu\text{m}$) [46].

Wen *et al.* [46] realizaram a otimização do emissor e do desenho da malha metálica para células solares com emissor seletivo dopado a partir de radiação laser, para células solares com a passivação do emissor, BSF de alumínio e texturação da superfície para promover melhor absorção da radiação solar. Como resultado ótimo para as células solares com emissor seletivo foi obtido o valor de resistência de folha de $100 \Omega/\square$, para a região do emissor homogêneo levemente dopado. O espaçamento entre as trilhas foi de $0,94 \text{ mm}$ e o fator de sombra total foi de $5,6 \%$. Com a otimização das células solares texturadas e com emissor seletivo dopado a partir de radiação laser obtiveram uma célula de eficiência de $19,3 \%$ [46].

3. DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES COM PASTAS DE PRATA E INFLUÊNCIA DO EMISSOR N⁺

3.1. Metodologia

Foram desenvolvidos processos de fabricação de células solares n⁺pn⁺ com emissor homogêneo, formado com difusão de fósforo a partir de POCl₃ em ambas as faces. A malha metálica frontal foi formada com as pastas PV159 e PV16A, da Dupont.

Para a metalização realizada com a pasta PV159, avaliou-se a formação do emissor n⁺ com diferentes resistências de folha, mediante a variação do tempo e da temperatura de difusão de fósforo. Foi otimizado experimentalmente o processo de queima da pasta, além de ser avaliada a influência do fator de sombra da malha metálica frontal, formada com diferentes máscaras de metalização.

Para as células solares metalizadas com a pasta PV16A, avaliou-se a formação do emissor n⁺ com diferentes resistências de folha, mediante a variação do tempo e da temperatura de difusão de fósforo e dos parâmetros do recozimento após a difusão de fósforo. A vazão dos gases O₂ e N₂ e a concentração de POCl₃ também foram variadas. Otimizou-se também a espessura do filme antirreflexo de TiO₂.

Os resultados foram avaliados a partir da medição da resistência de folha após a difusão de fósforo, da concentração em superfície do dopante em função da profundidade da junção pn, da refletância do filme AR de TiO₂, da corrente elétrica induzida nas células por meio da técnica LBIC (*light beam induced current*) e das curvas J-V das células solares desenvolvidas.

Para cada processo foram fabricadas de 3 a 9 dispositivos e foram calculados os valores médios e o desvio padrão [63], [64].

Por fim, os resultados obtidos das células solares com diferentes resistências de folha do emissor n^+ e metalizadas com as pastas PV159 e PV16A foram analisados e comparados.

3.2. Processo de Fabricação

Para a realização deste trabalho, foi desenvolvido um processo para fabricação de células solares em silício monocristalino, com emissor n^+ formado por difusão de fósforo a partir de $POCl_3$ e metalização por serigrafia.

Para tanto, utilizaram-se substratos de Si-Cz tipo p, grau solar, com 100 mm de diâmetro, espessura de $(200 \pm 30) \mu\text{m}$, orientação dos planos $\{100\}$ e resistividade de base entre $1 \Omega\cdot\text{cm}$ e $20 \Omega\cdot\text{cm}$.

O processo para a fabricação das células solares consistiu basicamente nas seguintes etapas: texturação da superfície das lâminas de Si, limpeza química RCA, formação das regiões altamente dopadas, ataque do silicato de fósforo e limpeza química RCA, deposição do filme antirreflexo, implementação da malha metálica por serigrafia com diferentes pastas metálicas e isolamento das bordas, como mostra a Figura 3.1.

A difusão de fósforo foi realizada com $POCl_3$ e a malha de metalização frontal foi implementada com a pasta de prata PV159 e PV16A, da Dupont. Na face posterior foi depositada uma malha metálica formada com a pasta de prata e alumínio PV202.

Com este processo foram fabricadas células solares n^+pn^+ com $61,58 \text{ cm}^2$ e a curva J-V de todos os dispositivos foi medida.

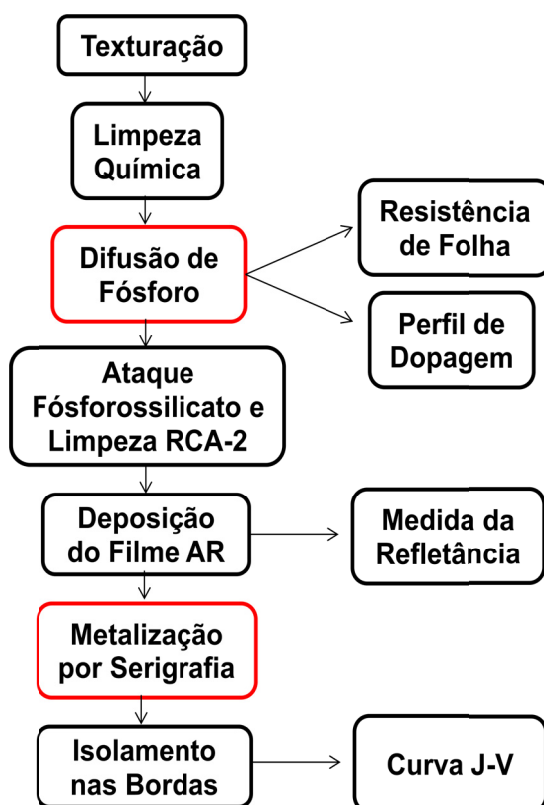


Figura 3.1. Etapas do processo de fabricação das células soalres e das técnicas de caracterização.

3.2.1. Texturação

A etapa de texturação da superfície da lâmina de silício tem como finalidade melhorar a eficiência de conversão da célula solar. A texturação da superfície da lâmina de silício monocristalino de planos $\{100\}$ foi realizada a partir de um ataque químico anisotrópico para minimizar a reflexão da radiação solar incidente. Com a texturação é possível diminuir a refletância da lâmina de silício de 33 % para 11 % [19].

As lâminas de silício são imersas em solução de álcool isopropílico, água deionizada e hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio, a temperatura de aproximadamente 80 °C a 90 °C e dessa forma os planos $\{111\}$ são expostos, formando micropirâmides de base quadrada, como mostra a Figura 3.2. Além de formar as micropirâmides, o ataque químico tem a finalidade de eliminar alguns micrômetros da superfície do substrato, danificado pelo processo de corte das lâminas de Si [65].

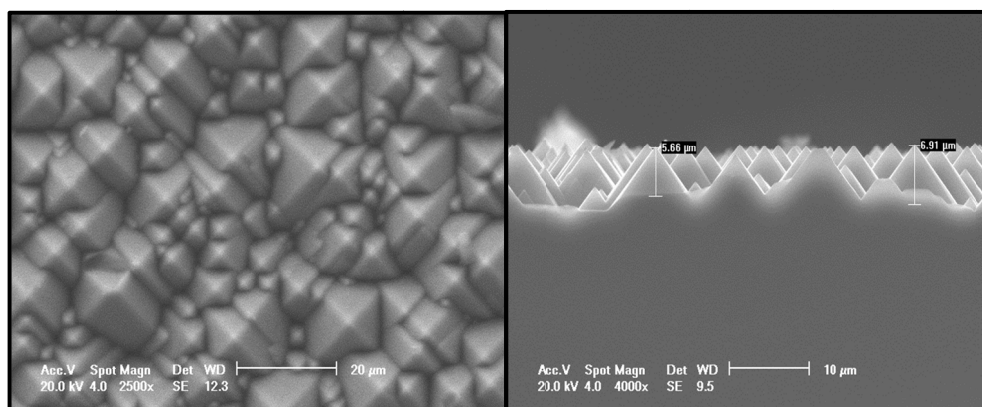


Figura 3.2. Superfície de uma lâmina de silício texturada obtida no microscópio eletrônico de varredura: (a) vista superior e (b) vista lateral.

3.2.2. Limpeza Química

Após as lâminas serem texturadas, estas passaram por um passo de limpeza química para a remoção de contaminantes, como o KOH, impurezas orgânicas e metálicas procedentes dos processos de fabricação das lâminas. Desta forma evita-se a contaminação das lâminas e dos fornos de difusões.

Para a limpeza química, as lâminas foram mergulhadas em uma solução conhecida como RCA-2, com composição de água deionizada (H_2O_{DI}), peróxido de hidrogênio e ácido clorídrico, na proporção de 5:1:1 de H_2O_{DI} : H_2O_2 :HCl. A temperatura desta solução é de aproximadamente 70 °C e as lâminas permaneceram submersas durante 10 minutos. A limpeza RCA-2 é voltada apenas para a remoção de metais, como: Al, Fe, Mg, Au, Cu, Na e K.

3.2.3. Difusão de Fósforo

A difusão de fósforo foi realizada com o objetivo de formar a região n^+ a partir de uma fonte líquida de oxicloreto de fósforo e fluxo de gases de N_2 e O_2 em forno convencional com tubo de quartzo. Ao se difundir esta impureza do tipo n em quantidade controlada, há a formação da junção pn nas lâminas de Si tipo p, permitindo a modificação das propriedades elétricas do material semiconductor. A Figura 3.3 ilustra o forno utilizado na etapa de difusão.



Figura 3.3. Forno convencional com tubo de quartzo para difusão de fósforo.

A difusão de fósforo foi realizada em ambas as faces das lâminas. Tendo em vista que este estudo visou à formação do emissor n^+ , foi realizada a variação do tempo, da temperatura, da concentração dos gases durante a difusão de fósforo com POCl_3 .

Após a difusão, as lâminas passaram por mais uma etapa de imersão em solução química, pois nas superfícies há a formação de uma camada de silicato de fósforo durante o processo de difusão de fósforo. Esta camada é indesejada para as células solares. Portanto, o óxido formado durante a difusão foi removido a partir de um ataque químico com solução de água deionizada e ácido fluorídrico com concentração de 1,2 % e posterior limpeza RCA-2.

3.2.4. Caracterização da Região Altamente Dopada

3.2.4.1. Resistência de Folha

Medidas de resistência de folha foram feitas após as difusões de fósforo. As lâminas provenientes do processo de difusão foram submetidas a um ataque químico para a remoção de óxidos antes da medição da resistência de folha, em solução de HF com concentração de 1,2 %. A técnica de caracterização por quatro pontas foi utilizada para a medição da resistência de folha após o processo de

difusão de fósforo. O equipamento denominado de quatro pontas, o qual já disponibiliza o valor da R_{\square} em (Ω/\square).

3.2.4.2. Concentração do Dopante em Função da Profundidade

O equipamento Wafer Profiler CVP21 foi utilizado para realizar as medições do perfil de dopagem de fósforo nas lâminas. Esta técnica de caracterização fornece a concentração do dopante em função da profundidade. O equipamento utiliza a técnica ECV (*electrochemical capacitance voltage profiling*), em que a concentração do dopante é obtida a partir da medição da capacitância em função da tensão aplicada. A área de ataque é fixa, definida pela geometria do anel de vedação (*sealing ring*) do equipamento. O processo completo de medição do perfil de dopagem é totalmente automatizado, o qual é controlado por um *software* e um computador [66].

3.2.5. Deposição de Filme Antirreflexo

A deposição do filme antirreflexo tem o objetivo de diminuir a refletância das células e aumentar a sua eficiência. Para tanto foi depositado na superfície frontal das lâminas de silício, um filme antirreflexo composto de dióxido de titânio. O equipamento utilizado foi uma evaporadora, da marca BJD 2000, ilustrada na Figura 3.4, onde um feixe de elétrons funde o TiO_2 e o material é evaporado. Após a deposição do filme AR, a refletância da célula pode diminuir de 11 % para 2 % em lâminas texturadas de silício monocristalino [19].



Figura 3.4. Evaporadora para deposição de filmes finos por feixe de elétrons.

Para medir a refletância das células, foi utilizado o espectrofotômetro Lambda 950. É um equipamento que permite medir a refletância nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo, para comprimentos de onda que variam de 190 nm a 3000 nm. O espectrofotômetro está conectado a um microcomputador para automatizar a medição e armazenar os dados [67].

3.2.6. Processo de Metalização por Serigrafia e Isolamento nas Bordas

Para finalizar, as lâminas foram metalizadas pela técnica de serigrafia. Para a formação da malha metálica e para depositar as pastas sobre o substrato, o equipamento denominado *screen-printer* foi utilizado. Este equipamento está ilustrado na Figura 3.5.



Figura 3.5. Equipamento de serigrafia utilizado no processo de deposição da malha metálica, denominado de *screen-printer*.

Na face frontal das lâminas foi feita a deposição da pasta de prata, e em seguida as lâminas foram secadas em ambiente controlado no forno de esteira a uma temperatura que variou entre 150 °C e 300 °C, quando os solventes presentes na pasta metálica evaporaram por completo. Após a deposição e secagem da pasta de Ag, o processo foi repetido para a face posterior das lâminas, quando as pastas de Al/Ag foram depositadas e secadas a uma temperatura de 150 °C.

Neste trabalho, foram otimizadas células solares com as pastas de Ag na face frontal, PV159 e PV16A, ambas produzidas pela DuPont, para comparar a melhor

região altamente dopada para cada pasta. Na face posterior foi utilizada a pasta de Al/Ag PV202, também produzida pela DuPont.

A pasta PV159 é uma pasta que forma um filme espesso na metalização por serigrafia para formar a malha metálica frontal de células solares. Esta pasta foi apresentada como uma inovação das pastas de metalização, sendo que sua utilização pode proporcionar uma melhora da eficiência da ordem de 0,5 % em substratos com emissores menos dopados, quando comparada com outras pastas. A pasta PV159 é composta de prata e é livre de cádmio, proporciona alta aderência e baixa resistência de contato. Sua alta condutividade tem papel importante para alcançar uma baixa resistência em série nas trilhas metálicas. Apresenta também uma boa resolução na formação das trilhas metálicas, as quais devem ser mais estreitas possível para evitar as perdas de corrente devido ao sombreamento [68].

A pasta PV16A é uma evolução da pasta PV159. Trata-se de uma pasta de metalização por serigrafia altamente condutora, com composição de prata, desenvolvida para uso com emissores pouco profundos, e que tem por objetivo oferecer excelente contato entre a malha metálica e o emissor. Apresenta como benefícios: rapidez nas etapas de queima e secagem, possibilidade de trabalhar com trilhas condutoras finas, alta definição das trilhas metálicas (boa razão entre a altura e a largura das trilhas) e baixa resistividade elétrica após a queima. Além disso, é uma pasta livre de cádmio e adequada para a formação de emissores pouco dopados com resistência de folha de mais de $85 \Omega/\square$ [69].

Um estudo apresentado pela DuPont mostra a utilização da pasta PV159 na etapa de metalização de células solares. A faixa de temperatura de queima foi de $810 \text{ }^\circ\text{C}$ a $950 \text{ }^\circ\text{C}$, e as células obtiveram maior eficiência na temperatura de $840 \text{ }^\circ\text{C}$, com 14,3 % de eficiência. O fator de forma e a tensão de circuito aberto para esta mesma temperatura foram aproximadamente 0,76 % e 0,601 V [39].

Foram utilizadas quatro máscaras na face frontal das lâminas:

1. Máscara "M38t_2mm": 38 trilhas de $100 \mu\text{m}$ de largura, duas barras coletoras de 2 mm de largura cada e um fator de sombra de 9,4 %.

2. Máscara “M38t_1,5mm”: 38 trilhas de 100 μm de largura, duas barras coletoras de 1,5 mm de largura cada e um fator de sombra de 8,2 %.
3. Máscara “M34t_1,5mm”: 34 trilhas de 100 μm de largura com duas barras coletoras de 1,5 mm de largura cada e um fator de sombra de 7,8 %.
4. Máscara “M31t_1,5mm”: 31 trilhas de 100 μm de largura, duas barras coletoras de 1,5 mm de largura cada, e um fator de sombra de 7,4 %.

Para a secagem e queima das pastas foi utilizado o forno da marca RTC, do tipo esteira. O processo de queima das pastas foi otimizado variando a temperatura de 820 °C a 900 °C. Esta etapa do processamento é feita a altas temperaturas, pois assim o *glass frit* dissolve os óxidos presentes na superfície da lâmina e permite o transporte do metal até o silício. Após o resfriamento ocorre a aderência da pasta no silício, uma vez que ocorre a cristalização do metal.

Após as lâminas serem metalizadas, foi realizado o último passo do processo de fabricação das células solares. O isolamento do emissor da base foi feito com um sistema com radiação laser, realizando-se uma marcação profunda nas bordas das células solares. Para tanto foi utilizado o sistema laser Nd:YAG, o qual opera na harmônica fundamental ($\lambda = 1,064 \mu\text{m}$), em modo gaussiano, com potência média máxima de 17 W.

3.3. Influência da Pasta PV159 na Eficiência de Células Solares

Foram realizados processos de fabricação de células solares utilizando a pasta PV159 para formação da malha metálica frontal. Na difusão de fósforo, realizada no forno Bruce, tubo 4 foi variado o tempo e a temperatura. A metalização foi otimizada variando a velocidade de esteira e a temperatura de queima das pastas metálicas. Também foi avaliada a influência do fator de sombra da malha metálica frontal.

3.2.1. Variação do Tempo da Difusão de Fósforo

Primeiramente, a temperatura da difusão de fósforo foi fixada em 900 °C [70] e foi variado o tempo de processamento de 15 a 50 minutos para a formação do

emissor n^+ . A máscara utilizada para a metalização na face frontal das lâminas possui 38 trilhas de 100 μm de largura, duas barras coletoras de 2 mm de largura cada, resultando em um fator de sombra de 9,4 %. As pastas de metalização foram secadas na temperatura de 150 °C. Durante o processo de queima, a velocidade de esteira foi de 220 cm/min e a temperatura de queima foi de 840 °C [45], [71]. Antes de depositar a malha metálica, foi depositado na superfície frontal das lâminas de silício, o filme antirreflexo de TiO_2 com espessura de 68 nm [45], [72]. O número de células solares processadas para cada tempo de difusão variou de 6 a 9 células. A Tabela 3.1 apresenta a resistência de folha e os parâmetros elétricos médios das células solares fabricadas com esses parâmetros, bem como a máxima eficiência ($\eta_{\text{máx.}}$) para cada tempo de difusão.

Observou-se, da Tabela 3.1, que à medida que se diminuiu o tempo de difusão, a resistência de folha aumentou. Este resultado era esperado, pois ocorre uma menor penetração do dopante na lâmina, ocasionando o aumento da resistência de folha.

Pode-se ver que para a pasta PV159 obteve-se uma maior eficiência no processo em que a difusão de POCl_3 ocorreu durante 50 minutos, no qual a resistência de folha foi menor, de 29 Ω/\square . A eficiência média atingida foi de 13,0 % e a eficiência máxima de 13,4 %.

Tabela 3.1. Valores médios das características elétricas e eficiência máxima das células solares fabricadas com difusão de fósforo a 900 °C em função da variação do tempo de difusão e da resistência de folha do emissor.

Tempo (min.)	R_{\square} (Ω/\square)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	η (%)	$\eta_{\text{máx.}}$ (%)
15	129 \pm 22	563 \pm 8	19 \pm 4	0,302 \pm 0,029	3,3 \pm 1,0	5,0
30	78 \pm 20	576,0 \pm 0,6	28,1 \pm 2,3	0,46 \pm 0,05	7,4 \pm 1,3	9,8
40	40 \pm 6	577,3 \pm 0,7	29,49 \pm 0,09	0,753 \pm 0,012	12,81 \pm 0,19	13,1
50	29 \pm 5	578,5 \pm 2,6	29,3 \pm 0,3	0,766 \pm 0,005	13,00 \pm 0,19	13,4

A Figura 3.6 mostra a influência da resistência de folha nos parâmetros elétricos das células solares fabricadas. Todos os parâmetros elétricos da célula diminuíram com o aumento da resistência de folha e, por consequência, houve um decréscimo na eficiência das células. Na Figura 3.6 (a) constata-se que o emissor com alta resistência de folha, de $(129 \pm 22) \Omega/\square$, resultou em uma redução na tensão de circuito aberto, além de ter havido um desvio padrão maior nos valores de V_{OC} . As células com resistência de folha menor, $(29 \pm 5) \Omega/\square$, resultaram em uma V_{OC} maior, de aproximadamente 579 mV e desvio padrão inferior, quando comparadas às células de alta resistência de folha.

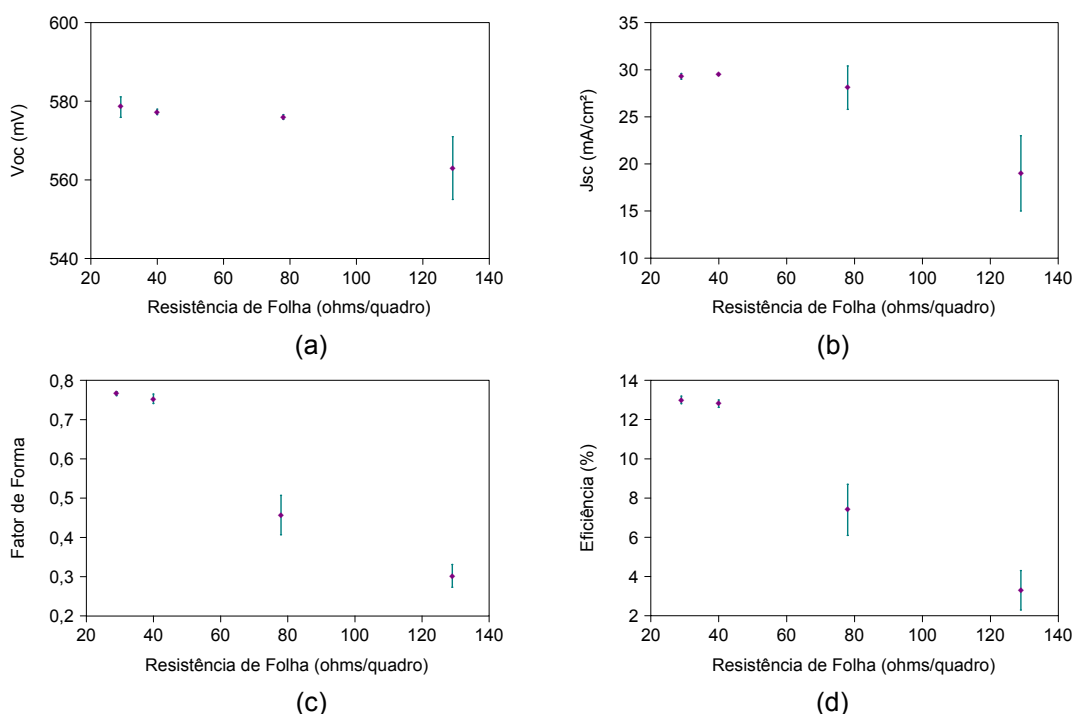


Figura 3.6. Valores médios da (a) tensão de circuito aberto, (b) densidade de corrente de curto-circuito, (c) fator de forma e (d) eficiência em função da resistência de folha obtida a partir da difusão de fósforo a 900 °C em diferentes tempos de processamento.

Com o incremento da resistência de folha, há uma diminuição na densidade de corrente de curto-circuito e um aumento no desvio padrão das células solares, principalmente para o emissor de resistência de folha de $(129 \pm 22) \Omega/\square$, como mostra a Figura 3.6 (b).

Da Figura 3.6 (c) nota-se que a resistência de folha influencia significativamente no fator de forma, conduzindo a uma correspondente redução na eficiência dos dispositivos, como se pode ver na Figura 3.6 (d). Isso se deve,

provavelmente, à elevada resistência de contato entre a malha metálica e o emissor pouco dopado. A eficiência das células solares foi influenciada principalmente pelo fator de forma, como mostra a Figura 3.6 (d).

Das curvas J-V das melhores células obtidas para cada tempo de difusão de fósforo, as quais são representadas na Figura 3.7, é possível visualizar que as curvas em que o processo apresenta menor tempo de difusão, a resistência em série é maior. A alta resistência em série possivelmente se deve à resistência de contato entre a malha metálica e o emissor.

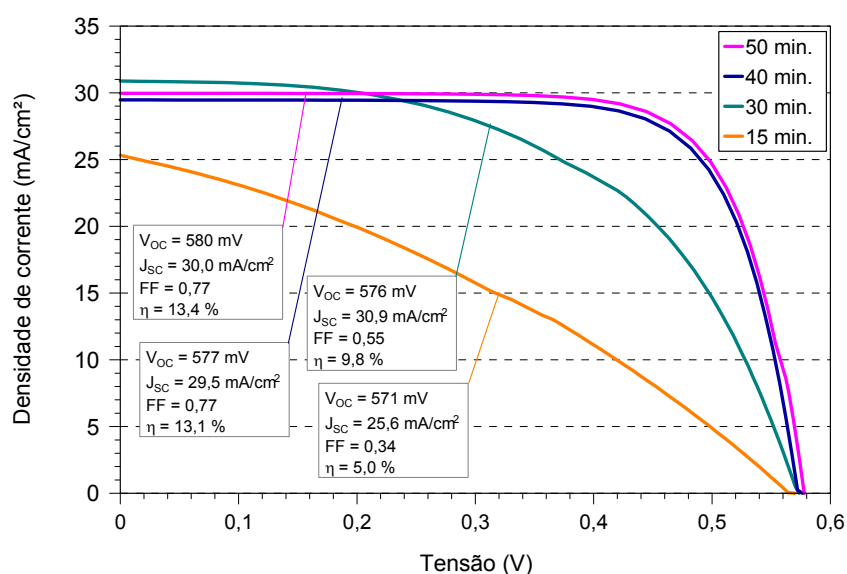


Figura 3.7. Curvas J-V e parâmetros elétricos das melhores células fabricadas com difusão de fósforo a 900 °C em função da variação do tempo de difusão.

Também foram desenvolvidas células solares com temperatura de difusão de fósforo de 875 °C para a formação do emissor n^+ [72]. Para tanto o tempo de difusão foi variado em 40, 50, 60 e 70 minutos visando à obtenção de maior resistência de folha. Os demais parâmetros, como a máscara utilizada para a metalização, a velocidade de esteira para secagem e temperatura de queima das pastas metálicas depositadas nas lâminas foram mantidas iguais àqueles utilizados para as difusões feitas a 900 °C. O número de células solares processadas para cada tempo de difusão variou de 3 a 8 células. A Tabela 3.2 apresenta a resistência de folha, a eficiência máxima e os parâmetros elétricos médios das células solares fabricadas com tais parâmetros.

Tabela 3.2. Valores médios das características elétricas e eficiência máxima das células solares fabricadas com difusão de fósforo a 875 °C em função da variação do tempo.

Tempo (min.)	R_{\square} (Ω/\square)	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)	$\eta_{m\acute{a}x.}$ (%)
40	76 ± 14	578,8 ± 0,8	27,8 ± 1,9	0,46 ± 0,05	7,5 ± 1,3	8,9
50	30 ± 6	577,9 ± 1,1	29,34 ± 0,15	0,769 ± 0,009	13,03 ± 0,16	13,3
60	59 ± 9	582,6 ± 0,6	30,54 ± 0,13	0,746 ± 0,028	13,3 ± 0,5	13,7
60-A	58 ± 8	577,7 ± 0,5	29,96 ± 0,15	0,723 ± 0,018	12,5 ± 0,3	12,9
60-B	59 ± 6	578,0 ± 0,6	30,18 ± 0,16	0,756 ± 0,014	13,19 ± 0,29	13,5
60-C	46 ± 7	577,7 ± 0,6	29,78 ± 0,12	0,743 ± 0,024	12,8 ± 0,4	13,1
70	56 ± 5	578,0 ± 2,7	28,75 ± 0,11	0,761 ± 0,015	12,65 ± 0,27	12,9

Para a temperatura de 875 °C, a maior eficiência média foi de 13,3 % para o tempo de difusão de fósforo de 60 minutos. A V_{OC} e a J_{SC} das células fabricadas neste tempo também apresentaram melhores resultados e a eficiência máxima foi de 13,7 %.

Para os processos de difusão de 60 e 70 minutos a resistência de folha é similar. O processo realizado durante 50 minutos apresenta uma resistência de folha menor, quando comparado com os demais processos. Provavelmente, isso tenha ocorrido pelo fato de ter havido uma variação na vazão dos gases de difusão ou na temperatura do recipiente com $POCl_3$.

As análises dos parâmetros elétricos são feitas em relação à resistência de folha, como mostra a Figura 3.8.

Analisando a Figura 3.8 (a) e (b) verifica-se um comportamento similar da V_{OC} e J_{SC} em função da R_{\square} , em que o emissor formado com resistência de folha de (59 ± 9) Ω/\square apresenta os maiores valores de tensão de circuito aberto e densidade de

corrente de curto-circuito, de $(582,6 \pm 0,6)$ mV e $(30,54 \pm 0,13)$ mA/cm², respectivamente.

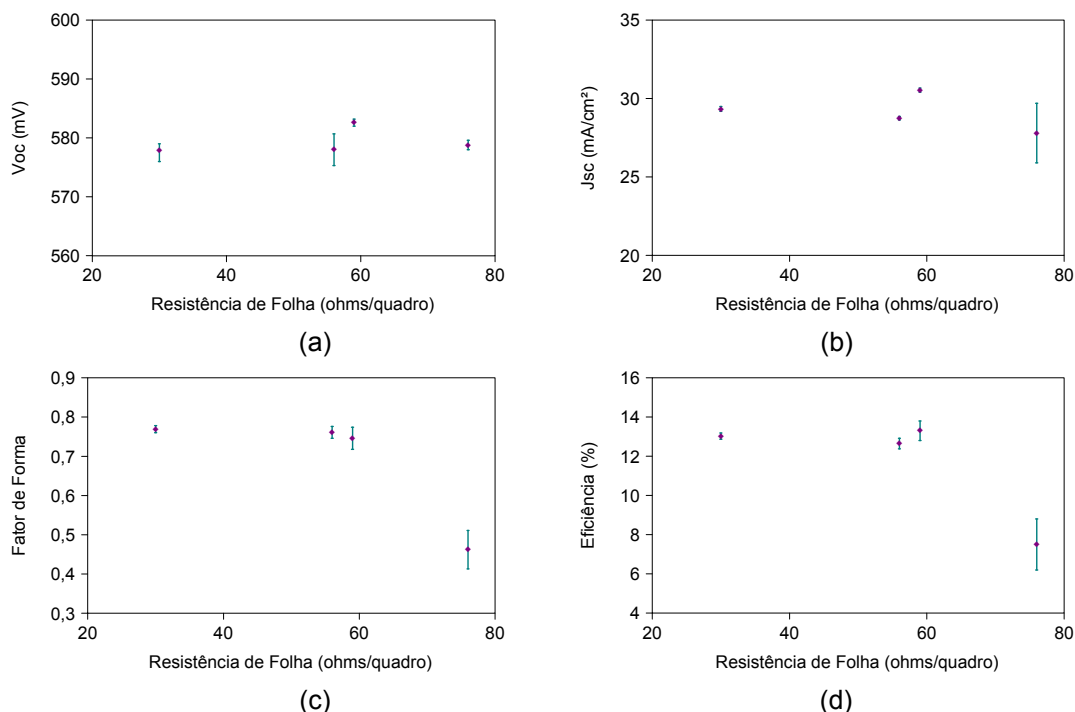


Figura 3.8. Valores médios da (a) tensão de circuito aberto, (b) densidade de corrente de curto-circuito, (c) fator de forma e (d) eficiência em função da resistência de folha obtida a partir da difusão de fósforo a 875 °C em diferentes tempos de processamento.

Da Figura 3.8 (c) e (d), verifica-se que a η apresenta um comportamento semelhante ao do FF. Conforme a resistência de folha aumenta, há uma queda significativa do fator de forma, passando de $(0,769 \pm 0,009)$ para $(0,46 \pm 0,05)$ e também da eficiência das células solares.

Pode-se concluir que o emissor de alta resistência de folha não teve influência significativa nos resultados de V_{OC} e J_{SC} , mas sim no fator de forma e, conseqüentemente, na eficiência dos dispositivos fabricados. Da mesma forma que para a temperatura de difusão de 900 °C, este resultado pode estar relacionado com o aumento da resistência de contato da malha metálica com o emissor.

As curvas J-V das melhores células obtidas em cada processo são mostradas na Figura 3.9. O processo com difusão de 70 minutos apresentou menor eficiência em relação aos processos com tempo de difusão 50 e 60 minutos, provavelmente pela queda da J_{SC} , devido a maior dopagem e ao aumento da recombinação no

emissor. A menor eficiência foi obtida com a célula processada com o menor tempo de difusão, de 40 minutos, devido ao aumento da resistência em série, em que o emissor formado apresentou alta resistência de folha, de $76 \Omega/\square$ e o fator de forma medido foi de 0,52.

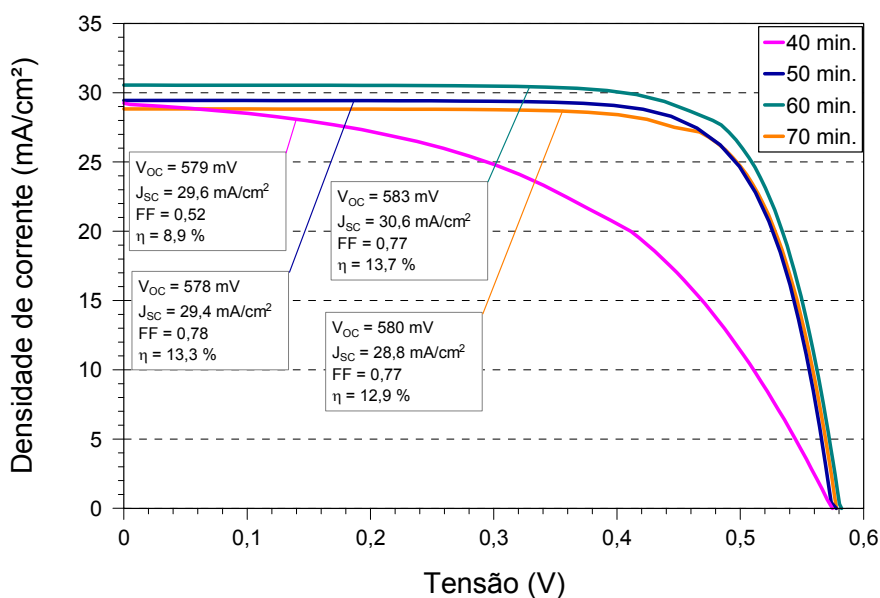


Figura 3.9. Curvas J-V e parâmetros elétricos das melhores células fabricadas com difusão de fósforo a $875 \text{ }^\circ\text{C}$ em função da variação do tempo.

Quatro processos foram feitos com difusão de 60 minutos e os resultados das curvas J-V das células com maior eficiência são mostrados na Figura 3.10.

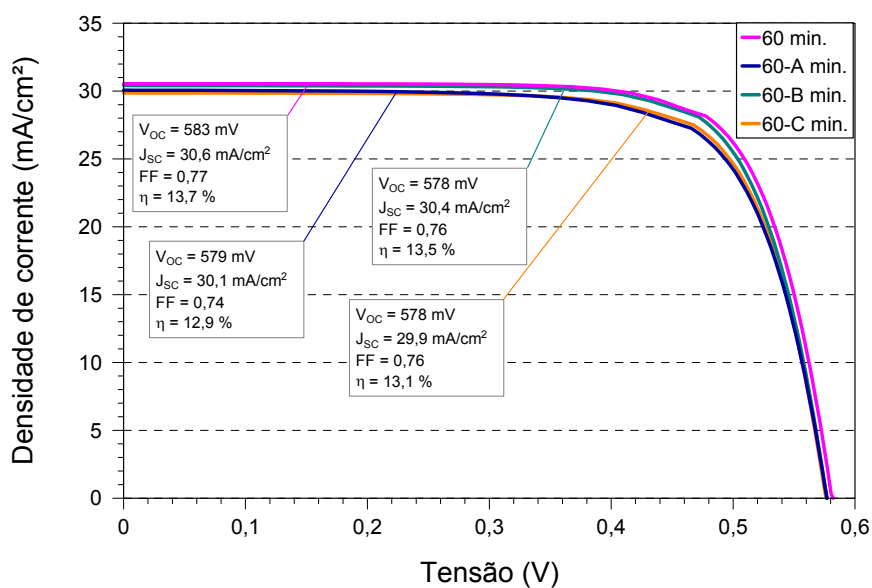


Figura 3.10. Curvas J-V e parâmetros elétricos das melhores células fabricadas em quatro lotes com difusão de fósforo a $875 \text{ }^\circ\text{C}$.

Nestes processos observou-se que a resistência de folha obtida foi praticamente a mesma em três deles, de 58-59 Ω/\square , e apenas no processo denominado 60-C a resistência de folha foi um pouco menor, de 46 Ω/\square , que talvez possa ser explicada pela possível alteração da vazão do fluxo dos gases e/ou da temperatura do POCl_3 . Porém, pode-se observar uma diferença na eficiência média, na eficiência máxima e nos demais parâmetros elétricos entre as células solares com tempo de difusão de 60 minutos como mostra a Tabela 3.2. Além da influência da difusão de fósforo, essa variação pode ocorrer devido às falta de repetibilidade no processamento das lâminas, como, por exemplo, na etapa de metalização, etc.

Na Figura 3.11 são comparadas as curvas J-V da melhor célula produzida com difusão à temperatura de 900 °C e 875 °C.

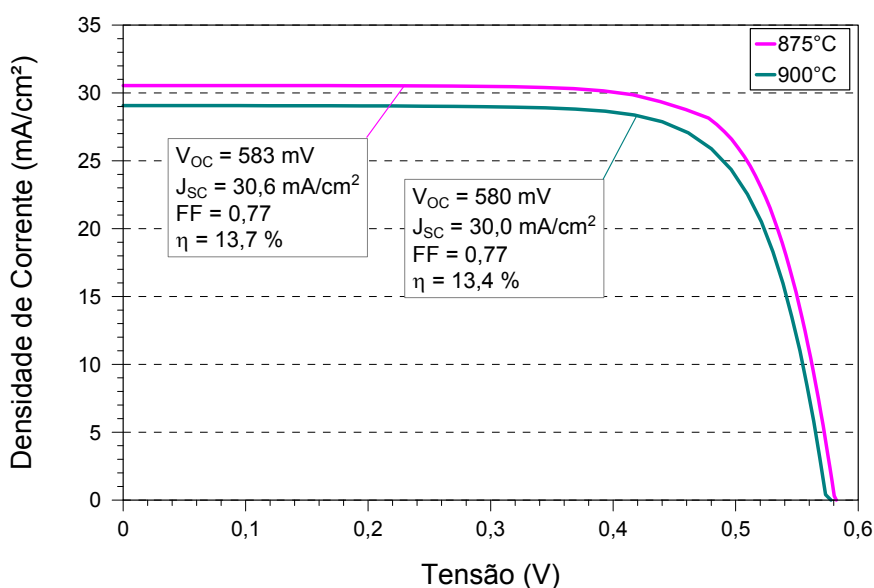


Figura 3.11. Curvas J-V e parâmetros elétricos das melhores células fabricadas com difusão de fósforo a 900 °C e 875 °C.

Comparando as curvas J-V apresentadas na Figura 3.11 é possível ver que no processo em que a difusão de fósforo ocorreu na temperatura de 875 °C durante 60 minutos foram obtidos os melhores resultados, com tensão de circuito aberto de 583 mV, corrente de curto-circuito de 30,6 mA/cm², fator de forma de 0,77 e eficiência máxima 13,7 %. A J_{SC} é o parâmetro que mais aumenta com a redução da temperatura de difusão, pois o emissor é menos profundo, tendo uma maior resistência de folha.

A resistência de folha do processo a 875 °C foi de 59 Ω/\square , maior quando comparada com o processo realizado com a difusão a 900 °C e 50 minutos, que resultou na resistência de folha de 29 Ω/\square .

Para esta difusão, a Figura 3.12 apresenta o perfil de dopagem medido. Para a difusão a 875 °C, a concentração em superfície (C_S) é de aproximadamente $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ e a profundidade da junção (x_j) é de aproximadamente 0,52 μm .

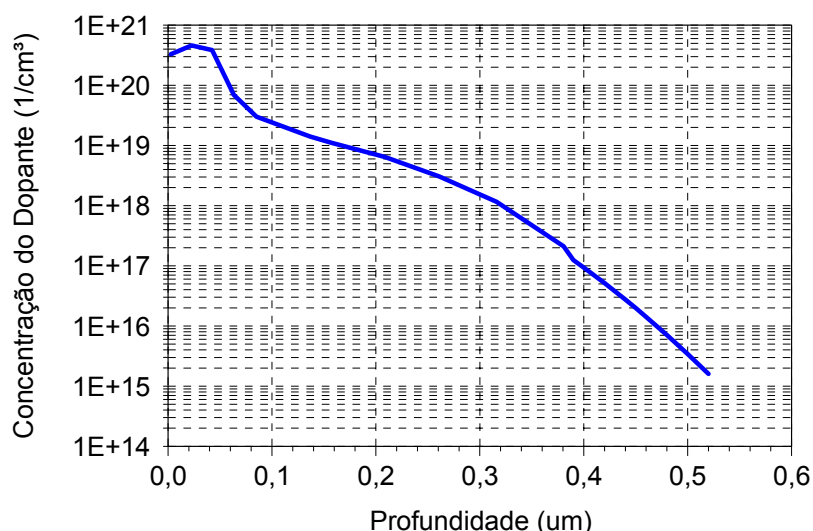


Figura 3.12. Concentração de fósforo em função da profundidade para a difusão realizada a 875 °C durante 60 minutos.

3.2.2. Variação da Temperatura de Difusão de Fósforo

Para avaliar a influência da temperatura de difusão de fósforo foi fixado o tempo de difusão em 50 minutos e foi variada a temperatura entre 850 °C e 900 °C.

Para a metalização das lâminas foram utilizados os mesmos parâmetros já descritos para os processos anteriores. Foram processadas de 6 a 9 lâminas em cada processo. Na Tabela 3.3 são apresentados os resultados e os parâmetros elétricos médios das células solares fabricadas.

Da Tabela 3.3 concluiu-se que para o tempo de difusão de 50 minutos, a temperatura de 875 °C proporcionou a melhor eficiência média das células solares. Pode-se observar também que para a temperatura de 885 °C, os parâmetros

elétricos das células, como a tensão de circuito aberto ($581,4 \pm 0,5$) mV, a densidade de corrente de curto-circuito ($30,27 \pm 0,12$) mA/cm² e a eficiência máxima (13,4 %) foram maiores quando comparados aos parâmetros elétricos obtidos com o processo realizado a 875 °C. Porém houve um decréscimo no fator de forma, passando de ($0,769 \pm 0,009$) para ($0,71 \pm 0,05$), devido ao aumento da resistência de folha. Este resultado influenciou no decréscimo da eficiência média das células solares.

Tabela 3.3. Valores médios das características elétricas e eficiência máxima das células solares fabricadas com tempo de difusão de fósforo de 50 minutos em função da temperatura de difusão (T_D).

T_D (°C)	R_{\square} (Ω/\square)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)	$\eta_{m\acute{a}x.}$ (%)
900	29 ± 5	$578,5 \pm 2,6$	$29,3 \pm 0,3$	$0,766 \pm 0,005$	$13,00 \pm 1,19$	13,4
885	48 ± 9	$581,4 \pm 0,5$	$30,27 \pm 0,12$	$0,71 \pm 0,05$	$12,5 \pm 0,9$	13,4
875	30 ± 6	$577,9 \pm 1,1$	$29,34 \pm 0,15$	$0,769 \pm 0,009$	$13,03 \pm 0,16$	13,3
865	70 ± 9	575 ± 3	$30,8 \pm 0,3$	$0,62 \pm 0,08$	$10,9 \pm 1,3$	12,4
850	71 ± 16	574 ± 3	$30,3 \pm 0,3$	$0,55 \pm 0,07$	$9,5 \pm 1,2$	11,0

Na Figura 3.13 mostram-se os parâmetros elétricos em função da resistência de folha dos dispositivos processados nas diferentes temperaturas de difusão de fósforo. Com base na Figura 3.13 (a) e (b) pode-se ver que para os emissores formados com resistência de folha de aproximadamente 30 Ω/\square a 70 Ω/\square a tensão de circuito aberto variou de (574 ± 3) mV a ($581,4 \pm 0,5$) mV e a densidade de corrente de curto-circuito variou de ($29,3 \pm 0,3$) mA/cm² a ($30,8 \pm 0,3$) mA/cm².

A queda do fator de forma é maior para emissores com resistência de folha a partir de 70 Ω/\square , como mostra a Figura 3.13 (c). O maior valor do FF, de ($0,769 \pm 0,009$), foi obtido para a resistência de folha de 30 Ω/\square . Esse comportamento assemelha-se ao comportamento comentado anteriormente para os processos com variação do tempo de difusão. Conseqüentemente, a eficiência diminui devido ao

fator de forma, passando de $(13,03 \pm 0,16)$ % para o maior fator de forma, para $(9,5 \pm 1,2)$ % para o fator de forma de $(0,55 \pm 0,07)$.

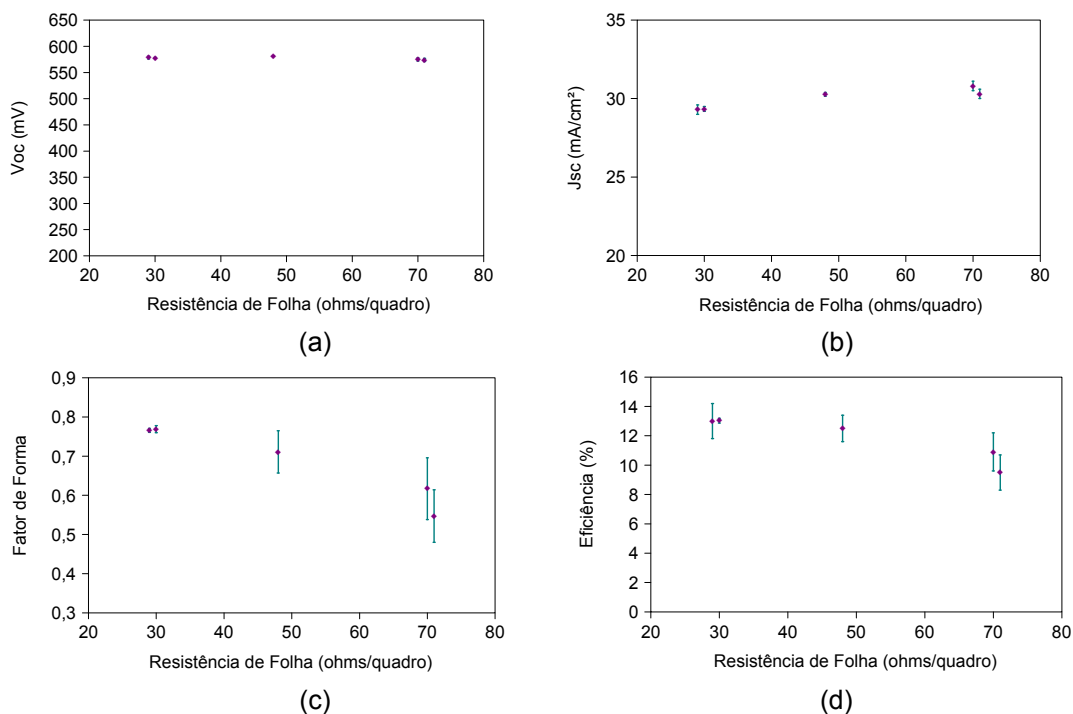


Figura 3.13. Parâmetros elétricos médios em função da resistência de folha para difusão de fósforo durante 50 minutos. (a) tensão de circuito aberto (V_{OC}), (b) densidade de corrente de curto-circuito (J_{SC}), (c) fator de forma e (d) eficiência.

Na Figura 3.14 é feita a comparação da melhor célula da Tabela 3.3 com a melhor célula da Tabela 3.2.

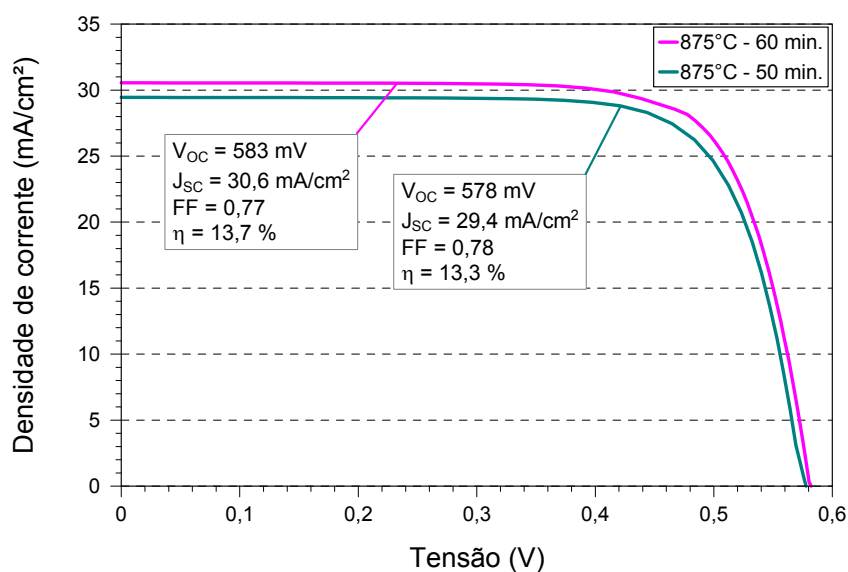


Figura 3.14. Curvas J-V das melhores células solares obtidas nos processos de difusão de fósforo na temperatura de 875°C, durante 60 minutos e 50 minutos.

Com base na Figura 3.14, confirma-se que com o processo em que a difusão de fósforo foi feita à temperatura de 875 °C e durante 60 minutos apresentou melhores resultados que o processo de difusão feito à temperatura de 875 °C e durante 50 minutos.

3.2.3. Análise da Resistência de Folha e do Perfil de Dopagem

A fim de avaliar a influência da resistência de folha em células solares n^+pn^+ , foram processadas células com diferentes tempos, temperaturas de difusão de fósforo e de recozimento (Recoz.). A temperatura de difusão (T_D) foi variada de 850 °C a 1000 °C e o tempo de difusão (t_D) foi variado de 15 a 50 minutos. Na etapa de recozimento variou-se a temperatura (T_R) de 875 °C a 900 °C e o tempo de recozimento (t_R) de 15 a 30 minutos.

A temperatura de queima das pastas variou de 850 °C a 870 °C. Os valores médios dos parâmetros elétricos são apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4. Parâmetros elétricos médios e eficiência máxima das células solares fabricadas em função da resistência de folha e do perfil de dopagem de fósforo. C_S é a concentração de átomos na superfície e x_j é a profundidade da junção pn.

Recoz.	R_{\square} (Ω/\square)	C_S (cm^{-3})	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	η (%)	$\eta_{\text{máx.}}$ (%)
		x_j (μm)					
Sim	80 ± 6	$2,92 \times 10^{20}$	575 ± 5	$30,3 \pm 0,3$	$0,68 \pm 0,04$	$11,8 \pm 0,7$	12,9
		0,44					
Sim	68 ± 5	$3,34 \times 10^{20}$	$578,0 \pm 0,8$	$31,4 \pm 0,1$	$0,717 \pm 0,014$	$13,0 \pm 0,2$	13,2
		0,48					
Não	59 ± 9	$3,28 \times 10^{20}$	$582,6 \pm 0,6$	$30,54 \pm 0,13$	$0,746 \pm 0,028$	$13,3 \pm 0,5$	13,4
		0,54					
Sim	54 ± 17	$3,43 \times 10^{20}$	576 ± 3	$29,4 \pm 0,3$	$0,768 \pm 0,008$	$13,0 \pm 0,3$	13,3
		0,60					
Não	52 ± 8	$3,43 \times 10^{20}$	$577,5 \pm 0,3$	$29,08 \pm 0,04$	$0,761 \pm 0,016$	$12,8 \pm 0,3$	13,0
		0,58					
Sim	24 ± 2	$2,82 \times 10^{20}$	574 ± 4	$28,40 \pm 0,03$	$0,765 \pm 0,004$	$12,5 \pm 0,1$	12,6
		0,69					

Da Tabela 3.4 constatou-se que o aumento da R_{\square} melhorou a eficiência dos dispositivos até a resistência de folha da ordem de $60 \Omega/\square$, com eficiência de 13,3 %, onde ocorreu um aumento da V_{OC} . O FF diminuiu conforme a R_{\square} aumentou. Para os emissores formados com a maior e menor resistência de folha ($80 \Omega/\square$ e $24 \Omega/\square$), o FF foi de $(0,68 \pm 0,04)$ e $(0,765 \pm 0,004)$, respectivamente.

De cada processo foi retirada uma lâmina após a difusão para medir o perfil de fósforo. A Figura 3.15 mostra o perfil de dopagem para cada difusão.

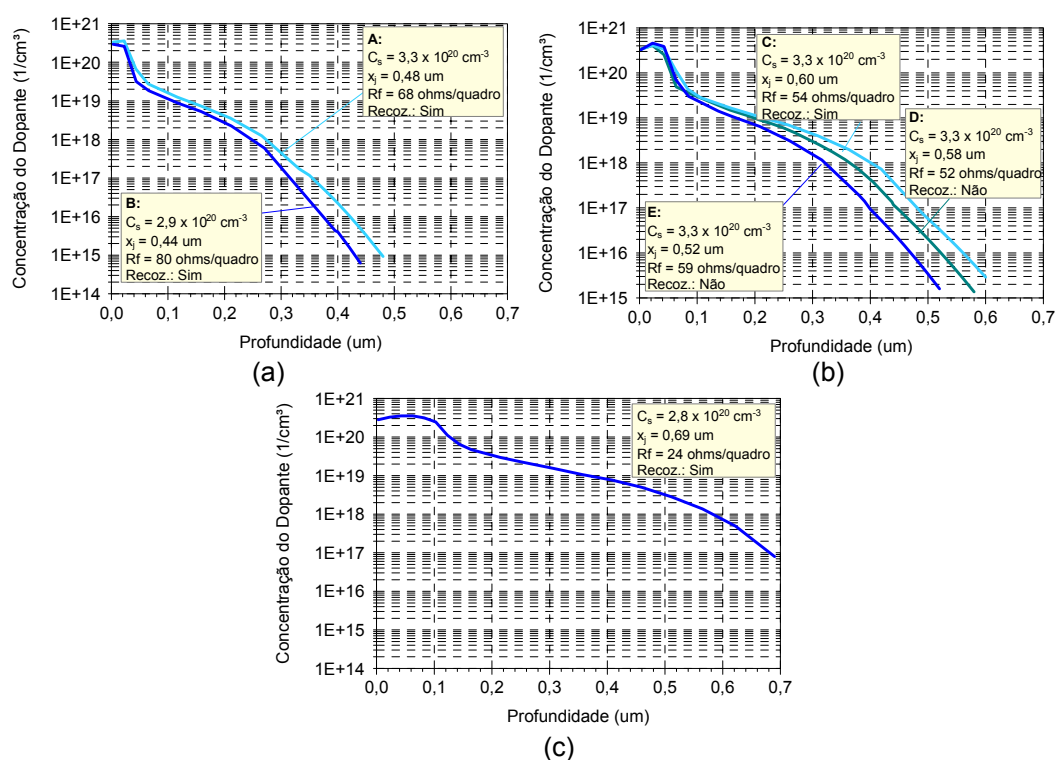


Figura 3.15. Concentração de fósforo em função da profundidade para diferentes resistências de folha. a) A: $T_D = 850 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_D = 50$ minutos, $T_R = 875 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_R = 15$ minutos; B: $T_D = 850 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_D = 50$ minutos, $T_R = 900 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_R = 15$ minutos; C: $T_D = 925 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_D = 20$ minutos, $T_R = 875 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_R = 30$ minutos; D: $T_D = 925 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_D = 15$ minutos, $T_D = 875 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_D = 30$ minutos; E: $T_D = 875 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_D = 60$ minutos; F: $T_D = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_D = 15$ minutos, $T_R = 875 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_R = 30$ minutos;

Das Figuras 3.15 verifica-se que à medida que a resistência de folha diminui, o perfil de dopagem é mais profundo. A concentração de superfície variou de $2,8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ a $3,3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Estes valores são próximos da solubilidade limite do fósforo no silício, para as temperaturas de difusão de $850 \text{ }^\circ\text{C}$ a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, que é de aproximadamente $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ a $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [73].

3.2.4. Variação da Velocidade de Esteira

Para a otimização da velocidade de esteira (V_E), utilizada no processo de queima das pastas na etapa de metalização, os parâmetros de processamento foram fixados de acordo com o processo otimizado para a difusão de POCl_3 na temperatura de $875\text{ }^\circ\text{C}$ por 60 minutos. A resistência de folha das lâminas após a difusão de fósforo foi de $(46 \pm 7)\ \Omega/\square$.

Foram processadas 18 células solares, em que a velocidade de esteira foi variada entre 180 cm/min e 280 cm/min, conforme apresenta a Tabela 3.5. O valor médio foi calculado com 3 amostras.

Verifica-se que a velocidade de esteira praticamente não afeta os parâmetros elétricos das células solares. A eficiência máxima, de 13,1 %, foi obtida para a célula solar fabricada com velocidade de esteira de 240 cm/min e a eficiência média é similar para a velocidade de 180 cm/min e 240 cm/min. Observa-se uma tendência de redução da eficiência média, a partir da velocidade de esteira de 260 cm/min. Portanto, utilizou-se a velocidade de esteira de 240 cm/min para os demais processos.

Tabela 3.5. Valores médios das características elétricas e eficiência máxima das células solares fabricadas com variação da velocidade de esteira (V_E) durante o processo de queima das pastas metálicas PV159 e PV202, e difusão de fósforo na temperatura de $875\text{ }^\circ\text{C}$ durante 60 minutos.

V_E (cm/min.)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)	$\eta_{m\acute{a}x.}$ (%)
180	$578,8 \pm 1,1$	$29,6 \pm 0,4$	$0,749 \pm 0,011$	$12,85 \pm 0,16$	13,0
200	$578,6 \pm 1,1$	$29,55 \pm 0,27$	$0,757 \pm 0,006$	$12,95 \pm 0,02$	13,0
220	$577,7 \pm 0,6$	$29,78 \pm 0,12$	$0,743 \pm 0,024$	$12,8 \pm 0,4$	13,1
240	$572,7 \pm 0,6$	$29,9 \pm 0,3$	$0,754 \pm 0,007$	$12,89 \pm 0,22$	13,1
260	573 ± 8	$29,7 \pm 0,5$	$0,71 \pm 0,04$	$12,1 \pm 0,8$	13,1
280	575 ± 4	$29,71 \pm 0,03$	$0,739 \pm 0,001$	$12,62 \pm 0,09$	12,7

3.2.5. Variação da Temperatura de Queima

A otimização da temperatura de queima (T_Q) das pastas metálicas foi avaliada para temperaturas entre 820 °C e 860 °C, conforme mostra a Tabela 3.6. Foram fabricadas 12 células solares e o valor médio foi calculado com 2 ou 3 amostras. Com os mesmos parâmetros de difusão (temperatura de 875 °C e tempo de 60 minutos), a resistência de folha foi de $(62 \pm 7) \Omega/\square$.

A temperatura de queima para a pasta PV159 em que foram obtidos os melhores resultados foi de 840 °C. Nessa temperatura a eficiência média das células solares foi de 12,71 % e a eficiência máxima de 12,9 %. O fator de forma obtido para essa temperatura foi de aproximadamente 0,75, maior que o fator de forma obtido para as demais temperaturas de queima. Pode-se concluir que para um emissor com maior resistência de folha, de $62 \Omega/\square$, a temperatura mais adequada para a queima da pasta PV159 foi de 840 °C.

Tabela 3.6. Valores médios das características elétricas e eficiência máxima das células solares fabricadas em função da variação da temperatura de queima das pastas metálicas (T_Q), com difusão com temperatura de 875 °C e tempo de 60 minutos.

T_Q (°C)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)	$\eta_{m\acute{a}x.}$ (%)
820	562,8	20,73	0,440	5,1	5,1
830	$566,8 \pm 1,4$	$30,1 \pm 0,3$	$0,68 \pm 0,05$	$11,7 \pm 0,9$	12,7
840	$567,5 \pm 0,4$	$29,9 \pm 0,5$	$0,7477 \pm 0,0004$	$12,71 \pm 0,22$	12,9
850	$567,53 \pm 0,24$	$30,1 \pm 0,6$	$0,732 \pm 0,028$	$12,50 \pm 0,28$	12,7
860	$567,37 \pm 0,29$	$29,6657 \pm 0,0006$	$0,746 \pm 0,010$	$12,55 \pm 0,17$	12,7

Também foi variada a temperatura de queima da pasta PV159 para emissores formados com as resistências de folha de $(38 \pm 2) \Omega/\square$, $(68 \pm 5) \Omega/\square$ e $(80 \pm 6) \Omega/\square$, com o acréscimo de uma etapa de recozimento, após a difusão de fósforo.

A Tabela 3.7 mostra os parâmetros elétricos médios para as células solares com emissor com resistência de folha de $38 \Omega/\square$. Os parâmetros de difusão foram: $T_D = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ e $t_D = 50$ minutos; $T_R = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ e $t_R = 15$ minutos. A T_Q variou de $870 \text{ }^\circ\text{C}$ a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ e foram produzidas um total de 16 células solares. Os valores médios foram obtidos com 4 células solares.

Para o emissor de $38 \Omega/\square$, a T_Q da pasta PV159 que resultou no maior FF e a maior eficiência foi de $870 \text{ }^\circ\text{C}$. Observa-se que a eficiência varia muito pouco e apresenta a tendência de diminuir com o aumento da temperatura de queima. Valores de T_Q iguais ou maiores que $890 \text{ }^\circ\text{C}$ apresentam uma tendência de redução do FF, provavelmente, devido à degradação da pasta metálica durante o processo de queima.

Tabela 3.7. Valores médios das características elétricas e eficiência máxima das células solares fabricadas em função da T_Q das pastas metálicas para o emissor com R_\square de $38 \Omega/\square$.

T_Q ($^\circ\text{C}$)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm 2)	FF	η (%)	$\eta_{m\acute{a}x.}$ (%)
870	$575,9 \pm 1,0$	$29,7 \pm 0,3$	$0,758 \pm 0,006$	$12,98 \pm 0,15$	13,2
880	$576,5 \pm 0,5$	$30,14 \pm 0,18$	$0,740 \pm 0,014$	$12,85 \pm 0,16$	13,0
890	$574,9 \pm 0,6$	$30,03 \pm 0,16$	$0,731 \pm 0,018$	$12,62 \pm 0,23$	12,9
900	$573,8 \pm 0,6$	$29,9 \pm 0,5$	$0,730 \pm 0,016$	$12,6 \pm 0,5$	13,0

Os parâmetros elétricos médios de 3 células solares com emissor com resistência de folha de $68 \Omega/\square$ ($T_D = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ e $t_D = 50$ minutos; $T_R = 875 \text{ }^\circ\text{C}$ e $t_R = 15$ minutos) são apresentados na Tabela 3.8. Foram fabricadas 12 células solares com a variação da T_Q de $870 \text{ }^\circ\text{C}$ a $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

Da Tabela 3.8 observa-se que os parâmetros elétricos, V_{oc} e J_{sc} , apresentam valores próximos para todas as temperaturas. Porém, para a T_Q de $870 \text{ }^\circ\text{C}$ resultou em maior FF e maior eficiência dos dispositivos fabricados. Comparando a Tabela 3.8 com a Tabela 3.9, nota-se que com o aumento da resistência de folha, o fator de

forma diminuiu, demonstrando que a resistência de contato aumentou para o emissor com resistência de folha de $68 \Omega/\square$.

Tabela 3.8. Valores médios das características elétricas e eficiência máxima das células solares fabricadas em função da T_Q das pastas metálicas para o emissor de R_{\square} de $68 \Omega/\square$.

T_Q (°C)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)	$\eta_{m\acute{a}x.}$ (%)
870	$578,0 \pm 0,8$	$31,4 \pm 0,1$	$0,717 \pm 0,014$	$13,0 \pm 0,3$	13,2
880	$579,3 \pm 2,5$	$31,3 \pm 0,3$	$0,689 \pm 0,022$	$12,5 \pm 0,5$	12,9
890	$578,1 \pm 0,5$	$31,2 \pm 0,1$	$0,705 \pm 0,019$	$12,7 \pm 0,4$	13,1
900	$577,2 \pm 0,4$	$31,5 \pm 0,5$	$0,68 \pm 0,06$	$12,4 \pm 0,9$	13,0

A Tabela 3.9 mostra os parâmetros elétricos médios para diferentes temperaturas de queima da pasta PV159 e emissor de resistência de folha de $80 \Omega/\square$ ($T_D = 850^\circ\text{C}$ e $t_D = 50$ minutos; $T_R = 900^\circ\text{C}$ e $t_R = 15$ minutos). A T_Q variou de 830°C a 860°C e foram produzidas 16 células solares. Portanto, os valores médios foram obtidos com 4 dispositivos.

Da Tabela 3.9 observa-se que à medida que a temperatura de queima cresce, aumentam os valores dos parâmetros elétricos. A temperatura de queima da pasta metálica que resultou em maior FF foi a T_Q de 860°C . O fator de forma passou de $(0,46 \pm 0,05)$ ($T_Q = 850^\circ\text{C}$), para $(0,68 \pm 0,04)$ ($T_Q = 860^\circ\text{C}$) e resultou no aumento significativo da eficiência das células solares.

Resultados similares foram publicados por Hilali *et al.* [74], [75] e explicados pelo efeito do *glass frit*. O *glass frit* presente na pasta de Ag é um dos principais fatores que influenciam na resistência de contato entre a malha metálica e a superfície do silício, que afeta a V_{oc} e o FF. Sabe-se que é necessário para o bom desempenho elétrico e mecânico na célula solar, que durante a etapa de queima da pasta metálica, o *glass frit* proporcione boa adesão da pasta no substrato, para que a resistência de contato seja baixa.

Com temperaturas de queima da pasta superiores a 600 ° C, o *glass frit* em forma de fluido começa a dissolver as partículas de Ag para a formação dos contatos. À medida que a temperatura aumenta, o *glass frit* começa a penetrar no filme AR. Após a penetração total no filme, o *glass frit* age como um meio de transporte para que o metal alcance a superfície do Si. Durante a fase de queima, a Ag e o *glass frit*, normalmente o Pb, são separados de acordo com seu diagrama de fase. Neste etapa, há a precipitação na forma de cristalitos de prata na superfície do silício [74].

Além disso, o tamanho das partículas de prata influenciam na resistência em série e nos parâmetros elétricos como o fator de forma. Hilali *et al.* [75]. demonstraram que para um intervalo de temperatura de queima da pasta de prata de 750 °C a 840 °C, a eficiência máxima de 17,4 % foi alcançada para partículas de Ag pequenas. Quando a temperatura de queima da pasta foi de 840 °C, a resistência de contato diminuiu e o fator de forma aumentou para 0,78.

Tabela 3.9. Valores médios das características elétricas e eficiência máxima das células solares fabricadas em função da T_Q das pastas metálicas para o emissor de R_{\square} de 80 Ω/\square .

T_Q (°C)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)	$\eta_{m\acute{a}x.}$ (%)
830	569,2 ± 0,9	28,2 ± 1,8	0,46 ± 0,07	7,3 ± 1,4	8,8
840	569 ± 4	28,9 ± 0,9	0,46 ± 0,07	7,6 ± 1,4	9,7
850	570,1 ± 0,6	29,0 ± 1,3	0,46 ± 0,05	7,7 ± 1,1	8,8
860	575 ± 5	30,3 ± 0,3	0,68 ± 0,04	11,8 ± 0,7	12,9

Na Tabela 3.10 são comparados os resultados das melhores células solares para os emissores com diferentes resistências de folha.

Da Tabela 3.10 observa-se que os maiores valores de V_{oc} , J_{sc} e η foram obtidos para a R_{\square} de 68 Ω/\square , devido à redução da recombinação no emissor. Nota-se que com o aumento da resistência de folha de 38 Ω/\square para 68 Ω/\square o fator de forma reduziu-se em 5,4 %, para a T_Q de 870 °C. Quando a resistência de folha é aumentada de 38 Ω/\square para 80 Ω/\square , este parâmetro sofre uma redução de 10,3 %,

comparando os resultados para a melhor T_Q . A melhor eficiência foi obtida com o emissor com resistência de folha de $68 \Omega/\square$, apesar do baixo fator de forma.

Tabela 3.10. Valores médios das características elétricas e eficiência máxima das células solares fabricadas com a melhor T_Q das pastas PV159 e PV202 para emissores formados com diferentes R_\square .

R_\square (Ω/\square)	T_Q ($^\circ\text{C}$)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm 2)	FF	η (%)	$\eta_{m\acute{a}x.}$ (%)
38 (P33)	870	$575,9 \pm 1,0$	$29,7 \pm 0,3$	$0,758 \pm 0,006$	$12,98 \pm 0,15$	13,2
68 (P34)	870	$578,0 \pm 0,8$	$31,4 \pm 0,1$	$0,717 \pm 0,014$	$13,0 \pm 0,3$	13,2
80 (P31)	860	575 ± 5	$30,3 \pm 0,3$	$0,68 \pm 0,04$	$11,8 \pm 0,7$	12,9

3.2.6. Influência do Fator de Sombra da Malha Metálica Frontal

Para analisar a influência do fator de sombra, devido à malha frontal, testaram-se três diferentes máscaras. Os parâmetros de processo foram: $V_E = 240$ cm/min. e $T_Q = 840$ $^\circ\text{C}$. Foram processadas 15 células com resistência de folha de $(42 \pm 5) \Omega/\square$. A Tabela 3.11 apresenta os resultados médios dos parâmetros elétricos para 5 células solares fabricadas com as 3 diferentes máscaras.

As máscaras utilizadas na face frontal foram: Máscara M38t_2mm, Máscara M38t_1,5mm e Máscara M31t_1,5mm.

Tabela 3.11. Valores médios das características elétricas e eficiência máxima das células solares metalizadas com diferentes máscaras para a metalização da face frontal.

Máscara (f_{sombra})	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm 2)	FF	η (%)	$\eta_{m\acute{a}x.}$ (%)
M38t_2mm (9,4 %)	$575,0 \pm 1,8$	$29,47 \pm 0,22$	$0,74 \pm 0,03$	$12,5 \pm 0,6$	13,0
M38t_1,5mm (8,2 %)	$572,9 \pm 0,6$	$29,93 \pm 0,19$	$0,732 \pm 0,023$	$12,6 \pm 0,4$	12,9
M31t_1,5mm (7,4 %)	$574,7 \pm 2,5$	$29,7 \pm 0,5$	$0,645 \pm 0,020$	$11,0 \pm 0,5$	11,4

As máscaras M38t_2mm e M38t_1,5mm resultaram em parâmetros elétricos semelhantes quando comparadas à máscara M31t_1,5mm. No entanto, o fator de forma reduziu-se significativamente para a máscara com o menor fator de sombra (M31t_1,5mm), indicando que houve um aumento da resistência em série, como mostra a Figura 3.16.

A J_{SC} aumentou com a redução do fator de sombra para 8,2 %, praticamente sem reduzir o FF.

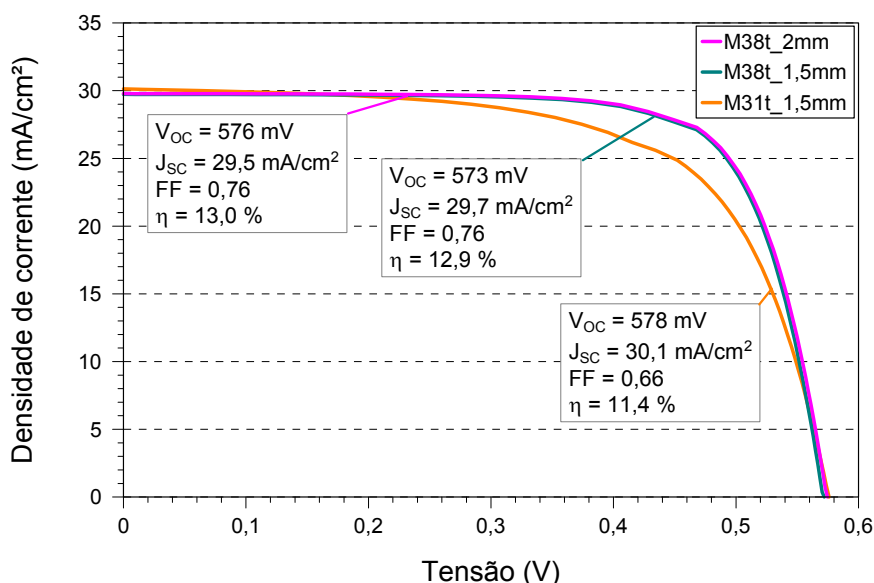


Figura 3.16. Curva J-V das melhores células solares obtidas para as três máscaras com a pasta PV159 e emissor n^+ com resistência de folha de $42 \Omega/\square$.

3.2.7. Melhor Resultado para a Pasta PV159

O melhor resultado alcançado com a pasta PV159 foi com a difusão realizada no forno Bruce, tubo 4, com temperatura de $875 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 60 minutos e resultou na resistência de folha de $59 \Omega/\square$.

Para a metalização, a máscara M38t_2mm com fator de sombra de 9,4 % foi utilizada bem como a temperatura de queima das pastas foi de $840 \text{ }^\circ\text{C}$ e a velocidade de esteira foi de 220 cm/min .

Neste caso, os parâmetros elétricos foram $V_{OC} = 583 \text{ mV}$, $J_{SC} = 30,6 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0,77$ e $\eta = 13,7 \%$, como mostra a Figura 3.17.

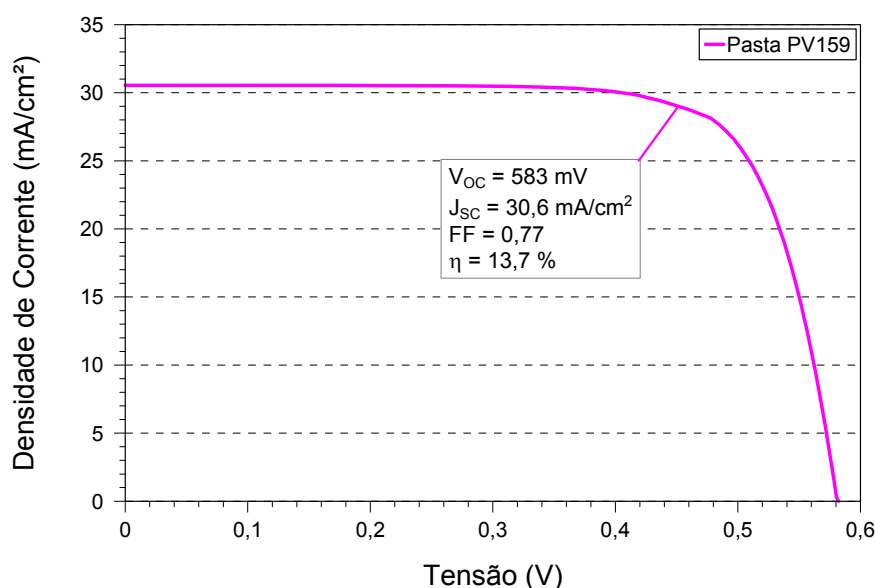


Figura 3.17. Curva J-V da melhor célula solar processada com a pasta PV159.

3.4. Influência da Pasta PV16A na Eficiência de Células Solares

Para comparar a influência da pasta PV159 e da pasta PV16A nas características elétricas das células solares, em um mesmo processo, foram fabricadas células solares com os parâmetros de difusão de 875 °C e tempo de 60 minutos [76]. Foram produzidas 8 células solares com cada pasta. A difusão de fósforo a partir de POCl_3 foi realizada no forno Bruce, tubo 4. Os parâmetros para a metalização foram apresentados no item 3.2.6 e a máscara de 38 trilhas e duas barras coletoras de 1,5 mm de largura foi utilizada.

A Tabela 3.12 apresenta as características elétricas das 16 células solares, onde se destaca a eficiência máxima. Após a difusão, a resistência de folha foi de $(52 \pm 3) \Omega/\square$. Para esse emissor, os valores do fator de forma obtido com as células solares metalizadas com a pasta PV159 são menores quando comparado ao resultado obtido com a pasta PV16A. Para a pasta PV159 o FF é de $(0,731 \pm 0,026)$ e para a pasta PV16A é de $(0,765 \pm 0,006)$. Em consequência, o maior FF resultou em maior eficiência, de 13,4 %, para as células metalizadas com a pasta PV16A, comparada com a eficiência de 13,1 % para as células metalizadas com a pasta PV159. Esse aumento pode ser atribuído à menor resistência de contato proporcionada pela pasta PV16A.

Tabela 3.12. Características elétricas e eficiência máxima das células solares produzidas com as pastas PV159 e PV16A.

Pasta Metálica	Amostra	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
PV159	1	566,6	30,09	0,686	11,7
	2	568,1	30,03	0,749	12,8
	3	568,0	30,12	0,742	12,7
	4	567,4	29,81	0,742	12,6
	5	567,6	30,18	0,695	11,9
	6	566,9	29,81	0,753	12,7
	7	577,4	30,56	0,727	12,8
	8	576,6	30,17	0,752	13,1
	Média	570 ± 4	30,09 ± 0,24	0,731 ± 0,026	12,5 ± 0,5
PV16A	9	566,9	30,07	0,760	13,0
	10	567,2	30,23	0,761	13,1
	11	566,8	30,17	0,759	13,0
	12	579,0	30,25	0,767	13,4
	13	578,5	30,05	0,771	13,4
	14	577,6	30,06	0,769	13,4
	15	579,9	28,27	0,775	12,7
	16	566,6	30,48	0,757	13,1
	Média	573 ± 6	29,9 ± 0,7	0,765 ± 0,006	13,1 ± 0,3

Uma vez que a pasta PV16A resultou em maior eficiência das células solares, compararam-se células solares fabricadas com dois fornos de difusão, tubo 4 e tubo 2. A Tabela 3.13 mostra os resultados das células solares fabricadas no forno Bruce, tubo 4. A temperatura de difusão foi de 875 °C e tempo de 60 minutos e a resistência de folha resultante foi de $(52 \pm 5) \Omega/\square$.

Na Tabela 3.14 são apresentados os resultados das células solares produzidas com difusão feita no forno Bruce, tubo 2, com temperatura e tempo de difusão de 875 °C e 35 minutos, respectivamente. O emissor n⁺ apresentou a resistência de folha de $(38 \pm 3) \Omega/\square$. Para ambos os processos a temperatura de queima das pastas metálicas foi de 840 °C.

Da Tabela 3.13 e da Tabela 3.14, pode-se observar que os parâmetros elétricos das células solares foram similares. As eficiências médias e máximas das

células produzidas em ambos os processos são iguais, sendo que a η máxima foi de 13,7 %.

Tabela 3.13. Características elétricas e eficiência máxima das células solares fabricadas no forno Bruce, tubo 4, com difusão a 875 °C durante 60 minutos.

Amostra	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
1	574,4	30,40	0,756	13,2
2	579,3	30,54	0,772	13,7
Média	577 ± 4	30,47 ± 0,09	0,764 ± 0,011	13,4 ± 0,3

Tabela 3.14. Características elétricas e eficiência máxima das células solares fabricadas no forno Bruce, tubo 2, com difusão a 875 °C durante 35 minutos.

Amostra	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
1	576,0	29,60	0,770	13,1
2	576,1	30,09	0,773	13,4
3	580,5	30,47	0,772	13,7
Média	577,5 ± 2,5	30,1 ± 0,4	0,772 ± 0,001	13,4 ± 0,3

As curvas J-V da melhor célula de cada processo são mostradas na Figura 3.18 e pode-se observar que as curvas se sobrepõem. Considerando que os resultados foram similares, os próximos processos de difusão foram realizados no forno Bruce, tubo 2, devido ao menor tempo de processamento.

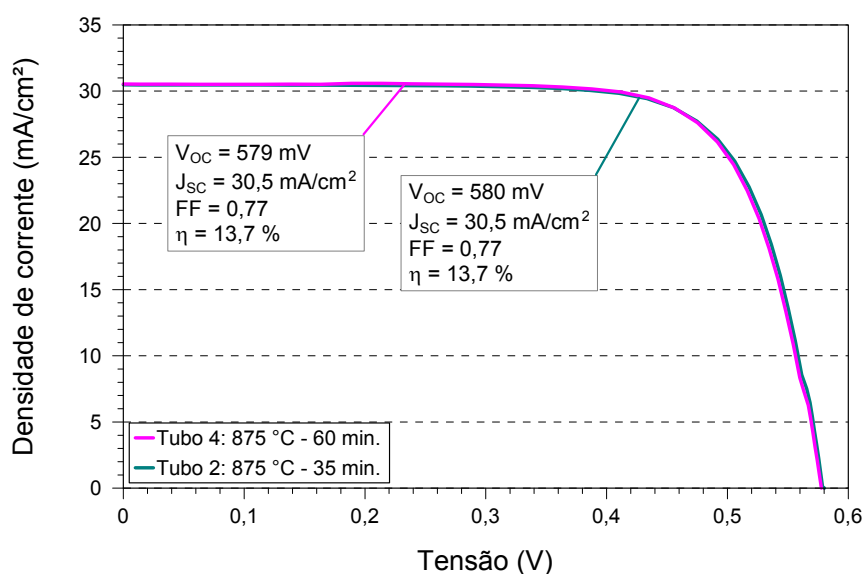


Figura 3.18. Curvas J-V das melhores células solares obtidas nos processos de difusão de fósforo à temperatura de 875 °C e 60 minutos e 875 °C e 35 minutos, processadas no tubo 2 e no tubo 4.

3.3.1. Influência da Espessura do Filme AR

O filme antirreflexo afeta as características elétricas das células solares, principalmente a J_{SC} . Portanto, foi variada a espessura do filme AR de TiO_2 para verificar a influência na eficiência dos dispositivos. Para tanto, foi feito um processo com difusão de fósforo, no forno Bruce, tubo 2, à temperatura de $875\text{ }^\circ\text{C}$ durante 35 minutos, que resultou em um emissor n^+ com resistência de folha de $(36 \pm 4)\ \Omega/\square$.

O filme antirreflexo composto de dióxido de titânio foi depositado na superfície frontal das lâminas de silício antes da etapa de metalização. A espessura do filme foi variada de 68 nm a 130 nm. As lâminas foram metalizadas com a pasta PV16A para a face frontal, com V_E de 240 cm/min e T_Q de $840\text{ }^\circ\text{C}$.

Foi medida a refletância das amostras de diferentes espessuras com o espectrofotômetro Lambda 950 [67]. Após as lâminas serem metalizadas, a espessura do filme AR diminuiu. Após as lâminas passarem pelo forno de esteira, em que são submetidas à etapa de queima das pastas metálicas em alta temperatura, provavelmente, o índice de refração e/ou a espessura do filme mudaram [77], [78].

A Tabela 3.15 mostra os valores de espessura inicial ($d_{inicial}$) e final (d_{final}), bem como a refletância ponderada média (ρ_w) e o comprimento de onda que corresponde à refletância mínima ($\lambda_{min.}$) medidos para cada espessura do filme AR, após o processo de queima. A refletância ponderada foi calculada considerando a refletância medida, o espectro solar AM1,5G e a resposta espectral de uma célula solar de silício. A refletância foi medida em três regiões da lâmina de silício e foram calculados os valores médios. A menor refletância de 1,69 % ocorre para a espessura final do filme AR de 110 nm e, neste caso, o comprimento de onda que corresponde à refletância mínima é 820 nm.

Na Figura 3.19 são representadas as curvas de refletância para as diferentes espessuras do filme antirreflexo, depois da queima das pastas metálicas. Observa-se que com a redução da espessura do filme AR, a refletância mínima desloca-se para menores comprimentos de onda.

Tabela 3.15. Parâmetros dos filmes AR de TiO₂ com diferentes espessuras depositados sobre as lâminas de silício texturadas.

d_{inicial} (nm)	d_{final} (nm)	ρ_w (%)	λ_{min.} (nm)
68	59,8 ± 2,2	2,33 ± 0,11	550 ± 20
95	85 ± 5	1,92 ± 0,13	783 ± 47
110	89	1,69 ± 0,03	820
130	104	4,60 ± 0,18	960

A Tabela 3.16 mostra os parâmetros elétricos médios e a eficiência máxima, obtidos de acordo com a variação da espessura do filme AR. Os filmes finos com espessura de 95 nm e 110 nm resultaram nos menores valores de refletância média das células, com 1,92 % e 1,69 %, respectivamente, e, também em células solares de maior eficiência e maior valor dos parâmetros elétricos médios. Aumentando ou diminuindo a espessura do filme AR observa-se uma redução não somente na J_{sc}, mas também no FF. Porém, a utilização do filme AR com espessura de 95 nm é considerado mais viável por se utilizar menor quantidade de material na deposição. Para essa espessura a eficiência média das células foi de 13,6 % e eficiência máxima de 13,7 %.

Tabela 3.16. Parâmetros elétricos médios e eficiência máxima das células solares fabricadas com deposição de diferentes espessuras de filme AR de TiO₂.

Esp. Filme (nm)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm²)	FF	η (%)	η_{máx.} (%)
68	572 ± 4	30,01 ± 0,27	0,769 ± 0,003	13,21 ± 0,05	13,3
95	579,1 ± 0,3	30,40 ± 0,03	0,775 ± 0,003	13,64 ± 0,05	13,7
110	578,7 ± 0,8	30,37 ± 0,16	0,771 ± 0,003	13,55 ± 0,08	13,6
130	577,4 ± 0,7	29,39 ± 0,24	0,765 ± 0,003	12,98 ± 0,16	13,2

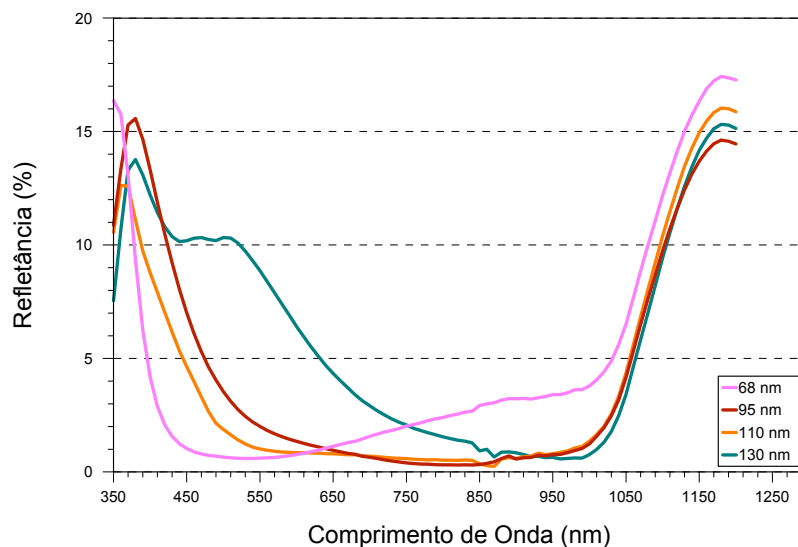


Figura 3.19. Refletância em função do comprimento de onda correspondente a diferentes espessuras do filme AR depois da queima das pastas metálicas.

3.3.2. Comparação de Diferentes Temperaturas de Difusão de Fósforo

Com tempo de difusão de fósforo de 35 minutos foram processados dois lotes de células solares, cada um com 6 lâminas, com temperatura de 875 °C e 850 °C.

A máscara com 38 trilhas de 100 μm de largura, duas barras coletoras de 1,5 mm de largura foi utilizada para a metalização na face frontal. A pasta metálica PV16A foi secada na temperatura de 150 °C. A temperatura de queima para o processo de difusão na temperatura de 875 °C foi variada, em 840 °C e 860 °C. Neste caso, o filme antirreflexo de TiO_2 foi de 68 nm. Para a difusão na temperatura de 850 °C, a temperatura de queima das pastas metálicas foi de 840 °C e 850 °C e o filme AR foi de 95 nm. A velocidade de esteira foi de 220 cm/min para ambos os processos.

A Tabela 3.17 e a Tabela 3.18 mostram os parâmetros elétricos médios e eficiência máxima das células solares fabricadas com difusão de fósforo a 875 °C e 850 °C, respectivamente.

Para a difusão realizada em 875 °C, a resistência de folha obtida foi de $(38 \pm 3) \Omega/\square$. Da Tabela 3.17 observa-se que a temperatura de queima de 840 °C resultou em maior eficiência das células solares. As células obtiveram eficiência média de

13,4 % e máxima de 13,7 %. Os parâmetros elétricos também resultaram em valores maiores quando comparados aos valores para a T_Q de 860 °C.

Com a temperatura de difusão de fósforo de 850 °C, a resistência de folha do emissor foi de $(69 \pm 4) \Omega/\square$. Da Tabela 3.18 observa-se que com o aumento da resistência de folha o fator de forma diminuiu, afetando diretamente a eficiência. Também nota-se que a J_{SC} aumentou, devido à redução da recombinação no emissor. As células solares submetidas a T_Q de 850 °C apresentaram melhor eficiência média, de 10,67 %, porém o FF é baixo.

Tabela 3.17. Parâmetros elétricos médios e eficiência máxima das células solares fabricadas com difusão de fósforo na temperatura de 875 °C durante 35 minutos e metalizadas com a pasta PV16A.

T_Q (°C)	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)	$\eta_{m\acute{a}x.}$ (%)
840	$577,5 \pm 2,5$	$30,1 \pm 0,4$	$0,772 \pm 0,001$	$13,4 \pm 0,3$	13,7
860	$575,7 \pm 2,1$	$29,90 \pm 0,03$	$0,765 \pm 0,004$	$13,16 \pm 0,12$	13,3

Tabela 3.18. Parâmetros elétricos médios e eficiência máxima das células solares fabricadas com difusão na temperatura de 850 °C durante 35 minutos.

T_Q (°C)	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)	$\eta_{m\acute{a}x.}$ (%)
840	$572,5 \pm 0,4$	$30,80 \pm 0,15$	$0,55 \pm 0,07$	$9,72 \pm 1,19$	11,0
850	$568,8 \pm 0,6$	$31,11 \pm 0,17$	$0,603 \pm 0,006$	$10,67 \pm 0,15$	10,8

A curva J-V da melhor célula do processo com difusão de fósforo na temperatura de 875 °C e melhor célula do processo de difusão na temperatura de 850 °C são mostradas na Figura 3.20.

Comparando as curvas J-V da Figura 3.20 observa-se que a célula com emissor formado com resistência de folha de $(69 \pm 4) \Omega/\square$ e $T_D = 850$ °C apresentou menor V_{OC} e FF e maior resistência em série. A redução do fator de forma pode ocorrer quando o emissor é pouco dopado, fazendo com que a resistência de contato aumente e reduza a eficiência das células solares.

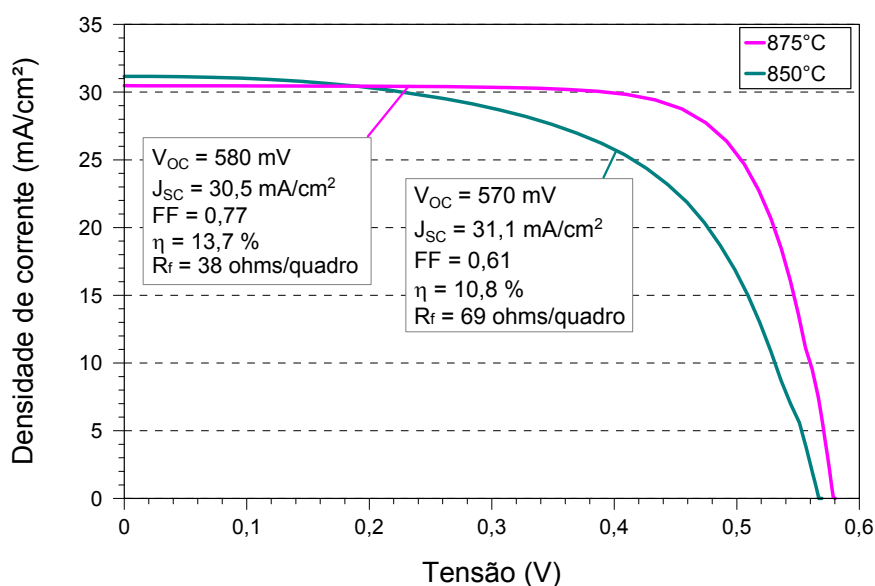


Figura 3.20. Curvas J-V das melhores células solares obtidas nos processos de difusão de fósforo à temperatura de 875 °C e 850 °C.

Com os mesmos parâmetros de difusão ($T_D = 850$ °C e $t_D = 35$ minutos) e com o objetivo de avaliar a influência da redução do fator de sombra foi utilizada a máscara de metalização frontal com 34 trilhas de 100 μm de largura, duas barras coletoras de 1,5 mm de largura cada, que produz um fator de sombra de 7,8 %, sendo denominada de M34t_1,5mm. A T_Q das pastas metálicas foi de 840 °C e a espessura do filme AR foi de 95 nm. A Tabela 3.19 compara os parâmetros elétricos médios e a eficiência máxima obtida para as células solares metalizadas com as máscaras M34t_1,5mm e M38t_1,5mm.

Tabela 3.19. Resultados dos parâmetros elétricos médios e da eficiência máxima para as células solares metalizadas com as máscaras M38t_1,5mm e M34t_1,5mm.

Máscara (f_{sombra})	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)	$\eta_{\text{máx.}}$ (%)
M38t_1,5mm (8,2 %)	$572,5 \pm 0,4$	$30,80 \pm 0,15$	$0,55 \pm 0,07$	$9,7 \pm 1,2$	11,0
M34t_1,5mm (7,8 %)	$568,5 \pm 0,6$	$31,12 \pm 0,22$	$0,59 \pm 0,03$	$10,4 \pm 0,5$	11,1

Com base na Tabela 3.19, observa-se que a eficiência obtida para ambas às máscaras testadas foi baixa, devido a alta resistência de folha. O fator de forma de ($0,55 \pm 0,07$) para a M38t_1,5mm e ($0,59 \pm 0,03$) para a M34t_1,5mm foram

similares. Com a máscara M34t_1,5mm obteve-se células solares com maior eficiência média, de 10,4 %, indicando que a redução do número de trilhas e, conseqüentemente, do fator de sombra, não reduziu o FF e a J_{SC} aumentou em 1 %.

Na Figura 3.21 mostra-se a concentração de fósforo em função da profundidade. A profundidade da junção é de aproximadamente 0,50 μm e a concentração em superfície foi de aproximadamente $3,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Para este perfil do dopante, a pasta metálica não foi capaz de manter um bom contato com o emissor, resultando em alta resistência de contato.

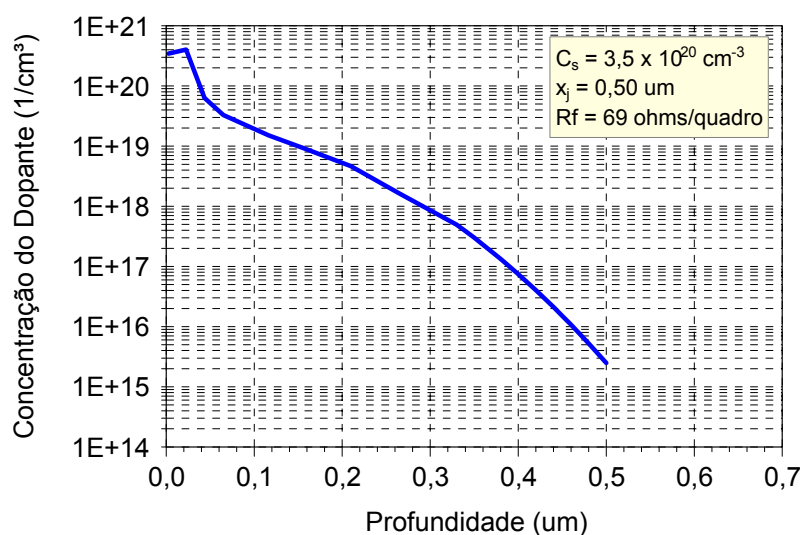


Figura 3.21. Concentração de fósforo em função da profundidade para as difusões realizadas a temperatura de 850 °C durante 35 minutos.

Com o objetivo de analisar o comportamento do perfil de fósforo, foi introduzida a etapa de recozimento durante a difusão. No recozimento, as lâminas permanecem no forno em alta temperatura sem fluxo de nitrogênio que passa no POCl_3 , porém, mantendo as demais vazões de N_2 e O_2 . Foram processadas 8 células solares com temperatura e tempo de difusão de 850 °C e 35 minutos, respectivamente, e recozimento com temperatura de 850 °C durante 30 minutos. Com o recozimento a resistência de folha baixou de $(69 \pm 4) \Omega/\square$ para $(53 \pm 4) \Omega/\square$. As temperaturas de queima das pastas de metalização foram de 840 °C e 850 °C com V_E de 240 cm/min e o filme AR foi de 95 nm. A máscara de metalização utilizada foi a M34t_1,5mm. Os resultados dos parâmetros elétricos médios e eficiências máximas para as diferentes T_Q são apresentados na Tabela 3.20.

Tabela 3.20. Parâmetros elétricos médios e eficiência máxima das células solares fabricadas com difusão na temperatura de 850 °C e durante 35 minutos e recozimento na temperatura de 850 °C durante 30 minutos.

T_Q (°C)	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)	$\eta_{m\acute{a}x.}$ (%)
840	574,1 ± 2,8	30,1 ± 0,5	0,49 ± 0,09	8,4 ± 1,7	10,1
850	574,7 ± 1,2	30,30 ± 0,05	0,73 ± 0,04	12,7 ± 0,7	13,2

Conforme os resultados da Tabela 3.20, a temperatura de queima de 850 °C proporcionou maior eficiência das células solares fabricadas. Nota-se que a V_{OC} e J_{SC} não sofreram alteração significativa com o aumento da T_Q . O FF aumentou consideravelmente, passando de (0,49 ± 0,09) para (0,73 ± 0,04), quando a temperatura de queima foi maior.

A Figura 3.22 compara a melhor célula obtida para o processo de difusão com temperatura de 850 °C e tempo de 35 minutos com e sem recozimento. Para ambas as células a T_Q foi de 850 °C. Observa-se que ao ser introduzida a etapa de recozimento no processamento das células solares, esta fez com que aumentasse o fator de forma devido a redução na resistência em série e consequentemente a eficiência das mesmas aumentasse.

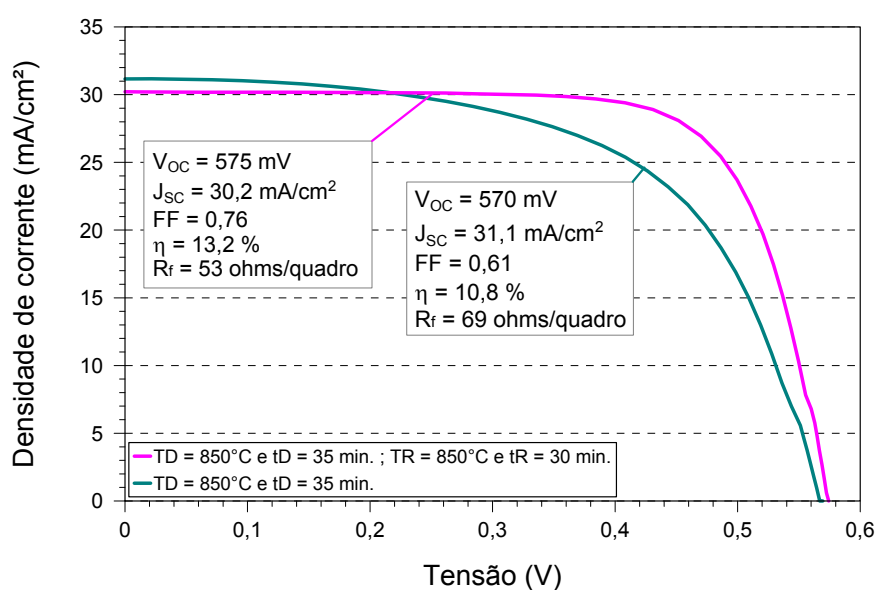


Figura 3.22. Curvas J-V das melhores células solares obtidas nos processos de difusão de fósforo à temperatura de 850 °C durante 35 minutos, sem e com recozimento na temperatura de 850 °C e tempo de 30 minutos.

Em uma amostra de cada processo foi medido o perfil de dopagem de fósforo, e os resultados são mostrados na Figura 3.23. Observa-se que com o recozimento, a profundidade da junção aumentou. A espessura com alta concentração, denominada de “zona morta”, de aproximadamente $3,3 \times 10^{20}$ átomos/cm³, também aumentou, reduzindo a J_{SC} . Porém, o FF aumentou de 0,60 para 0,73, como se pode notar comparando a Tabela 3.20 com a Tabela 3.18. Do perfil de dopagem sem recozimento, constata-se que a profundidade de junção foi de 0,50 μm e a concentração de superfície de $3,5 \times 10^{20}$ átomos/cm³. A resistência de folha resultante foi de $(69 \pm 4) \Omega/\square$.

A resistência de folha menor, formado com a etapa de recozimento foi $(53 \pm 4) \Omega/\square$. Neste caso, o que caracteriza um emissor mais dopado. A profundidade de junção aumentou para 0,58 μm e a C_s permaneceu praticamente a mesma, de $3,3 \times 10^{20}$ cm⁻³.

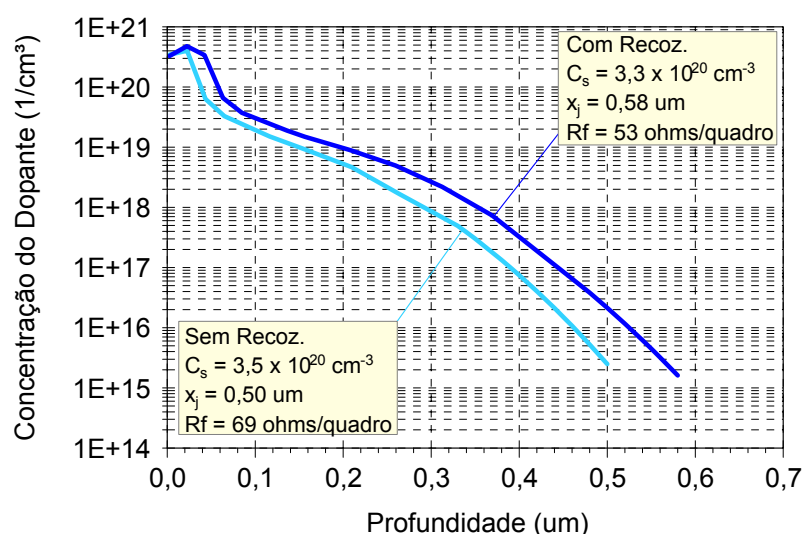


Figura 3.23. Concentração de fósforo em função da profundidade para as difusões realizadas a temperatura de 850 °C, sem e com recozimento a 850 °C.

3.3.3. Influência do Tempo de Difusão de Fósforo e Recozimento

Considerando que o recozimento e a difusão realizada na temperatura de 875 °C proporcionaram bons resultados na eficiência das células solares, nesta etapa do desenvolvimento do trabalho foi introduzido o recozimento para esta temperatura de difusão em diferentes tempos de processamento.

Na Tabela 3.21 são mostrados as eficiências máximas e os parâmetros elétricos médios de células solares fabricadas com a difusão de fósforo na temperatura de 875 °C durante 10 minutos e recozimento com temperatura de 875 °C e tempo de 20 minutos. Foram processadas 8 lâminas e a temperatura de queima foi variada em 850 °C e 860 °C. Após a difusão, a resistência de folha foi de $(116 \pm 22) \Omega/\square$, provocando um baixo fator de forma devido à alta resistência de contato. A V_{OC} e a J_{SC} também diminuíram, resultando numa baixa eficiência das células solares. Para a T_Q de 860 °C, a η máxima foi de 6,1 %.

Tabela 3.21. Parâmetros elétricos médios e eficiência máxima das células solares fabricadas com difusão de fósforo na temperatura de 875 °C durante 10 minutos e recozimento na temperatura de 875 °C durante 20 minutos.

T_Q (°C)	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)	$\eta_{m\acute{a}x.}$ (%)
850	$565,8 \pm 2,9$	$23,7 \pm 1,8$	$0,312 \pm 0,005$	$4,2 \pm 0,3$	4,5
860	$565,5 \pm 1,9$	$26,1 \pm 1,8$	$0,346 \pm 0,023$	$5,1 \pm 0,7$	6,1

O aumento do tempo de difusão e de recozimento para a temperatura de 875 °C (difusão com T_D de 875 °C e t_D de 30 minutos e recozimento com T_R de 875 °C e t_R de 30 minutos) resultou nos parâmetros elétricos e na eficiência máxima das células solares mostrados na Tabela 3.22. Foram processadas 8 lâminas e a resistência de folha foi de $(35 \pm 3) \Omega/\square$. A variação da temperatura de queima praticamente não influenciou nos resultados. A eficiência máxima obtida foi de 13,3 % para ambas as T_Q . A eficiência média de maior valor, de 13,21 %, foi para a T_Q de 850 °C.

Tabela 3.22. Parâmetros elétricos médios e eficiência máxima das células solares fabricadas com difusão de fósforo e recozimento, ambos com temperatura de 875 °C durante 30 minutos.

T_Q (°C)	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)	$\eta_{m\acute{a}x.}$ (%)
840	$573,4 \pm 0,7$	$30,00 \pm 0,09$	$0,760 \pm 0,013$	$13,07 \pm 0,19$	13,3
850	$576,8 \pm 1,7$	$29,8 \pm 0,3$	$0,769 \pm 0,008$	$13,21 \pm 0,09$	13,3

Das curvas J-V da Figura 3.24 nota-se que com o aumento do t_D e t_R a eficiência aumentou, principalmente devido ao maior FF. Observa-se a alta resistência em série, devido a resistência de contato para células solares com o emissor de maior resistência de folha.

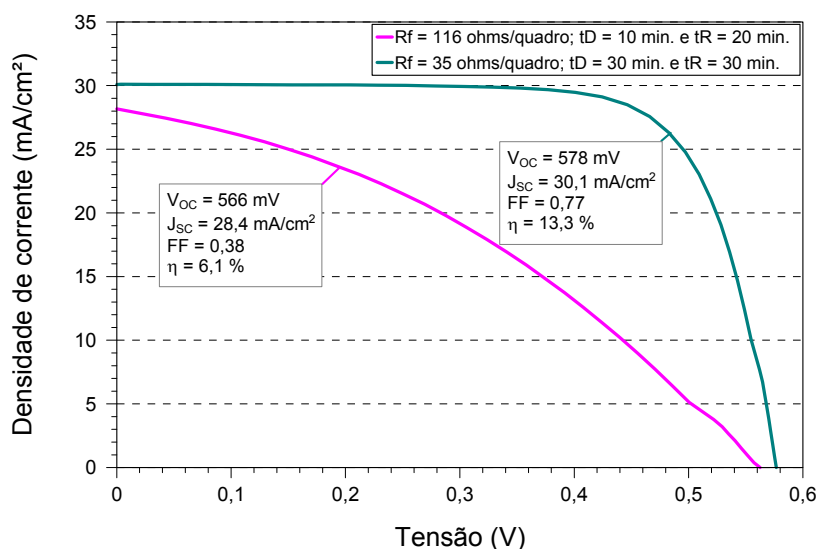


Figura 3.24. Curva J-V das melhores células solares obtidas nos processos de difusão de fósforo à temperatura de 875 °C durante 10 minutos e recozimento de 875 °C durante 20 minutos e à temperatura de 875 °C com tempo de difusão e recozimento de 30 minutos.

Os perfis de dopagem são mostrados na Figura 3.25. O emissor com resistência de folha de $(116 \pm 22) \Omega/\square$ resultou em um perfil de menor profundidade da junção e concentração do dopante em superfície, com x_j de $0,47 \mu\text{m}$ e C_S de $2,1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, comparado ao perfil do emissor formado com resistência de folha de $(35 \pm 3) \Omega/\square$. Neste caso a x_j foi de $0,67 \mu\text{m}$ e C_S de $3,4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Este comportamento era esperado, pois tanto o tempo de difusão quanto o tempo de recozimento foram maiores para o emissor com menor resistência de folha.

As trilhas metálicas formadas com a pasta PV16A foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para as melhores células solares fabricadas com resistência de folha de $35 \Omega/\square$ e $116 \Omega/\square$. Da Tabela 3.23 observou-se que a altura e a largura das trilhas metálicas formadas são similares, indicando que a resistência em série não é devida a resistência de trilha.

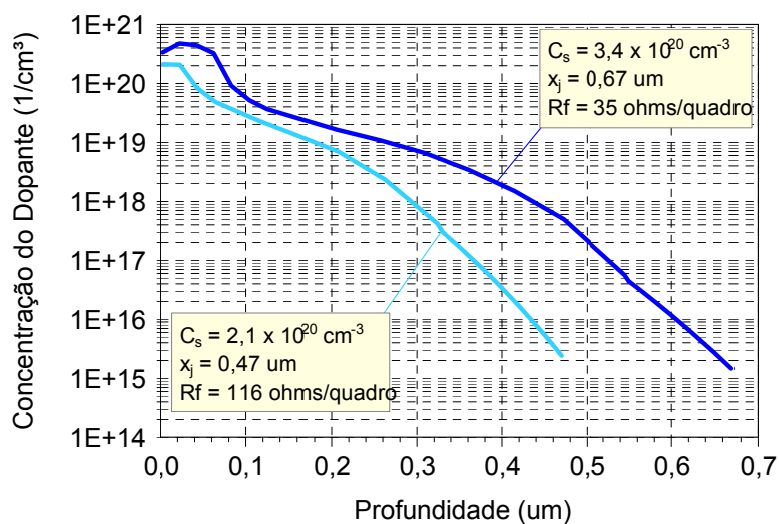


Figura 3.25. Concentração de fósforo em função da profundidade para as difusões realizadas na temperatura de 875 °C durante 10 minutos e recozimento de 875 °C durante 20 minutos e na temperatura de 875 °C com tempo de difusão e recozimento de 30 minutos.

Tabela 3.23. Seções transversais das trilhas da malha metálica frontal formada com pasta de prata PV16A, FF e η para células solares com o emissor com diferente resistência de folha, obtidas com o auxílio de MEV.

R_{\square} (Ω/\square)	FF	η (%)	Trilhas Metálicas
35	0,77	13,3	
116	0,38	6,1	

A metalização na face n^+ com a pasta de prata PV16A produziu trilhas com larguras médias da ordem de 70 μm , porém na base a largura é da ordem de 100 μm . A altura é de aproximadamente 45 μm . Trilhas com menor largura e maior altura proporcionam ganho de eficiência, sendo que estudos mostraram que trilhas com 70 μm de largura e altura de 30 μm proporcionam, aproximadamente, 0,5 % de ganho na eficiência das células solares em relação às trilhas de 100 μm de largura, devido à redução do fator de sombra [47].

Desta forma, conclui-se que a malha metálica formada é de boa qualidade para as células de ambas as resistências de folha, não justificando o baixo fator de forma obtido para a célula processada com emissor de alta resistência de folha, de $(116 \pm 22) \Omega/\square$. Provavelmente, o baixo FF deve-se a resistência de contato devido à dopagem do emissor.

3.3.4. Influência da Concentração de POCl_3

A concentração de POCl_3 (CP) no forno de difusão foi alterada com o objetivo de aumentar a concentração em superfície e reduzir a resistência de contato para emissores com alta resistência de folha.

3.3.4.1. Vazão de gases sem redução de O_2 e N_2

Com base no trabalho realizado por Ebong *et al.* [58], com temperatura de difusão de fósforo de 850 °C, resultando na formação do emissor com resistência de folha de 65 Ω/\square , utilizou-se essa temperatura de difusão com o objetivo de desenvolver um processo que resultasse em uma maior resistência de folha, mantendo o fator de forma adequado. As temperaturas de queima da pasta metálica foram: 820 °C, 850 °C e 860 °C, com velocidade de esteira de 240 cm/min. A máscara denominada M34t_1,5mm foi utilizada e o filme AR foi depositado com espessura de 95 nm. Para cada concentração de POCl_3 foram fabricadas 6 células solares.

A temperatura de difusão e recozimento foi de 850 °C e tempo de 30 minutos e 20 minutos, respectivamente. Primeiramente a concentração de POCl_3 no forno de

difusão foi de 0,038 %. Neste caso, a resistência de folha do emissor foi de $(66 \pm 5) \Omega/\square$. A eficiência média foi de $(11,6 \pm 0,5) \%$ para a T_Q de 850 °C, limitada pelo baixo FF. A V_{OC} e J_{SC} praticamente não se modificaram quando a T_Q foi aumentada, como mostra a Tabela 3.24.

Tabela 3.24. Parâmetros elétricos médios e eficiência máxima das células solares fabricadas com difusão de fósforo e recozimento na temperatura de 850 °C durante 30 minutos e 20 minutos, respectivamente. A concentração de $POCl_3$ foi de 0,038 % e a resistência de folha foi de $66 \Omega/\square$.

T_Q (°C)	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)	$\eta_{m\acute{a}x.}$ (%)
850	$570,9 \pm 0,9$	$31,51 \pm 0,23$	$0,646 \pm 0,023$	$11,6 \pm 0,5$	12,0
860	571 ± 5	$31,29 \pm 0,19$	$0,63 \pm 0,04$	$11,2 \pm 0,8$	12,0

Aumentou-se a concentração de $POCl_3$ para 0,083 % e a resistência de folha e a eficiência foram praticamente as mesmas mostradas na Tabela 3.24, com o processo anterior, com concentração de 0,038 %.

Este processo foi repetido e confirmaram-se os resultados, como mostra a Tabela 3.25 e a Tabela 3.26. No entanto, constatou-se que a temperatura de queima de 820 °C é baixa e resulta em um FF da ordem de 0,3. A T_Q de 850 °C mostrou ser mais adequada para os emissores formados com resistências de folha da ordem de $60 \Omega/\square$. Com a concentração de $POCl_3$ de 0,083 %, o FF foi de 0,66, limitando a eficiência em 11 %.

Tabela 3.25. Parâmetros elétricos médios e eficiência máxima das células solares fabricadas com difusão de fósforo e recozimento na temperatura de 850 °C durante 30 minutos e 20 minutos, respectivamente. A concentração de $POCl_3$ foi de 0,083 % e a resistência de folha foi de $66 \Omega/\square$.

T_Q (°C)	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)	$\eta_{m\acute{a}x.}$ (%)
850	$541,3 \pm 1,2$	$31,06 \pm 0,22$	$0,668 \pm 0,021$	$11,23 \pm 0,28$	11,5
860	$541,1 \pm 1,0$	$31,24 \pm 0,03$	$0,52 \pm 0,05$	$8,8 \pm 0,9$	9,8

Tabela 3.26. Parâmetros elétricos médios e eficiência máxima das células solares fabricadas com difusão de fósforo e recozimento na temperatura de 850 °C durante 30 minutos e 20 minutos, respectivamente. A concentração de POCl_3 foi de 0,083 % e a resistência de folha foi de 62 Ω/\square .

T_Q (°C)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)	$\eta_{m\acute{a}x.}$ (%)
820	536,6 ± 0,9	30,0 ± 0,5	0,34 ± 0,04	5,5 ± 0,7	6,1
850	540,3 ± 0,8	31,21 ± 0,11	0,66 ± 0,03	11,1 ± 0,4	11,5

Visando aumentar o FF, a concentração de POCl_3 foi aumentada para 0,1 %, obtendo-se a resistência de folha de (29 ± 4) Ω/\square . Portanto, concluiu-se que a CP de 0,1 % é elevada, resultando em baixa resistência de folha. A eficiência máxima foi de 13,9 % para a T_Q de 860 °C, provocada principalmente pelo aumento do FF para 0,77 como mostra a Tabela 3.27.

Tabela 3.27. Parâmetros elétricos médios e eficiência máxima das células solares fabricadas com difusão de fósforo e recozimento na temperatura de 850 °C durante 30 minutos e 20 minutos, respectivamente. A concentração de POCl_3 foi de 0,1 % e a resistência de folha foi de 29 Ω/\square .

T_Q (°C)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)	$\eta_{m\acute{a}x.}$ (%)
850	576,7 ± 1,2	29,83 ± 0,19	0,7773 ± 0,0011	13,37 ± 0,13	13,5
860	578,0 ± 1,6	30,7 ± 0,7	0,754 ± 0,013	13,4 ± 0,3	13,9

Os perfis de dopagem que correspondem às resistências de folha de 66 Ω/\square , 62 Ω/\square e 29 Ω/\square são mostrados na Figura 3.26.

O comportamento do perfil de fósforo para o emissor de resistência de folha de 29 Ω/\square era esperado, pois a concentração de POCl_3 foi a maior, de 0,1 %, resultando num perfil de fósforo mais profundo, com x_j de 0,61 μm e concentração de superfície de $3,9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Além disso, resultou na maior “zona morta”.

Conforme a concentração de POCl_3 diminui a resistência de folha é maior e o perfil é menos profundo, assim, para CP = 0,083 %, a profundidade de junção foi de

0,49 μm com concentração em superfície similar ao resultado obtido para CP = 0,1 %, de $4,0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Para a concentração de POCl_3 de 0,038 %, obteve-se a menor profundidade de junção, de 0,41 μm , e somente para esta CP a concentração em superfície diminuiu para $2,2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

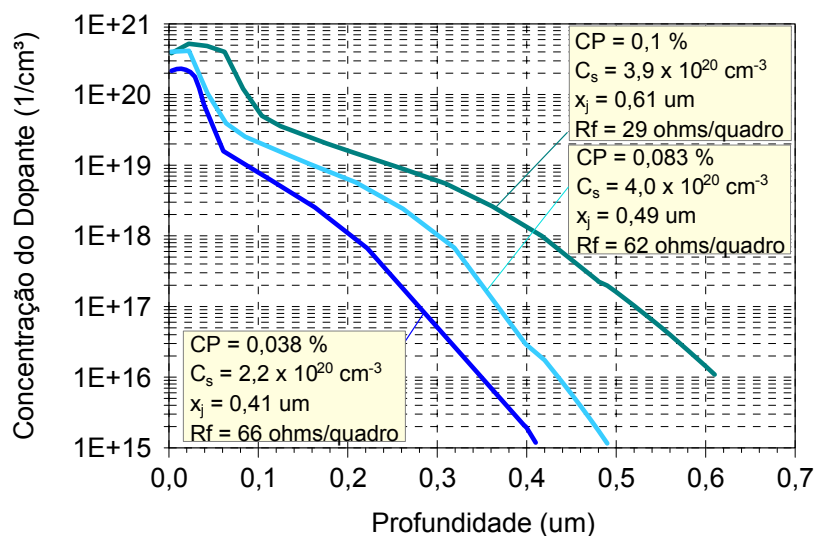


Figura 3.26. Concentração de fósforo em função da profundidade para emissores com diferentes resistência de folha, formados a partir da difusão de fósforo em diferentes concentrações de POCl_3 .

Para a concentração de POCl_3 de 0,083 % foi aumentado o tempo de difusão para 50 minutos. Neste caso, a resistência de folha foi reduzida de $(62 \pm 4) \Omega/\square$ para $(43 \pm 2) \Omega/\square$ e ocorreu um aumento do fator de forma, o qual passou de 0,66 para 0,73, obtendo-se a eficiência média de 12,1 % para a temperatura de queima de 850 $^\circ\text{C}$, conforme mostra a Tabela 3.28. Novamente, confirma-se que a T_Q de 820 $^\circ\text{C}$ é baixa para o processo de queima das pastas de metalização.

Observa-se pelo perfil de fósforo, da Figura 3.27, que para o emissor com a resistência de folha de $(43 \pm 2) \Omega/\square$, a x_j é mais profunda, de 0,58 μm e a concentração de superfície aumentou um pouco com o tempo de difusão, para $5,2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Portanto, conclui-se que o aumento do tempo de difusão e mesma concentração de POCl_3 resulta em um perfil de fósforo de maior profundidade.

Tabela 3.28. Parâmetros elétricos médios e eficiência máxima das células solares fabricadas com difusão de fósforo e recozimento na temperatura de 850 °C durante 50 minutos e 20 minutos, respectivamente. A concentração de POCl_3 foi de 0,083 %.

T_a (°C)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)	$\eta_{m\acute{a}x.}$ (%)
820	537,1 ± 0,3	31,20 ± 0,13	0,70 ± 0,04	11,7 ± 0,6	12,4
850	537,2 ± 1,8	30,90 ± 0,09	0,731 ± 0,012	12,14 ± 0,22	12,3

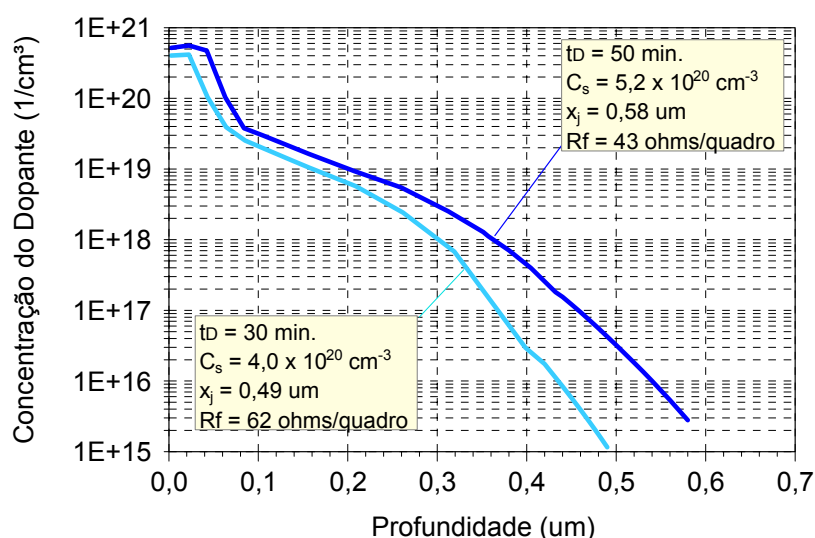


Figura 3.27. Concentração de fósforo em função da profundidade para emissores com diferentes resistência de folha, formados em diferentes tempos de difusão de fósforo para a concentração de POCl_3 de 0,083 %.

3.3.4.2. Vazão de gases com redução de O_2 e N_2

Foram desenvolvidos processos para avaliar a influência da variação da concentração de POCl_3 com redução da vazão de gases nos parâmetros elétricos das células solares. Para cada concentração foram fabricadas 8 células solares. As temperaturas de queima da pasta metálica foram de 820 °C, 850 °C e 860 °C, com velocidade de esteira de 240 cm/min. A máscara M34t_1,5mm foi utilizada para a metalização das lâminas e o filme AR foi depositado com espessura de 95 nm.

Para a temperatura de difusão e recozimento de 850 °C e tempo de 30 e 20 minutos, respectivamente, reduziu-se a vazão de oxigênio e de nitrogênio em 58 % e 45 %, respectivamente.

Para a concentração de POCl_3 de 0,082 %, a resistência de folha foi de $(43 \pm 3) \Omega/\square$, resultando na eficiência máxima de 13,7 % para ambas as T_Q , como mostra a Tabela 3.29. Os demais parâmetros elétricos praticamente não diferem significativamente, exceto a V_{OC} , que influenciou na eficiência média das células solares, de 12,4 % e 12,7 %.

Tabela 3.29. Parâmetros elétricos médios e eficiência máxima das células solares fabricadas com difusão de fósforo e recozimento na temperatura de 850 °C durante 30 minutos e 20 minutos, respectivamente. A concentração de POCl_3 foi de 0,082 %.

T_Q (°C)	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)	$\eta_{m\acute{a}x.}$ (%)
820	564 ± 16	$30,6 \pm 0,3$	$0,74 \pm 0,03$	$12,7 \pm 0,7$	13,7
850	545 ± 18	$30,64 \pm 0,19$	$0,74 \pm 0,03$	$12,4 \pm 0,9$	13,7

Os valores dos parâmetros elétricos médios e a eficiência máxima para CP de 0,1 % são mostrados na Tabela 3.30. Com o aumento da concentração de POCl_3 para a mesma temperatura e tempo de difusão de fósforo e recozimento, a resistência de folha reduziu-se ainda mais, apresentando o valor de $(23 \pm 2) \Omega/\square$. Porém não se constatou um aumento no FF. Devido à redução na J_{SC} e V_{OC} , a eficiência diminuiu. Estes valores provavelmente devem-se ao lote de lâminas de silício de baixa qualidade, fato observado em outro trabalho realizado no NT-Solar [79].

Tabela 3.30. Parâmetros elétricos médios e eficiência máxima das células solares fabricadas com difusão de fósforo e recozimento na temperatura de 850 °C durante 30 minutos e 20 minutos, respectivamente. A concentração de POCl_3 foi de 0,1 %.

T_Q (°C)	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)	$\eta_{m\acute{a}x.}$ (%)
850	525 ± 5	$28,6 \pm 0,9$	$0,740 \pm 0,018$	$11,10 \pm 0,15$	11,3
860	$532,2 \pm 0,6$	$29,6 \pm 0,3$	$0,736 \pm 0,004$	$11,58 \pm 0,15$	11,8

O aumento da concentração de POCl_3 para 0,17 % resultou no aumento do fator de forma e redução da resistência de folha para $(21 \pm 3) \Omega/\square$. A eficiência das

células solares foi na ordem de 13 %. Os resultados dos parâmetros elétricos médios, na Tabela 3.31, mostram uniformidade nos valores encontrados, porém houve redução da J_{SC} , devido à alta dopagem do emissor, aumentando a recombinação no emissor.

Tabela 3.31. Parâmetros elétricos médios e eficiência máxima das células solares fabricadas com difusão de fósforo e recozimento na temperatura de 850 °C durante 30 minutos e 20 minutos, respectivamente. A concentração de $POCl_3$ foi de 0,17 %.

T_a (°C)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)	$\eta_{m\acute{a}x.}$ (%)
850	575 ± 3	28,9 ± 0,4	0,782 ± 0,008	12,99 ± 0,09	13,1
860	574,2 ± 0,7	29,52 ± 0,14	0,769 ± 0,006	13,03 ± 0,15	13,2

As curvas J-V das melhores células obtidas para cada concentração de $POCl_3$ são mostradas na Figura 3.28. Pode-se observar que a célula com emissor de 21 Ω/\square (CP = 0,17 %) apresentou menor eficiência devido à baixa J_{SC} . A célula com emissor de resistência de folha, de 23 Ω/\square formado com CP = 0,1 %, apresentou menor eficiência porque a J_{SC} e V_{OC} diminuíram. Para emissores com alta dopagem, a recombinação é maior, portanto, menos pares elétron-lacuna são coletados na junção p-n, gerando menos corrente na célula solar.

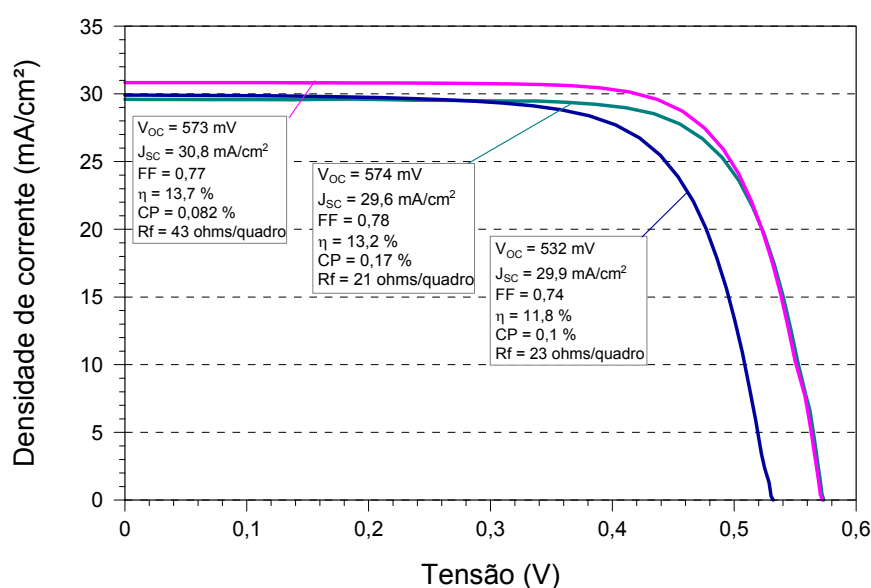


Figura 3.28. Curvas J-V e parâmetros elétricos das melhores células fabricadas com difusão de fósforo em diferentes concentrações, com vazão de N_2 e O_2 reduzidas.

Os perfis de dopagem para a menor e maior resistência de folha são apresentados na Figura 3.29.

Conforme visto anteriormente, um perfil mais profundo, com x_j de 0,62 μm , foi obtido para o emissor de menor resistência de folha, de 21 Ω/\square . A “zona morta” no perfil formado com CP = 0,17 % é praticamente o dobro do que a obtida com CP = 0,082 %. Para a resistência de folha de 43 Ω/\square , a profundidade de junção resultante foi menor, de 0,55 μm . A concentração em superfície em ambos os casos é da ordem de $5,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

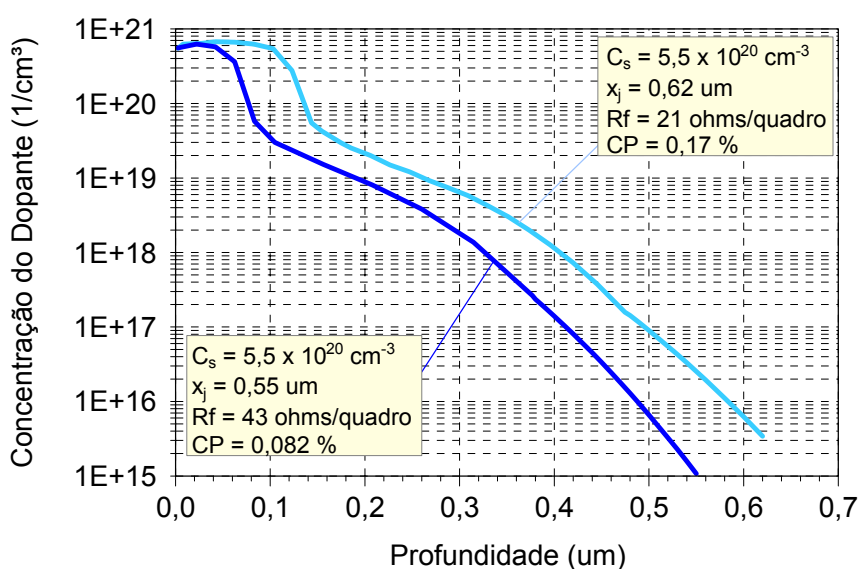


Figura 3.29. Concentração de fósforo em função da profundidade para emissores com diferentes resistências de folha formados para diferentes concentrações de POCl_3 no processo com redução da vazão dos gases O_2 e N_2 .

O tempo de difusão foi aumentado para 50 minutos para a concentração de 0,082 %, provocando uma redução da ordem de 10 Ω/\square na resistência de folha.

Observou-se para a resistência de folha de $(33 \pm 1) \Omega/\square$, que o FF foi de 0,75, inclusive para a temperatura de queima de 820 °C. Porém, a eficiência foi da ordem de 12 %, conforme mostra a Tabela 3.32. Comparando esta tabela com a Tabela 3.29 nota-se que a V_{OC} sofre uma pequena redução.

O perfil de dopante para as células fabricadas com maior tempo de difusão e resistência de folha de 33 Ω/\square é comparado com o perfil das células solares com

resistência de folha de $43 \Omega/\square$, na Figura 3.30. Pode-se observar que com o aumento do tempo de difusão, o perfil é mais profundo.

Tabela 3.32. Parâmetros elétricos médios e eficiência máxima das células solares fabricadas com difusão de fósforo e recozimento na temperatura de $850 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 50 minutos e 20 minutos, respectivamente. A concentração de POCl_3 foi de 0,082 %.

T_q ($^\circ\text{C}$)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	η (%)	$\eta_{\text{máx.}}$ (%)
820	$536,3 \pm 0,5$	$30,11 \pm 0,13$	$0,750 \pm 0,003$	$12,12 \pm 0,04$	12,2
850	$534,3 \pm 0,4$	$29,912 \pm 0,017$	$0,7533 \pm 0,0022$	$12,04 \pm 0,03$	12,1

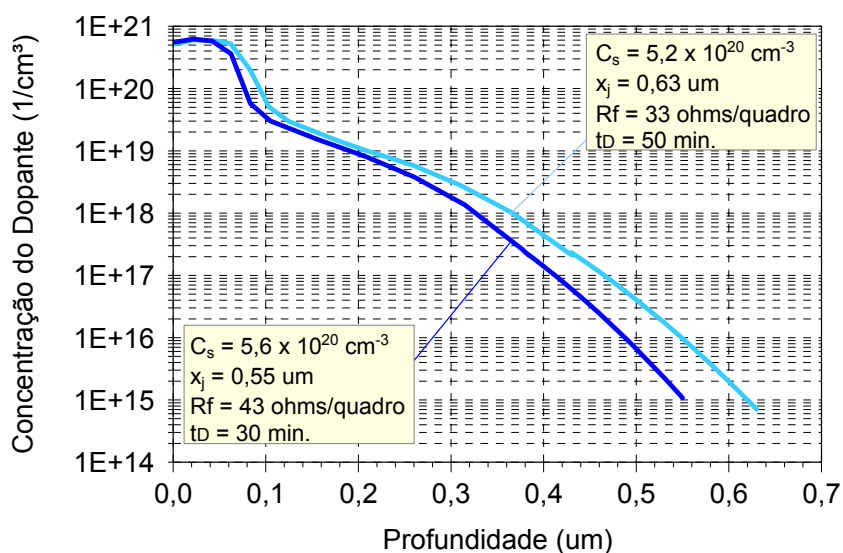


Figura 3.30. Concentração de fósforo em função da profundidade para emissores com diferentes resistências de folha, formados em diferentes tempos de difusão de fósforo para a concentração de POCl_3 de 0,082 % e com redução da vazão dos gases O_2 e N_2 .

Na Figura 3.31, as curvas J-V das melhores células obtidas para a difusão com concentração de POCl_3 de 0,082 % e tempo de 50 e 30 minutos, mostram que os parâmetros elétricos resultaram em valores menores com o aumento do tempo de difusão. Isso se deve, provavelmente, ao emissor ser mais dopado e haver maior recombinação dos portadores de carga nessa região, fazendo com que a eficiência seja menor.

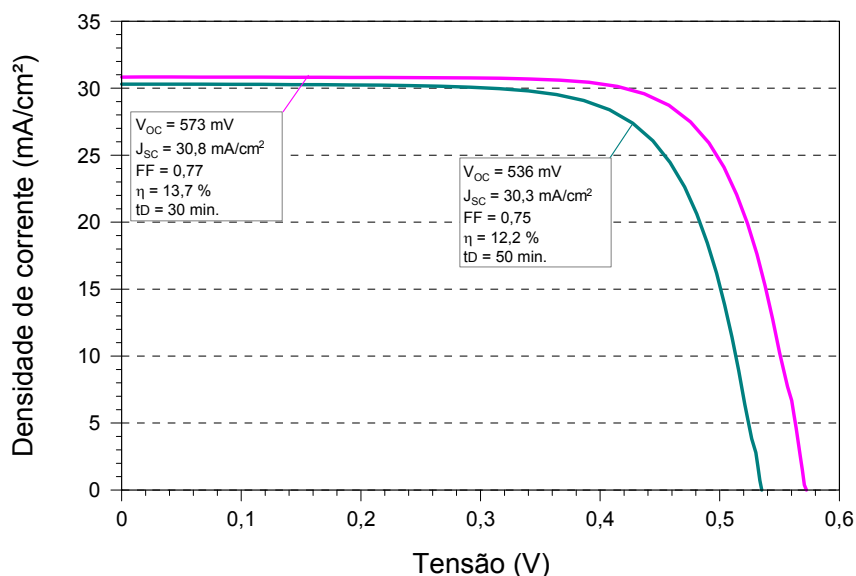


Figura 3.31. Curvas J-V e parâmetros elétricos das melhores células fabricadas com difusão de fósforo com concentração de $POCl_3$ de 0,082 % e tempo de difusão de 50 e 30 minutos.

Para avaliar a influência da redução dos gases nas células selecionou-se uma célula do processo com concentração de $POCl_3$ de 0,1 % e redução de O_2 e N_2 , com $J_{SC} = 28,8 \text{ mA/cm}^2$, $V_{OC} = 527 \text{ mV}$, $FF = 0,74$ e $\eta = 11,3 \%$, para compará-la com uma célula produzida com concentração de $POCl_3$ de 0,083 %, sem redução de O_2 e N_2 cujos parâmetros elétricos são: $J_{SC} = 30,7 \text{ mA/cm}^2$, $V_{OC} = 541 \text{ mV}$, $FF = 0,69$ e $\eta = 11,5 \%$. A Figura 3.32 foi realizada pela técnica LBIC, com o equipamento WT-2000 PV da Semilab [80], em dois comprimentos de onda do feixe de radiação laser (λ_L): 845 nm e 973 nm.

A Figura 3.32 (a) e (b) corresponde à célula solar do processo com redução de O_2 e N_2 . A corrente elétrica induzida média de 95 μA foi obtida para essa célula para o comprimento de onda de 845 nm, como mostra a Figura 3.32 (a). Quando o λ_L foi aumentado para 973 nm a corrente elétrica induzida média foi de 66 μA .

Os resultados encontrados com a célula solar processada sem redução de O_2 e N_2 resultou na corrente elétrica induzida média de 98 μA para o comprimento de onda do feixe laser de 845 nm. A corrente elétrica induzida média de 66 μA foi obtida para a medida feita em $\lambda_L = 973 \text{ nm}$. Estes resultados são similares e também se nota que há uniformidade da corrente induzida.

Nos mapas, observou-se a ausência de pontos característicos da presença de corrente de fuga, que causam resistência em paralelo. A corrente induzida é maior para o menor comprimento de onda, indicando que a resposta na região posterior da célula não é boa. Este resultado deve-se a falta de campo retrodifusor.

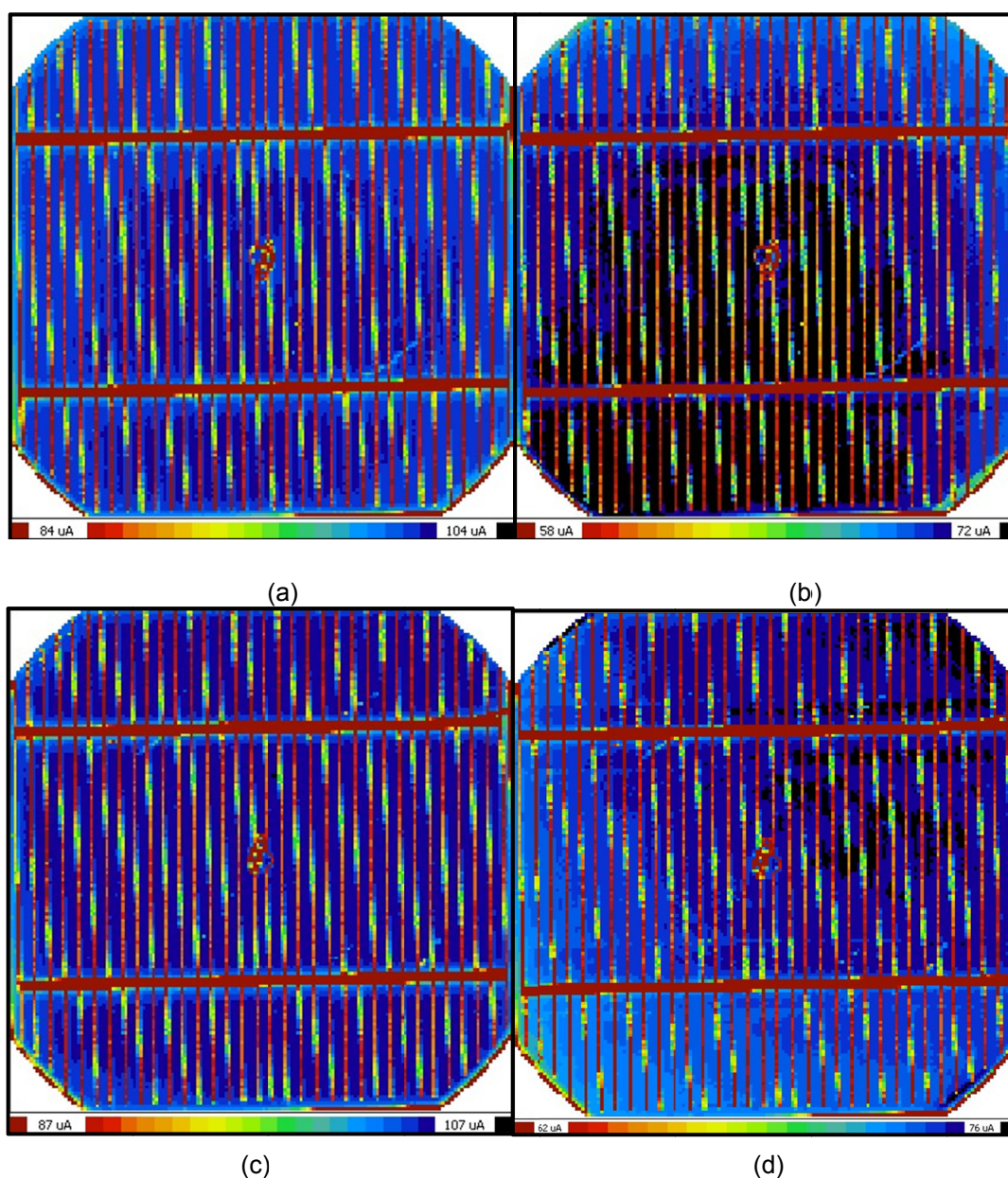


Figura 3.32. Distribuição bidimensional da corrente elétrica induzida de curto-circuito para a célula processada (a) e (b) com redução de O_2 e N_2 e $\lambda_L = 845$ nm e $\lambda_L = 973$ nm e a célula processada (c) e (d) sem redução de O_2 e N_2 e $\lambda_L = 845$ nm e $\lambda_L = 973$ nm.

Nas Figuras 3.33 e 3.34 compara-se a influência da resistência de folha nos parâmetros elétricos das células solares fabricadas com vazão de gases sem e com redução de O_2 e N_2 .

Observa-se, na Figura 3.33 (a), que a V_{OC} é maior para os emissores de $29 \Omega/\square$ e $66 \Omega/\square$. Provavelmente, este resultado deve-se à diferença do tempo de vida dos portadores de carga minoritários e da qualidade das lâminas de silício. Da Figura 3.33 (b), nota-se que a J_{SC} não variou de maneira significativa, apenas apresentou um pequeno aumento para os emissores com maior resistência de folha, uma vez que a recombinação é menor em emissores menos dopados. Porém o FF diminuiu para emissores de alta resistência de folha, influenciando diretamente na eficiência, como mostra as Figuras 3.33 (c) e (d). Para a resistência de folha de $29 \Omega/\square$, a eficiência média foi a maior obtida dentre as demais células processadas, com $(13,4 \pm 0,3) \%$ e o fator de forma foi de $(0,754 \pm 0,013)$.

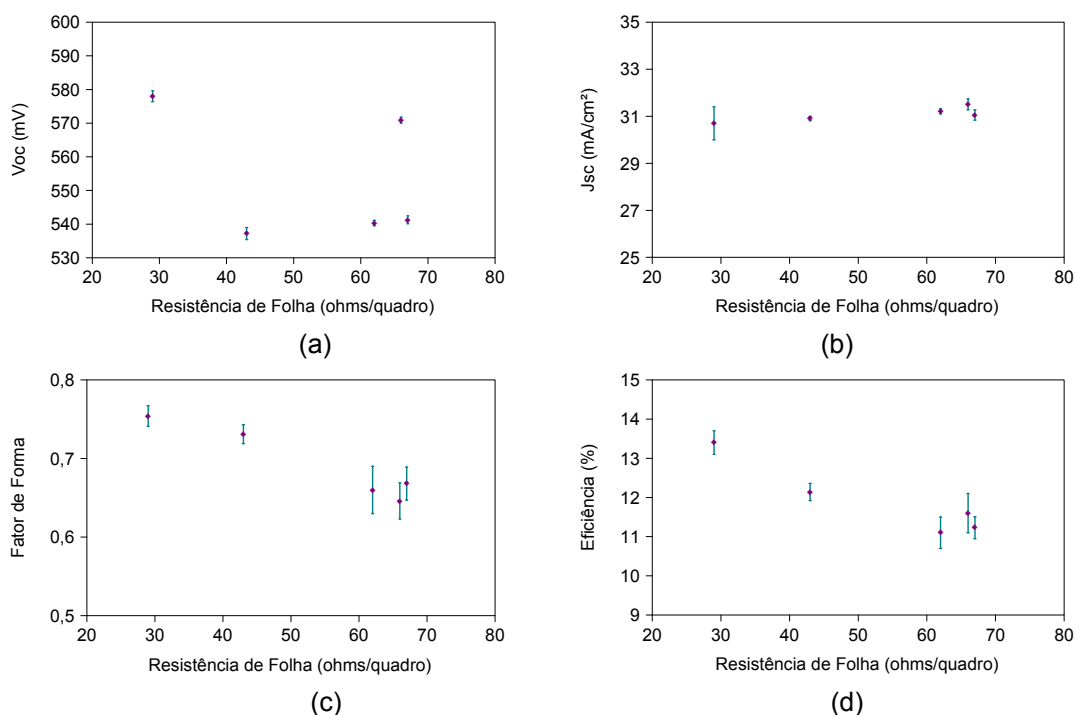


Figura 3.33 Valores médios da (a) tensão de circuito aberto, (b) densidade de corrente de curto-circuito, (c) fator de forma e (d) eficiência em função da resistência de folha para células solares fabricadas com vazão de gases sem redução de O_2 e N_2 .

Da Figura 3.34 (a), novamente constata-se que a V_{OC} não apresenta uma relação clara com a resistência de folha, devido a influência do substrato. A J_{SC}

apresentada na Figura 3.34 (b) foi um pouco menor, para os emissores com menor resistência de folha. Da Figura 3.34 (c) nota-se que o fator de forma manteve-se relativamente elevado para todos os emissores, apresentando uma tendência de aumento com a redução da resistência de folha. Para a resistência de folha de $21 \Omega/\square$, o FF foi de aproximadamente 0,77, resultando na eficiência média de $(13,03 \pm 0,15) \%$, conforme mostra a Figura 3.34 (d).

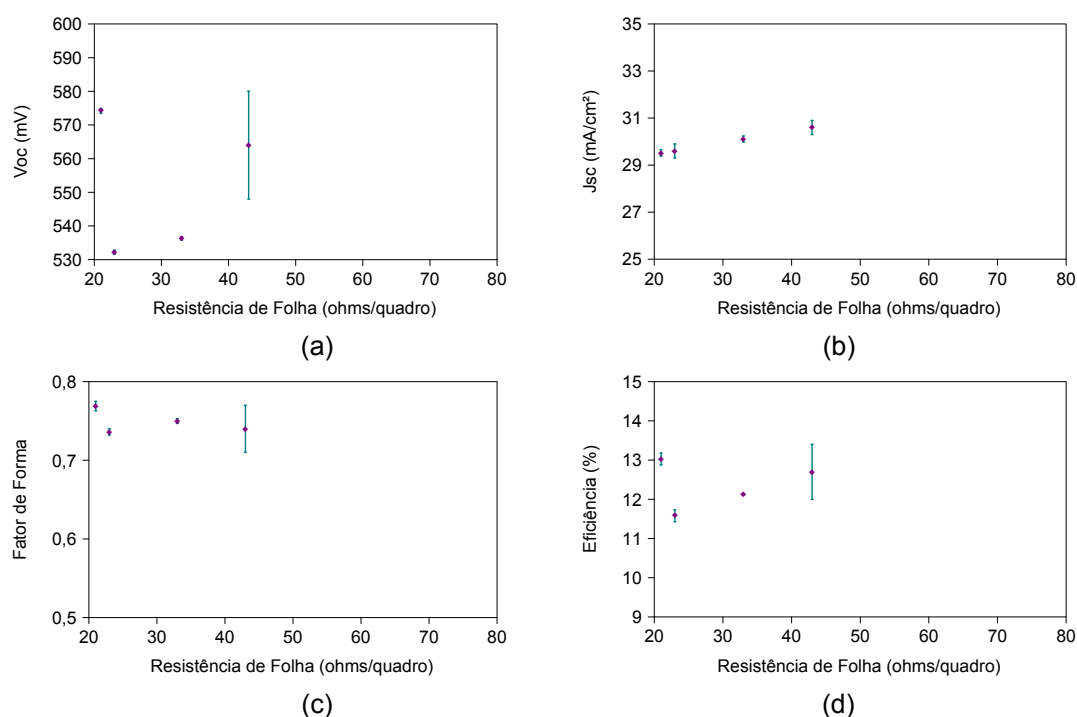


Figura 3.34. Valores médios da (a) tensão de circuito aberto, (b) densidade de corrente de curto-circuito, (c) fator de forma e (d) eficiência em função da resistência de folha obtida para células solares fabricadas com redução da vazão dos gases O_2 e N_2 .

Comparando os processos realizados sem e com redução de O_2 e N_2 , nota-se que com a redução dos gases a resistência de folha é menor, o que manteve maior fator de forma. Porém, para uma resistência de folha da ordem de 30-40 Ω/\square , a J_{SC} das células solares sem redução de gases é um pouco maior, devido a menor região de “zona morta”.

O melhor resultado foi obtido quando a vazão dos gases O_2 e N_2 não sofre redução, porém a concentração de $POCl_3$ foi bastante elevada (0,1 %), o que reduziu a resistência de folha para $29 \Omega/\square$. Neste caso, o fator de forma foi de $(0,754 \pm 0,013)$, a tensão de circuito aberto foi de $(578 \pm 1,6)$ mV, resultando na eficiência

média de $(13,4 \pm 0,3)$ % e na máxima de 13,7 %, apesar da J_{sc} ser um pouco menor, de $(30,7 \pm 0,7)$ mA.

3.3.5. Influência da Vazão de O_2

Durante a entrada das lâminas no forno de difusão modificou-se a vazão de O_2 a fim de avaliar a influência nos parâmetros elétricos das células solares. Foram realizados três processos.

Considerou-se a vazão de O_2 durante a entrada das lâminas no forno para difusão do processo denominado “sem redução de gases” igual a 100 % e reduziu-se a vazão de O_2 em 43 % e aumentou-se em 71 %. A temperatura e o tempo de difusão e de recozimento ($T_D = 850$ °C e $t_D = 30$ minutos, $T_R = 850$ °C e $t_R = 20$ minutos) foram os mesmos para as três vazões de O_2 . A concentração de $POCl_3$ foi de 0,038 %. Foi depositado o filme AR com espessura de 95 nm nas lâminas. A metalização foi feita com a máscara M34t_1,5mm e as temperaturas de queima das pastas metálicas foram de 850 °C e 860 °C. Para cada processo foi fabricado um lote com 8 células solares.

A Tabela 3.33 mostra as médias dos parâmetros elétricos e as eficiências máximas obtidas para as células solares fabricadas com vazão de O_2 reduzida em 43 %. Para a resistência de folha de (69 ± 3) Ω/\square , a temperatura de queima de 860 °C proporcionou o fator de forma de $(0,65 \pm 0,04)$ e eficiência máxima e média de 12,3 % e $(11,3 \pm 0,7)$ %, respectivamente.

Tabela 3.33. Parâmetros elétricos médios e eficiência máxima das células solares fabricadas com difusão de fósforo e recozimento na temperatura de 850 °C durante 30 minutos e 20 minutos, respectivamente, e a vazão de O_2 com redução em 43 %.

T_Q (°C)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)	$\eta_{m\acute{a}x.}$ (%)
850	$567,0 \pm 1,2$	$30,73 \pm 0,08$	$0,51 \pm 0,06$	$8,82 \pm 1,09$	10,1
860	$568,89 \pm 1,08$	$30,65 \pm 0,13$	$0,65 \pm 0,04$	$11,3 \pm 0,7$	12,3

O processo de difusão com vazão de O₂ a 100 % resultou num emissor com a resistência de folha similar, de $(66 \pm 5) \Omega/\square$. Os resultados dos parâmetros elétricos médios e as eficiências máximas obtidas são apresentados na Tabela 3.34.

Para a T_Q = 860 °C o FF foi similar ao mostrado na Tabela 3.33 e apresentou um pequeno aumento para a temperatura de queima de 850 °C. Conseqüentemente, nota-se que o FF de $(0,646 \pm 0,023)$ levou à eficiência média de $(11,6 \pm 0,5) \%$. Verifica-se um pequeno aumento na J_{SC} e V_{OC} com o aumento da vazão de O₂ durante a entrada das lâminas de silício.

Tabela 3.34. Parâmetros elétricos médios e eficiência máxima das células solares fabricadas com difusão de fósforo e recozimento na temperatura de 850 °C durante 30 minutos e 20 minutos, respectivamente, e a vazão de O₂ em 100 %.

T _Q (°C)	V _{OC} (mV)	J _{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)	η _{máx.} (%)
850	570,9 ± 0,9	31,51 ± 0,23	0,646 ± 0,023	11,6 ± 0,5	12,0
860	571 ± 5	31,29 ± 0,19	0,63 ± 0,04	11,2 ± 0,8	12,0

Quando se aumentou a vazão de O₂ em 71 %, a resistência de folha foi de $(70 \pm 5) \Omega/\square$. Na Tabela 3.35 comparam-se os parâmetros elétricos médios e as eficiências máximas resultantes para ambas as temperaturas de queima. Novamente nota-se que a V_{OC} e J_{SC} não sofrem alteração significativa com a temperatura de queima das pastas. No entanto, o fator de forma diminuiu para $(0,48 \pm 0,03)$ para a T_Q de 850 °C, reduzindo a eficiência média das células solares para $(8,4 \pm 0,6) \%$. Para a T_Q de 860 °C, o fator de forma foi similar aos apresentados nas Tabelas 3.33 e 3.34, resultando na eficiência média dos dispositivos de $(11,4 \pm 0,4) \%$. Portanto, conclui-se que com a vazão de O₂ de 100 % durante a entrada das lâminas de silício no forno para a difusão de fósforo, obtiveram-se células solares com V_{OC} e J_{SC} um pouco maiores.

Praticamente não houve alteração da resistência de folha, porém nos perfis de dopagem medidos para os processos com as três vazões de O₂, mostrados na Figura 3.35. Nota-se uma pequena diferença na concentração em superfície e na

profundidade de junção. Nos dois casos, com redução e com aumento da vazão de O_2 , a resistência de folha foi da ordem de $70 \Omega/\square$. Porém a profundidade da junção e a concentração em superfície foram um pouco maiores com o aumento da vazão de O_2 em 71 %.

Tabela 3.35. Parâmetros elétricos médios e eficiência máxima das células solares fabricadas com difusão de fósforo e recozimento na temperatura de $850 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 minutos e 20 minutos, respectivamente, e a vazão de O_2 com aumento em 71 %.

T_a ($^\circ\text{C}$)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	η (%)	$\eta_{m\acute{a}x.}$ (%)
850	$565,97 \pm 1,11$	$31,05 \pm 0,11$	$0,48 \pm 0,03$	$8,4 \pm 0,6$	8,9
860	$568,6 \pm 0,8$	$30,8 \pm 0,3$	$0,652 \pm 0,022$	$11,4 \pm 0,4$	11,7

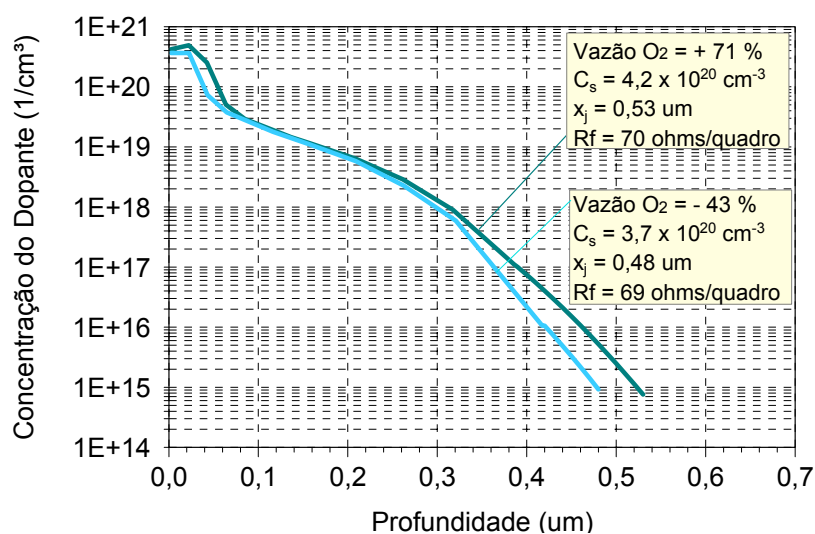


Figura 3.35. Concentração de fósforo em função da profundidade para emissores formados com diferentes vazões de O_2 durante a entrada das lâminas de silício para a difusão de fósforo.

3.5. Comparação de Células Solares Metalizadas com as Pastas PV159 e PV16A

Uma vez que em todos os processos realizados com a pasta PV159, foi depositado o filme AR de TiO_2 com espessura de 68 nm, foi avaliada a influência da espessura do filme nos parâmetros elétricos e na eficiência das células solares, como mostra a Tabela 3.36.

Tabela 3.36. Parâmetros elétricos médios e eficiência máxima das células solares fabricadas com a pasta PV159 e deposição de diferentes espessuras de filme AR.

Esp. Filme (nm)	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)	η _{máx.} (%)
68	577,2 ± 2,2	29,7 ± 0,4	0,72 ± 0,05	12,3 ± 0,8	13,1
95	573,9 ± 0,8	30,15 ± 0,21	0,71 ± 0,05	12,3 ± 0,8	13,0
110	574,8 ± 0,7	29,93 ± 0,10	0,70 ± 0,04	12,0 ± 0,7	12,9
130	571,79 ± 1,05	28,8 ± 0,3	0,603 ± 0,024	9,9 ± 0,4	10,3

A difusão de fósforo foi realizada com a temperatura de 875 °C durante 35 minutos, no forno Bruce, tubo 2. As lâminas foram metalizadas com a pasta PV159, a qual passou pela etapa de queima com temperatura de 840 °C e V_E de 240 cm/min. A fim de poder reproduzir o processo com os mesmos parâmetros da melhor célula fabricada com a pasta PV159, utilizou-se a mesma máscara, M34t_1,5mm, para a formação da malha metálica.

Nota-se na Tabela 3.36 que os valores de eficiência são similares para as espessuras do filme AR de 68 nm e 95 nm, com (12,3 ± 0,8) %.

Portanto, conclui-se que o aumento da espessura do filme AR não apresentou melhoria nos parâmetros elétricos e na eficiência das células solares, sendo possível comprovar que a espessura de 68 nm utilizada nos processos com a pasta PV159 resulta em dispositivos similares aos fabricados com filme AR de 95 nm.

Desta forma, pode-se comparar os melhores resultados obtidos com a pasta PV159 com aqueles encontrados com a pasta PV16A. Da Tabela 3.36 verifica-se que a eficiência começa a diminuir a partir da espessura do filme AR de 110 nm, devido principalmente à redução do FF.

Na Figura 3.36 é feita a comparação dos parâmetros elétricos das células solares de maior eficiência obtidas para as pastas PV159 e PV16A. Comparando as curvas J-V das células solares processadas com ambas as pastas, observa-se que

os resultados obtidos foram muito próximos. Porém, os parâmetros de processamento são diferentes, o que resultou em emissores com diferentes resistências de folha.

A célula de maior eficiência, de 13,7 %, com a pasta PV159 foi processada com temperatura de difusão de fósforo de 875 °C durante 60 minutos no tubo 4, resultando em um emissor com resistência de folha de 59 Ω/\square . A espessura do filme AR de TiO₂ foi de 68 nm. A máscara M38t_2mm foi utilizada para a metalização na face frontal e as pastas metálicas foram secadas na temperatura de 150 °C. Durante o processo de queima, a velocidade de esteira foi de 220 cm/min e a temperatura de queima das pastas foi de 840 °C.

Com a pasta PV16A, a célula que resultou na maior eficiência, com 13,9 %, foi processada com temperatura de difusão de fósforo de 850 °C e tempo de 30 minutos, recozimento com temperatura de 850 °C e tempo de 20 minutos. A temperatura de queima da pasta metálica foi de 860 °C, com velocidade de esteira de 240 cm/min A máscara denominada M34t_1,5mm foi utilizada e o filme AR foi depositado com espessura de 95 nm. A concentração de POCl₃ foi de 0,1 %, resultando em baixa resistência de folha, de 29 Ω/\square . Apesar da baixa resistência de folha, não se observou uma redução da J_{SC}, que provavelmente foi compensada por uma menor refletância, associada à texturação e ao filme AR.

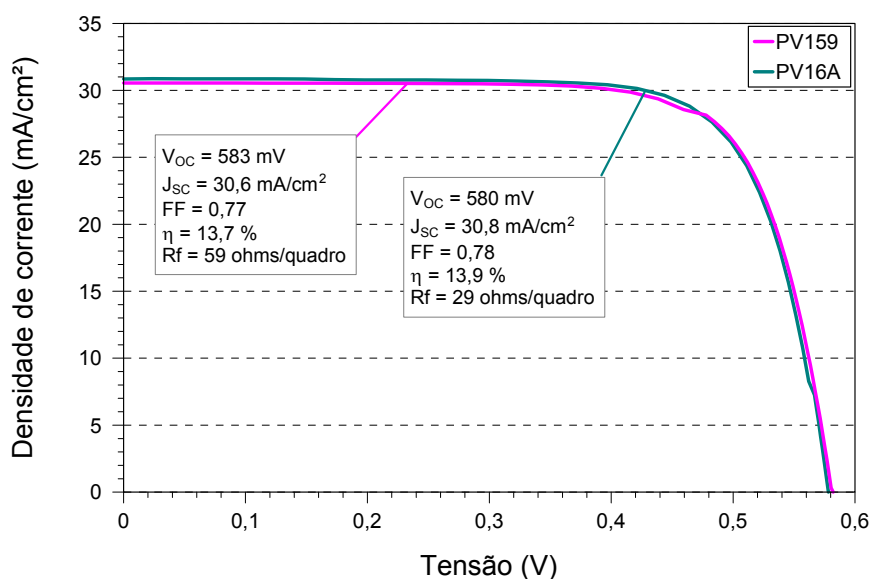


Figura 3.36. Curvas J-V das células solares processadas com maior eficiência para as pastas PV159 e PV16A.

A influência da resistência de folha nos parâmetros elétricos médios das células solares processadas com a pasta PV159 e com a pasta PV16A pode ser analisada na Figura 3.37 e na Figura 3.38.

Para a pasta PV159 nota-se na Figura 3.37 (a), que em maiores valores de resistência de folha, a V_{OC} sofre uma pequena redução.

O comportamento da J_{SC} em função da R_{\square} é semelhante ao comportamento da V_{OC} , como se pode ver na Figura 3.37 (b). Há uma pequena variação da densidade de corrente de curto-circuito com o aumento da resistência de folha de até $80 \Omega/\square$. Porém, para a alta resistência de folha, a J_{SC} diminuiu significativamente. Para células solares com a resistência de folha da ordem de $70 \Omega/\square$ obteve-se o valor máximo da J_{SC} , de $31,4 \text{ mA/cm}^2$. Para o emissor de $129 \Omega/\square$, a J_{SC} diminuiu significativamente para 19 mA/cm^2 .

A Figura 3.37 (c) mostra o comportamento do fator de forma em função da resistência de folha. Observou-se que o fator de forma se manteve mais elevado para os emissores de resistências de folha da ordem de 30 a $65 \Omega/\square$, o qual variou de, aproximadamente, 0,72 a 0,77. À medida que a resistência de folha aumentou, notou-se uma diminuição do fator de forma, chegando a 0,30 para a resistência de folha de $129 \Omega/\square$. Conseqüentemente, a redução do fator de forma provocou os baixos valores nas eficiências médias obtidas para os emissores com alta resistência de folha.

Uma redução significativa na eficiência das células é observada a partir da resistência de folha de $70 \Omega/\square$, como se pode observar na Figura 3.37 (d), em que se obteve eficiência de 10,9 %, chegando a 3,3 % para a resistência de folha de $129 \Omega/\square$. Para o emissor de $80 \Omega/\square$, a eficiência foi de 11,8 % foi alcançada para um fator de forma de 0,68.

Para a pasta PV16A, observa-se da Figura 3.38 (a) que a V_{OC} apresenta uma dispersão, provavelmente devido à qualidade do substrato. Os maiores valores de V_{OC} foram obtidos para emissores com resistência de folha da ordem de 30 a $40 \Omega/\square$, com média de 578 mV.

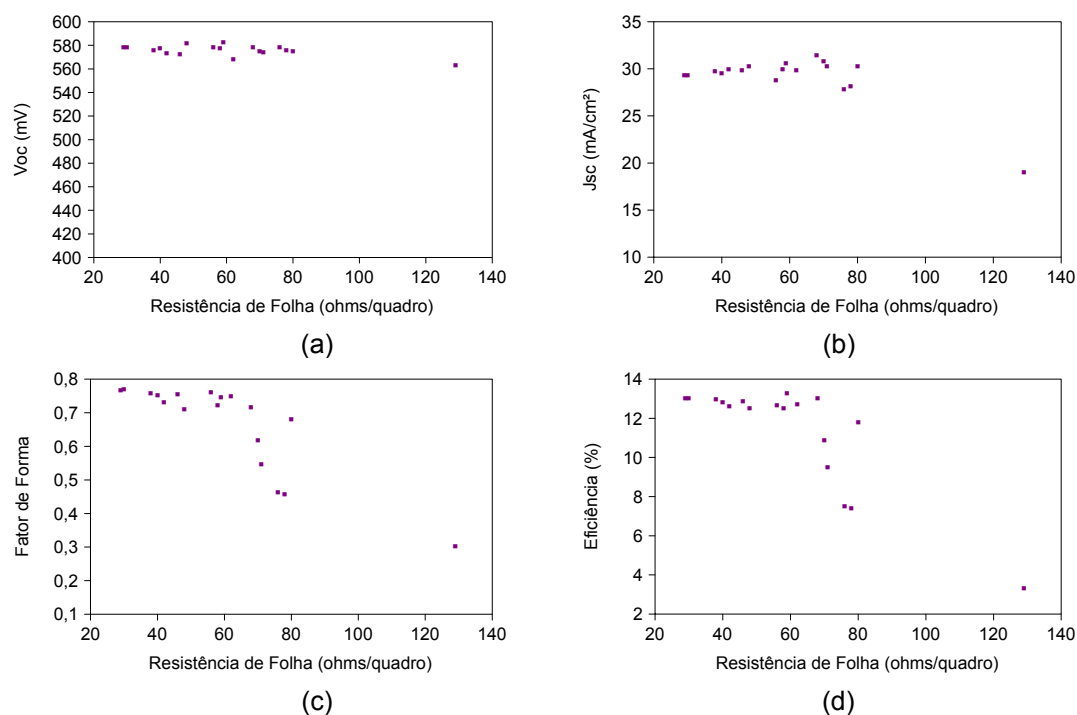


Figura 3.37. Valores médios da (a) tensão de circuito aberto, (b) densidade de corrente de curto-circuito, (c) fator de forma e (d) eficiência em função da resistência de folha para células solares metalizadas com a pasta PV159.

O comportamento da densidade de corrente de curto-circuito é apresentado na Figura 3.38 (b) e é similar ao resultado encontrado com a pasta PV159. A J_{SC} máxima foi de 31,5 mA/cm² para a resistência de folha de 66 Ω/\square , e mínima, de 26,1 mA/cm² quando a resistência de folha foi aumentada para 116 Ω/\square .

Para a pasta PV16A também se observa, da Figura 3.38 (c), que o fator de forma reduziu-se com o aumento da resistência de folha. Houve uma pequena variação no fator de forma para as resistências de folha da ordem de 20 Ω/\square a 50 Ω/\square , passando de 0,77 para 0,73, respectivamente. Para os emissores formados com resistência de folha da ordem de 62 a 70 Ω/\square , em média o fator de forma reduziu-se para 0,65. E, quando a resistência de folha foi aumentada para 116 Ω/\square , a diminuição do fator de forma foi significativa, passando para 0,35.

Conforme se observa na Figura 3.38 (d), a eficiência das células diminuiu com o aumento da resistência de folha, devido ao comportamento do fator de forma. A eficiência média variou de aproximadamente 13 % a 13,6 % para as células solares

com resistência de folha da ordem de 20 a 40 Ω/\square . Quando a resistência de folha foi aumentada entre 60 Ω/\square e 70 Ω/\square , a eficiência média foi de 11,2 %.

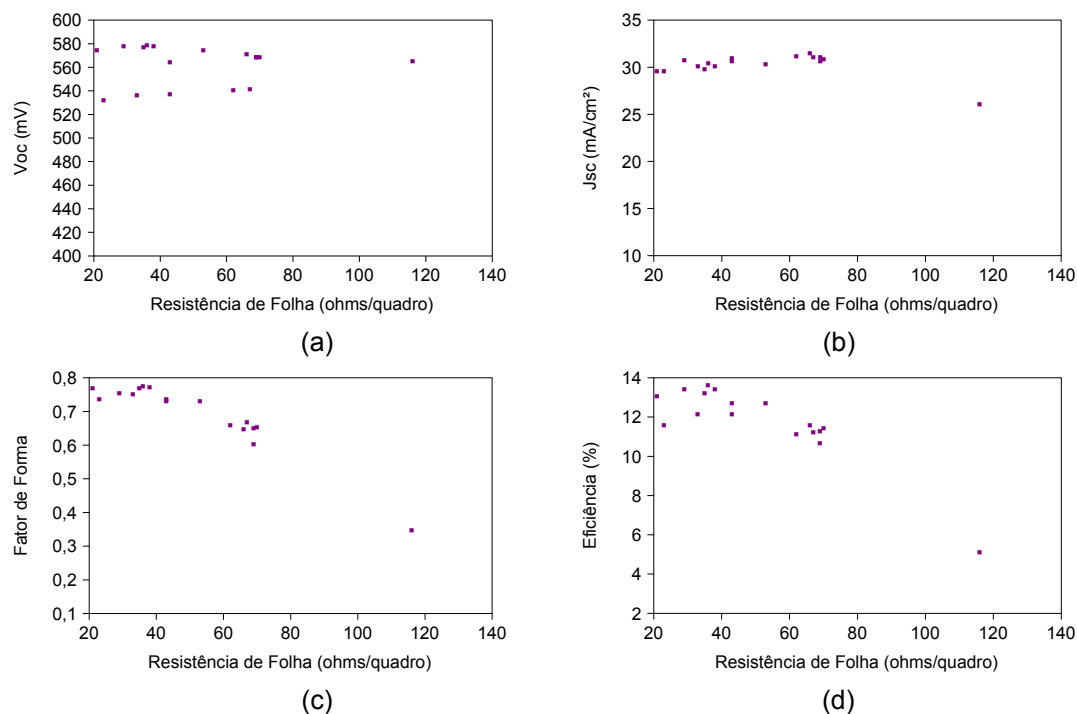


Figura 3.38. Valores médios da (a) tensão de circuito aberto, (b) densidade de corrente de curto-circuito, (c) fator de forma e (d) eficiência em função da resistência de folha para células solares metalizadas com a pasta PV16A.

Dessas análises conclui-se que, para as eficiências médias das células fabricadas com as pastas PV159 e PV16A:

- Emissores com baixa resistência de folha:

Na Tabela 3.37 está relacionada a variação da eficiência média obtida para as células solares com diferentes resistências de folha. Para a resistência de folha da ordem de 20 Ω/\square a 30 Ω/\square , a pasta PV16A proporcionou a eficiência média que varia de 13,0 % a 13,4 %.

Quando comparadas as duas pastas metálicas, observa-se que a pasta PV16A resultou na maior eficiência média para os emissores formados com resistência de folha da ordem de 30 Ω/\square a 40 Ω/\square . Porém, com maior variação, de

12,1 % a 13,6 %. Por outro lado, a eficiência das células solares metalizadas com a pasta PV159 variou de 12,8 % a 13,0 %.

Para resistências de folha na faixa de 40 Ω/\square a 60 Ω/\square , pode-se observar que as eficiências médias diminuíram para ambas as pastas metálicas, devido ao emissor ser menos dopado, que provocou a redução do fator de forma.

Pode-se concluir que a eficiência média de maior valor foi obtida para o emissor formado com resistência de folha de 36 Ω/\square , com 13,6 % e fator de forma de 0,78, quando as células foram metalizadas com a pasta PV16A.

Tabela 3.37. Variação da eficiência média das células solares fabricadas com a pasta PV159 e PV16A com emissores com diferentes resistências de folha e menores que 60 Ω/\square .

R_□ (Ω/\square)	Pasta Metálica	η (%)
~ 20 a 30	PV159	-
	PV16A	13,0 a 13,4
~ 30 a 40	PV159	12,8 a 13,0
	PV16A	12,1 a 13,6
~ 40 a 60	PV159	12,5 a 12,9
	PV16A	12,1 a 12,7

- Emissores com alta resistência de folha:

A comparação da variação da eficiência média das células solares com emissor com alta resistência de folha é apresentada na Tabela 3.38. Para os emissores formados com resistência de folha na faixa de 60 Ω/\square a 70 Ω/\square , o uso da pasta PV159 resultou em maiores eficiências. A eficiência média de maior valor foi obtida com o emissor formado com a resistência de folha de 59 Ω/\square . Neste caso, a eficiência foi de 13,3 % e o fator de forma foi de 0,75.

Observa-se na Tabela 3.38, que não foi possível alcançar boas eficiências para emissores com maiores resistências de folha para ambas as pastas metálicas. Com a pasta PV159, a resistência de folha da ordem de 70 Ω/\square a 80 Ω/\square resultou em

eficiências médias de 7,4 % a 11,8 %, sendo que a eficiência de 11,8 % foi obtida quando a resistência de folha foi de 80 Ω/\square .

Com resistências de folha da ordem de 115 Ω/\square a 130 Ω/\square , para ambas as pastas, as eficiências médias diminuíram de forma significativa.

Portanto, pode-se concluir que a pasta PV159, quando comparada com a pasta PV16A, proporcionou maiores eficiências nas células fabricadas com emissores com resistência de folha da ordem de 60 Ω/\square a 70 Ω/\square .

Tabela 3.38. Variação da eficiência média das células solares fabricadas com a pasta PV159 e PV16A com emissor com diferentes resistências de folha e maiores que 60 Ω/\square .

R\square (Ω/\square)	Pasta Metálica	η (%)
~ 60 a 70	PV159	10,9 a 13,3
	PV16A	10,7 a 11,6
~ 70 a 80	PV159	7,4 a 11,8
	PV16A	-
~ 115 a 130	PV159	3,3
	PV16A	5,1

4. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE

Na primeira parte do trabalho foi avaliada a influência da pasta PV159 na eficiência das células solares. Concluiu-se, a partir de uma análise experimental, que os melhores parâmetros para a formação do emissor de fósforo n^+ são: tempo de difusão de 60 minutos e temperatura de 875 °C. Estes parâmetros resultaram na resistência de folha de 59 Ω/\square e nos maiores valores de eficiência média e máxima das células solares metalizadas com a pasta PV159, de 13,3 % e 13,7 %, respectivamente. A tensão de circuito aberto e a densidade de corrente de curto-circuito também apresentaram melhor resultado, com V_{OC} de (582,6 \pm 0,6) mV e (30,54 \pm 0,13) mA/cm². Para esta T_D , observou-se que a V_{OC} e J_{SC} foram pouco afetadas pelo aumento da resistência de folha até 60 Ω/\square , devido à redução no tempo de processamento. Porém, o fator de forma apresentou uma redução brusca a partir da resistência de folha da ordem de 60 Ω/\square . Para a temperatura de difusão de 900 °C verificou-se que todos os parâmetros elétricos tendem a diminuir com o aumento da resistência de folha, principalmente o fator de forma. A melhor eficiência, de 13,4 %, foi obtida com resistência de folha menor que 40 Ω/\square . Com o aumento da temperatura, o principal parâmetro afetado foi a J_{SC} . Constatou-se que o acréscimo de um passo de recozimento após a difusão de fósforo praticamente não afeta a eficiência das células solares. Esta etapa aumenta levemente a profundidade da junção, porém afetou muito pouco a concentração em superfície.

Ao se otimizar o processo de queima para as pastas PV159 e PV202 para células solares com resistência de folha de 46 Ω/\square , verificou-se que a velocidade de esteira praticamente não afetou os parâmetros elétricos das células solares processadas. Porém, houve uma redução da eficiência média a partir da velocidade de esteira de 260 cm/min. Portanto, a melhor velocidade de esteira foi de 240 cm/min., por ser maior e diminuir o tempo de processamento. Nestas condições, a eficiência média foi de 12,9 % e a eficiência máxima foi de 13,1 %. Ao se avaliar a

temperatura de queima da pasta, constatou-se que a T_Q de 840 °C resultou na eficiência média de 12,7 % e eficiência máxima de 12,9 % para a resistência de folha da ordem de 60 Ω/\square . Foi também a temperatura de queima que proporcionou melhor fator de forma, de aproximadamente 0,75. Para a T_Q maior ou menor que 840 °C, o fator de forma e a eficiência diminuíram. Quando a resistência de folha é da ordem de 40 Ω/\square e 70 Ω/\square , para a T_Q de 870 °C, as eficiências médias e máximas foram de 13 % e 13,2 %, respectivamente. Quando a resistência de folha é aumentada para valores da ordem de 80 Ω/\square , o FF diminuiu em 10,3 %, reduzindo a eficiência média para 11,8 %.

As máscaras com fator de sombra de 9,4 % (barra coletora de 2 mm) e 8,2 % (barra coletora de 1,5 mm), resultaram em células solares com parâmetros elétricos semelhantes. Portanto, com a redução da barra coletora houve um aumento na J_{SC} , praticamente sem redução do fator de forma. No entanto, o FF foi reduzido significativamente para a máscara com fator de sombra de 7,4 %, passando da média de 0,73 para 0,65.

Na segunda etapa do trabalho avaliou-se experimentalmente a formação do emissor n^+ e os parâmetros de processamento das células solares metalizadas com a pasta PV16A. A espessura do filme antirreflexo de TiO_2 entre 95 nm e 110 nm resultou no menor valor da refletância média ponderada das células solares, de 1,92 % e 1,69 %, respectivamente. Consequentemente, obteve-se a melhor eficiência e o maior valor dos parâmetros elétricos médios. Porém, a espessura do filme AR de 95 nm foi considerado mais viável por utilizar menor quantidade de filme depositado, além de ter resultado na eficiência média de 13,6 % e máxima de 13,7 %.

Para as células solares metalizadas com a pasta PV16A, foi avaliado o tempo e a temperatura de difusão de fósforo. A resistência de folha de 38 Ω/\square foi obtida com temperatura de difusão de 875 °C durante 35 minutos e proporcionou a eficiência média das células solares de 13,4 % e eficiência máxima de 13,7 %. Neste caso, o fator de forma foi de 0,77. A redução da T_D para 850 °C provocou uma diminuição do FF para valores abaixo de 0,6, em consequência do aumento da resistência de folha para 69 Ω/\square . Com a introdução de uma etapa de recozimento

nesta temperatura, obteve-se um aumento no FF, e conseqüentemente, uma redução na J_{SC} . Porém, a eficiência máxima aumentou de 10,8 % para 13,2 %

A análise da influência da concentração de $POCl_3$ no ambiente de difusão foi realizada para a vazão padrão e reduzida de nitrogênio e oxigênio. Para a vazão de gases sem redução, concluiu-se que a concentração de $POCl_3$ de 0,1 % resultou na melhor eficiência média e máxima, de 13,4 % e 13,9 %, respectivamente. O parâmetro elétrico que aumentou com a concentração de $POCl_3$ foi o fator de forma. Porém, a resistência de folha foi baixa, de $29 \Omega/\square$, com profundidade da junção de $0,6 \mu m$ e concentração em superfície elevada da ordem de 4×10^{20} átomos/cm³, limitando a corrente de curto-circuito.

Com a redução da vazão de gases, o melhor resultado foi obtido com a concentração de $POCl_3$ de 0,17 %, resultando na eficiência média e máxima de 13,0 % e 13,2 %, devido ao elevado FF de 0,78. Porém, a J_{SC} foi menor que a obtida com os processos sem redução de gases. Este resultado foi provocado devido ao aumento da “zona morta”, observado no perfil de difusão de fósforo. Para a vazão de gases sem redução, constatou-se que o fator de forma diminuiu com o aumento da resistência de folha. O pequeno acréscimo da J_{SC} praticamente não influenciou na eficiência das células solares e a eficiência apresentou o mesmo comportamento do fator de forma. Para a vazão com redução de gases e para resistência de folha menor que $50 \Omega/\square$, não se observou o mesmo comportamento do fator de forma, permanecendo elevado. Neste caso, observou-se uma maior tendência no aumento da J_{SC} com o aumento da resistência de folha. A J_{SC} foi menor para as células solares processadas com redução de gases, devido principalmente ao aumento da “zona morta”. Portanto, a vazão de gases sem redução, possibilitou obter maiores valores de resistência de folha, que possibilitam menor recombinação no emissor.

O aumento da vazão de oxigênio durante a entrada das lâminas de silício para a difusão de fósforo não melhorou a eficiência das células solares, para a resistência de folha da ordem de $70 \Omega/\square$. A redução da vazão também praticamente não afetou os resultados. Neste caso, a eficiência média de 11,3 % - 11,4 %, foi limitada pelo baixo fator de forma. Observou-se que a J_{SC} reduziu-se com o aumento ou a redução da vazão de O_2 durante a entrada das lâminas no forno.

Para ambas as pastas, constatou-se uma redução do FF em função do aumento da resistência de folha. A V_{OC} praticamente não foi afetada, porém a J_{SC} apresentou um aumento até a resistência de folha da ordem de $70 \Omega/\square$, para as células processadas com as duas pastas. Conseqüentemente, a eficiência foi fortemente afetada pelo fator de forma. Para dispositivos com ambas as pastas, a eficiência começou a diminuir rapidamente a partir da resistência de folha de $60 \Omega/\square$.

A maior eficiência obtida com a pasta PV159 foi de 13,7 %, com resistência de folha de $59 \Omega/\square$. Com a pasta PV16A o resultado foi similar e a eficiência alcançada foi de 13,9 %. Os parâmetros elétricos foram similares para as duas pastas. Com a pasta PV16A, foi processada a célula solar com os seguintes parâmetros elétricos: $V_{OC} = 580 \text{ mV}$, $J_{SC} = 30,8 \text{ mA/cm}^2$ e $FF = 0,78$.

Para a continuidade deste trabalho sugere-se:

- Acrescentar ao processo de fabricação de células solares, a formação de uma região p^+ com campo retrodifusor com pasta de alumínio.
- Otimizar o processo de queima para a pasta PV16A.
- Utilizar a Pasta PV17A, da Dupont, para a formação da malha metálica frontal e avaliar sua influência em células solares fabricadas com emissores com alta resistência de folha.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] LORENZO, E. **Electricidad Solar - Ingeniería de los Sistemas Fotovoltaicos**. 1^a. ed. España: Progensa, 1994. 338p.

[2] BRASIL. Empresa de Pesquisa Energética. Balanço Energético Nacional 2010 – Ano base 2009: Resultados Preliminares. Rio de Janeiro: EPE, 2010. 54p.

[3] INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Disponível em: <<http://www.ipcc.ch/>>. Acesso em: 03 maio 2011.

[4] RAZYKOV, T. M. *et al.* Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects. **Solar Energy**, v. 85, p. 1580-1608, 2011.

[5] Ambiente Brasil. Energia Solar e o Meio Ambiente. Disponível em: <http://ambientes.ambientebrasil.com.br/energia/energia_solar/energia_solar_e_o_meio_ambiente.html>. Acesso em: 14 novembro 2011

[6] HERING, G. Enter the dragon: PV cell production rises 36 percent in 2011 to 37 GW, as the heat of ongoing oversupply – fueled by China’s rapid rise – reshapes the industry. **Science & Technology: Photon International**, p. 132-162, 2011.

[7] WEO. World Energy Outlook. International Energy Agency - IEA. 2009. 698p.

[8] Solar Server. Photovoltaics: Solar Electricity and Solar Cells in Theory and Practice. Disponível em: <<http://www.solarserver.com/knowledge/basic-knowledge/photovoltaics.html>>. Acesso em: 19 novembro 2011.

- [9] GREEN, M. A. *et al.* Solar cell efficiency tables (Version 38). **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 19, p. 565–572, 2011.
- [10] ZHAO, J. *et al.* 24.5 % Efficiency Silicon PERT Cells on MCZ Substrates and 24.7% Efficiency PERL Cells on FZ Substrates. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 7, p. 471-474, 1999.
- [11] EPIA - European Photovoltaic Industry Association. Disponível em: <<http://www.epia.org/solar-pv/pv-technologies-cells-and-modules.html>>. Acesso em: 03 de fevereiro de 2012.
- [12] VÁZQUEZ, C. *et al.* Efficiency of commercial Cz-Si solar cell with a shallow emitter. **Materials Science and Engineering B**, v. 172, p. 43-49, 2010.
- [13] MARTÍN, E. C.; AGUILERA, M. A. E. Edificios fotovoltaicos conectados a La red eléctrica: características y posibilidades energéticas. Madrid: Instituto de Energía Solar, Universidad Politécnica de Madrid, 2005. 83p (Série Texto Técnico).
- [14] LUQUE, A.; HEGEDUS, S. **Handbook of Photovoltaic Science and Engineering**. England: John Wiley and Sons, 2003. 1179p.
- [15] HONSBURG, C.; BOWDEN, S. Photovoltaics CDROM. Disponível em: <<http://pveducation.org/pvcdrom>>. Acesso em: 17 maio 2011.
- [16] WENHAM, S. R.; GREEN, M. A. Silicon Solar Cells. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 4, p. 3-33, 1996.
- [17] NELSON, J. **The Physics of Solar Cells**. UK: Imperial College, 2003. 384p.
- [18] GREEN, M. A. The path to 25% silicon solar cell efficiency: History of silicon cell evolution. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 17, p. 183-189, 2009.

- [19] GREEN, M. A. **Solar Cells: Operating Principles, Technology and System Applications**. Sydney: UNSW Photovoltaics, 1992. 274 p.
- [20] REZENDE, S. M. **A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 1996. 546 p.
- [21] ABERLE, A. G. **Crystalline Silicon Solar Cells: Advanced Surface Passivation and Analysis**. Sydney: UNSW. 1999. 335 p.
- [22] ALCÁNTARA, S. P. **Células solares de silicio: Fundamentos y Aplicaciones**. Malaga, España, 2008. 75 p.
- [23] DUFFIE, J. A.; BECKMAN, W. A. **Solar Engineering of Thermal Processes**. Madison, Wisconsin: John Wiley & Sons, 1980.
- [24] MARKVART, T.; CASTAÑER, L. **Solar Cells: Materials, Manufacture and Operation**. Elsevier, 2005. 556 p.
- [25] MARTÍ, A. Fundamentos de la conversión fotovoltaica: la célula solar. In: **Fundamentos, dimensionado y aplicaciones de la energía solar fotovoltaica**. Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas. Madrid, 1995, p. 1.3 – 1.27.
- [26] BARANÑO, F. R. **Evaluación de la serigrafía como técnica de metalización para células solares eficientes**. Bilbao. 2001. 237p. Tese de Doutorado. Escuela Superior de Ingenieros de Bilbao, Universidad Del País Vasco, Espanha.
- [27] DUERINCKX, F.; CHOULAT, P.; BEAUCARNE, G.; YOUNG, R. J. S.; ROSE, M.; RABY, J. A. Improved screen printing process for very thin multicrystalline silicon solar cells. In: 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference: 2004, Paris, p. 443-446.

- [28] GOETZBERGER, A.; HEBLING, C.; SCHOCK, H.-W. Photovoltaic materials, history, status and outlook. *Materials Science and Engineering*, v. 40, p. 1-46, 2003.
- [29] CLARK, J. C. Calculating Ohms-cm, Ohms-per-square, or Sample Thickness When Two of the Three are Known and What Constitutes a Thin Film as Opposed to a Bulk Material? **Founder of Jandel Engineering Ltd.**, 2012. Disponível em: <<http://www.four-point-probes.com/ohms-cm.html>>. Acesso em: 18 janeiro 2012.
- [30] OKA, M. M. Método das Quatro Pontas, Fundamentos. DMI - Divisão de Microsistemas Integrados, Universidade de São Paulo - USP, São Paulo, 2010. V. 10, 6p. (Apostila).
- [31] SAGA, T. Advances in crystalline silicon solar cell technology for industrial mass production. **NPG Asia Mater**, v. 2, n. 3, p. 96–102, 2010.
- [32] CABALLERO, L. J. Contact Definition in Industrial Silicon Solar Cells. In: **Solar Energy**. INTECH. Croatia, 2010, p. 375-398.
- [33] 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.
- [34] ROHATGI, A.; *et al.* Rapid processing of low-cost, high-efficiency silicon solar cells. **Bull Mater Sci**, v. 22, n. 3, p. 383-390, 1999.
- [35] MOEHLECKE, A. *et al.* Metalização Serigráfica de Células Solares Bifaciais. In: **XI Congresso Brasileiro de Energia**, 2006, Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro: p. 945-955.
- [36] **RTC Owners Manual, Controlled Atmosphere Furnace System**, Radiant Technology Corporation. 110 p. 2004.
- [37] MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I. Mercado, física e processamento de células solares. **Metalurgia e Materiais**, v. 61, p. 394-397, 2005.

- [38] 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.
- [39] IONKIN, A. S. *et al.* Screen-printable silver pastes with metallic nano-zinc and nano-zinc alloys for crystalline silicon photovoltaic cells. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 3, p. 606-611, 2011.
- [40] GREEN, A. M. **Silicon Solar Cells: Advanced Principles & Practice**. Sydney: N.S.W, 1995. 366 p.
- [41] YANG, L. *et al.* High efficiency screen printed bifacial solar cells on monocrystalline CZ silicon. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 19, p. 275-279, 2011.
- [42] MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I. Pilot Production of n^+pn^+ and n^+pp^+ Silicon Solar Cells: Efficiency x Yield. In: **25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition and 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**, Valencia. 2010. Anais. Valencia, 2010, p. 2497 – 2500.
- [43] PANEK, P. *et al.* Crystalline silicon solar cells with high resistivity emitter. **Opto-Electronics Review**, v. 17, n. 2, p. 161-165, 2009.
- [44] COSTA, R. de C. **Desenvolvimento de processos industriais de fabricação de células solares bifaciais em silício Cz**. Porto Alegre. 2009. 100p. Dissertação de Mestrado. Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.
- [45] PINTO, J. L. **Análise de tecnologias para a formação da região p^+ em células solares**. Porto Alegre. 2012. 130p. Tese de Doutorado. Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

[46] WEN, Z. *et al.* Co-optimization of emitter profile and metal grid of selective emitter silicon solar cells. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 20, p. 477-485, 2011.

[47] DULLWEBER, T. *et al.* Towards 20% efficient large-area screen-printed rear-passivated silicon solar cells. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 20, p. 630-638, 2011.

[48] Applied Materials. Screen Printing: For Crystalline Silicon Solar Cells. California, 2005. 6 p.

[49] MOEHLECKE, A. **Conceptos avanzados de tecnología para células solares com emissores p⁺dopados com boro**. Madrid. 1996. 202p. Tese de Doutoramento. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Telecomunicación, Universidad Politécnica de Madrid, España, 1996.

[50] ALLEBÉ, C. *et al.* An integrated approach for selective emitter formation. In: **24th European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2009, Hamburgo. Anais... Hamburgo, 2009, p. 1820-1822.

[51] OKANOVIC, M. *et al.* Influence of different laser parameters in laser doping from phosphosilicate glass. In: **24th European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2009, Hamburgo. Anais... Hamburgo, 2009, p. 1771-1774.

[52] SU, S. *et al.* Progress of mask-less selective emitter solar cells by inkjet doping technology. In: **24th European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2009, Hamburgo. Anais... Hamburgo, 2009, p. 1827-1830.

[53] SZLUFCHIK, J. *et al.* High-efficiency low-cost integral screen-printing multicrystalline silicon solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 74, p. 155-163, 2002.

[54] EBONG, A. *et al.* Development of front silver paste for producing fine lines and high quality contacts to 100 Ω /sq emitters with low surface phosphorus concentration.

In: **23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2008, Valencia.
Anais... Valencia, 2008.p.1713-1716.

[55] EBONG, A. *et al.* High efficiency inline diffused emitter (ILDE) solar cells on mono-crystalline CZ silicon. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 18, p. 590-595, 2010.

[56] HILALI, M. M. *et al.* High-efficiency (19%) screen-printed textured cells on low-resistivity float-zone silicon with high sheet-resistance emitters. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 14, p. 135-144, 2006.

[57] SUZUKI, S. *et al.* Novel phosphorus screen-printed emitter for crystalline silicon solarcell fabrication. In **25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition**: 2010, Valence. Anais... Valencia, 2010.

[58] EBONG, A. *et al.* Overcoming the technological challenges of contacting homogeneous high sheet resistance emitters (hhse). In **26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition**: 2011, Hamburg. Anais.Hamburg, 2011. p. 1747-1749.

[59] DURAN, C. *et al.* Bifacial solar cells with selective B-BSF by laser doping. In: **24th European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2009, Hamburgo. Anais... Hamburgo, 2009, p. 1775-1778.

[60] Shi, Z.; Wenham, S.; Ji, J. 2009. Mass production of the innovative PLUTO solar cell technology. In: **34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)**: 2009, Philadelphia. Anais... Philadelphia, 2009, p. 1922-1926.

[61] KUMAR, P. *et al.* Industrial selective emitter processes for Czochralski-Silicon solar cells. In: **26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition**: 2011, Hamburg. Anais... Hamburgo, 2011.p.1334-1339.

- [62] HORZEL, J.; SZLUFCHIK, J.; NIJS, J. High Efficiency Industrial Screen Printed Selective Emitter Solar Cell. In: **16th European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2000, Glasgow. Anais... Glasgow, 2000. p. 1112-1115.
- [63] VUOLO, J. H. Avaliação e expressão de incerteza em medição. Revista Brasileira de Ensino de Física [S.l.], v. 21, n. 3, p. 350-358, 1999.
- [64] EAL-R2, Expression of the uncertainty of measurement in calibration. European Cooperation for Accreditation Laboratories, Utrecht, The Netherlands. 1997.
- [65] GOETZBERGER, A.; Hoffmann, V. U. **Photovoltaic Solar Energy Generation**. New York: Springer, 2005. 239 p.
- [66] CVP21, **Manual of Wafer Profiler CVP21, Electrochemical Capacitance Voltage Profiling**. 236 p.
- [67] PERKIN - ELMER, **Manual of Spectrometer Lambda 950**, uv/vis, 175 nm-3300 nm. 156 p.
- [68] Dupont. 2008. DuPont Microcircuit Materials Introduces New Solamet® PV159 for Photovoltaic Solar Cells. Disponível em: <http://www2.dupont.com/Photovoltaics/en_US/news_events/article20080731.html>. Acesso em: 15 junho 2011.
- [69] Dupont. 2011. DuPont™ Solamet PV16A photovoltaic metallization. Disponível em: <http://www2.dupont.com/MCM/en_US/assets/downloads/prodinfo/PV16A.pdf>. Acesso em: 04 agosto 2011.
- [70] MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I. Planta Piloto de produção de módulos fotovoltaicos com tecnologia nacional. Porto Alegre: PUCRS, 2009. p.840 (Relatório Final Convênio FINEP 0997/04).
- [71] ZANESCO, I.; MOEHLECKE, A. Desenvolvimento de tecnologias industriais de fabricação de células solares e módulos fotovoltaicos. Porto Alegre: PUCRS, 2011. p.347. (Relatório Final Convênio FINEP 1359/08).

[72] MALLMANN, A. P. **Otimização por Simulação e Desenvolvimento de Células Solares com Emissor Posterior Formado por Pasta de Alumínio e Difusão em Forno de Esteira**. Porto Alegre. 2011. 175p. Tese de Doutorado. Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

[73] JAEGER, R. C. **Introduction to Microelectronic Fabrication**. Second. ed.: Prentice Hall, 2001. 316 p.

[74] HILALI, M. 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 [S.I.], v. 35, n. 11, p. 2041-2047, 2006.

[75] HILALI, M. M. et al. **Effect of Ag particle size in thick-film Ag paste on the electrical and physical properties of screen printed contacts and silicon solar cells**. Journal of the Electrochemical Society [S.I.], v. 153, n. 1, p. A5-A11, 2006.

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

[77] LY, M. et al. Impact of metal grid firing on antireflection coating. In: **22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference**, Milan - Italy. 2007. p.1532-1534.

[78] LY, M. et al. Influência da espessura do filme antirreflexo de TiO_2 nos parâmetros elétricos nas células solares com base n. In: **IV Congresso Brasileiro de Energia Solar e V Conferencia Latino-americana da ISES**. 2012.

[79] OSÓRIO, V. **Desenvolvimento de Células Solares Bifaciais Finas com Campo Retrodifusor Localizado de Alumínio**. Porto Alegre. 2012. 155 p. Tese de Doutorado. Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

[80] **WT-2000PV User Manual: Measurement tool for solar cell manufacturing.** Disponível em: <<http://www.semilab.com>>. Acesso em: 16 novembro 2012.