

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



# DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS SOLARES: INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE FORMAÇÃO DO CAMPO RETRODIFUSOR COM PASTA DE ALUMÍNIO

## VANESSA ALVES GONÇALVES

LICENCIADA EM QUÍMICA E QUÍMICA INDUSTRIAL

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

> Porto Alegre Janeiro, 2013.



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



# DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS SOLARES: INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE FORMAÇÃO DO CAMPO RETRODIFUSOR COM PASTA DE ALUMÍNIO

## VANESSA ALVES GONÇALVES

LICENCIADA EM QUÍMICA E QUÍMICA INDUSTRIAL

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

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

Trabalho vinculado ao projeto "Desenvolvimento de Processos Industriais para a Fabricação de Células Solares com Pasta de Alumínio", convênio Eletrosul/PUCRS n°88500014.

Porto Alegre Janeiro, 2013.



## DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS SOLARES: INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE FORMAÇÃO DO CAMPO RETRODIFUSOR COM PASTA DE ALUMÍNIO

#### CANDIDATA: VANESSA ALVES GONÇALVES

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.

Bete Zanesco
DRA. IZETE ZANESCO - ORIENTADORA
Adrian Machlech
DR. ADRIANO MOEHLECKE - CO-ORIENTADOR
BANCA EXAMINADORA
Calebre
DRA. GABRIELA WEHR - DA FACULDADE DE MATEMÁTICA - PUCRS
DRA. JEANE ESTELA DE LIMA DULLIUS - DO PGETEMA/FENG - PUCRS



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

"Determinação, coragem e autoconfiança são fatores decisivos para o sucesso. Não importam quais sejam os obstáculos e as dificuldades. Se tivermos possuídos de uma inabalável determinação, conseguiremos superá-los." Dalai Lama

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a meus pais que sempre apoiaram meus sonhos e porque sem eles eu não conseguiria realizá-los. Este trabalho também é deles.

#### AGRADECIMENTOS

Meu primeiro grande agradecimento é a Deus, uma fé que nunca nos deixa cair. Também quero agradecer aos padrinhos espirituais, pois eles não deixam que o desânimo que às vezes tende a nos rodear tenha forças para comandar.

Um agradecimento carinhoso e justo a meus pais, Sergio e Jurema que me ensinaram a conquistar meus objetivos com trabalho e dedicação sem esquecer a humildade, respeito e carinho ao próximo. A Juju ou maninha é um exemplo de mulher batalhadora e forte, mas também nos ensina o que é amor de verdade. Meu pai, veinho carinhosamente, é batalhador, trabalhador e um exemplo de dignidade. São pessoas incríveis, amo muito.

Agradecer muito também a minha irmã e amiga Maria Alice por ajudar a cuidar de mim desde pequena sem nunca reclamar e por nos presentear junto ao meu cunhado Ricardo: meu sobrinho Pablo Ruan (meu riro) e minha sobrinha e afilhada Franthesca (Fran). Amo vocês.

Um agradecimento a toda a minha família: tios paternos (Tio Jorge, Tia Silvia, Tio Joel, Dindo Veroci (*in memoriam*)). Tios maternos (Tia Cici (*in memoriam*), Tio Negrinho, Dinda Verinha, Tia Cota, Tia Graça, Tio Bibi, Tio Joãozinho e Tio Bichinho) e em especial: avôs paternos (Adão *in memoriam*) e Selda, a meus avôs maternos (João e Neli, *in memoriam*), pois eles são a base da minha existência. Meus amigos e amigas que são primos (as): Kelly, Gisa, William, Guilherme, Richard, Richele, Marta Tainã e todos primos e primas. Gosto de todos e as vezes com o tempo deixamos de nos expressar.

Quero agradecer as minhas amigas e meus amigos que estiveram sempre ali torcendo e nunca se esqueceram de mim apesar da minha ausência às vezes: Natália Selbach (Naty) a amiga ciumenta, Lisandra (Li) e Camila (Cami) com elas não tem tempo ruim, Lauren (a tímida), Giovana (Gi), a doidinha; Fernanda (Fê) e Tacielly (Tacy) amigas da facul que nunca esquecerei; Analu (amiga sumida), Léo, Fábio, Fábio Menz, Maurício, Gustavo, Flávio. As amigas que fiz no LOR e na facul, Renata (a Rê, a *miga*), Emanuelli (Manuuu), Vanusca (Vá, serenidade que transmite no ar), Natália Carvalho (que saudades desta amiga), Tatiana (Taty), Fernanda Siqueira (Fêzinha), Manoela (Mano), Fabiana (Fabi, muito estudo e muitas risadas, né, Vanessita, adoro) Aline, Evandro (migrou para a física), Jean e a todas e a todos fizeram parte desta caminhada e fazem parte desta conquista.

Agradeço também ao NT-Solar: Gabriela, Rodrigo, Sergio, Lucas e em especial ao Moussa pela paciência, segurança e tudo que aprendi na sala limpa e ao Filipe pelos "salves" em arquivos dos computadores. E o que dizer das meninas, foram muito queridas e amigas. Com a Deise ganhei uma grande amiga, minha "duplinha" de todas as horas. A Angi, Angélica, passamos a trabalhar juntas e o respeito cresceu assim como a nossa amizade. A Naty, Natália, acabou descobrindo que sou meio doidinha e nos tornamos amigas. A Vanessa Osório, minha chará, descobrimos que além do nome, somos parecidas também. Milena (Mi) a gente ri muito, somos atrapalhadas, amiga que está sempre disposta a ajudar.

Agradecer também ao Seu Saul por viajar com ele no Prettes por mais de 7 anos, a Paula que trabalha na PUCRS, a professora do ensino médio e técnico em química, professora Loecy, pelas conversas e a todos que de uma maneira ou outra contribuiram para o meu desenvolvimento e o desenvolvimento do meu trabalho.

Por último, mas não menos importante, gostaria de agradecer a todos os professores da Química que também são responsáveis pela minha caminhada. A minha orientadora Professora Izete, pela orientação, paciência e dedicação e ao coorientador Professor Adriano pelas sugestões que só enriqueceram o trabalho. Agradeço também a professora Jeane Dullius e a professora Gabriela Wehr por aceitarem fazer parte da banca, fico muito honrada.

Quero agradecer a Eletrosul pela bolsa que proporcionou além de um grande crescimento profissional, um crescimento pessoal. Agradecer ao Centro de Microscopia e Microanálise (CEMM) pelas imagens realizadas a partir do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

# SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	5
AGRADECIMENTOS	6
SUMÁRIO	8
LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE TABELAS	16
LISTA DE SÍMBOLOS	19
RESUMO	21
ABSTRACT	22
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	23
1.1. Justificativas	23
1.2. Objetivos	27
2. A CÉLULA SOLAR	28
2.1. O Espectro Solar	28
2.2. Interação da Radiação Solar com o Material	29
2.3. Estrutura de uma Célula Solar de Silício	31
2.4. Medição da Eficiência	32
2.5. Tempo de Vida dos Portadores de Carga Minoritários	35
3. A CÉLULA SOLAR COM CAMPO RETRODIFUSOR	
3.1. Técnicas de Deposição do Alumínio	
3.2. Etapas da Interação entre Silício e Alumínio	
3.3. Campo Retrodifusor de Alumínio	43
3.4 Abaulamento	47
4. IMPLEMENTAÇÃO DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE CÉLULAS SOI	LARES
COM PASTA DE ALUMÍNIO	49
4.1. Metodologia	49
4.2. Etapas do Processo de Fabricação	51
4.2.1. Texturação	51
4.2.2. Limpezas Químicas	
4.2.3. Oxidação	53
4.2.4. Deposição de Resina e Ataque dos Óxidos	53
4.2.5. Difusão do Fósforo	54

4.2.6. Deposição do Filme Antirreflexo com TiO <sub>2</sub> 55
4.2.7. Deposição da Pasta de Alumínio por Serigrafia e Queima/difusão em
Forno de Esteira55
4.2.8. Isolamento de Bordas58
4.3. Caracterização das Células Solares59
4.3.1. Medição da Resistência de Folha59
4.3.2. Medição dos Parâmetros Elétricos60
4.3.3. Medição do Tempo de Vida dos Portadores de Carga Minoritários60
4.3.4. Distribuição Bidimensional do Comprimento de Difusão dos Portadores
de Carga Minoritários61
4.3.5. Medição da Concentração do Dopante em Função da Profundidade62
4.3.6. Determinação da Profundidade da Região p <sup>+</sup> 63
4.4. Células Solares com Difusão de fósforo em Ambas as Faces63
4.4.1. Processo de Fabricação com Fósforo na Face Posterior
4.4.2. Influência da Metalização na Face Posterior65
4.4.2.1.Malha com 53 % de Recobrimento e Diferentes Pastas66
4.4.2.2.Malha com Recobrimento Total68
4.4.2.2.a. Influência da Temperatura de Queima em Dispositivos com Barras
Coletoras Depositadas sobre a Pasta de Alumínio68
4.4.2.2.b. Influência da Temperatura de Queima em Dispositivos com Barras
Coletoras Depositadas Diretamente na Lâmina de Si após a Pasta de Alumínio74
4.4.2.2.c. Comparação de Células com Diferentes Formações das Barras
Coletoras77
4.4.2.3. Otimização de Dispositivos com Barras Coletoras Depositadas antes
da Pasta de Al
4.4.2.3.a. Influência da Temperatura de Secagem da Pasta de Prata81
4.4.2.3.b. Influência da Temperatura de Queima
4.4.2.3.c. Influência da Velocidade de Esteira
4.4.2.3.d. Influência do Percentual de Área com Metal
4.4.3. Análise do Tempo de Vida dos Portadores de Carga Minoritários96
4.5. Células Solares com Difusão de Fósforo somente na Face Frontal98
4.5.1. Processo de Fabricação sem Fósforo na Face Posterior
4.5.2. Influência do Óxido de Passivação na Face Posterior
4.6. Influência da Espessura de Alumínio103

4.7. Comparação de Células Solares com Diferentes	Espessuras de Pasta de
Alumínio	
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE.	113
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Representação do esgotamento das fontes naturais [1]23
Figura 1.2. Irradiação solar total incidente em um plano inclinado com um ângulo igual a latitude local [4]25
Figura 2.1. Comparação do espectro emitido por um corpo negro com o espectro solar extraterrestre e incidente na superfície da Terra ao nível do mar [13]
Figura 2.2. Espectro solar AM1,5G e resposta espectral de uma célula solar de silício, produzida por processo industrial29
Figura 2.3. Raio solar monocromático incidente em um semicondutor [14]30
Figura 2.4. Diagrama de bandas de energia em um material semicondutor com uma junção pn sob radiação solar. Onde qVoc é a barreira potencial; hv é a energia do fóton incidente e Voc é a tensão de circuito aberto da célula solar [14]
Figura 2.5. Esquema de funcionamento de uma célula solar convencional onde h <sup>+</sup> são as lacunas e e <sup>-</sup> são os elétrons [15]
Figura 2.6. Curva de corrente elétrica em função da tensão aplicada em uma célula solar com e sem energia solar incidente [11]
Figura 2.7. Densidade de corrente elétrica em função da tensão aplicada sob condições padrão de medição33
Figura 2.9. Mecanismos de Recombinação: (a) recombinação radiativa, (b) recombinação de Auger, (c) recombinação de Shockley-Read-Hall (SRH) [19]
Figura 2.10. Efeito do tempo de vida dos portadores minoritários na base nos parâmetros elétricos da célula solar. $L_n$ é o comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários e $W_p$ é a espessura da base. A linha pontilhada determina o tempo de vida ( $\tau$ ) que corresponde a um $L_n$ igual a espessura da lâmina, ou seja, $L_n = 300 \ \mu s [15]$
Figura 3.1. Diagrama de fases da liga alumínio-silício [26]40
Figura 3.2. Formação da liga eutética Si-Al após a queima em diferentes condições

Figura 3.2. Formação da liga eutética Si-Al após a queima em diferentes condições em forno de processamento térmico rápido (RTP) com: (a) e (c) rampa

- Figura 3.3. Etapas da formação do Al-BSF formado com pasta de alumínio durante o processo térmico [27].....43
- Figura 3.4. Diagrama de bandas de energia para uma célula solar com estrutura  $n^+pp^+$ . Onde  $E_f$  é o nível de energia de Fermi, q é a carga elétrica,  $v_{bi}$  é o potencial de contato,  $x_j$  é a profundidade da junção, w é a espessura do emissor,  $w_p$  é a espessura da região p e  $w_p^+$  é a espessura da região p<sup>+</sup> e  $\Phi_p$  é a barreira de potencial no semicondutor tipo p [14]......45
- Figura 4.1. Desenho esquemático de uma célula solar n<sup>+</sup>pp<sup>+</sup> com metalização por serigrafia na face frontal com pasta de prata e região de BSF formado com pasta de alumínio [46]. .....50 Figura 4.2. Imagem da superfície de uma lâmina de Si-Cz tipo p com textura, obtida no microscópio eletrônico de varredura (MEV). ......52 Figura 4.3. Equipamento denominado spinner, utilizado para a deposição de Figura 4.5. Evaporadora utilizada na deposição do filme antirreflexo e detalhe com lâmina de silício com o filme de TiO<sub>2</sub>.....55 Figura 4.6. Screen-printer utilizada na serigrafia......56 Figura 4.7. Desenho da malha da máscara de serigrafia......56 Figura 4.8. Desenho ilustrativo do processo de deposição de pasta metálica por serigrafia......57 Figura 4.9. Forno de esteira usado na secagem e queima das pastas de Al, de Ag/Al e de Ag......58 Figura 4.10. Zonas de aquecimento do forno de esteira durante a secagem e posterior queima/difusão da pasta de alumínio [51]......58

Figura	4.12.	Equipamento	denominado	"quatro	pontas"	utilizado	para	medir	а
	re	sistência de fo	lha						59

Figura 4.13. Sistema automizado e simulador solar utilizado na medição das células solares......60

Figura	4.14.	Equipan	nento	denominado	WCT	utilizado	para	medição	do	tempo	de
-	١	/ida dos p	oortad	ores de carga	a mino	ritários		- 			.61

Figura 4.17. Fluxograma com as etapas do processo fabricação de células solares com difusão de fósforo em ambas faces [53]......64

Figura 4.10. Concentração de 1051010 em função da protunduade	4.18. Concentração de fósforo em função da profundidade	6!
---	---	----

Figura	4.19.	Máscara	posterior	com	400	trilhas	de	100	μm	e 2	barras	coletoras	de
		10 mm											.66

Figura 4.20. Desenho da máscara com recobrimento total......69

Figura 4.23. Desenho da máscara posterior para depositar a pasta de Al em toda a superfície com exceção das barras coletoras de 10 mm de largura. .....74

Figura 4.16. Equipamento Wafer Profiler CVP21 utilizado na obtenção de perfil de dopagem de fósforo.....62

Figura 4.27. Altura da camada de Al poroso após a queima das pastas metálicas. 85

- Figura 4.31. Influência da temperatura de queima/difusão nas características elétricas de células solares com barras coletoras de 10 mm de largura do primeiro processo (azul) e do segundo processo (vermelho). (a) Voc, (b) Jsc, (c) FF e (d) η......89
- Figura 4.32. Mapeamento do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários em células solares com barras coletoras de 3,8 mm de largura com Voc e η de (a) 548 mV e 12,5 % e (b) 596 mV e 14,5 %....91
- Figura 4.33. Influência da temperatura de queima nas características elétricas das melhores células solares fabricadas com o 1° processo (azul) e com o 2° processo (vermelho) apresentadas na Tabela 4.15. (a) Voc, (b) Jsc, (c) FF e (d) eficiência. As células solares possuem barras coletoras de 3,8 mm de largura.
- Figura 4.35. Máscara posterior com 76 trilhas de 100 µm e 2 barras coletoras de 4 mm de largura......95
- Figura 4.36. Mapeamento do tempo de vida dos portadores de carga minoritários obtido pela técnica µ-PCD após (a) a difusão de fósforo, (b) a secagem da pasta metálica de Ag/Al na temperatura de 150 °C, da pasta de Al na temperatura de 270 °C e da pasta de Ag na temperatura de 300 °C e (c) a queima simultânea das pastas metálicas na temperatura de 880 °C..97
- Figura 4.37. Fluxograma do processo de fabricação de células com difusão de fósforo somente na face frontal e oxidação na superfície posterior [53].99
- Figura 4.38. Curvas J-V das melhores células solares fabricadas com e sem dióxido de Si na face posterior com temperatura de queima/difusão de 900 °C.101
- Figura 4.39. Curvas J-V da melhores células solares fabricadas com e sem óxido na face posterior e temperatura de queima/difusão de 940 °C......102

- Figura 4.41. Profundidade da região de BSF pp<sup>+</sup> em função da temperatura de queima para células solares com duas camadas de pasta de Al.......106

- Figura 4.44. Eficiência em função da profundidade do campo retrodifusor para células solares com uma, duas e três camadas de pasta de alumínio. 110
- Figura 4.45. Superfície da célula solar após remoção da pasta de Al por ataque químico em HCl processadas com a) uma camada e  $T_{Q-D}$  de 880 °C b) duas camadas e  $T_{Q-D}$  de 870 °C e c) três camadas e e  $T_{Q-D}$  de 870 °C.110
- Figura 4.46. Imagem óptica da superfície de uma liga eutética α-Al/Si com Al-7,12%Si [61]......111
- Figura 4.47. Comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários em células solares com uma e três camadas da pasta de Al......111
- Figura 4.48. Comparação do abaulamento de células solares com (a) duas camadas e (b) três camadas de pasta de Al......112

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 4.1. Resistência de folha do emissor n<sup>+</sup> formado pela difusão de fósforo nos processos 4, 5 e 6.....65

- Tabela 4.8. Parâmetros elétricos das células solares com metalização na face posterior formada pela deposição da pasta de Al PV 381 em toda a superfície com exceção das barras coletoras e com recobrimento total.75

- Tabela 4.11. Parâmetros elétricos das células solares com metalização na face posterior formada pela deposição primeiramente da pasta de Ag/Al nas barras coletoras, e seguida da deposição da pasta de PV 381 em toda a superfície da lâmina, menos nas barras coletoras.......80
- Tabela 4.13. Parâmetros elétricos das células solares com metalização na face posterior formada pela deposição primeiramente das barras coletoras de Ag/AI de 10 mm de largura, seguida da deposição da pasta de AI PV 381 em toda a superfície menos nas barras coletoras em função da T<sub>Q-D</sub>.85
- Tabela 4.15. Parâmetros elétricos das células solares com metalização na face posterior formada pela deposição primeiramente das barras coletoras de Ag/Al de 3,8 mm de largura e seguida da deposição da pasta de Al PV 381 em toda a superfície, menos nas barras coletoras, em função da T<sub>Q-</sub> D.

- Tabela 4.18. Parâmetros elétricos das células solares com e sem passivação comdióxido de Si, para a temperatura de queima de 900 °C......100

- Tabela 4.19. Parâmetros elétricos das células solares com e sem passivação com dióxido de Si para a temperatura de queima de 940 °C......102
- Tabela 4.20. Comparação da espessura do BSF e dos parâmetros elétricos em função da temperatura de queima das pastas metálicas e da difusão de Al para células solares com uma camada de pasta de Al......104

# LISTA DE SÍMBOLOS

Cz	Czochralski	
Si-Cz	Silício monocristalino crescido pela técnica Czochralski	
BSF	Back Surface Field - Campo retrodifusor	
LBSF	Local Back Surface Field - Campo retrodifusor local	
AI-LBSF	Al Local Back Surface Field - Campo retrodifusor localizado	
	de alumínio com reflexão devido ao dielétrico	
RTP	Rapid Thermal Process - Processo térmico rápido	
AR	Camada antirreflexo	
R□	Resistência de folha	Ω/□
Voc	Tensão de circuito aberto	mV
Jsc	Densidade de corrente de curto-circuito	mA/cm <sup>2</sup>
lsc	Corrente de curto-circuito	mA
FF	Fator de forma	
η	Eficiência	%
Т	Temperatura	°C
<b>g</b> ai	Densidade superficial de alumínio depositada	g/cm²
$ ho_{ m Si}$	Densidade do silício	g/cm <sup>3</sup>
$ ho_{AI}$	Densidade do alumínio	g/cm <sup>3</sup>
F(T)	Porcentagem de Si dissolvido no Al	%
F(T <sub>0</sub> )	Composição eutética da liga AI-Si	%
q	Carga do elétron	eV
λ	Comprimento de onda	μm
h	Constante de Planck	J.s
I	Corrente elétrica	А
IL	Corrente elétrica fotogerada	А
I <sub>0</sub>	Corrente elétrica de saturação no escuro	А
k	Constante de Boltzmann	eV/K
V <sub>MP</sub>	Tensão elétrica no ponto de máxima potência	V
I <sub>MP</sub>	Corrente elétrica no ponto de máxima potência	А
Rs	Resistência em série	Ω

R <sub>P</sub>	Resistência em paralelo	Ω								
A	Área									
${oldsymbol{arPhi}}_{ m p}$	Barreira de potencial no semicondutor tipo p									
E <sub>F</sub>	Energia de Fermi									
Ec	Energia mínima na banda de condução									
Eg	Diferença entre a energia mínima da banda de condução e									
	energia máxima da banda de valência									
Ev	Energia máxima na banda de valência									
Al-Si	Alumínio-silício									
AI	Alumínio									
Si	Silício									
V <sub>bi</sub>	Potencial de contato									
x <sub>j</sub>	Profundidade da junção									
W	Espessura									
Wp	Espessura da região p									
W <sub>p+</sub>	Espessura da região p⁺									
W <sub>BSF</sub>	Espessura do campo retrodifusor	μm								
τ ου τ <sub>n</sub>	Tempo de vida dos portadores de carga minoritários	μs								
L <sub>D</sub> ou L <sub>n</sub>	Comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários	μm								
V <sub>E</sub>	Velocidade de esteira	cm/min								
T <sub>Q-D</sub>	Temperatura de queima/difusão	°C								

#### RESUMO

GONÇALVES, Vanessa. **Desenvolvimento de Células Solares: Influência do Processo de Formação do Campo Retrodifusor com Pasta de Alumínio.** Porto Alegre. 2013. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O objetivo deste trabalho foi desenvolver células solares com campo retrodifusor de alumínio, a partir da pasta de alumínio PV 381. Especificamente, metalização avaliou-se a influência da na face posterior. otimizou-se experimentalmente a temperatura de queima das pastas de metalização e da difusão de Al, compararam-se células solares com difusão de fósforo na face frontal e em ambas as faces, avaliou-se a influência da passivação na região do campo retrodifusor e da densidade superficial da pasta de Al que forma o campo retrodifusor. As células processadas com difusão de fósforo em ambas as faces e metalização posterior com barras coletoras depositadas antes da pasta de Al depositada em toda a superfície com exceção das regiões com as barras coletoras apresentaram os melhores resultados. A melhor célula, com eficiência de 13,6 %, foi processada com a temperatura para a secagem da pasta de Ag e de Al de 300 °C e de 270 °C, respectivamente. Constatou-se que a velocidade da esteira nos processos de queima das pastas metálicas praticamente não afetou a eficiência dos dispositivos. O tempo de vida dos portadores de carga minoritários inicial de 30 µs aumentou para 120 µs, após a difusão de fósforo e permaneceu com o valor de aproximadamente 200 µs após a secagem e queima das três pastas metálicas. Para células solares com difusão de fósforo somente na face frontal, a passivação com dióxido de silício na face posterior piorou a eficiência. A melhor eficiência média, de 15 %, foi obtida com a temperatura de queima/difusão de 840 °C e 870 °C, em dispositivos com duas camadas de pasta de Al. Os parâmetros elétricos da melhor célula solar foram: Voc = 592 mV, Jsc = 33,5 mA/cm<sup>2</sup>, FF = 0,76 e eficiência de 15,1 %. Neste caso, o comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários médio foi de 1280 µm.

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

### ABSTRACT

GONÇALVES, Vanessa. **Development of Solar Cells: Influence of the Process to Obtain the Back Surface Field with Aluminum Paste.** Porto Alegre. 2013. Thesis (Master's degree in Engineering and Technology of Materials). Pos-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL

The goal of this work was to develop solar cells with aluminum back surface field by using the aluminum paste PV 381. Specifically, the influence of the metallization process on the rear was evaluated, the firing temperature of the metallization pastes and diffusion of AI was experimentally optimized, solar cells with phosphorus diffusied on the front face and on both sides were compared, the effect of passivation in the region of the back surface field and the surface density of the Al paste deposited on the back surface field were evaluated. Cells processed with phosphorus diffusion on both sides and rear metallization with busbars deposited before the deposition of the paste AI on all surface with exception of the regions with the busbars presented the best results. The best cell with an efficiency of 13.6 % was processed with temperature for drying the paste of Ag and AI of 300 ° C and 270 ° C respectively. The belt speed during the firing of the pastes affects slightly the efficiency of the devices. The initial minority carrier lifetime increased of 30 µs to 120 µs, after diffusion of phosphorus and remained at the value of about 200 µs after drying and firing the three metallization pastes. For solar cells with only diffusion of phosphorus on the front face, the silicon dioxide passivation on rear face reduced the efficiency. The best average efficiency of 15 % was obtained with aluminum diffusion/firing at 840 °C and 870 °C in devices with two layers of Al paste. Electrical parameters of the best solar cell were: Voc = 592 mV,  $Jsc = 33.5 \text{ mA/cm}^2$ , FF = 0.76 and efficiency of the 15.1 %. In this case, the average minority carrier diffusion length was of 1280 µm.

Key-words: silicon solar cell, aluminum back surface field, belt furnace

## 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

#### 1.1. Justificativas

O cenário mundial atual não é nada confortável, pois cada vez mais aproximase da exaustão das reservas convencionais de fornecimento de energia, como ilustra a Figura 1.1. O esgotamento de fontes de energia convencionais como o petróleo e as ameaças ambientais como as mudanças climáticas, erosão de solos e poluição das águas têm se tornado uma preocupação da humanidade [1].



Figura 1.1. Representação do esgotamento das fontes naturais [1].

Tem-se plena consciência que se deve por em prática um sistema sustentável. Neste novo contexto surge a demanda por fontes de energia renováveis. Dentre elas, uma de destaque é a energia solar, que é uma energia proveniente do Sol e uma fonte de energia inesgotável e renovável. Essa energia pode ser convertida em energia elétrica, térmica, entre outras. A energia solar destaca-se, pois apresenta a vantagem de converter diretamente a radiação solar em energia elétrica por meio de células solares [1, 2].

Apesar de ser uma alternativa com maior custo de implementação em algumas aplicações, a produção de energia elétrica a partir de energia solar, denominada de energia solar fotovoltaica, apresenta mínimos impactos ao meio ambiente. Isto é de suma importância, porque atualmente centrais hidroelétricas, que têm uma grande parcela na matriz energética nacional, durante a produção têm como uma das consequências o fenômeno de eutrofização, produzindo o gás metano e emitindo-o para a atmosfera. Comparando estas duas fontes, a energia solar fotovoltaica possui produção mais limpa, além de ser necessária uma área menor para a instalação dos módulos fotovoltaicos para produzir a mesma potência elétrica [2].

Além dos benefícios ao meio ambiente, a energia solar é uma alternativa para a produção de energia elétrica nas zonas rurais do Brasil, pois ainda há muitas famílias sem energia elétrica no interior do país. Por exemplo, ainda há uma parcela da população rural do Rio Grande do Sul sem acesso a energia elétrica [3].

Segundo dados da Aneel, o Brasil recebe grande quantidade de radiação solar em todo seu território, ainda não aproveitada [2]. Analisando a Figura 1.2, percebe-se que os maiores índices de radiação ocorrem na região Nordeste. No Brasil, a média da irradiação solar em todo o território é de 5 kW.h.m<sup>-2</sup>/dia que é quase equivalente ao valor máximo de irradiação no continente europeu de 5,5 kW.h.m<sup>-2</sup>/dia [4]. Entretanto, é importante salientar, que o Brasil dispõe de poucos sistemas fotovoltaicos diante do grande potencial existente [5].

No Brasil, mais precisamente no Núcleo de Tecnologia em Energia Solar (NT-Solar) estão sendo desenvolvidas células solares industriais tão eficientes quanto as já existentes, mas com grande vantagem de utilizar insumos de menor custo e consequentemente de menor pureza. O NT-Solar está equipado com laboratórios especializados para a produção de células solares e módulos fotovoltaicos. As principais linhas de pesquisa são: células solares, módulos fotovoltaicos e sistemas fotovoltaicos [5].



Figura 1.2. Irradiação solar total incidente em um plano inclinado com um ângulo igual a latitude local [4].

Com o grande aumento na produção de módulos fotovoltaicos, a indústria de dispositivos fotovoltaicos tem diminuído os preços dos módulos. Contudo, diminuir custos, não é uma tarefa fácil, pois devem haver cuidados no processo de produção para que não ocorram danos que acarretem na diminuição da eficiência da célula, ou seja, produção de células com eficiência muito baixa [6].

A evolução da eficiência da célula solar de silício apresenta três grandes fases que podem ser representadas por décadas: primeira fase nos anos 50, segunda fase na década de 70 e terceira fase nos anos 80. Estas fases de evolução valem para células de silício cristalino, pois os estudos de células de Si multicristalino iniciaram na década de 70 [7].

A primeira fase ocorreu no início da década de 50, quando foram realizadas as primeiras melhorias importantes para aumentar a eficiência das células solares. Ocorreu o desenvolvimento do crescimento do cristal e técnicas de difusão para formar a junção pn bem como o aperfeiçoamento da célula solar e da formação dos contatos. Na década de 70 ocorreu o desenvolvimento da junção pn superficial, a metalização definida por fotolitografia, as melhorias no filme antirreflexo e na texturação da superfície [7].

A terceira fase caracterizou-se por obter resultados referentes à melhoria da passivação da superfície, do tempo de vida dos portadores de carga minoritários, da passivação dos contatos e do aprisionamento da radiação solar incidente na célula. Atualmente, o crescimento da eficiência da célula é um reflexo dos estudos anteriores [7].

As células com campo retrodifusor, também denominado de BSF (*back surface field*), têm sido grande objeto de interesse industrial devido a possibilidade do aumento da eficiência com a diminuição da espessura das lâminas de Si. O campo retrodifusor é formado na superfície posterior das células solares onde temse uma região altamente dopada p<sup>+</sup> em lâminas de Si tipo p. O dopante utilizado pode ser boro ou alumínio. O campo retrodifusor de alumínio permite um aumento da corrente e da tensão elétrica produzida pela célula solar. Se for usado o processo de deposição por serigrafia, o custo não é elevado [8]. Na indústria, estas células com campo retrodifusor têm atingindo cerca de 16,7 % de eficiência para substrato multicristalino e 18,2 % para células em Si-Cz [9], quando medidas em condições padrão.

Na indústria de semicondutores, as lâminas de Si classificadas como grau solar ou SG-Si *(solar grade silicon)* possuem da ordem de 99,9999 % de pureza (comumente chamado de 6N ou 6 noves de pureza). O percentual de impurezas, tais como Ti, AI, Fe e C deve ser de parte por trilhão (ppt) a parte por bilhão (ppb). O efeito destas impurezas atinge principalmente a eficiência da célula solar [10, 15]. Por outro lado, o silício grau eletrônico possui 99,9999999 %. Cabe comentar que o custo do silício é inversamente proporcional ao percentual de impureza e, portanto, utiliza-se o SG-Si para reduzir o custo de produção das células solares. O silício altamente puro é muito caro.

#### 1.2. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver células solares em Si grau solar com campo retrodifusor formado pela deposição de pasta de Al por serigrafia e queima/difusão em forno de esteira, avaliando a influência das etapas da formação do campo retrodifusor nos parâmetros elétricos das células solares. Neste contexto, os objetivos específicos foram:

- Avaliar a influência da formação das barras coletoras na face posterior nos parâmetros elétricos da célula solar;
- Otimizar experimentalmente a temperatura de queima das pastas de metalização;
- Comparar células solares com difusão de fósforo somente na face frontal e em ambas as faces;
- 4) Avaliar a influência da passivação na região do campo retrodifusor;
- 5) Analisar o efeito da espessura da pasta de Al PV 381 nas células solares.

## 2. A CÉLULA SOLAR

#### 2.1. O Espectro Solar

A distância média entre a Terra e o Sol é praticamente constante, conseqüentemente a radiação solar que incide em uma superfície perpendicular aos raios solares na superfície externa da atmosfera é também aproximadamente constante. Na Figura 2.1 apresenta-se o espectro da irradiância solar no topo da atmosfera terrestre, isto é, na extratosfera. Esta irradiância total, para todos os comprimentos de onda, é denominada constante solar e possui o valor de 1367 W/m<sup>2</sup>. É importante conhecer a distribuição espectral da irradiância incidente porque a resposta espectral das células é diferente em comprimentos de onda diferentes. A energia solar é atenuada em 30 % quando passa pela atmosfera da Terra sem nuvens. As causas de atenuação são a absorção por componentes da atmosfera (O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>(v)</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, etc) e também por meio do espalhamento causado por moléculas na atmosfera, principalmente nos menores comprimentos de onda e pelos aerossóis, que são partículas de poeira [11, 12].

A resposta espectral da célula é um parâmetro importante. A corrente elétrica produzida por uma célula depende deste parâmetro e do espectro solar. Então, para caracterização das células solares foi estabelecido um espectro solar padrão, denominado AM1,5G, mostrado na Figura 2.2. Observa-se que o pico da resposta espectral de uma célula solar de silício é diferente do pico do espectro solar AM1,5G.



Figura 2.1. Comparação do espectro emitido por um corpo negro com o espectro solar extraterrestre e incidente na superfície da Terra ao nível do mar [13].



Figura 2.2. Espectro solar AM1,5G e resposta espectral de uma célula solar de silício, produzida por processo industrial.

#### 2.2. Interação da Radiação Solar com o Material

A energia que não foi atenuada pela atmosfera é transmitida. Ao incidir em um material, uma certa fração da energia é refletida e a restante é transmitida para o material semicondutor. Na Figura 2.3 se representa a incidência de raios solares perpendicularmente a superfície de um semicondutor [11, 14].



Figura 2.3. Raio solar monocromático incidente em um semicondutor [14].

Esta radiação solar transmitida pode ser absorvida no material e excitar elétrons proveniente de estados de energia baixos para estados de maior energia não-ocupados. Portanto, quando a célula é exposta à radiação solar, um fóton com energia menor do que o  $E_g$  (diferença entre a energia mínima da banda de condução e energia máxima da banda de valência) do material não poderá contribuir para a conversão em energia elétrica, conforme esquematiza a Figura 2.4. Um fóton com energia maior do que o  $E_g$  pode contribuir para a produção de tensão e corrente elétrica na célula solar (o restante é responsável pelo aquecimento da célula) desde que haja estados de energia ocupados na banda de valência ( $E_v$ ) do semicondutor e estados não ocupados na banda de condução ( $E_c$ ) [11, 14].



Figura 2.4. Diagrama de bandas de energia em um material semicondutor com uma junção pn sob radiação solar. Onde qVoc é a barreira potencial; hv é a energia do fóton incidente e Voc é a tensão de circuito aberto da célula solar [14].

Os portadores de carga que vencem a barreira de potencial (qV<sub>oc</sub>), tornam-se portadores majoritários com tempo de vida infinito. Alguns portadores de carga são injetados na região oposta tornando-se portadores minoritários e podem recombinar-se [14].

#### 2.3. Estrutura de uma Célula Solar de Silício

Uma célula solar é um dispositivo eletrônico que converte a energia solar diretamente em energia elétrica. A incidência de radiação solar sobre a célula solar produz uma corrente e uma tensão elétrica por meio da energia dos fótons absorvidos, que gera portadores de carga (pares elétron-lacuna) [15].

Os elétrons (no material tipo p) e lacunas (no material tipo n) são metaestáveis e, só existem, em média, por um período de tempo denominado de tempo de vida dos portadores de carga minoritários. Se o portador de carga recombina então, o par elétron-lacuna gerado é perdido e nenhuma energia elétrica pode ser gerada. Em uma célula solar, o campo elétrico formado pela junção pn é responsável pela separação dos portadores de carga minoritários. A estrutura básica de uma célula solar é mostrada na Figura 2.5 [15].



Figura 2.5. Esquema de funcionamento de uma célula solar convencional onde h<sup>+</sup> são as lacunas e e<sup>-</sup> são os elétrons [15].

Sabe-se que quando a radiação solar incide sobre o material, com distribuição na região do ultravioleta (UV), visível e infravermelho (IV), a probabilidade de absorção é variável. Na fronteira entre a região p e a região n<sup>+</sup> onde ocorre o desequilíbrio das cargas, haverá o surgimento de um campo elétrico oposto ao movimento natural de difusão de elétrons e lacunas [12].

Uma variedade de materiais semicondutores, dentre os quais, podem potencialmente satisfazer os requisitos para a conversão de energia solar em elétrica como exemplo, podemos citar o silício e o arsenieto de gálio. Porém, o silício é o mais utilizado, pois trata-se do segundo elemento mais abundante da crosta terrestre e os processos industriais estão dominados.

#### 2.4. Medição da Eficiência

O comportamento de uma célula solar sem incidência de radiação solar é similar àquele de um diodo. A Figura 2.6 representa a diferença da curva da corrente elétrica em função da tensão aplicada (curva I-V) de uma célula solar com e sem radiação solar incidente. Observa-se que com incidência de energia solar é gerada uma corrente elétrica, que desloca a curva para o quarto quadrante. Portanto, a potência elétrica produzida é a multiplicação da corrente elétrica (I<sub>MP</sub>) pela tensão elétrica (V<sub>MP</sub>) no ponto de máxima potência [11, 15].

A corrente elétrica gerada pela radiação solar ( $I_L$ ), em uma célula solar ideal, é igual a  $I_{SC}$  (corrente de curto-circuito). São processos básicos para a operação de uma célula solar [15, 16]:

- Geração de portadores de carga a partir da radiação solar incidente;
- Coleta dos portadores de carga gerados e produção de corrente elétrica e tensão;
- Dissipação da energia que não é convertida em elétrica.

A Equação 2.1 descreve a expressão geral da corrente de uma célula solar, onde  $I_L$  é a corrente fotogerada,  $I_{o1}$  é a corrente de saturação sem radiação incidente (corrente no escuro), devido a recombinação em regiões quase neutras, e  $I_{o2}$  é a corrente de saturação sem fótons incidentes devido a recombinação na região de depleção [15].

$$I = I_L - I_{o1} \left( e^{\frac{qv}{kT}} - 1 \right) - I_{o2} \left( e^{\frac{qv}{2kT}} - 1 \right)$$
(2.1)



Figura 2.6. Curva de corrente elétrica em função da tensão aplicada em uma célula solar com e sem energia solar incidente [11].

Na Figura 2.7 é mostrada a curva J-V (densidade de corrente elétrica em função da tensão aplicada) de uma célula solar típica de silício, obtida com auxílio de um simulador solar, medida em condições padrão de medição: 1000 W/m<sup>2</sup> de irradiância, espectro solar AM1,5G e temperatura da célula de 25 °C. A partir da curva J-V, obtém-se os parâmetros elétricos da célula solar que são: a densidade de corrente de curto-circuito (Jsc), a tensão de circuito aberto (Voc), o fator de forma (FF) e a eficiência (η).



Figura 2.7. Densidade de corrente elétrica em função da tensão aplicada sob condições padrão de medição.

Quanto mais retangular for a curva de densidade de corrente em função da tensão, maior será o fator de forma e, consequentemente, maior a eficiência da célula solar. Cabe destacar que há uma dependência linear da corrente de curtocircuito em relação a irradiância solar incidente. Já a tensão de circuito aberto segue uma função logarítmica em função da radiação incidente, como ilustra a Figura 2.8, e tem comportamento independente em relação a área da célula. Por outro lado, a área da célula solar afeta diretamente a corrente elétrica [15, 17].



Figura 2.8. Influência da variação da irradiância solar na curva característica I-V de uma célula solar de silício cristalino na temperatura de 25 °C [17].

Da curva J-V também se pode obter a resistência em série e em paralelo que são características elétricas da célula solar. Quando a resistência em paralelo é pequena ela reduz a tensão de circuito aberto e o fator de forma sem quase afetar a corrente de curto-circuito. Já uma alta resistência em série reduz o fator de forma e a corrente de curto-circuito sem praticamente afetar a tensão de circuito aberto [18].

A resistência em paralelo tem influência maior na região das baixas tensões da célula solar e deve-se a fuga de corrente, por exemplo, pelas bordas da célula. A resistência em série ocorre nos contatos metálicos com o semicondutor, no próprio semicondutor e nas malhas de metalização [18].

#### 2.5. Tempo de Vida dos Portadores de Carga Minoritários

Quando o número de portadores de carga minoritários é aumentado além de seu equilíbrio por uma excitação externa, o excesso de portadores minoritários irá diminuir a fim de buscar o equilíbrio. Esta diminuição se dá pelo processo de recombinação, que é dependente da concentração de portadores de carga minoritários e do tempo de vida dos mesmos.

Podem ocorrer três tipos de recombinação: recombinação radiativa, recombinação *Shockley-Read-Hall* (SRH) e recombinação Auger, como ilustra a Figura 2.9. Na recombinação radiativa, um fóton é emitido quando um elétron da banda de condução recombina com uma lacuna da banda de valência. Já a recombinação SHR acontece devido aos defeitos ou dopagem. Na recombinação SRH, o elétron move-se para um nível de energia da impureza ou defeito da banda proibida. Este elétron recombinação Auger o elétron recombina com uma lacuna e a energia liberada vai para outro elétron que atinge maior nível de energia na banda de condução. O elétron libera energia térmica, relaxando e voltando para o extremo inferior da banda de condução. As recombinações Auger e SRH são as dominantes em células solares baseadas em silício [7, 15].



Figura 2.9. Mecanismos de Recombinação: (a) recombinação radiativa, (b) recombinação de Auger, (c) recombinação de Shockley-Read-Hall (SRH) [19].

A eficiência da célula solar depende das fontes de recombinação, já citadas. O tempo de vida dos portadores de carga minoritários na base afeta diretamente parâmetros elétricos importantes, tais como: Voc, Isc e FF. A distância média onde um portador de carga move-se desde sua geração até sua recombinação é chamado de comprimento de difusão, representado por L<sub>D</sub>. Além disso, o tempo de vida está relacionado aos portadores de carga minoritários por meio do coeficiente de difusão (D). Sendo assim, quanto maior o comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários, menores as chances de se recombinarem, resultando em um aumento da corrente de curto-circuito e da tensão de circuito aberto [15].

Na Figura 2.10, avalia-se o comportamento dos parâmetros elétricos em função do tempo de vida dos portadores de carga minoritários. Pode ser visto o comportamento do FF, que quase não é alterado. A corrente de curto-circuito aumenta na medida que aumenta-se o tempo de vida, para comprimentos de difusão (L<sub>n</sub>) menores que a espessura da base (W<sub>p</sub>). Já para comprimentos de difusão maiores que a espessura da base, a corrente elétrica aumenta, mas com uma taxa de crescimento menor. Em relação a tensão de circuito aberto, a mesma aumenta, a medida que o tempo de vida é duplicado tanto para comprimentos de difusão menores e maiores que a espessura da base.



Figura 2.10. Efeito do tempo de vida dos portadores minoritários na base nos parâmetros elétricos da célula solar. L<sub>n</sub> é o comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários e  $W_p$  é a espessura da base. A linha pontilhada determina o tempo de vida ( $\tau$ ) que corresponde a um L<sub>n</sub> igual a espessura da lâmina, ou seja, L<sub>n</sub> = 300 µs [15].
Quando o tempo de vida é pequeno e corresponde a um  $L_n < W_p$ , a introdução de uma região com BSF não diminui a recombinação em uma célula solar. Por outro lado, quando  $L_n > W_p$ , portadores minoritários podem alcançar o contato posterior e recombinarem, e neste caso, as regiões de BSF são eficientes na redução da recombinação [7], [15].

# 3. A CÉLULA SOLAR COM CAMPO RETRODIFUSOR

Atualmente em torno de 80 % das células solares industriais de silício são fabricadas com contatos frontais formados por pasta de prata e campo retrodifusor produzido com pasta de alumínio [20]. Este tipo de célula tem sido muito usada, pois apresenta alta eficiência. A formação da região p<sup>+</sup> de BSF por serigrafia é uma técnica comum e rápida na indústria e, ao mesmo tempo é a mais viável economicamente. O processo de serigrafia tem melhorado continuamente devido aos fabricantes de células solares exigirem pastas metálicas cada vez melhores e com qualidade [20, 21, 22].

# 3.1. Técnicas de Deposição do Alumínio

O alumínio pode ser depositado por várias maneiras:

- Por spin-on;
- Por evaporação em vácuo;
- Por sputtering;
- Por serigrafia.

Para depositar o alumínio por evaporação é necessário alto vácuo de aproximadamente 10 mtorr. Com esta técnica, a taxa de deposição do alumínio é da ordem de 0,5 µm/min, e, não há contaminação ou a contaminação é mínima. As deposições são realizadas em alto vácuo e este é um dos fatores do alto custo desta técnica. A técnica produz filmes finos uniformes, pois as lâminas são dispostas em um suporte que gira no equipamento e há um sensor para a medição da espessura do filme [23].

Apesar da metalização por serigrafia parecer ser uma técnica simples, há complexidade no processo para obtenção de células de alta eficiência. A metalização por serigrafia é facilmente utilizada em escala industrial por se tratar de uma técnica de alta produtividade [24].

Nesta técnica são utilizadas máscaras e pastas metálicas, geralmente de prata e/ou alumínio, que são materiais condutores, para definir a malha metálica da célula solar. A largura das trilhas é de aproximadamente 100 µm, valores maiores comparados às trilhas obtidas com a técnica de fotolitografia [24].

O BSF que é produzido durante o processo de serigrafia tem uma espessura ótima de aproximadamente 4 µm, para poder aumentar a Voc e diminuir a velocidade de recombinação dos portadores de carga minoritários. Na etapa de serigrafia há dois pontos importantes [24]:

• A composição da pasta: irá determinar a viscosidade e a resistência de contato, após a interação dos componentes da pasta com o substrato;

 O processo de queima: as condições de queima devem ser otimizadas.

# 3.2. Etapas da Interação entre Silício e Alumínio

A análise de microestruturas na interface Al/Si (alumínio/silício), após o processo de serigrafia e queima, se torna essencial para estudar o processo de formação dessa liga. Após a queima, forma-se a estrutura típica Al-solidificado/Si-recrescido, incluindo a ocorrência de protrusão do silício. A formação desta protuberância gera defeitos que podem acarretar diminuição da eficiência da célula solar. Foi observada uma fase amorfa, que se origina do acúmulo de átomos de silício dissolvidos, porém, isso acontece somente próximo a regiões com protrusão do Si [25].

Devido à alta mobilidade do silício no alumínio em temperaturas acima da temperatura eutética, o silício consegue penetrar Na camada de alumínio e chegar à outra superfície (outro lado da camada de Al).

A dopagem do Si com alumínio na região de BSF forma-se por meio do fenômeno de nucleação e dos processos de solidificação. A formação de nucleação determina a espessura do BSF. A taxa de solificação está relacionada com a taxa de nucleação [25], porque se sabe que na camada eutética, a maioria dos átomos nucleados e dissolvidos são de silício.

De acordo com o diagrama de fases mostrado na Figura 3.1, a temperatura de queima/difusão desta liga de composição hipereutética deve ser maior que o ponto eutético da liga. A temperatura no ponto eutético é de 577 °C [32].



Figura 3.1. Diagrama de fases da liga alumínio-silício [26].

Com o resfriamento, o percentual de silício na liga de alumínio-silicio diminui de acordo com o diagrama de fases para a liga Al-Si. O excesso de átomos de silício recresce epitaxialmente na interface Si-líquido que, consequentemente, é dopado por alumínio recrescido [26].

A massa de alumínio depositado e a espessura de alumínio para formar a região p<sup>+</sup> são parâmetros importantes, pois interferem nas características elétricas

da célula solar. A espessura resultante de silício dopado com alumínio, que forma o campo retrodifusor, também denominado de BSF (AI-BSF), é determinada pela quantidade de Si dissolvido na massa fundida de AI-Si na temperatura eutética. Pode-se calcular a espessura do AI-BSF (W<sub>BSF</sub>) por meio da Equação 3.1 [24, 26, 27]:

$$\mathbf{W}_{\mathsf{BSF}} = \frac{g_{\mathsf{AI}}}{\rho_{\mathsf{Si}}} \left(\frac{\mathsf{F}}{100 - \mathsf{F}} - \frac{\mathsf{E}}{100 - \mathsf{E}}\right) \tag{3.1}$$

Onde:

 $g_{AI}$  = densidade superficial de alumínio depositada (g/cm<sup>2</sup>)

 $\rho_{Si}$  = densidade do silício (g/cm<sup>3</sup>)

F = porcentagem de massa de Si dissolvido no Al, variável para cada temperatura de queima dos processos, como mostra a Figura 3.2.

E = porcentagem de Si na temperatura eutética (12 % de acordo com o diagrama de fases).

Portanto, os parâmetros que influenciam teoricamente na profundidade da junção do AI-BSF são [28]:

- A espessura do Al depositado;
- O pico de temperatura de queima da liga.

Sabe-se que para ocorrer a formação do BSF uniformemente, a fase líquida Al-Si deve penetrar na lâmina de silício. Isto acontece devido às rampas de temperatura suficientemente rápidas que permitem uma difusão homogênea. A Figura 3.2 ilustra a diferença na uniformidade das ligas eutéticas de Al-Si comparando o resultado de rampas rápidas de aquecimento e rampas lentas de aquecimento. Nas Figuras 3.2.a e 3.2.b pode-se perceber que a rampa rápida promoveu uma liga de alumínio-silício eutética uniforme. Já nas Figuras 3.3.c e 3.3.d a taxa de aquecimento não foi suficiente por ser uma rampa muito lenta, provocando uma difusão apenas local e profunda do AI [29].

Portanto, a temperatura de queima influencia na região de BSF e na não uniformidade da liga. A Figura 3.3 apresenta um esquema das etapas de (a) a (f) durante a formação do AI-BSF com pasta de alumínio. Em cada temperatura ocorre uma etapa distinta, como por exemplo, a fusão do alumínio sólido ocorre a 660 °C. Com a taxa de variação da temperatura aumentando, o silício se difunde. Com a formação da liga de alumínio-silício e o resfriamento tem-se a formação do BSF [27].



Figura 3.2. Formação da liga eutética Si-Al após a queima em diferentes condições em forno de processamento térmico rápido (RTP) com: (a) e (c) rampa rápida e (b) e (d) rampa lenta [26]. Imagens obtidas com auxílio do MEV [29].

Para manter a Voc alta, deve-se também otimizar o contato frontal por meio do processo de queima. Altas temperaturas, de 800 °C, e rampas rápidas são formas de amenizar possíveis diminuições da Voc de células com BSF [24].

A etapa de metalização afeta diretamente vários parâmetros da célula solar: a tensão de circuito aberto, a corrente de curto-circuito, o fator de forma e a resistência

em série e em paralelo [16]. Por exemplo, as resistências reduzem o FF da célula solar [30]. Porém, uma vez que grande parte da superfície posterior pode ser coberta com a pasta de metalização, a resistência em série do metal poderá ser muito baixa [31].



Figura 3.3. Etapas da formação do Al-BSF formado com pasta de alumínio durante o processo térmico [27].

# 3.3. Campo Retrodifusor de Alumínio

O campo retrodifusor, que é formado pela difusão de alumínio na superfície posterior da célula solar, pode ser implementado de duas maneiras: campo retrodifusor posterior total, em toda a área, geralmente denominado de AI-BSF e campo retrodifusor posterior local, denominado de LBSF (*local back surface field*) [32].

O AI-BSF é o mais usado, pois apresenta uma produção em escala mais fácil. Já o LBSF, que tem função de contato também, tem surgido como alternativa para otimizar células com superfície posterior passivada [32]. Há estudos focados na resistência em série nos contatos, principalmente nas perdas devido a essa resistência [33]. Com a consolidação e constante melhora das tecnologias com radiação *laser*, foi possível o desenvolvimento da técnica para uso na área solar. O campo retrodifusor localizado de alumínio (AI-LBSF) com reflexão devido ao dielétrico é um exemplo do uso da técnica na formação de um tipo de campo retrodifusor. Este tipo de contato posterior é formado por pulsos do laser e tem a finalidade de diminuir a área de interface do metal posterior e passivar a área restante utilizando contatos dielétricos. Sua função é minimizar a recombinação dos portadores de carga minoritários [33]. A desvantagem está na dificuldade da formação de contatos ôhmicos que são formados sobre o filme de passivação [34, 35].

Os primeiros pesquisadores a discutirem as características experimentais das células n<sup>+</sup>pp<sup>+</sup> e o formato do campo retrodifusor foram Mandelkorn et. al e Godlewski et. al, propondo o modelo da região pp<sup>+</sup> conforme apresentado por Roos [36]. Mandelkorn e Lamneck estudaram somente o campo retrodifusor pp<sup>+</sup>, removendo a camada de n<sup>+</sup> da superfície das células. Fossum et. al propuseram modelos teóricos baseados em modelos computacionais. McPartland e Sabnis propuseram o modelo de campo retrodifusor considerando a fotogeração dos portadores de carga em toda a extensão da célula [36].

Ao longo de décadas foram sendo desenvolvidos estudos sobre o BSF, como a interação do alumínio-silicio, *gettering* de alumínio, entre outros. Como se trata de uma técnica com pouca produção de resíduos, foi possível a produção de vários testes e a análise de seus mecanismos. Alguns parâmetros como a passivação e a temperatura de queima têm resultado em grandes discussões [37].

Em células solares n<sup>+</sup>pp<sup>+</sup>, o campo retrodifusor pode ser formado pela difusão de alumínio ou de boro na região posterior da lâmina tipo p. Por outro lado, se a lâmina de silício for do tipo n, o BSF geralmente é formado pela difusão de fósforo [37].

Na região posterior da célula, ao invés de conter apenas contato metálico, é formada uma região altamente dopada com o mesmo tipo de dopante que a base,

como a difusão de alumínio, por exemplo. A barreira de energia potencial criada tende a confinar os portadores de carga minoritários na região com dopagem mais baixa, ou seja, esta região cria um campo elétrico que dificulta a recombinação dos portadores minoritários, conforme esquematiza a Figura 3.4 [14].



Figura 3.4. Diagrama de bandas de energia para uma célula solar com estrutura n<sup>+</sup>pp<sup>+</sup>. Onde E<sub>f</sub> é o nível de energia de Fermi, q é a carga elétrica, v<sub>bi</sub> é o potencial de contato, x<sub>j</sub> é a profundidade da junção, w é a espessura do emissor, w<sub>p</sub> é a espessura da região p e w<sub>p</sub><sup>+</sup> é a espessura da região p<sup>+</sup> e Φ<sub>p</sub> é a barreira de potencial no semicondutor tipo p [14].

As principais características de uma célula com campo retrodifusor em comparação com uma célula sem BSF são [38]:

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

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

3) O coeficiente de temperatura é menor comparado a célula sem BSF;

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

5) O efeito do BSF não é tão benéfico em materiais com baixa resistividade (< 1  $\Omega$ .cm). O aumento da Voc só se torna significante com o aumento da resistividade [39].

A camada de alumínio que forma o BSF cumpre uma tripla função [40]:

- produzir gettering;

 reduzir a recombinação dos portadores de carga minoritários na região posterior;

- atuar como refletor da radiação solar na face posterior.

A formação do campo retrodifusor pela difusão de alumínio, além de servir como contato elétrico, também pode produzir *gettering*. O *gettering* diminui a recombinação dos portadores minoritários em toda a lâmina, melhorando assim a eficiência do dispositivo [25].

*Geterring* é o mecanismo no qual impurezas indesejadas são extraídas das regiões ativas dos dispositivos e conduzidas a outras onde ficam inativas ou seu efeito fica, de certa forma, compensado. O *gettering* ocorre no processo de queima da pasta de alumínio.

Outra característica do alumínio para a produção de *gettering* é a solubilidade. Muitos metais possuem alta solubilidade no alumínio quando expostos a temperaturas de 700 °C a 900 °C, chegando a magnitude de 4 a 10 ordens maiores do que no silício cristalino [28].

A região de BSF também reflete parte da energia solar que seria transmitida, melhorando a absorção de energia e, consequentemente, melhorando as propriedades elétricas da célula solar [36].

A reflexão dos portadores minoritários pelo campo elétrico na região pp<sup>+</sup>, aumenta a corrente de curto-circuito. Em células solares com BSF, ocorre principalmente um aumento na tensão de circuito aberto. Embora a corrente de curto-circuito diminua com a diminuição da espessura da célula (de 200 μm a 50 μm) a eficiência da célula é praticamente inalterada com uma boa formação do BSF [36].

Pode-se comparar células n<sup>+</sup>pp<sup>+</sup> e células n<sup>+</sup>pn<sup>+</sup> para verificar as diferenças e as vantagens das células que possuem BSF em relação às outras. Células com estrutura n<sup>+</sup>pp<sup>+</sup> apresentam algumas melhorias nas características físicas com o aumento em torno de 20 % no comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários [39].

Em nível industrial, as células solares com BSF se caracterizam por apresentarem uma eficiência maior do que as células sem campo retrodifusor e resultam na redução dos custos de montagem de módulos considerando a maior potência produzida [29], pois o custo do sistema fotovoltaico depende do custo de instalação por m<sup>2</sup> e do custo por kWh produzido pelos módulos fotovoltaicos, que depende da eficiência das células e da área dos módulos [31, 41].

#### 3.4 Abaulamento

A região do BSF tem a vantagem de melhorar o desempenho elétrico da célula, porém, quando as células solares são finas, ocorre o abaulamento, ou seja, a formação de um arco na lâmina devido a quantidade de pasta de alumínio utilizada para formar a região p<sup>+</sup>. Mas, se a quantidade de pasta for diminuida, o BSF torna-se desuniforme. Muitos fabricantes de pastas têm colocado aditivos nas pastas metálicas com a intenção de diminuir a quantidade de pasta utilizada bem como reduzir o abaulamento. A performance elétrica da célula depende diretamente da pasta, ou seja, da camada de BSF. Na formação da liga Al-Si tem-se materiais com propriedades físicas distintas, que em contato, estes materiais possuem diferentes coeficientes de expansão térmica. Na Figura 3.5 há a representação da formação do abaulamento na célula de silício com BSF [42].

Com a incompatibilidade dos coeficientes de dilatação, o abaulamento acontece em razão da pasta resistir às tensões geradas durante a rampa de resfriamento no processo de queima [42, 43].



Figura 3.5. Representação esquemática do abaulamento em uma célula solar de silício com região de BSF formada por pasta de alumínio [44].

O abaulamento causado nos dispositivos durante o resfriamento pode ser calculado a partir da norma *ASTM F534 3.1.2* [44], que são três medições relativas ao plano de referência, uma vez que a medida é a partir do centro da lâmina.

# 4. IMPLEMENTAÇÃO DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES COM PASTA DE ALUMÍNIO

#### 4.1. Metodologia

A maioria das células solares, na indústria, são fabricadas em lâminas de silício crescido pelo método Czochralski. Apesar do mercado de fabricação de células solares do tipo n estar em crescimento, a maior parte dos fabricantes ainda utiliza células solares em lâminas de silício tipo p. Esta predominância de dispositivos em substrato tipo p tem razões históricas, mais precisamente quando o mercado era dominado pelas tecnologias para uso no espaço. As células solares em silício tipo p apresentavam menor degradação, quando expostas à irradiação no espaço [45].

Outra razão para a predominância de lâminas de silício tipo p é a mobilidade dos portadores de carga. Os elétrons têm mobilidade três vezes maior do que as lacunas e, portanto, para o mesmo valor de tempo de vida dos portadores de carga minoritários, o comprimento de difusão dos elétrons é maior. Como os elétrons são os portadores de carga minoritários em materiais do tipo p, e sabendo-se que o comprimento de difusão é um parâmetro importante do material para determinar a corrente elétrica gerada há a preferência por lâminas de silício tipo p para a fabricação de células solares [45].

Para desenvolver experimentalmente o processo de fabricação de células solares com BSF formado por pasta de alumínio e queima/difusão em forno de esteira, foram utilizadas lâminas de silício crescido pela técnica Czochralski (Si-Cz) tipo p, grau solar, orientação dos planos {100}, espessura de (200  $\pm$  30) µm e diâmetro de (100  $\pm$  0,5) mm. As células solares processadas foram

pseudoquadradas com área de 61,58 cm<sup>2</sup>. Foram fabricados 26 lotes totalizando em média de 384 células solares.

As células que foram desenvolvidas neste trabalho têm estrutura n<sup>+</sup>pp<sup>+</sup> como mostra a Figura 4.1, onde a região n<sup>+</sup> é formada pela difusão do fósforo e a região p<sup>+</sup> é formada pela difusão do alumínio.



Figura 4.1. Desenho esquemático de uma célula solar n<sup>+</sup>pp<sup>+</sup> com metalização por serigrafia na face frontal com pasta de prata e região de BSF formado com pasta de alumínio [46].

A metodologia para desenvolver o processo de fabricação de células solares com campo retrodifusor formado com pasta de Al resume-se em:

- Avaliar a influência da pasta de Ag/Al PV 202 e de Al PV 381 para a metalização na face posterior, com recobrimento de 53 %.

- Desenvolver e avaliar diferentes métodos para a formação do BSF posterior e das barras coletoras em células solares com difusão de fósforo em ambas as faces e com recobrimento de toda a área posterior por pastas metálicas. Foi analisada a deposição das barras coletoras sobre a pasta de Al, depois da pasta de Al e antes da pasta de Al. Para cada caso, foi variada a temperatura de queima das pastas metálicas e de difusão de Al de 810 °C a 970 °C. Para a deposição das barras coletoras primeiramente também foi otimizado experimentalmente a temperatura de secagem da pasta de Ag, a velocidade de esteira durante o processo de queima e o percentual de área metalizada na face posterior. Também foram comparadas células solares com diferentes larguras das barras coletoras posteriores.

- Analisar o tempo de vida e o comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários durante o processo de fabricação de células solares.

- Desenvolver um processo de fabricação com difusão de fósforo somente na face frontal e passivação com dióxido de silício na face posterior, para comparar células solares com e sem passivação e com e sem difusão de fósforo na face posterior.

 Avaliar a influência da densidade superficial da pasta de Al nos parâmetros elétricos das células solares, com a otimização experimental da temperatura de queima/difusão.

- Comparar células solares com diferentes densidades superficiais da pasta de Al.

As células solares foram caracterizadas por meio da medição da curva da densidade de corrente em função da tensão aplicada, da resistência de folha da região n<sup>+</sup>, da concentração de fósforo em função da profundidade, do mapeamento do tempo de vida e do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários bem como da estimativa da profundidade da região do campo retrodifusor.

### 4.2. Etapas do Processo de Fabricação

Primeiramente as lâminas passaram por processos como: texturação, limpezas químicas com HF e RCA2, oxidação, deposição de resina, difusão de fósforo, deposição do filme AR, deposição das pastas metálicas por serigrafia e queima das pastas de metalização.

A técnica utilizada neste trabalho foi a técnica de deposição de pasta de Al por serigrafia, pois trata-se de uma técnica que vem se destacando pelo seu uso em escala industrial, por proporcionar redução de custos pela rapidez de produção e células solares mais eficientes.

# 4.2.1. Texturação

A texturação foi realizada a fim de diminuir a refletância da radiação solar na superfície da lâmina de silício. As lâminas são submetidas a um ataque anisotrópico,

cuja velocidade de ataque é maior nos planos {100}, expondo os planos com orientação {111}. A refletância da superfície torna-se em média 11 %. Este ataque anisotrópico é um ataque químico exotérmico em solução de álcool isopropílico, água deionizada e hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio na temperatura de 80 °C a 90 °C. Formam-se micropirâmides de base quadrada, como ilustra a Figura 4.2. Durante o ataque químico ocorrem reações químicas e estas reações resultam na reação global [46]:47



Si + 2OH<sup>-</sup> + 2H<sub>2</sub>O  $\longrightarrow$  SiO<sub>2</sub> (OH)<sub>2</sub><sup>-2</sup> + 2H<sub>2</sub>

Figura 4.2. Imagem da superfície de uma lâmina de Si-Cz tipo p com textura, obtida no microscópio eletrônico de varredura (MEV).

# 4.2.2. Limpezas Químicas

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

Para a remoção desses resíduos utilizaram-se as soluções denominadas de RCA1 e RCA2 que são padrões usados na fabricação de dispositivos semicondutores. A solução de RCA2 é constituída por: ácido clorídrico, peróxido de hidrogênio e água deionizada. A proporção padronizada é de 1:1:5 e para que ocorra a reação de limpeza, a solução deve atingir e permanecer na temperatura entre 70 °C a 80 °C por um período de 10 minutos. A solução de RCA1 é constituída por: amônia, peróxido de hidrogênio e água deionizada. A proporção é também de 1:1:5 e para ocorrer a reação de limpeza, esta solução deve atingir e permanecer na temperatura entre 70 °C a 80 °C, no tempo de 10 minutos [48].

Foram também realizadas limpezas químicas após a difusão de fósforo. Durante a difusão de fósforo forma-se um óxido de silício com fósforo, também chamado de silicato de fósforo, o qual deve ser extraido. Para isso, as lâminas foram imersas em um banho com ácido fluorídrico diluído (HF 1,2 %), enxaguadas com água deionizada e seguido de banho em solução de RCA2.

#### 4.2.3. Oxidação

Para proteger a face posterior da difusão de fósforo, foi crescido óxido de silício em ambas as faces das lâminas de silício. A oxidação foi realizada com um passo térmico a temperatura de 1000 °C em um ambiente contendo oxigênio, especificamente em um forno convencional de difusão com tubo de quartzo. Após foi necessária a utilização da resina fotossensível para proteger o óxido em uma das faces da lâmina ao atacá-lo na outra face. Esta oxidação também serviu para passivar a superfície posterior com BSF [49].

# 4.2.4. Deposição de Resina e Ataque dos Óxidos

A deposição da resina fotossensível Microposit<sup>™</sup> SC<sup>™</sup> 1827 Positive Photoresist foi realizada pela técnica *spin-on* com o equipamento denominado *spinner*, ilustrado na Figura 4.3. A resina tem a função de proteger o óxido na superfície posterior. Após a resina ser depositada no centro da lâmina, a lâmina foi colocada para girar, formando um filme uniforme. Logo, as amostras foram colocadas em uma estufa a 85 °C durante 10 minutos para a evaporação dos solventes constituintes da resina.



Figura 4.3. Equipamento denominado spinner, utilizado para a deposição de resina.

As lâminas foram imersas em uma solução contendo HF tampão (HF: NH<sub>4</sub>F) onde houve a remoção do óxido de silício apenas na face frontal. Para a diluição da resina, as lâminas foram imersas em acetona, propanol e água deionizada. Com a face posterior protegida, foram realizadas as limpezas químicas RCA1 e RCA2 e posteriormente foi realizada a difusão de fósforo na face frontal sem óxido [50].

# 4.2.5. Difusão do Fósforo

Por meio da difusão de fósforo em um forno convencional com tubo de quartzo formou-se a junção pn. Neste forno, ilustrado na Figura 4.4, circulam gases como nitrogênio, oxigênio e há um recipiente com uma solução líquida de oxicloreto de fósforo (POCl<sub>3</sub>). O nitrogênio passa pelo recipiente com POCl<sub>3</sub> e átomos são levados para o interior do tubo de quartzo (em altas temperaturas) onde se encontram as lâminas de silício. Após a difusão de fósforo, o silicato de fósforo foi removido com limpezas químicas.



Figura 4.4. Forno para a difusão de fósforo.

# 4.2.6. Deposição do Filme Antirreflexo com TiO<sub>2</sub>

Com o objetivo de aumentar a eficiência da célula solar, foi depositado na superfície frontal um filme antirreflexo (AR), que tem a função de diminuir a refletância das células solares. O material que foi utilizado é o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>).

O equipamento utilizado foi uma evaporadora da marca BJD 2000 e a técnica de deposição utilizada foi de evaporação em alto vácuo com feixe de elétrons. O equipamento é mostrado na Figura 4.5. A espessura do filme depositado vai influenciar na eficiência da célula solar.



Figura 4.5. Evaporadora utilizada na deposição do filme antirreflexo e detalhe com lâmina de silício com o filme de TiO<sub>2</sub>.

# 4.2.7. Deposição da Pasta de Alumínio por Serigrafia e Queima/difusão em Forno de Esteira

Para realizar a deposição do alumínio utilizou-se o equipamento chamado de *screen-printer*. A Figura 4.6 apresenta o equipamento de serigrafia. Com este equipamento, a técnica de deposição de alumínio é mais rápida e fácil em comparação à utilização de líquidos dopantes com alumínio ou à evaporação em alto vácuo. O processo foi realizado depositando a pasta de alumínio Solamet ® PV 381 da Dupont sobre a superfície posterior da lâmina de silício. Para o procedimento utilizou-se uma máscara com desenho previamente gravado. A Figura 4.7 mostra em detalhe a malha da máscara de serigrafia.



Figura 4.6. Screen-printer utilizada na serigrafia.

A lâmina de silício foi colocada no porta-amostra que fixa a amostra por um sistema à vácuo. Este porta-amostra foi deslocado para baixo da máscara e o rodo distribuiu a pasta sobre a lâmina de silício. Os desenhos da máscara permitem a deposição da pasta nas regiões permeáveis. A tensão provocada pelo rodo na tela da máscara tem que ser menor que o limite de elasticidade do material da mesma. Após a passagem do rodo, a tela retornou a posição inicial. A Figura 4.8 apresenta um desenho esquemático das etapas de deposição de pastas metálicas.



Figura 4.7. Desenho da malha da máscara de serigrafia.



Figura 4.8. Desenho ilustrativo do processo de deposição de pasta metálica por serigrafia.

Na superfície posterior, além da pasta de alumínio, também foram depositadas duas barras coletoras formadas pela pasta de prata/alumínio Solamet ® PV 202 da Dupont, que serão os contatos metálicos posteriores.

O processo de metalização por serigrafia também foi realizado na superfície frontal para formar a malha de metalização, seguindo o mesmo procedimento realizado na face posterior. A diferença está na pasta de prata (Solamet ® PV 159 e PV 16A) da Dupont utilizada para a metalização frontal. Na deposição da malha metálica na face frontal, existem alguns fatores que influenciam no resultado, tais como: a aderência da pasta na lâmina, a área de serigrafia, a tensão na tela, a velocidade do rodo e a distância entre a lâmina e a tela [37].

Para a secagem e para o processo de queima/difusão do alumínio depositado nas lâminas, foi utilizado um forno de esteira da marca RTC, mostrado na Figura 4.9. A secagem foi feita em temperatura de 150 °C a 300 °C, variando para cada pasta, e o processo de queima/difusão entre 810 °C e 970 °C. Este intervalo de temperatura de queima permite a interação do silício com o alumínio.

A Figura 4.10 representa um esquema das temperaturas utilizadas no forno, que é provido de lâmpadas cuja emissão de radiação situa-se no infravermelho e no visível.







Figura 4.10. Zonas de aquecimento do forno de esteira durante a secagem e posterior queima/difusão da pasta de alumínio [51].

# 4.2.8. Isolamento de Bordas

As bordas das lâminas foram marcadas com um feixe de radiação *laser* e clivadas. Este procedimento é realizado a fim de evitar o curto-circuito entre a base e o emissor. O equipamento denominado *4000 Series YAG Laser Systems* foi utilizado e é da empresa *US Laser Corporation*. A Figura 4.11 apresenta o equipamento de *laser*.



Figura 4.11. Equipamento utilizado para realizar o corte das bordas das células solares.

#### 4.3. Caracterização das Células Solares

A região n<sup>+</sup> nas lâminas de silício foi caracterizada durante as etapas do processo de fabricação pela medição da resistência de folha. Após o isolamento das bordas, a curva da densidade de corrente elétrica em função da tensão elétrica aplicada das células solares foi medida para se obter os parâmetros elétricos. Também foi realizado o mapeamento do tempo de vida e do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários em lâminas de Si durante o processamento e em células solares. Analisou-se também a medida da concentração de fósforo (n<sup>+</sup>) em função da profundidade do emissor. Mediu-se a massa da pasta de AI em lâminas de Si a fim de calcular a espessura do BSF formado.

# 4.3.1. Medição da Resistência de Folha

A medição da resistência de folha foi realizada com o aparelho denominado de "4 pontas". Esta medida forneceu a distribuição da dopagem obtida com a difusão de fósforo. A Figura 4.12 mostra o aparelho que foi utilizado. Seu funcionamento consiste na aplicação de uma corrente elétrica fixa nos terminais externos e na medição da tensão elétrica entre os terminais internos. A resistência de folha da camada dopada é a média da medida em 13 pontos equidistantes na lâmina de silício.



Figura 4.12. Equipamento denominado "quatro pontas" utilizado para medir a resistência de folha.

### 4.3.2. Medição dos Parâmetros Elétricos

Para obter a curva J-V das células solares foi utilizado um sistema automizado de medição e um simulador solar, como ilustrado na Figura 4.13. Calcula-se a densidade de corrente elétrica dividindo a corrente elétrica gerada pela área da célula solar. A medição da curva (J-V) é realizada em condições padrão: irradiância de 1000 W/m<sup>2</sup>, espectro solar AM1,5G e temperatura das células solares a 25 °C. A partir da curva J-V obtêm-se os principais parâmetros elétricos de uma célula solar: Voc, Jsc, Isc, FF e η.



Figura 4.13. Sistema automizado e simulador solar utilizado na medição das células solares

### 4.3.3. Medição do Tempo de Vida dos Portadores de Carga Minoritários

Sabe-se que há dois métodos para medir o tempo de vida dos portadores de carga minoritários. Esta avaliação tem grande importância no desenvolvimento de processos para fabricação de células solares. Após uma etapa do processamento em alta temperatura, tais como oxidação, difusão, queima das pastas de metalização, etc, pode-se medir este parâmetro para avaliar se o processo contribuiu para melhorar ou degradar o substrato de silício. Geralmente, a difusão de fósforo melhora o tempo de vida dos minoritários [52]. O equipamento WCT-100 da Sinton *Consulting,* mostrado na Figura 4.14, é o equipamento que possui dois métodos para a medição: método do decaimento transiente de fotocondutância e método QSSPC (estado quase-permanente da fotocondutância).

O primeiro método é utilizado para lâminas com tempo de vida dos minoritários maior que 50 µs. O método QSSPC permite medir tempos de vida menores que 50 µs, e foi o método utilizado neste trabalho. Com este método obtém-se a intensidade da radiação versus o tempo, durante o decaimento exponencial do pulso luminoso que é convertido em densidade de portadores de carga minoritários. A amostra deve ser passivada na superfície da lâmina para evitar a recombinação dos portadores de carga minoritários em superfície. Para isso é utilizada uma solução de acido fluorídrico com concentração de 48 %.



Figura 4.14. Equipamento denominado WCT utilizado para medição do tempo de vida dos portadores de carga minoritários.

A medida do tempo de vida dos portadores minoritários, também pode ser realizada com o equipamento denominado WT-2000PV, ilustrado na Figura 4.15, da *Semilab*, que por meio da técnica µ-PCD (*microwave induced photoconductivity decay*), permitiu a obtenção de mapas deste parâmetro. Para passivar a superfície e também evitar recombinação em superfície dos portadores de carga minoritários utilizou-se uma solução de iodo e álcool.

# 4.3.4. Distribuição Bidimensional do Comprimento de Difusão dos Portadores de Carga Minoritários

A Técnica LBIC (*light beam induced current*) faz parte do equipamento WT-2000PV e é realizada para obter a distribuição bidimensional (mapa) dos parâmetros das células solares, tais como: comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários, refletância e eficiência quântica. Esses parâmetros são obtidos por meio de quatro fontes de radiação laser correspondentes aos comprimentos de onda de 973 nm, 953 nm, 845 nm e 648 nm.



Figura 4.15. Equipamento WT-2000PV para a medição do tempo de vida dos portadores de carga minoritários com a técnica µ-PCD e com a técnica LBIC.

# 4.3.5. Medição da Concentração do Dopante em Função da Profundidade

Para medir a concentração de um dopante em função da profundidade em uma lâmina de Si foi utilizado o equipamento Wafer Profiler CVP21, que utiliza a técnica ECV (*eletrochemical capacitance voltage profiling*), ilustrada na Figura 4.16. Para obter-se a concentração do dopante é medida a capacitância em função da tensão aplicada. A medição realizada é automatizada. Para a medição, o óxido ou silicato formado após a difusão do dopante foi atacado em uma solução aquosa contendo ácido fluorídrico de forma que as lâminas de Si ficassem hidrófobas. A área de medição e ataque químico para a medição do perfil de dopagem é fixa e definida pela geometria do anel de vedação (*sealing ring*).



Figura 4.16. Equipamento Wafer Profiler CVP21 utilizado na obtenção de perfil de dopagem de fósforo.

#### 4.3.6. Determinação da Profundidade da Região p<sup>+</sup>

Para estimar a profundidade do BSF, mediu-se a massa de pasta de AI e utilizou-se a Equação 3.1 apresentada por Meemongkolkiat *et al.* [26] e Krause *et al.* [27]. Mediu-se a massa das lâminas com difusão de fósforo e com filme antirreflexo e, após a deposição e a secagem das pastas contendo alumínio, novamente mediu-se a massa das lâminas de Si. A quantidade de amostras pesadas foi de 16 a 18 lâminas em cada processo. Calculou-se a profundidade do campo retrodifusor em três processos: com deposição de uma, duas e três camadas da pasta de alumínio PV 381.

# 4.4. Células Solares com Difusão de fósforo em Ambas as Faces

Para evitar uma etapa de oxidação, deposição de resina, ataque do óxido em somente uma face, limpeza da resina e limpeza química RCA foi desenvolvido um processo com difusão de fósforo nas duas faces da lâmina. Com a difusão de Al na face posterior, há compensação da região n<sup>+</sup> pela difusão de Al, tornando a região n<sup>+</sup> em uma região p<sup>+</sup>.

### 4.4.1. Processo de Fabricação com Fósforo na Face Posterior

A Figura 4.17 apresenta o fluxograma com as etapas do processo com difusão de fósforo em ambas as faces. As etapas otimizadas foram: a formação da metalização na face posterior, a secagem das pastas metálicas e principalmente, a otimização da temperatura de queima/difusão da pasta de AI e queima das pastas de Ag e Ag/AI.

Para formar a malha frontal nas células solares, utilizou-se uma máscara com trilhas e duas barras coletoras. Foram utilizadas as pastas PV 159 e PV 16A.

Para a formação do emissor n<sup>+</sup> foi realizada a difusão de fósforo utilizando POCl<sub>3</sub>. Esta etapa foi implementada na temperatura de 875 °C e tempo de 60

minutos [39]. As resistências de folha, considerando os processos realizados, variaram entre 40  $\Omega/\Box$  e 50  $\Omega/\Box$ , como se pode ver na Tabela 4.1. Esta Tabela mostra os resultados relativos a 9 amostras. Estes três processos são representativos dos demais processos. A resistência de folha média, considerando todos os processos, foi de (45 ± 4)  $\Omega/\Box$ .





difusão de fósforo em ambas faces [53].

Para a caracterização do processo de difusão de fósforo, além da resistência de folha, foi medido o perfil de dopagem de fósforo utilizando o equipamento Wafer Profiler CVP21, pela técnica ECV. Da Figura 4.18 verifica-se que a concentração em superfície é de aproximadamente de  $3,4x10^{20}$  átomos/cm<sup>3</sup> e a profundidade da junção é de em torno de 0,56 µm.

Processo	Lâmina	Resistência de Folha (Ω/□) Difusão na face frontal	Resistência de Folha (Ω/□) Difusão na face posterior				
4	6 48 ± 4		46 ± 6				
	12 48 ± 6		50 ± 11				
	17	48 ± 7	49 ± 5				
5	6 43 ± 5		43 ± 7				
	12	45 ± 3	$40 \pm 4$				
	17	44 ± 5	45 ± 3				
6	6	52 ± 10	50 ± 7				
	12	46 ± 6	44 ± 6				
	17	46 ± 5	46 ± 4				

Tabela 4.1. Resistência de folha do emissor n<sup>+</sup> formado pela difusão de fósforo nos processos 4, 5 e 6.



Figura 4.18. Concentração de fósforo em função da profundidade.

### 4.4.2. Influência da Metalização na Face Posterior

Para a formação do campo retrodifusor de AI e das barras coletoras de AI/Ag foram utilizados diferentes processos de deposição. Para o processo de queima/difusão da pasta de AI e queima da pasta de Ag, depositada na face frontal, e da pasta de Ag/AI, que forma as barras coletoras na face posterior, foi utilizada a temperatura de 850 °C e velocidade de esteira de 240 cm/min [54].

A máscara na face frontal foi constituída de 38 trilhas e duas barras coletoras de 1,5 mm de largura, totalizando um fator de sombra de 8,2 %. Foi utilizada pasta de Ag Solamet<sup>®</sup> PV 159. O filme antirreflexo foi formado com dióxido de titânio com a espessura de 68 nm.

4.4.2.1. Malha com 53 % de Recobrimento e Diferentes Pastas

Para formar a região p<sup>+</sup>, foi depositada a pasta de Al Solamet<sup>®</sup> PV 381, com auxílio da máscara com 400 trilhas de 100 µm de espessura e duas barras coletoras com 10 mm de largura cada, com recobrimento de aproximadamente 53 % da área total da célula. A máscara utilizada na face posterior está ilustrada na Figura 4.19. Foram fabricadas 8 células solares, cujas características elétricas são mostradas na Tabela 4.2.



Figura 4.19. Máscara posterior com 400 trilhas de 100 µm e 2 barras coletoras de 10 mm.

Da Tabela 4.2 verifica-se que o fator de forma foi baixo, afetando diretamente a eficiência, que em média foi de 8,9 %.

Voc (mV)	Jsc (mA/cm²)	FF	η (%)
567,8	27,3	0,523	8,1
573,3	29,7	0,630	10,7
566,7	26,5	0,497	7,5
567,2	26,5	0,545	8,2
571,1	28,7	0,636	10,5
570,4	28,3	0,607	9,8
570,2	27,8	0,573	9,1
567,1	27,6	0,490	7,7
569,4 ± 2,4	27,8 ± 1,1	$0,56 \pm 0,06$	8,9 ± 1,3

Tabela 4.2. Parâmetros elétricos das células solares com metalização na face posterior com 53 % de recobrimento formado pela deposição da pasta de AI PV 381.

Para comparar a influência da região de BSF com pastas diferentes, foi realizado um processo utilizando a mesma máscara com 53 % de recobrimento, porém, foi depositada a pasta Ag/AI Solamet® PV 202. Desta forma foi possível comparar a efetividade da formação BSF com a pasta de AI Solamet® PV 381. Foram fabricadas 7 células solares, cujas características elétricas são apresentadas na Tabela 4.3.

Analisando a Tabela 4.3, verifica-se que neste caso o fator de forma também foi baixo. Contudo, a eficiência média foi de 9,7 %.

Voc (mV)	Jsc (mA/cm²)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> ) FF	
566,9	27,1	0,483	7,4
566,7	27,8	0,497	7,8
566,4	27,6	0,534	8,4
568,4	28,6	0,692	11,2
567,9	29,0	0,711	11,7
567,8	28,2	0,607	9,7
569,1	28,9	0,695	11,4
567,6 ± 1,0	28,2 ± 0,7	0,60 ± 0,10	9,7 ± 1,8

Tabela 4.3. Parâmetros elétricos das células solares com metalização na face posterior com 53 % de recobrimento formado pela deposição da pasta de Al/Ag PV 202.

A partir dos resultados da Tabela 4.3, obtidos com a pasta que contém Al/Ag, foram alcançados os melhores resultados para o fator de forma em comparação aos resultados obtidos com a pasta de alumínio. Entretanto, o processo com Al, apresentou valores da tensão de circuito aberto um pouco maiores, devido a uma melhor formação do BSF. A densidade da corrente de curto-circuito foi semelhante para os dois processos, sendo um pouco maior para as células solares processadas com a pasta PV 202. Este resultado pode ter sido devido a uma melhor texturação, devido ao lote de células.

# 4.4.2.2. Malha com Recobrimento Total

# 4.4.2.2.a. Influência da Temperatura de Queima em Dispositivos com Barras Coletoras Depositadas sobre a Pasta de Alumínio

Segundo Richter *et al.* [55], a queima das pastas de metalização no mesmo processo térmico é o método mais utilizado na produção de células solares com material cristalino. Isto influencia muito na eficiência da célula, principalmente na formação da malha metálica frontal, pois durante o processo térmico ocorre a queima das pastas metálicas e a difusão de alumínio na face posterior e consequentemente a formação de BSF. Esta temperatura tem que ser suficiente para que a pasta de Ag perfure o filme antirreflexo e ao mesmo tempo não perfure a junção.

Para formar a região p<sup>+</sup> com campo retrodifusor de AI e as barras coletoras de Ag/AI foi utilizada uma máscara com recobrimento total e uma máscara específica para formar as barras coletoras de largura de 10 mm, ilustrada nas Figuras 4.20 e 4.21, respectivamente. Para difusão do alumínio variou-se a temperatura de queima de 850 °C a 910 °C e a velocidade de esteira foi mantida em 240 cm/min.

Primeiramente, depositou-se a pasta de Al em toda a face posterior da lâmina de silício e após a secagem desta pasta, foram depositadas as barras coletoras de Ag/Al sobre a pasta de Al e, então, foi realizada a secagem. Por último, foi depositada a malha frontal de Ag e, após a secagem da mesma, foi realizada a difusão do Al e a queima das pastas de Ag/Al e Ag no mesmo processo térmico.



Figura 4.20. Desenho da máscara com recobrimento total.



Figura 4.21. Desenho da máscara com as barras coletoras posteriores de 10 mm de largura.

Os resultados são apresentados nas Tabelas 4.4, 4.5 e 4.6. Nas Tabelas 4.4 e 4.5 são mostrados os resultados para as temperaturas de queima/difusão ( $T_{Q^-D}$ ) de 850 °C, 860 °C e 870°C, onde foram fabricadas 32 células. Analisando a influência da  $T_{Q^-D}$  nos parâmetros elétricos das células solares fabricadas com recobrimento total de AI, observa-se que o fator de forma aumentou com o aumento da  $T_{Q^-D}$ . O fator de forma é de 0,64 para  $T_{Q^-D} = 850$  °C e 0,76 para  $T_{Q^-D} = 870$  °C, aumentando a eficiência média de 11 % para valores maiores que 13 %. A máxima eficiência atingida foi de 13,9 %.

Devido a tendência do aumento da eficiência com a temperatura, realizou-se um processo com  $T_{Q^-D}$  de 880 °C, 890 °C, 900°C e 910 °C. Foram fabricadas 16 células solares, cujas características elétricas são mostradas na Tabela 4.6.

Com aumento da T<sub>Q<sup>-</sup>D</sub>, na Tabela 4.6 nota-se que o fator de forma foi de 0,77 para T<sub>Q<sup>-</sup>D</sub> de 880 °C e 890 °C, apresentando uma tendência de redução para temperaturas maiores. Por outro lado, a Voc e a Jsc tendem a aumentar com a T<sub>Q<sup>-</sup>D</sub>. Os maiores valores da Jsc e Voc de 31,3 mA/cm<sup>2</sup> e 587 mV, foram obtidos para a temperatura de 910 °C. As células solares com maior eficiência, de 14,1 %, foram processadas com T<sub>Q<sup>-</sup>D</sub> de 880 °C, 890 °C e 910 °C.

Tabela 4.4. Parâmetros elétricos das células solares com metalização na face posterior formada pela deposição da pasta de AI PV 381 com recobrimento total e da pasta Ag/AI para a formação das barras coletoras em função da temperatura de queima das pastas metálicas obtidas no processo 03.

Т <sub>Q-D</sub> (°С)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm²)	FF	η (%)
	581,6	30,6	0,680	12,1
	574,0	28,8	0,583	9,7
850	579,8	29,9	0,711	12,3
850	572,1	30,4	0,722	12,6
	571,2	28,6	0,613	10,0
	571,1	29,2	0,543	9,0
Média	575 ± 5	$29,6 \pm 0,8$	$0,64 \pm 0,07$	11 ± 2
	573,7	30,0	0,743	12,8
	573,0	29,9	0,752	12,9
860	572,2	30,0	0,757	13,0
800	572,5	30,0	0,726	12,5
	575,5	30,0	0,775	13,4
	573,4	30,6	0,749	13,1
Média	573,39 ± 1,2	$30,09 \pm 0,24$	$0,750 \pm 0,020$	13,0 ± 0,3
	573,9	30,0	0,727	12,5
	574,0	29,8	0,778	13,3
870	574,4	30,0	0,766	13,2
	574,8	30,2	0,775	13,5
	582,5	30,2	0,773	13,6
Média	576 ± 4	30,03 ± 0,19	0,760 ± 0,020	13,2 ± 0,4

Tabela 4.5. Parâmetros elétricos das células solares com metalização na face posterior formada pela deposição da pasta de AI PV 381 com recobrimento total e da pasta Ag/AI para a formação das barras coletoras em função da temperatura de queima das pastas metálicas obtidas no processo 04.

Т <sub>Q-D</sub> (°С)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm²)	FF	η (%)
	580,3	30,6	0,618	11,0
	581,5	30,5	0,664	11,8
850	580,2	30,3	0,675	11,9
	580,7	30,6	0,616	11,0
	579,4	30,3	0,636	11,2
Média	$580,4 \pm 0,8$	30,46 ± 0,17	$0,64 \pm 0,03$	$11,4 \pm 0,4$
	581,3	30,6	0,630	11,2
000	577,3	30,6	0,689	12,2
860	576,4	30,2	0,706	12,3
	577,8	30,3	0,765	13,4
	577,5	30,5	0,707	12,5
Média	578 ± 2	30,46 ± 0,17	$0,70 \pm 0,05$	$12,3 \pm 0,8$
	580,5	30,4	0,766	13,5
070	579,9	30,8	0,775	13,8
870	580,2	31,0	0,772	13,9
	579,4	30,2	0,764	13,4
	580,8	30,5	0,764	13,5
Média	580,1 ± 0,5	$30,6 \pm 0,3$	$0,768 \pm 0,005$	13,62 ± 0,22

A Tabela 4.7 apresenta uma comparação dos parâmetros elétricos médios em função da  $T_{Q-D}$ . A maior eficiência média de 13,8 % foi alcançada para  $T_{Q-D}$  de 880 °C e 890 °C. Os maiores valores do fator de forma ocorreram para  $T_{Q-D}$  de 870 °C a 890 °C.

Analisando detalhadamente as barras coletoras após o processo de queima/difusão, observou-se que ocorreu a separação das barras coletoras de Ag/Al depositadas sobre a pasta de Al. Este problema foi visualizado em algumas células processadas com  $T_{Q-D}$  maior ou igual a 900 °C. Este resultado pode explicar a redução do fator de forma para as maiores temperaturas de queima/difusão.

Т <sub>Q-D</sub> (°С)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)
	583,2	30,8	0,770	13,8
000	583,4	30,3	0,766	13,5
880	584,2	30,5	0,770	13,7
	584,2	31,6	0,764	14,1
Média	583,8 ± 0,5	$30,8 \pm 0,6$	0,767 ± 0,003	13,81 ± 0,24
	584,4	30,5	0,764	13,6
800	584,8	30,9	0,777	14,1
890	584,0	31,0	0,771	14,0
	583,8	30,8	0,766	13,8
Média	584,3 ± 0,5	30,81 ± 0,21	0,770 ± 0,006	13,85 ± 0,19
	585,5	30,5	0,759	13,6
000	594,0	31,3	0,744	13,8
900	586,8	31,0	0,743	13,5
	585,2	31,2	0,734	13,4
Média	588 ± 4	$31,0 \pm 0,3$	0,745 ± 0,010	13,57 ± 0,18
	586,5	31,1	0,770	14,1
010	586,8	31,2	0,748	13,7
910	587	31,4	0,753	13,9
	586,4	31,6	0,726	13,4
Média	586,7 ± 0,3	31,33 ± 0,22	0,749 ± 0,020	13,77 ± 0,26

Tabela 4.6. Parâmetros elétricos das células solares com metalização na face posterior formada pela deposição da pasta de AI PV 381 com recobrimento total e da pasta Ag/AI para a formação das barras coletoras em função da temperatura de queima das pastas metálicas obtidas no processo 05.

Utilizando os resultados das células que apresentaram maior eficiência, foram construídas as curvas J-V, mostradas na Figura 4.22. Verifica-se que as curvas são similares, com baixa resistência em série.
Tabela 4.7. Parâmetros elétricos médio das células solares com metalização na face posterior formada pela deposição da pasta de AI PV 381 com recobrimento total e da pasta Ag/AI para a formação das barras coletoras em função da temperatura de queima das pastas metálicas obtidas no processo 03, 04 e 05.

Processo	Т <sub>Q-D</sub> (°С)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm²)	FF	η (%)
3	950	575 ± 5	29,6 ± 0,8	$0,64 \pm 0,07$	10,96 ± 1,6
4	000	580,4 ± 0,8	30,46 ± 0,17	0,64 ± 0,03	$11,4 \pm 0,4$
3	960	573,4 ± 1,2	$30,09 \pm 0,24$	0,750 ± 0,020	13,0 ± 0,3
4	000	578,1 ± 1,9	30,46 ± 0,17 0,70 ± 0,0		12,3 ± 0,8
3	970	576 ± 4	30,03 ± 0,19	0,764 ± 0,021	$13,2 \pm 0,4$
4	070	580,1 ± 0,5	$30,6 \pm 0,3$	0,778 ± 0,005	13,62 ± 0,22
	880	583,8 ± 0,5	$30,8 \pm 0,6$	0,767 ± 0,003	13,81 ± 0,24
5	890	584,3 ± 0,5	30,81 ± 0,21	0,770 ± 0,006	13,85 ± 0,19
	900	588 ± 4	31,0 ± 0,3	0,745 ± 0,010	13,57 ± 0,18
	910	586,7 ± 0,3	31,33 ± 0,22	0,749 ± 0,020	13,77 ± 0,26



Figura 4.22. Curvas J-V das melhores células solares fabricadas nos processos com  $T_{Q-D}$  de 870 °C, 880 °C e 890 °C.

4.4.2.2.b. Influência da Temperatura de Queima em Dispositivos com Barras Coletoras Depositadas Diretamente na Lâmina de Si após a Pasta de Alumínio

O objetivo desta etapa foi avaliar a influência da formação da região de BSF e das barras coletoras depositadas diretamente na lâmina de Si, após a secagem da pasta de AI. Para isso, foram fabricadas células solares a partir da máscara para as barras coletoras, ilustrada na Figura 4.21 e da máscara com recobrimento total menos nas barras coletoras, ilustrada na Figura 4.23. Os resultados também foram comparados com aqueles de células solares com pasta de AI depositada em toda a superfície posterior.



Figura 4.23. Desenho da máscara posterior para depositar a pasta de Al em toda a superfície com exceção das barras coletoras de 10 mm de largura.

Primeiramente, desenvolveu-se um processo e em metade das células solares depositou-se a pasta de AI em toda a face posterior da lâmina de silício e após a secagem desta pasta, depositaram-se as barras coletoras de Ag/AI sobre a pasta de AI e, então, foram secadas. A outra metade de células foi fabricada com a deposição da pasta de AI em toda a face posterior da lâmina de silício, menos nas barras coletoras. Após a secagem da pasta de AI, depositaram-se as barras coletoras de Ag/AI nas regiões sem AI. Em seguida, após a secagem destas, foi depositada a malha frontal de Ag e, após a secagem da mesma, foi realizada a difusão do AI e a queima das pastas de Ag/AI e Ag no mesmo processo térmico.

As T<sub>Q-D</sub> utilizadas foram de 880 °C e 890 °C. A Tabela 4.8 apresenta as características elétricas médias das 17 células solares fabricadas. Observa-se que as células solares apresentaram eficiências baixas devido a problemas ocorridos durante a difusão de fósforo, resultando em elevada resistência de folha com valor médio de (105 ± 21)  $\Omega/\Box$  na superfície frontal e de (117 ± 24)  $\Omega/\Box$  na superfície posterior. Isto ocasiona uma alta resistência em série devido à resistência de contato.

Tabela 4.8. Parâmetros elétricos das células solares com metalização na face posterior formada pela deposição da pasta de AI PV 381 em toda a superfície com exceção das barras coletoras e com recobrimento total.

Т <sub>Q-D</sub> (°С)	Formação da Metalização Posterior	Voc (mV)	Jsc (mA/cm²)	FF	η (%)
880	Sem Al nas barras coletoras	561 ± 6	28,6 ± 0,5	$0,382 \pm 0,007$	6,13 ± 0,14
880	Al em toda a área	568 ± 3	$28,4 \pm 0,5$	$0,50 \pm 0,06$	$8,0 \pm 0,9$
890	Sem Al nas barras coletoras	566 ± 5	$29,9 \pm 0,5$	0,418 ± 0,011	7,1 ± 0,3
	Al em toda a área	571,5 ± 2,0	$29,6 \pm 0,3$	0,433 ± 0,011	7,33 ± 0,20

Com a temperatura de 880 °C, obteve-se um maior fator de forma, de 0,50, e com a temperatura de 890 °C, obteve-se a maior Voc de 571,5 mV. A Jsc aumentou quando se aumentou a temperatura. A célula solar mais eficiente foi de 8,0 %. A diferença no fator de forma para  $T_{Q-D}$  de 880 °C pode ser explicada devido a problemas com o alinhamento durante a metalização.

Devido aos problemas ocorridos durante o processo anterior, como a alta resistência de folha, obtiveram-se resultados pouco conclusivos. Com base nisto, foi desenvolvido um processo com a máscara com recobrimento total de Al com exceção nas barras coletoras. Para fabricação das células solares, primeiramente foi depositada a pasta de Al em toda a face posterior da lâmina de silício menos nas barras coletoras. Depois da secagem da pasta de Al, depositaram-se as barras coletoras de Ag/Al. Foi realizada a difusão do Al e a queima das pastas de Ag/Al e Ag, com processo térmico de 880 °C a 910 °C. Para cada T<sub>Q-D</sub> foram fabricadas 4 células solares e os valores médios das características elétricas são apresentados na Tabela 4.9. Novamente, verifica-se que há uma tendência da redução da Voc e

do fator de forma com o aumento da temperatura de queima/difusão, de 579 mV e 0,758 para  $T_{Q-D}$  de 880 °C para 564 mV e 0,740 para  $T_{Q-D}$  de 910 °C. O comportamento do FF está relacionado a um aumento da resistência em série, conforme apresentado no item 2.4.

A maior eficiência média foi de 13,3 % que foi obtida para  $T_{Q-D}$  de 880 °C, com valores de Voc e Jsc, de 579 mV e de 30,3 mA/cm<sup>2</sup>, respectivamente.

Tabela 4.9. Parâmetros elétricos das células solares com metalização na face posterior formada pela deposição da pasta de AI PV 381 em toda a superfície com exceção das barras coletoras.

Т <sub>Q-D</sub> (°С)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)
880	579 ± 8	$30,3 \pm 0,7$	$0,758 \pm 0,006$	13,3 ± 0,5
890	576 ± 6	29,8 ± 0,7	0,760 ± 0,011	13,0 ± 0,6
900	574 ± 9	$30,0 \pm 0,4$	$0,758 \pm 0,008$	$13,0 \pm 0,4$
910	564 ± 6	30,1 ± 0,7	0,7396 ± 0,0020	$12,5 \pm 0,4$

A melhor eficiência foi de 13,7 % como mostra a curva J-V apresentada na Figura 4.24. Neste caso, a Jsc foi de 30,8 mA/cm<sup>2</sup> e a Voc foi de 583 mV. Observase que o fator de forma e a Voc diminuíram para  $T_{Q-D}$  de 910 °C.



Figura 4.24. Características J-V das melhores células solares fabricadas com deposição de AI em toda superfície menos nas barras coletoras para T<sub>Q-D</sub> = 880 °C, 890 °C, 900 °C e 910 °C.

## 4.4.2.2.c. Comparação de Células com Diferentes Formações das Barras Coletoras

Com o objetivo de comparar a influência nos parâmetros elétricos da formação da malha metálica na face posterior, foi realizado um processo no qual a metade das células solares foi fabricada com a deposição das barras coletoras sobre o AI e na outra metade foram fabricadas células solares com as barras coletoras depositadas diretamente no Si, depois da deposição da pasta de AI.

As  $T_{Q-D}$  utilizadas foram 880 °C e 890 °C. A Tabela 4.10 apresenta as características elétricas das 18 células solares fabricadas.

Analisando a Tabela 4.10, percebe-se que novamente as células que possuem Al em toda a área apresentaram melhores resultados, que as células solares com barras coletoras depositadas diretamente sobre o silício. Neste caso, há alinhamento das barras coletoras em relação ao BSF de Al, e, desta forma, podem surgir problemas associados a este alinhamento. Para  $T_{Q-D}$  de 890 °C obteve-se a maior eficiência de 13,8 %, e a média foi de 13,7 %. O maior resultado para o fator de forma foi de 0,77 para esta temperatura de difusão/ queima. Contudo, para  $T_{Q-D}$  de 880 °C obtiveram-se resultados satisfatórios para o fator de forma para algumas células solares com máscara das barras coletoras depositadas diretamente sobre o Si. O maior valor de fator de forma foi de 0,76. Para  $T_{Q-D}$  de 890 °C, o fator de forma de células com as barras coletoras depositadas sobre o Si diminuiu para o valor médio de 0,68. Isto pode ser explicado devido a falta de alinhamento das barras coletoras.

Observou-se que para células solares com Al em toda a área, onde as barras coletoras foram depositadas sobre a pasta de Al, a Voc e a Jsc tendem a aumentar a medida que se aumenta a  $T_{Q-D}$ . Porém, as células solares nas quais as barras coletoras são colocadas diretamente na lâminas de silício, após a deposição de Al em toda a superfície, menos nas barras coletoras, a Jsc praticamente é inalterada pela  $T_{Q-D}$ . A maior Voc de 585 mV, resultou na eficiência de 13,8 % e foi obtida com a deposição das barras coletoras sobre a pasta de Al.

Apesar das células solares com AI em toda a superfície apresentarem os melhores resultados, observou-se experimentalmente que houve a separação das barras coletoras depositadas sobre a pasta de AI, ou seja, as barras coletoras sobre a camada de AI porosa não apresentaram boa aderência. Por isso estudou-se a formação da metalização posterior [56], depositando as barras coletoras diretamente sobre o silício. Para melhorar o alinhamento das barras coletoras em relação a pasta de AI, desenvolveu-se um processo no qual as barras coletoras de Ag/AI foram depositadas antes de usar a máscara que evita a deposição da pasta de AI no local das barras coletoras. Halm *et al.* [57] comentaram que isto facilita a etapa de soldagem.

Tabela 4.10. Parâmetros elétricos das células solares com metalização na face posterior formada pela deposição da pasta de Al PV 381 em toda a superfície e em toda superfície menos nas barras coletoras onde a pasta de Ag/Al foi utilizada para a formação das barras coletoras, depositadas após a pasta de Al.

Tipo de Máscara	Т <sub>Q</sub> (°С)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm²)	FF	η (%)
		571,9	29,5	0,738	12,4
Al em toda	880 °C	583,1	30,2	0,727	12,8
área		583,9	30,3	0,764	13,5
	Média	580 ± 7	$30,0 \pm 0,5$	0,743 ± 0,019	12,9 ± 0,5
		579,2	30,5	0,763	13,5
		581,3	29,8	0,765	13,2
Sem Al nas	880 °C	570,2	29,1	0,725	12,0
coletoras		581,2	30,0	0,683	11,9
		569,0	29,4	0,678	11,3
	Média	576 ± 6	$29,8 \pm 0,5$	$0,72 \pm 0,04$	12,4 ± 0,9
		584,2	30,2	0,771	13,6
	900 °C	582,1	30,4	0,768	13,6
Al em toda área	890 C	584,8	30,6	0,771	13,8
		582,0	30,7	0,771	13,8
	Média	583,3 ± 1,4	$30,49 \pm 0,20$	0,7703 ± 0,0015	13,70 ± 0,10
Sem Al nas	800 °C	582,6	30,2	0,684	12,0
barras coletoras	090 C	573,0	29,6	0,674	11,4
	Média	578 ± 7	29,9 ± 0,4	0,680 ± 0,010	11,7 ± 0,4

A T<sub>Q-D</sub> foi variada nos intervalos de 860 °C a 900 °C. Aumentou-se a espessura do filme AR para 95 nm, conforme resultados obtidos por Cenci [58].

Primeiramente foram depositadas as barras coletoras de Ag/Al, ilustradas na Figura 4.22. Após secagem, depositou-se a pasta de Al com auxílio da máscara com espaços vazios no local das barras coletoras e, então, a pasta foi seca. Depositou-se a malha frontal, onde a pasta utilizada foi a Solamet<sup>®</sup> PV 16A. Esta pasta apresenta aditivos em sua composição melhores que a pasta PV 159, que afetam o desempenho dos contatos frontais, diminuindo a resistência de contato.

Foram fabricadas 15 células solares cujas características elétricas podem ser observadas na Tabela 4.11.

Os resultados obtidos foram inferiores, comparados àqueles das células solares fabricadas com AI em toda a superfície, porém apresentaram homogeneidade. O melhor resultado foi obtido com Voc = 581 mV, Jsc = 29,7 mA/cm<sup>2</sup>, FF = 0,78 e  $\eta$  = 13,4 % para T<sub>Q-D</sub> de 880 °C. Para esta T<sub>Q-D</sub> foi obtida a melhor eficiência média de 12,8 %.

Os valores do fator de forma diminuíram para  $T_{Q-D}$  a partir de 890 °C. O maior valor médio obtido foi de 0,75 para  $T_{Q-D}$  de 880 °C e o valor de 0,71 foi obtido para  $T_{Q-D}$  de 890 °C e 900 °C. A Voc e a Jsc praticamente não foram afetadas pela  $T_{Q-D}$  das pastas metálicas.

Comparando a Tabela 4.10 com a Tabela 4.11 pode-se concluir que o método para a metalização na face posterior afeta principalmente o fator de forma. A deposição das barras coletoras sobre a pasta de Al apresentou os melhores resultados para o fator de forma, porém observou-se a separação das barras coletoras para T<sub>Q-D</sub> maiores que 900 °C. Com a deposição das barras coletoras diretamente sobre o silício após a deposição da pasta de Al, não foi obtido um alinhamento adequado das barras em relação ao BSF, e consequentemente, o fator

de forma variou de 0,67 a 0,76. A deposição das barras coletoras antes da deposição da pasta de AI em toda a superfície posterior, com exceção da região das barras coletoras, possibilitou maior facilidade no alinhamento. Para cada  $T_{Q-D}$  o fator de forma variou menos. O maior valor médio foi de (0,749 ± 0,023) obtido com  $T_{Q-D}$  = 880 °C.

Tabela 4.11. Parâmetros elétricos das células solares com metalização na face posterior formada pela deposição primeiramente da pasta de Ag/Al nas barras coletoras, e seguida da deposição da pasta de PV 381 em toda a superfície da lâmina, menos nas barras coletoras.

Т <sub>Q-D</sub> (°С)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)
860°C	575,8	29,0	0,747	12,5
Média	575,8	29,0	0,747	12,5
	576,0	29,5	0,725	12,3
970°C	577,6	29,5	0,732	12,5
870 C	578,5	29,4	0,738	12,6
	575,9	29,3	0,732	12,3
Média	577,0 ± 1,3	29,41 ± 0,10	$0,732 \pm 0,006$	12,42 ± 0,12
	577,3	29,5	0,740	12,6
880°C	577,8	29,5	0,732	12,5
	580,8	29,7	0,775	13,4
Média	578,6 ± 1,9	29,56 ± 0,12	$0,749 \pm 0,023$	12,8 ± 0,5
	576,5	29,4	0,712	12,1
800°C	577,3	29,3	0,711	12,0
890 C	574,9	29,0	0,698	11,6
	576,8	28,9	0,707	11,8
Média	576,4 ± 1,0	29,1 ± 0,3	$0,707 \pm 0,006$	11,87 ± 0,21
900°C	577,2	29,4	0,710	12,0
	578,1	29,4	0,726	12,4
	577,7	29,4	0,710	12,1
Média	$577,7 \pm 0,4$	29,41 ± 0,05	$0,715 \pm 0,009$	12,15 ± 0,18

# 4.4.2.3. Otimização de Dispositivos com Barras Coletoras Depositadas antes da Pasta de Al

## 4.4.2.3.a. Influência da Temperatura de Secagem da Pasta de Prata

A Temperatura de Secagem ( $T_S$ ) da pasta de Ag pode influenciar na eficiência das células solares. Durante esta etapa todos os solventes na pasta devem ser evaporados. A  $T_S$  da pasta de Ag foi variada de 220 °C a 330 °C, segundo informações fornecidas pelo fabricante.

Experimentalmente notou-se que a temperatura que vinha sendo usada de 150 °C para todas as 3 pastas não estava secando completamente os materiais.

Para fabricar as células solares adotou-se o processo a seguir. Depositaramse as barras coletoras formadas pela pasta de Ag/Al. Esta pasta foi seca na temperatura de 150 °C. Depositou-se então a pasta de Al em todo o restante da superfície, menos nas barras coletoras. A temperatura de secagem para a pasta de Al foi de 220 °C. Na sequência foi depositada a malha metálica frontal e a T<sub>S</sub> foi otimizada. A T<sub>Q-D</sub> foi 880 °C. Os resultados obtidos em função da T<sub>S</sub> da pasta frontal estão apresentados na Tabela 4.12.

Analisando os resultados do primeiro processo, onde foram produzidas 14 células solares, nota-se que a eficiência apresenta uma tendência de aumentar com o aumento da  $T_S$  até 300 °C. Este resultado está influenciado pelo comportamento da Jsc. O fator de forma é maior que 0,76 para todas as  $T_S$  estudadas.

No segundo processo adotou-se a mesma metodologia de fabricação do primeiro processo, porém aumentou-se a  $T_s$  até 330 °C para verificar a influência da secagem da pasta, como pode ser visto na Tabela 4.12. Foram fabricadas 17 células solares. Verificou-se que para valores da  $T_s$  acima de 300 °C, não houve grandes

diferenças nos resultados para Voc, Jsc, FF e  $\eta$ . Para T<sub>Q-D</sub> de 880 °C e T<sub>S</sub> = 300 °C, o fator de forma foi em média de 0,78, resultando na eficiência de 12,72 %.

Foi realizado um processo final, para confirmar os melhores resultados obtidos para T<sub>S</sub> de 300 °C, pois o segundo processo apresentou menores eficiências o que pode ser devido a problemas com a texturação. Adotou-se a mesma metodologia de fabricação do primeiro processo, porém a T<sub>S</sub> para a pasta de Al foi de 270 °C e foram fabricadas 6 células solares.

Da Tabela 4.12, pode-se confirmar os resultados obtidos no primeiro processo para  $T_S = 300$  °C no terceiro processo, a Jsc foi 30,4 mA/cm<sup>2</sup> e a Voc foi de 581 mV, obtendo-se a eficiência de 13,5 %. Com estes resultados obtidos, adotou-se  $T_S =$ 300 °C para a pasta frontal Ag PV 16A,  $T_S = 150$  °C para a pasta das barras coletoras Ag/Al PV 202 e  $T_S = 270$  °C para a pasta Al PV 381.

Tabela 4.12. Parâmetros elétricos das células solares com metalização na face posterior formada pela deposição primeiramente das barras coletoras de Ag/Al, e seguida da deposição da pasta de Al PV 381 em toda a superfície menos nas barras coletoras em função da temperatura de secagem da pasta de Ag para T<sub>Q-D</sub>.

Processo	T <sub>S</sub> (°C)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)
	220	572,2 ± 0,8	29,83 ± 0,23	$0,760 \pm 0,004$	12,98 ± 0,18
	240	572,4 ± 0,7	$29,92 \pm 0,04$	$0,764 \pm 0,004$	13,09 ± 0,03
(1°)	260	573,2 ± 0,6	$30,00 \pm 0,14$	0,771 ± 0,004	13,26 ± 0,14
	280	572,2 ± 0,5	30,1 ± 0,3	$0,7759 \pm 0,0020$	13,35 ± 0,20
	300	582,0 ± 1,5	30,11 ± 0,21	0,771 ± 0,003	13,52 ± 0,20
	280	571,4 ± 0,3	$28,8 \pm 0,3$	$0,774 \pm 0,005$	12,75 ± 0,09
	300	571,3 ± 0,5	$28,70 \pm 0,04$	$0,7759 \pm 0,0023$	$12,72 \pm 0,06$
(2°)	320	571,9 ± 1,2	28,65 ± 0,12	$0,778 \pm 0,004$	$12,74 \pm 0,09$
	330	571,6 ± 0,6	28,73 ± 0,17	$0,776 \pm 0,008$	12,75 ± 0,10
	200	571,81 ± 1,09	28,78 ± 0,12	$0,7724 \pm 0,0020$	$12,71 \pm 0,04$
(3°)	300	580,8 ± 2,0	$30,4 \pm 0,5$	$0,765 \pm 0,006$	13,51 ± 0,15

As Figuras 4.25 (a) e (b) apresentam o mapeamento do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários medido em células solares por meio da técnica LBIC. A Figura 4.25 (a) mostra os resultados de uma célula solar com os

seguintes parâmetros elétricos: Voc = 571 mV, Jsc = 29,6 mA/cm<sup>2</sup>, FF = 0,76 e  $\eta$  = 12,8 %. Esta célula foi processada com T<sub>S</sub> para a pasta de Ag e Al de 220 °C e T<sub>Q-D</sub> = 880 °C. O valor médio de L<sub>D</sub> foi de 132 µm, variando de 98 µm a 166 µm. Já na Figura 4.25 (b), trata-se de uma célula solar com os seguintes parâmetros elétricos: Voc = 571 mV, Jsc = 28,9 mA/cm<sup>2</sup>, FF = 0,77 e  $\eta$  = 12,7 %. Esta célula apresentou o valor médio de L<sub>D</sub> de 132 µm e foi processada com a T<sub>Q-D</sub> de 880 °C e T<sub>S</sub> de 280 °C e 270 °C para a pasta de prata e Al, respectivamente. Este parâmetro variou de 102 µm a 157 µm. A eficiência das duas células solares é similar, pois ao comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários não foi afetado pela temperatura de secagem das pastas de Ag.



Figura 4.25. Mapeamento do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários em células solares com barras coletoras de 10 mm de largura com temperatura de secagem da pasta de Ag (a) de 220 °C e (b) de 280 °C.

A Figura 4.26 apresenta a curva J-V da melhor célula. A curva apresentou os seguintes parâmetros elétricos: Voc = 583 mV, Jsc = 30,3 mA/cm<sup>2</sup>, FF = 0,77 e  $\eta$  = 13,6 %. A T<sub>S</sub> adotada para a secagem da pasta de Ag foi de 300 °C e a T<sub>S</sub> para a pasta de Al foi de 270 °C.



Figura 4.26. Curva J-V da melhor célula solar para temperatura de secagem de 300 °C referente ao primeiro processo.

### 4.4.2.3.b. Influência da Temperatura de Queima

Para avaliar a influência da  $T_{Q-D}$  em células solares com barras coletoras depositadas antes da pasta de AI, foi utilizada a máscara mostrada na Figura 4.23 com largura das barras coletoras de 10 mm.

Para a formação da região de BSF. Primeiramente, as barras coletoras de Ag/AI foram depositadas e a pasta foi secada. A seguir, depositou-se AI em toda a face posterior da lâmina de silício com exceção da região com Ag/AI. Após a secagem da pasta de AI, foi depositada a malha frontal de Ag e, após a secagem da mesma, foi realizada a difusão do AI e a queima das pastas de Ag, AI e Ag/AI no mesmo processo térmico.

Variou-se a  $T_{Q-D}$  de 860 °C a 900 °C. Foram fabricadas de 3 a 4 células solares para cada  $T_{Q-D}$ . As características elétricas podem ser vistas na Tabela 4.13. Nota-se que a Voc e a Jsc praticamente não foram modificadas a medida que aumentou-se a  $T_{Q-D}$ . O maior valor encontrado, em média, para a Voc foi de 579 mV para a  $T_{Q-D}$  = 860 °C e para a Jsc o melhor valor médio foi de 30,53 mA/cm<sup>2</sup> para  $T_{Q-D}$  = 880 °C.

Verificou-se que o fator de forma, apresentou valores altos, porém, decresce com o aumento da temperatura. apresentou valores altos. O maior valor médio obtido foi de 0,78 que, consequentemente, resultou na maior eficiência média de 13,6 % para a  $T_{Q-D} = 860$  °C.

Nas Figuras 4.27 e 4.28 mostram-se a secção transversal da pasta de AI e da pasta de Ag/AI, que forma o campo retrodifusor e as barras coletoras de 10 mm de largura, respectivamente, obtidas no microscópio eletrônico de varredura (MEV). A altura das barras coletoras é aproximadamente 3,7 vezes maior que a da pasta de AI. A altura das barras coletoras, ilustrada na Figura 4.28, variou de 74  $\mu$ m a 77  $\mu$ m, e a altura da região de BSF, ilustrada na Figura 4.27, formada com a pasta de AI, foi de 17  $\mu$ m a 27  $\mu$ m.

Tabela 4.13. Parâmetros elétricos das células solares com metalização na face posterior formada pela deposição primeiramente das barras coletoras de Ag/AI de 10 mm de largura, seguida da deposição da pasta de AI PV 381 em toda a superfície menos nas barras coletoras em função da  $T_{Q-D}$ .

N° de Células	Т <sub>Q-D</sub> (°С)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)
3	860	579 ± 3	30,1 ± 0,3	0,781 ± 0,005	13,62 ± 0,21
4	870	574,1 ± 2,0	30,1 ± 0,4	0,780 ± 0,003	13,48 ± 0,23
4	880	577,2 ± 0,4	30,53 ± 0,20	0,772 ± 0,003	13,61 ± 0,06
4	890	576,7 ± 1,2	30,50 ± 0,20	0,767 ± 0,004	13,49 ± 0,09
3	900	577,0 ± 2,0	$30,5 \pm 0,4$	$0,759 \pm 0,004$	13,38 ± 0,24

En m	Tite our	- Internet
20. µm		26.9 µm
Acc.V Spot Magn 20.0 kV 4.3 500x	Det WD BSE 10.2	100 <i>µ</i> m

Figura 4.27. Altura da camada de Al poroso após a queima das pastas metálicas.



Figura 4.28. Altura das barras coletoras de Ag/Al de 10 mm de largura, após a queima das pastas metálicas.

A fim de comparar células solares com barras coletoras de diferentes larguras, desenvolveram-se processos nos quais variou-se a  $T_{Q-D}$  de 810 °C a 860 °C. Foram fabricadas células solares com barras coletoras de 10 mm e 3,8 mm de largura. Para cada  $T_{Q-D}$  foram processados de 3 a 4 dispositivos. Os resultados das caracterizações elétricas estão na Tabela 4.14. Nas Figuras 4.29 (a) e (b) mostram-se as máscaras utilizadas para a metalização na face posterior, para formar as barras coletoras (Figura 4.29 (b)) e o campo retrodifusor de Al (Figura 4.29 (a)). Foi diminuída a largura das barras coletoras para reduzir a recombinação na região posterior, devido ao aumento da área com BSF. A largura de uma barra coletora das células solares fabricadas é mostrada na Figura 4.30. Nota-se que é de aproximadamente 3,6 - 3,7 mm.



Figura 4.29. (a) Desenho da máscara com barras coletoras posteriores de 3,8 mm de largura.



(b) Desenho das barras coletoras posteriores de 3,8 mm de largura.



Figura 4.30. Largura da barra coletora de 3,8 mm de células solares com deposição primeiramente das barras coletoras.

Da Tabela 4.14 verifica-se que para células solares com menor largura das barras coletoras, o fator de forma foi de 0,57 para a  $T_{Q^-D} = 810$  °C e 0,76 para  $T_{Q^-D} = 850$  °C, aumentando a eficiência média de 9,3 % para 12,5 %. A máxima eficiência média atingida foi de 12,7 %.

As células solares com barras coletoras de 10 mm de largura apresentaram resultados similares. Por exemplo, para a  $T_{Q^-D}$  de 820 °C, os fatores de forma foram similares, porém a Jsc foi um pouco menor para células com barras coletoras de maior largura.

As tensões elétricas obtidas apresentaram baixos valores. Entretanto, apresentaram uma tendência de aumentar à medida que a  $T_{Q-D}$  aumentou. O maior valor da Voc média foi da ordem de 550 mV. A Jsc foi similar para todas as  $T_{Q-D}$ , para células com as menores larguras das barras coletoras.

Porém, apresentou uma tendência de aumento com aumento da  $T_{Q-D}$  para dispositivos com barras coletoras de 10 mm. O fator de forma aumentou com a  $T_{Q-D}$ . Valores superiores a 0,76 foram obtidos para  $T_{Q-D}$  maiores que 850 °C. A maior eficiência média, de 13,0 % foi medida em células solares com as maiores barras coletoras e a maior  $T_{Q-D}$ , de 860 °C.

Tabela 4.14. Parâmetros elétricos das células solares com metalização na face posterior formada pela deposição primeiramente das barras coletoras de Ag/Al de 3,8 mm e 10 mm de largura e seguida da deposição da pasta de Al PV 381 em toda a superfície, menos nas barras coletoras, em função da  $T_{Q-D}$ .

Processo	N° de Cél.	Т <sub>Q-D</sub> (°С)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)
		810	544,28 ± 0,03	30,02 ± 0,12	0,57 ± 0,06	9,3 ± 1,0
Máscara com		820	547,2 ± 1,2	$30,24 \pm 0,05$	0,699 ± 0,023	11,6 ± 0,4
barra coletora 3,8	3	830	548,2 ± 0,3	$30,26 \pm 0,04$	0,734 ± 0,012	12,18 ± 0,22
mm		840	550,1 ± 0,6	$30,40 \pm 0,06$	0,757 ± 0,003	12,66 ± 0,09
		850	547,3 ± 2,0	30,07 ± 0,20	0,761 ± 0,003	12,53 ± 0,07
	3	820	545,5 ± 1,2	29,32 ± 0,7	0,719 ± 0,012	11,5 ± 0,4
Máscara com		830	547,6 ± 0,4	28,96 ± 0,7	0,737 ± 0,007	11,7 ± 0,3
barra coletora 10 mm	4	840	548,8 ± 0,6	$29,89 \pm 0,4$	0,748 ± 0,018	$12,3 \pm 0,4$
	4	850	551,03 ± 0,8	$30,42 \pm 0,20$	$0,768 \pm 0,004$	12,90 ± 0,12
	3	860	553,07 ± 1,2	30,64 ± 0,20	0,766 ± 0,005	13,00 ± 0,12

A Figura 4.31 apresenta a influência da T<sub>Q-D</sub> nos parâmetros elétricos das melhores células solares com BSF com barras coletoras de 10 mm.

Analisando o comportamento da Voc, na Figura 4.31 (a), verifica-se a tendência do aumento da mesma com aumento da  $T_{Q-D}$ . O melhor resultado obtido foi para  $T_{Q-D}$  de 860 °C. Há uma diferença entre os valores da Voc para cada processo. Este resultado, provavelmente, esta associado à qualidade do substrato de Si, de lotes diferentes.

O aumento da T<sub>Q-D</sub> afeta diretamente a Jsc, como ilustra a Figura 4.31 (b). A maior temperatura utilizada de 900 °C resultou na maior densidade de corrente de curto-circuito. Valores menores que 30 mA/cm<sup>2</sup> foram obtidos para temperaturas de queima/difusão menores ou iguais a 830 °C. Para a T<sub>Q-D</sub> de 900 °C, o valor médio da Jsc foi de quase 30 mA/cm<sup>2</sup>.

O fator de forma, representado na Figura 4.31 (c), apresentou um crescimento aproximadamente linear até o pico para  $T_{Q-D}$  de 860 °C. A partir desta  $T_{Q-D}$ , ocorreu

um decaimento. A eficiência foi afetada principalmente pelo fator de forma. A maior eficiência de, 13,8 %, foi obtida para  $T_{Q-D}$  de 860 °C.

Os resultados anteriores (Tabela 4.14) demonstraram que a temperatura de queima/difusão poderia ser aumentada para valores acima de 860 °C. Aprimorou-se a técnica de alinhamento da metalização posterior, para evitar problemas devido a esta etapa e foram fabricadas células solares com barras coletoras de 3,8 mm de largura. A T<sub>Q-D</sub> foi variada de 840 °C a 970 °C.

Foram processadas de 3 a 4 células solares para cada  $T_{Q-D}$ , cujos resultados são apresentados na Tabela 4.15. Observa-se que o comportamento da Voc tende a aumentar com a  $T_{Q-D}$ , até 950 °C. Para esta temperatura, obteve-se a Voc média de 597 mV. A Jsc apresentou valor médio de 30,6 mA/cm<sup>2</sup> para a  $T_{Q-D}$  de 840 °C e 32,1 mA/cm<sup>2</sup> para a  $T_{Q-D}$  de 910 °C. A partir desta temperatura a Jsc tende a diminuir.



Figura 4.31. Influência da temperatura de queima/difusão nas características elétricas de células solares com barras coletoras de 10 mm de largura do primeiro processo (azul) e do segundo processo (vermelho). (a) Voc, (b) Jsc, (c) FF e (d) η.

O fator de forma variou de 0,76 a 0,78, com exceção dos resultados obtidos para a  $T_{Q-D}$  de 970 °C. Nesta temperatura o fator de forma caiu para 0,7. Experimentalmente verificou-se que para esta temperatura ocorreu a degradação da pasta de Ag dos contatos frontais, danificando as células solares. O maior valor médio obtido para o fator de forma foi de 0,78 para  $T_{Q-D}$  de 850 °C e 860 °C, resultando na eficiência média de 13,9 % e 14,3 %, respectivamente. A célula mais eficiente foi obtida com a  $T_{Q-D}$  de 880 °C, com valor médio de 14,5 %.

A degradação da pasta de Ag ocorre a altas temperaturas devido a mesma conter em sua composição grandes quantidades de *glass frit.* É desejável e tem sido produzidas novas pastas metálicas com menor percentual de *frit*, possibilitando aumentar a T<sub>Q-D</sub>. O *glass frit* é o componente da pasta de Ag mais importante para controlar a resistência de contato [51].

Tabela 4.15. Parâmetros elétricos das células solares com metalização na face posterior formada pela deposição primeiramente das barras coletoras de Ag/AI de 3,8 mm de largura e seguida da deposição da pasta de AI PV 381 em toda a superfície, menos nas barras coletoras, em função da  $T_{Q-D}$ .

T <sub>Q-D</sub> (°C)	N° Células	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)
840		582 ± 3	$30,6 \pm 0,4$	$0,770 \pm 0,005$	$13,7 \pm 0,3$
850		581,2 ± 2,0	30,87 ± 0,14	0,777 ± 0,006	13,94 ± 0,20
860	3	584,4 ± 1,0	31,4 ± 0,3	0,777 ± 0,002	$14,28 \pm 0,20$
880		587,9 ± 2,0	31,79 ± 0,03	0,774 ± 0,002	$14,46 \pm 0,05$
900		592,2 ± 1,2	$32,02 \pm 0,03$	0,758 ± 0,002	14,37 ± 0,08
910		595,3 ± 2,0	32,1 ± 0,4	0,756 ± 0,011	$14,45 \pm 0,11$
920		594,1 ± 0,8	31,87 ± 0,06	$0,762 \pm 0,005$	$14,44 \pm 0,09$
940	4	$595,9 \pm 0,4$	31,54 ± 0,08	0,769 ± 0,001	$14,45 \pm 0,05$
950		596,8 ± 0,3	31,00 ± 0,14	$0,764 \pm 0,003$	14,13 ± 0,10
970		591,9 ± 2,0	30,2 ± 0,6	$0,69 \pm 0,04$	12,4 ± 0,9

As Figuras 4.32 (a) e (b) apresentam o mapeamento do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários medido em células solares, obtido com o equipamento WT 2000PV da empresa Semilab. A Figura 4.32 (a) mostra os resultados de uma célula solar com os seguintes parâmetros elétricos:

Voc = 548 mV, Jsc = 30 mA/cm<sup>2</sup>, FF = 0,76 e  $\eta$  = 12,5 %. Esta célula foi processada com T<sub>Q-D</sub> = 850 °C. O valor médio de L<sub>D</sub> foi 120 µm variando de 101 µm a 140 µm. Já na Figura 4.32 (b), trata-se de uma célula solar com os seguintes parâmetros elétricos: Voc = 596 mV, Jsc = 32 mA/cm<sup>2</sup>, FF = 0,77 e  $\eta$  = 14,5 %. Esta célula apresentou o valor médio de L<sub>D</sub> de 516 µm e foi processada com a T<sub>Q-D</sub> de 940 °C. Este parâmetro variou de 190 µm a 780 µm. Esta maior eficiência é devido ao comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários que é 2,5 vezes maior que a espessura da lâmina de silício (200 µm). Neste dispositivo, formou-se um campo retrodifusor efetivo que diminuiu a probabilidade de recombinação dos portadores de carga minoritários.

A Figura 4.33 apresenta a influência da  $T_{Q-D}$  nos parâmetros elétricos de células solares com região p<sup>+</sup> formada a partir de máscaras com recobrimento total de AI menos nas barras coletoras de largura de 3,8 mm, que foram depositadas antes da pasta de AI.



Figura 4.32. Mapeamento do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários em células solares com barras coletoras de 3,8 mm de largura com Voc e  $\eta$  de (a) 548 mV e 12,5 % e (b) 596 mV e 14,5 %.

Na Figura 4.33 (a) analisa-se o comportamento da Voc. Verifica-se que a Voc tende a aumentar com a  $T_{Q-D}$ . A partir de 860 °C (2° processo), há um grande crescimento da Voc com valores maiores que 595 mV. O maior valor ocorre para  $T_{Q-D}$  de 940 °C. Este resultado provavelmente está relacionado com a qualidade do substrato de Si, que varia de lote para lote. A qualidade das lâminas de Si afetam

também a Jsc. O aumento da  $T_{Q-D}$  afeta a Jsc, como ilustra a Figura 4.33 (b). A maior densidade de corrente encontrada foi para  $T_{Q-D}$  de 900 °C. A partir desta temperatura a Jsc começa a diminuir.



Figura 4.33. Influência da temperatura de queima nas características elétricas das melhores células solares fabricadas com o 1° processo (azul) e com o 2° processo (vermelho) apresentadas na Tabela 4.15. (a) Voc, (b) Jsc, (c) FF e (d) eficiência. As células solares possuem barras coletoras de 3,8 mm de largura.

O fator de forma, mostrado na Figura 4.33 (c), apresentou um crescimento até a  $T_{Q-D}$  de 860 °C, com o maior valor de aproximadamente 0,78. A partir da  $T_{Q-D}$  de 860 °C o fator de forma permanece praticamente constante. A eficiência apresentou um comportamento similar ao do fator de forma. A maior eficiência foi obtida com o 2° processo, com valor maior que 14,4 %, como se pode ver na Figura 4.33 (d).

#### 4.4.2.3.c. Influência da Velocidade de Esteira

Para avaliar a influência da velocidade de esteira (V<sub>E</sub>) nas características elétricas das células solares, foram processados dispositivos variando este parâmetro durante o processo de difusão de AI e queima das pastas metálicas de Ag, Al/Ag e AI. Baseando-se nos resultados apresentados por Rauer [59], variou-se a V<sub>E</sub> para se obter uma região p<sup>+</sup> uniforme. O tempo durante o processo de queima no forno deve ser de até 8,5 segundos que, neste caso, pode ser variado através da V<sub>E</sub>. Segundo Rauer [59], para a quantidade superficial da pasta de alumínio de 2,8 mg/cm<sup>2</sup>, o tempo do processo de queima é de 6 segundos. Portanto, variou-se a V<sub>E</sub> de 160 cm/min a 320 cm/min e, consequentemente, o tempo do processo de queima foi variado de 7 segundos a 3,6 segundos. A T<sub>Q-D</sub> utilizada foi de 880 °C.

A metodologia aplicada para a fabricação das células solares foi descrita no item anterior. Foram depositadas as barras coletoras e, após a secagem, foi depositada a pasta de Al.

Foram fabricadas de 3 a 4 células solares para cada V<sub>E</sub>, cujas características elétricas encontram-se na Tabela 4.16. Observa-se que a velocidade de esteira afeta pouco os parâmetros elétricos das células solares.

A melhor Voc, de 563,4 mV, foi obtida para a V<sub>E</sub> de 160 cm/min. Porém, o maior valor da Jsc, de 31,5 mA/cm<sup>2</sup> foi medido para V<sub>E</sub> de 240 cm/min, resultando na melhor média da eficiência de 13,4 %. Considerando todas as V<sub>E</sub>, a eficiência variou somente de 13,1 % a 13,4 %. O fator de forma apresentou valores altos, variando de 0,74 (menor V<sub>E</sub>) a 0,76.

As melhores células solares, conforme a Tabela 4.16, foram obtidas com  $V_E$  de 240 cm/min. Neste caso, o tempo do processo de queima foi 4,75 segundos, abaixo do tempo crítico apresentado por Rauer [59]. Provavelmente, o comprimento das zonas do forno de esteira afetam também a uniformidade da região de BSF.

Tabela 4.16. Parâmetros elétricos das células solares com metalização na face posterior formada pela deposição das barras coletoras de 3,8 mm de largura, seguida da deposição da pasta de AI PV 381 em função da velocidade da esteira.

Velocidade de Esteira (cm/min)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm²)	FF	η (%)
160	$563,4 \pm 0,5$	31,47 ± 0,09	0,741 ± 0,006	13,13 ± 0,09
200	$563,0 \pm 2,0$	$31,49 \pm 0,08$	$0,755 \pm 0,003$	13,39 ± 0,09
240	$560,4 \pm 2,0$	31,51 ± 0,11	0,761 ± 0,005	13,44 ± 0,20
280	$556,3 \pm 0,4$	31,26 ± 0,07	$0,764 \pm 0,004$	13,28 ± 0,05
320	557,2 ± 2,0	31,22 ± 0,10	0,7571 ± 0,0013	13,17 ± 0,10

Na Figura 4.34 mostra-se a variação dos parâmetros elétricos em função da velocidade de esteira. Verifica-se que a melhor eficiência foi obtida para  $V_E$  de 240 cm/min e é afetada diretamente pelo fator de forma. A Voc e a Jsc são pouco afetadas pela  $V_E$ . A Voc decresce a partir da  $V_E$  de 200 cm/min e a Jsc a partir da  $V_E$  de 240 cm/min.



Figura 4.34. Influência da velocidade de esteira nas características elétricas das melhores células solares com barra coletora de 3,8 mm. (a) Voc, (b) Jsc, (c) fator de forma e (d) eficiência.

## 4.4.2.3.d. Influência do Percentual de Área com Metal

Com o objetivo de comparar a influência da área com Al na face posterior, fabricaram-se células solares com diferentes percentuais da área com pasta de Al para formar a região p<sup>+</sup>.

Foram fabricadas 5 células solares com deposição da pasta de AI em toda a superfície menos nas barras coletoras de 3,8 mm de largura, depositadas antes da pasta de AI. Para comparação foram processados 3 dispositivos com malha metálica posterior formada com a pasta de AI, com recobrimento de 14,3 %, considerando as barras coletoras de 4 mm de largura e 76 trilhas de 100 µm de largura, conforme ilustra a Figura 4.35. Desta forma, formou-se uma região de BSF localizada.



Figura 4.35. Máscara posterior com 76 trilhas de 100 µm e 2 barras coletoras de 4 mm de largura.

A T<sub>Q-D</sub> e a V<sub>E</sub> utilizadas para todas as células solares foram respectivamente de 910 °C e 240 cm/min. A máscara frontal, para a formação da malha metálica frontal, possuía 34 trilhas de 100  $\mu$ m de largura e 2 barras coletoras de 1,5 mm de largura.

Os resultados são mostrados na Tabela 4.17. Percebe-se que há um decaimento da Voc, da Jsc e do FF, quando é utilizada a máscara posterior com

14,3 % de área metalizada. A eficiência média cai de 13,4 % para 11,8 %. O melhor resultado da Voc para células com recobrimento total foi de 587,3 mV, enquanto que, para as células com recobrimento menor, a Voc foi de 561,8 mV. Da mesma forma, a Jsc decaiu de 32,0 mA/cm<sup>2</sup> para 29,8 mA/cm<sup>2</sup>. Este decaimento pode ser devido a recombinações dos portadores de carga minoritários na região sem BSF, isto é, sem pasta de Al. O melhor fator de forma, de 0,75, resultou na melhor Voc, e consequentemente, na célula solar mais eficiente, de 13,8 %.

Tabela 4.17. Comparação dos parâmetros elétricos das células solares com pasta de Al em toda a face posterior menos nas barras coletoras de Ag/Al depositadas depois das barras coletoras e com pasta de Al com recobrimento de 14,3 %.

Tipo de Máscara	Célula	Voc (mV)	Jsc (mA/cm²)	FF	η(%)
	1	584,9	32,0	0,706	13,2
	2	584,7	31,5	0,733	13,5
Recobrimento Total de Al	3	587,3	31,3	0,752	13,8
menos nas barras	4	584,7	31,5	0,741	13,6
	5	585,7	29,6	0,751	13,0
	Média	585,4 ± 1,1	31,2 ± 0,9	0,737 ± 0,019	13,4 ± 0,3
	1	561,8	29,9	0,699	11,8
Recobrimento com 14,3	2	561,4	29,9	0,701	11,8
%	3	561,8	29,8	0,716	12,0
	Média	561,66 ± 0,20	29,87 ± 0,05	0,706 ± 0,009	11,84 ± 0,14

## 4.4.3. Análise do Tempo de Vida dos Portadores de Carga Minoritários

Para avaliar como cada etapa do processo de fabricação das células solares afeta o tempo de vida dos portadores de carga minoritários nas lâminas de Si-Cz grau solar, mediu-se este parâmetro após a difusão de fósforo, a secagem das pastas metálicas e o processo de queima. Utilizou-se o equipamento WT 2000PV.

O tempo de vida dos portadores de carga minoritários inicial foi medido pela técnica QSSPC (estado quase-permanente da fotocondutância) com o equipamento WCT-100. Esta medição foi realizada a fim de verificar o quanto aumentaria o tempo de vida no decorrer das etapas dos processos. O resultado encontrado foi de 30 µs.

A distribuição bidimensional do tempo de vida dos portadores de carga minoritários após a difusão de fósforo, após a secagem das pastas metálicas e após o processo de queima é mostrada na Figura 4.36. A média do tempo médio de vida dos minoritários após a difusão de fósforo foi de 120 µs, devido ao *gettering* de fósforo. Após a secagem das três pastas metálicas o tempo de vida dos minoritários foi de 208 µs, demonstrando que o forno de esteira não contamina as lâminas de silício com o filme antirreflexo depositado. O processo de queima simultânea das pastas metálicas na temperatura de 880 °C, também não degrada o tempo de vida dos minoritários. Neste caso, o valor médio foi de 190 µs, variando de 140 µs a 237 µs.



(a)

(b)



Figura 4.36. Mapeamento do tempo de vida dos portadores de carga minoritários obtido pela técnica μ-PCD após (a) a difusão de fósforo, (b) a secagem da pasta metálica de Ag/Al na temperatura de 150 °C, da pasta de Al na temperatura de 270 °C e da pasta de Ag na temperatura de 300 °C e (c) a queima simultânea das pastas metálicas na temperatura de 880 °C.

### 4.5. Células Solares com Difusão de Fósforo somente na Face Frontal

## 4.5.1. Processo de Fabricação sem Fósforo na Face Posterior

A Figura 4.37 apresenta o fluxograma com as etapas do processo com difusão de fósforo apenas na face frontal, com o objetivo de avaliar a influência da difusão de fósforo na face posterior e da passivação na face posterior com óxido de silício. Também, foi variada a temperatura de queima/difusão das pastas de AI, Ag e Ag/AI. A malha frontal foi formada com 34 trilhas de 100 µm de largura com 2 barras coletoras de 1,5 mm de largura cada e a pasta PV 16A. O fator de sombra desta máscara é de 7,7 %. Na face posterior, foi mantido o processo de metalização anterior. A V<sub>E</sub> de esteira foi de 240 cm/min e a espessura do filme antirreflexo foi de 95 nm.

Foi necessário acrescentar etapas no processo de fabricação para evitar a difusão de fósforo na face posterior, como ilustra a Figura 4.37. Para isso, foi crescido dióxido de silício nas faces das lâminas de Si e, após a deposição de resina em uma face, foi atacado o óxido na outra face em HF tampão. Após a limpeza da resina, foi realizada a limpeza RCA para preparar as lâminas para a difusão de fósforo na face sem dióxido de silício.

Para a formação do emissor n<sup>+</sup> das células solares foi realizada a difusão de fósforo (utilizando POCl<sub>3</sub>) somente na face frontal, na temperatura de 875 °C e tempo de 60 minutos, mesmos parâmetros utilizados nos processos com fósforo em ambas as faces. A resistência de folha medida variou entre 31  $\Omega/\Box$  a 45  $\Omega/\Box$ , com média de (37 ± 4)  $\Omega/\Box$ .

Após a difusão de fósforo, extraiu-se todo o óxido na face posterior em metade das lâminas de Si e na outra metade somente atacou-se o silicato de fósforo na face frontal, mantendo o óxido na face posterior para a passivação.



Figura 4.37. Fluxograma do processo de fabricação de células com

difusão de fósforo somente na face frontal e oxidação na superfície posterior [53].

## 4.5.2. Influência do Óxido de Passivação na Face Posterior

Este processo foi realizado a fim de avaliar a influência do óxido na face posterior e comparar os resultados com os de células solares sem óxido de passivação na face posterior.

Foram fabricadas quatro células solares sem passivação na face posterior e três células solares com óxido na face posterior, na qual foi depositada a camada de pasta de Al. Os resultados para a  $T_{Q-D}$  de 900 °C podem ser visualizados na Tabela 4.18.

De acordo com a Tabela 4.18, a Voc e Jsc diminuíram para células com dióxido de silício na superfície posterior. O maior valor médio da Voc de 601 mV, foi obtido para as células solares sem óxido e o maior valor médio para a Jsc foi de 32,8 mA/cm<sup>2</sup>. Para células com óxido, os valores médios da Voc e Jsc foram de 589 mV e 31,2 mA/cm<sup>2</sup>, respectivamente. A eficiência média das células solares com passivação foi de 14,1 %, menor que a eficiência de 14,8 % medida em células solares sem passivação na face posterior. Os maiores valores do fator de forma, de 0,76, foram obtidos em células solares com dióxido de Si. Portanto, pode se verificar que o Al atinge completamente a superfície do Si e a camada de óxido torna-se uma barreira aumentando um pouco a resistência em série. E não produz passivação.

Processo	Célula	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)
	1	600,2	33,0	0,730	14,5
	2	600,3	32,8	0,756	14,9
Sem óxido	3	601,0	32,8	0,758	14,9
	4	600,9	32,6	0,756	14,8
	Média	600,6 ± 0,4	32,81 ± 0,17	0,750 ± 0,013	14,78 ± 0,21
Com óxido	1	588,1	31,3	0,762	14,0
	2	591,4	31,3	0,764	14,1
	3	587,7	31,2	0,764	14,0
	Média	589,1 ± 2,1	31,25 ± 0,03	0,7635 ± 0,0014	14,06 ± 0,07

Tabela 4.18. Parâmetros elétricos das células solares com e sem passivação com dióxido de Si, para a temperatura de queima de 900 °C.

A Figura 4.38 apresenta as curvas J-V das melhores células solares com BSF de Al com e sem óxido de passivação na superfície posterior. Nota-se que a Voc e a Jsc são maiores para o dispositivo sem passivação. O maior Voc obtido para a célula solar sem óxido foi de 601 mV e o maior valor para a Jsc foi de 33,0 mA/cm<sup>2</sup>. Para células com óxido os valores de Voc e Jsc foram de 588 mV e 31,2 mA/cm<sup>2</sup>, respectivamente. A célula solar com maior eficiência foi de 14,9 %, obtida em dispositivos sem passivação na face posterior.



Figura 4.38. Curvas J-V das melhores células solares fabricadas com e sem dióxido de Si na face posterior com temperatura de queima/difusão de 900 °C.

Ao comparar a Tabela 4.18 com a Tabela 4.15, verifica-se que as células solares sem difusão de fósforo na face posterior apresentam a Voc e a Jsc um pouco maior. A Voc aumenta de 592 mV para 601 mV e a Jsc de 32,0 mA/cm<sup>2</sup> para 32,8 mA/cm<sup>2</sup>. O fator de forma é similar. Consequentemente, a eficiência aumenta de 14,4 % para 14,8 %. Pode-se concluir que a difusão de Al compensa a região n<sup>+</sup> dopada com fósforo de forma eficaz. Portanto, o aumento em apenas 0,4 % (absoluto) da eficiência, não compensa o aumento do número de etapas do processo e, consequentemente, do custo do processo de fabricação.

O processo de fabricação de células solares foi repetido para uma maior  $T_{Q-D}$ , a fim de comparar a influência da temperatura de queima/difusão. A  $T_{Q-D}$  utilizada foi de 940 °C. Foram fabricadas 5 células solares sem dióxido de Si na face posterior e 4 células solares com óxido na face posterior. Os resultados dos parâmetros elétricos são apresentados na Tabela 4.19.

De acordo com a Tabela 4.19, observa-se que os valores médios da Voc e da Jsc apresentaram valores semelhantes, para dispositivos com passivação e sem passivação. Novamente, nota-se que o fator de forma é um pouco maior para células solares com dióxido de silício na face posterior. A eficiência média é de 14,1 % para ambos conjuntos de células solares, porém dispositivos com passivação apresentaram um desvio padrão um pouco maior, de 0,4 %.

Processo	Célula	Voc (mV)	Jsc (mA/cm²)	FF	η (%)
	1	601,6	32,3	0,742	14,4
	2	594,3	31,5	0,743	13,9
Som ávido	3	594,9	31,6	0,746	14,0
Sem oxido	4	592,1	31,7	0,744	14,0
	5	594,8	31,6	0,752	14,2
	Média	596 ± 4	31,8 ± 0,3	0,745 ± 0,004	14,10 ± 0,19
Com óxido	1	596,8	30,6	0,737	13,5
	2	598,6	31,6	0,755	14,3
	3	597,9	31,5	0,762	14,3
	4	598,7	31,5	0,757	14,3
	Média	598,0 ± 0,9	31,3 ± 0,4	0,753 ± 0,011	14,1 ± 0,4

Tabela 4.19. Parâmetros elétricos das células solares com e sem passivação com dióxido de Si para a temperatura de queima de 940 °C.

Com o aumento da  $T_{Q-D}$ , os parâmetros elétricos das células solares sem passivação, reduziram-se e ficaram similares aos dos dispositivos com passivação. Nas células solares com dióxido de silício, com o aumento da  $T_{Q-D}$ , a Voc aumentou da ordem de 10 mV. A Figura 4.39 também apresenta uma comparação das curvas J-V das melhores células solares com BSF formado na temperatura de 940 °C com e sem óxido. Nota-se uma diferença na Jsc. A eficiência, de 14,3 % - 14,4 %, é similar para células com e sem passivação na face posterior.



Figura 4.39. Curvas J-V da melhores células solares fabricadas com e sem óxido na face posterior e temperatura de queima/difusão de 940 °C.

## 4.6. Influência da Espessura de Alumínio

Segundo May *et al.* [60], a difusividade do alumínio não depende apenas da temperatura de queima, mas também do volume de alumínio depositado. Baseado nesta afirmação estudou-se a influência da quantidade de pasta de Al depositada nos parâmetros elétricos das células solares. Para avaliar o efeito da densidade superficial (g/cm<sup>2</sup>) da pasta de Al, foram processadas células solares com uma, duas e três camadas de pasta de Al.

O processo de fabricação foi o apresentado anteriormente, com difusão de fósforo em ambas as faces e após a deposição do filme antirreflexo de 95 nm, depositaram-se inicialmente as barras coletoras de 3,8 mm de largura e em seguida a pasta de Al. Para a deposição de duas camadas de alumínio, primeiramente depositou-se a camada 1 e, após a secagem desta camada, depositou-se a camada 2, seguida da secagem da segunda camada. O mesmo procedimento foi realizado para a deposição de três camadas. A temperatura de queima das pastas metálicas e da difusão de Al foi otimizada experimentalmente para dispositivos com uma, duas e três camadas de pasta de Al. Para isso, variou-se a T<sub>Q-D</sub> de 840 °C a 970 °C.

Os resultados médios obtidos para 3 e 4 células solares com uma camada de pasta de Al são apresentados na Tabela 4.20. Neste caso, a densidade superficial ( $\rho$ ) média de pasta de Al foi de 2,8 g/cm<sup>2</sup>. A espessura da região de BSF (W<sub>BSF</sub>) foi obtida com a Equação 3.1. Na Tabela 4.21 apresenta-se a espessura da região do BSF em função da temperatura de queima das pastas metálicas e da concentração de Si na liga eutética Al-Si. Nota-se que a W<sub>BSF</sub> varia de 3,8 µm a 6,8 µm. Da Figura 4.40 nota-se que a profundidade da região de BSF aumenta com a temperatura de difusão do Al até a temperatura de 920 °C. A partir desta temperatura há uma tendência de pouco aumento da profundidade com o aumento da temperatura. A partir do desvio padrão, pode-se analisar em quais temperaturas o campo retrodifusor apresentou uniformidade entre as amostras. Observa-se que para as temperaturas de queima de 920 °C o desvio padrão foi maior. Porém, esta maior variação da profundidade do campo retrodifusor não afetou o desvio padrão dos parâmetros elétricos das células solares, como se pode ver na Tabela 4.20.

Da Tabela 4.20 verifica-se que a Voc cresce até a  $T_{Q-D}$  de 950 °C, atingindo o valor médio de 597 mV. No entanto, a Jsc aumenta até a temperatura de 910 °C. O fator de forma foi de 0,76 - 0,77 para todas as temperaturas, com exceção da  $T_{Q-D}$  de 970 °C, na qual caiu para 0,7, provavelmente devido a degradação da malha metálica frontal. A melhor eficiência média, de 14,4 %, foi obtida no intervalo de  $T_{Q-D}$  de 880 °C a 940 °C.

Tabela 4.20. Comparação da espessura do BSF e dos parâmetros elétricos em função da temperatura de queima das pastas metálicas e da difusão de AI para células solares com uma camada de pasta de AI.

ρ (mg/cm²)	T <sub>Q-D</sub> (°C)	N° Cél.	W <sub>BSF</sub> (μm)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)
-	840	3	-	582 ± 3	$30,6 \pm 0,4$	0,770 ± 0,005	13,7 ± 0,3
-	850	3	-	581,2 ± 2,0	30,87 ± 0,14	0,777 ± 0,006	13,94 ± 0,20
2,5	860	3	(3,8 ± 1,5)	584,4 ± 1,0	31,4 ± 0,3	0,7771 ± 0,0020	14,28 ± 0,20
2,4	880	3	$(4,1 \pm 0,4)$	587,9 ± 2,0	31,79 ± 0,03	0,7739 ± 0,0020	14,46 ± 0,05
2,8	900	3	$(5,6 \pm 0,9)$	592,2 ± 1,2	32,02 ± 0,03	0,7577 ± 0,0020	14,37 ± 0,08
-	910	4	-	595,3 ± 2,0	32,1 ± 0,4	0,756 ± 0,011	14,45 ± 0,11
3,1	920	4	(7 ± 3)	594,1 ± 0,8	31,87 ± 0,06	0,762 ± 0,005	14,44 ± 0,09
2,9	940	4	(6,8 ± 1,4)	$595,9 \pm 0,4$	31,54 ± 0,08	0,7685 ± 0,0011	14,45 ± 0,05
-	950	4	-	596,8 ± 0,3	31,00 ± 0,14	0,764 ± 0,003	14,13 ± 0,10
-	970	4	-	591,9 ± 2,0	30,2 ± 0,6	$0,69 \pm 0,04$	12,4 ± 0,9

Tabela 4.21. Espessura do BSF em função da temperatura de queima das pastas metálicas e da concentração de Si na liga eutética Al-Si para células solares com uma camada de pasta de Al.

Temperatura de Queima (°C)	Concentração de Si (%)	W <sub>BSF</sub> (μm)	
860	33	$(3,8 \pm 1,5)$	
880	35	$(4,1 \pm 0,4)$	
900	37	$(5,6 \pm 0,9)$	
920	39	$(6,7 \pm 2,8)$	
940	41	$(6,8 \pm 1,5)$	



Figura 4.40. Profundidade da região de BSF pp<sup>+</sup> em função da temperatura de queima para células solares com uma camada de pasta de Al.

Na Tabela 4.22 mostram-se os parâmetros elétricos das células solares com duas camadas de pasta de Al. Os valores médios foram calculados a partir de 2 a 4 amostras. Na Tabela 4.24 e na Figura 4.41 é apresentada a espessura da camada de BSF e a concentração de Si na liga Al-Si em função da temperatura de difusão do Al. Comparando a Tabela 4.24 com a Tabela 4.21, verifica-se que a W<sub>BSF</sub> aumentou, variando de 5 µm a 8,4 µm. Da Figura 4.41 nota-se que o desvio padrão foi maior para T<sub>Q-D</sub> de 870 °C e 900 °C, não afetando diretamente a variação dos parâmetros elétricos, como mostra a Tabela 4.22.

Da Tabela 4.22 observa-se que a os maiores valores da Voc média são obtidos para as temperaturas de queima/difusão de 840 °C a 900 °C. O maior valor, de 594 mV foi obtido na  $T_{Q-D}$  de 840 °C e é similar a Voc de 597 mV, medido em células solares com uma camada de Al. A Jsc cresce com o aumento da tempertura de queima/difusão. O maior valor médio, de 33,6 mA/cm<sup>2</sup>, foi obtido com a  $T_{Q-D}$  de 830 °C. O fator de forma variou de 0,74 a 0,76, porém decaiu para a menor e para a maior temperatura. Para a maior temperatura começa uma degradação da malha metálica de Ag, que foi observada em várias amostras, afetando principalmente os parâmetros elétricos como a Voc e o FF [51].

ρ (mg/cm²)	Т <sub>Q-D</sub> (°С)	N° Cél.	W <sub>BSF</sub> (µm)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)
-	830	2	-	587,7 ± 0,5	33,55 ± 0,08	0,711 ± 0,005	$14,02 \pm 0,07$
3,7	040	2	(5,3 ± 1,0)	591,8 ± 1,1	33,50 ± 0,22	0, 756 ± 0,011	15,00 ± 0,10
-	840	2	-	594 ± 6	$33,4 \pm 0,3$	$0,757 \pm 0,007$	15,03 ± 0,12
-	850	3	-	589,8 ± 1,0	33,42 ± 0,01	0,746 ± 0,011	14,70 ± 0,24
3,0	970	2	$(4,9 \pm 1,5)$	591,3 ± 1,0	33, 45 ± 0,02	0,756 ± 0,010	$14,94 \pm 0,24$
-	070	2	-	590,87 ± 0,04	33,1 ± 1,0	0,742 ± 0,013	14,52 ± 0,22
3,6	900	3	(7,1 ± 1,6)	591,3 ± 0,6	33,13 ± 0,06	0,741 ± 0,008	14,52 ± 0,13
3,8	920	3	$(8,4 \pm 0,9)$	587,9 ± 1,4	32,68 ± 0,07	0,733 ± 0,011	$14,09 \pm 0,25$
3,2	950	3	(8,1 ± 1,3)	578,9 ± 1,3	31,71 ± 0,08	0,687 ± 0,013	12,6 ± 0,3

Tabela 4.22. Comparação da espessura do BSF e dos parâmetros elétricos em função da temperatura de queima das pastas metálicas e da difusão de AI para células solares com duas camadas de pasta de AI.

A melhor eficiência média foi obtida com a temperatura de queima/difusão de 840 °C, obtendo-se células solares com eficiência de 15 %, superior a eficiência média obtida com uma camada de pasta de AI, de 14,5 %. Neste caso, a  $T_{Q-D}$  foi de 880 °C. Com o aumento da densidade superficial de AI de 2,8 g/cm<sup>2</sup> para 3,5 g/cm<sup>2</sup>, concluiu-se que a Jsc foi o parâmetro elétrico que aumentou e afetou diretamente a eficiência. O melhor valor médio da Jsc com uma e duas camadas de pasta de AI foi de 32,1 mA/cm<sup>2</sup> e 33,5 mA/cm<sup>2</sup>, respectivamente.



Figura 4.41. Profundidade da região de BSF pp<sup>+</sup> em função da temperatura de queima para células solares com duas camadas de pasta de AI.

Temperatura de Queima (°C)	Concentração de Si (%)	W <sub>BSF</sub> (µm)	
840	32	(5 ± 1)	
870	34	$(4,9 \pm 1,5)$	
900	37	$(7,1 \pm 1,6)$	
920	39	$(8,4 \pm 0,9)$	
950	42	$(8,1 \pm 1,3)$	

Tabela 4.23. Espessura do BSF em função da temperatura de queima das pastas metálicas e da concentração de Si na liga eutética Al-Si para células solares com duas camadas de pasta de Al.

Com a deposição de três camadas de pasta de alumínio a densidade superficial média subiu para 8,8 g/cm<sup>2</sup>, como se pode ver na Tabela 4.24. Na Figura 4.42 mostra-se a camada com pasta de AI e a lâmina de Si dopada com AI, após o processo de queima/difusão. Nota-se que o AI é poroso.

A profundidade da região de BSF aumentou de 4,9  $\mu$ m para 15,2  $\mu$ m, para a T<sub>Q-D</sub> de 870 °C, como se pode ver na Tabela 4.25. Neste caso, a profundidade da região de BSF varia de 10,9  $\mu$ m para 15  $\mu$ m, com a variação da temperatura de difusão de 820 °C a 900 °C. Da Figura 4.43, nota-se que para este intervalo de temperatura a profundidade do BSF aumenta. Este resultado é similar ao apresentado anteriormente para os casos de uma e duas camadas de pasta de Al, nos quais o W<sub>BSF</sub> aumentou até a temperatura de 920 °C.

As melhores eficiências médias foram alcançadas para as temperaturas de queima/difusão de 840 °C a 870 °C. Este resultado está associado ao FF que foi maior neste intervalo de temperatura. O fator de forma de 0,73 - 0,74 foi um pouco menor que para as melhores células solares com duas camadas de pasta de alumínio. Consequentemente, a eficiência média reduziu-se um pouco, de 15,0 % para 14,7 %, com o aumento de uma camada de pasta de Al. Os melhores valores médios da Jsc, de 33,2 mA/cm<sup>2</sup>, foram similares aos medidos em dispositivos com duas camadas de pasta de Al. Da mesma forma, os melhores valores médios da Voc também foram similares aos obtidos em dispositivos com duas camadas de pasta.

ρ (mg/cm²)	Т <sub>Q-D</sub> (°С)	N° de Cél.	W <sub>BSF</sub> (μm)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)
8,9	820		(10,9 ± 1,6)	592 ± 3	32,49 ± 0,20	0,591 ± 0,04	$11,4 \pm 0,9$
8,5	830		(10,9 ± 1,0)	593 ± 3	33,13 ± 0,14	$0,67 \pm 0,04$	13,2 ± 0,8
8,1	840	3	(11,6 ± 1,1)	597,0 ± 1,0	33,23 ± 0,07	$0,736 \pm 0,009$	14,60 ± 0,24
9,3	850		(13,7 ± 1,1)	597,4 ± 0,9	33,19 ± 0,12	$0,734 \pm 0,006$	14,54 ± 0,10
9,3	970		(15,2 ± 1,2)	596 ± 3	33,21 ± 0,20	0,744 ± 0,013	14,74 ± 0,24
-	070	2	-	586,6 ± 1,1	$33,7 \pm 0,4$	$0,71 \pm 0,04$	14,0 ± 1,0
-	890	2	-	592 ± 8	33,23 ± 0,11	0,722 ± 0,011	14,20 ± 0,10
-	920	3	-	583 ± 4	32,71 ± 0,12	0,703 ± 0,012	13,4 ± 0,3

Tabela 4.24. Comparação da espessura do BSF e dos parâmetros elétricos em função da temperatura de queima das pastas metálicas e da difusão de AI para células solares com três camadas de pasta de AI.



Figura 4.42. Secção transversal de uma célula com três camadas de pasta de alumínio, ilustrando a camada com a pasta de AI e a lâmina de Si dopada com AI, obtida no MEV.



Figura 4.43. Profundidade da região de BSF pp<sup>+</sup> em função da temperatura de queima para células solares com três camadas de pasta de AI.
De acordo com a Tabela 4.24 com a temperatura de queima/difusão de 870 °C, obtiveram-se células solares com os seguintes parâmetros elétricos médios: Voc = (596 ± 3) mV, Jsc = (33,21 ± 0,20) mA/cm<sup>2</sup>, FF = 0,744 ± 0,013 e  $\eta = (14,74 \pm 0,24)$  %, com a W<sub>BSF</sub> = (15,2 ± 1,2) µm. Para os dispositivos com duas camadas de pasta de AI, as características elétricas para a melhor T<sub>Q-D</sub> de 840 °C foram: Voc = (594 ± 6) mV, Jsc = (33,4 ± 0,3) mA/cm<sup>2</sup>, FF = 0,757 ± 0,007 e  $\eta = (15,03 \pm 0,12)$  %, com a W<sub>BSF</sub> = (5 ± 1) µm. A eficiência foi um pouco menor para as células solares com uma camada de pasta de AI, como segue: Voc = (587,9 ± 2,0) mV, Jsc = (31,79 ± 0,3) mA/cm<sup>2</sup>, FF = 0,774 ± 0,002 e  $\eta = (14,46 \pm 0,05)$  %. Neste caso a W<sub>BSF</sub> foi de (4,1 ± 0,4) µm e a T<sub>Q-D</sub> foi de 880 °C.

## 4.7. Comparação de Células Solares com Diferentes Espessuras de Pasta de Alumínio

Na Figura 4.44 compara-se a eficiência e os demais parâmetros elétricos das melhores células solares processadas com uma, duas e três camadas de pasta de AI em função da profundidade da região de BSF. Novamente, se nota que a Jsc é o parâmetro que aumentou com a segunda camada de pasta de AI. A melhor eficiência foi de 15,1 %, obtida com duas camadas de pasta de AI e temperatura de queima/difusão de 840 °C. Também se observou que uma profundidade do BSF da ordem de 5 µm resultou na melhor eficiência e que W<sub>BSF</sub> da ordem de 16 µm reduz um pouco a eficiência da célula solar.

Três células solares com uma, duas e três camadas de Al e, processadas com T<sub>Q-D</sub> de 880 °C e 870 °C, foram submetidas a um ataque químico em solução de ácido clorídrico durante três horas. A eficiência das células solares foi de 14,5 % para a célula solar representada na Figura 4.45 (a) e de 15,1 % para os dispositivos representados na Figura 4.45 (b) e (c). O objetivo deste ataque foi avaliar o comportamento da difusão do Al na formação da região p<sup>+</sup>. As imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura podem ser visualizadas na Figura 4.45. A T<sub>Q-D</sub> foi de 880 °C e 870 °C. Nos três casos, observaram-se mais pontos e veias claras formando dendritos na superfície, após o ataque químico. Esta formação ocorre para composições eutéticas de Al-7,12%Si. Tratam-se de dendritos tipo  $\alpha$ -Al primários, conforme ilustra a Figura 4.46 [61].



Figura 4.44. Eficiência em função da profundidade do campo retrodifusor para células solares com uma, duas e três camadas de pasta de alumínio.



(a)







Figura 4.45. Superfície da célula solar após remoção da pasta de Al por ataque químico em HCI processadas com a) uma camada e  $T_{\text{Q-D}}$  de 880 °C b) duas camadas e  $T_{\text{Q-D}}$  de 870 °C e c) três camadas e e  $T_{Q-D}$  de 870 °C.



Figura 4.46. Imagem óptica da superfície de uma liga eutética α-Al/Si com Al-7,12%Si [61].

Os mapas do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários são comparados na Figura 4.47 para células solares com uma e três camadas da pasta de AI. Verifica-se que o aumento da densidade superficial de pasta de AI aumenta significativamente este parâmetro, justificando o aumento da eficiência. Nas células solares com uma camada de pasta de AI o L<sub>D</sub> variou de 190 µm a 780 µm, com valor médio de 515 µm. No entanto, em dispositivos com três camadas, este parâmetro variou de 100 µm a 1300 µm, com média de 785 µm. O maior valor médio do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários, de 1280 µm, foi medido em células solares com duas camadas de pasta de AI.



Figura 4.47. Comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários em células solares com uma e três camadas da pasta de Al.

Um fator que afeta negativamente a fabricação de células solares com alta densidade superficial de pasta de Al é o abaulamento, que ocorre no processo de queima das pastas metálicas devido aos diferentes coeficientes de dilatação dos materiais. Para as temperaturas de queima menores que 840 °C quase não houve abaulamento das células.

Na Figura 4.48 compara-se o abaulamento em células solares com duas e três camadas da pasta de AI, nas quais a temperatura de queima das pastas foi maior que 850 °C. Verificou-se o aumento do abaulamento para os dispositivos com maior densidade superficial de pasta de AI. Para células solares com três camadas de pasta de AI o abaulamento foi da ordem de 24 µm, medido a partir do método da ASTM F534 3.1.2 [44].



(a)



(b)

Figura 4.48. Comparação do abaulamento de células solares com (a) duas camadas e (b) três camadas de pasta de Al.

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE

As células processadas com difusão de fósforo em ambas as faces e com malha posterior com recobrimento de 53 % apresentaram baixos valores de todos os parâmetros elétricos, principalmente do fator de forma. Com a pasta de Ag/AI PV 202 o FF foi de 0,60 e a eficiência foi de 9,7 %. Com a pasta de Al PV 381 o fator de forma foi um pouco menor, de 0,56, e a eficiência foi de 8,9%.

Para células solares com pasta de Al em toda a superfície posterior e deposição das barras coletoras de 10 mm sobre a pasta de Al, a maior eficiência média de 13,8 % foi alcançada para  $T_{Q-D}$  de 880 °C e 890 °C. Os maiores valores do fator de forma ocorreram para  $T_{Q-D}$  de 870 °C a 890 °C. A máxima eficiência foi de 14,1 %, com Voc de 584 mV, Jsc de 31,6 mA/cm<sup>2</sup> e FF de 0,76, para a  $T_{Q-D}$  de 880 °C. Observou-se que a pasta de Ag/Al que forma as barras coletoras se separavam da pasta de Al, para temperaturas de queima/difusão superiores a 900 °C.

Foram desenvolvidas células solares com metalização posterior com deposição das barras coletoras diretamente na superfície da lâmina de silício após a deposição da pasta de AI. Constatou-se que há uma tendência da redução da Voc e do fator de forma com o aumento da temperatura de queima/difusão, de 579 mV e 0,758 para a  $T_{Q-D}$  de 880 °C para 564 mV e 0,740 para a  $T_{Q-D}$  de 910 °C. A melhor eficiência foi de 13,7 %, com Jsc de 30,8 mA/cm<sup>2</sup> e a Voc de 583 mV.

Foi desenvolvida a metalização posterior com barras coletoras depositadas antes da pasta de AI e esta pasta foi depositada em toda a superfície posterior com exceção das regiões com as barras coletoras, facilitando o alinhamento das barras coletoras. Com a otimização experimental da temperatura de secagem da pasta de Ag verificou-se que este parâmetro praticamente não afeta a eficiência dos dispositivos. A melhor célula solar apresentou os seguintes parâmetros elétricos: Voc = 583 mV, Jsc = 30,3 mA/cm<sup>2</sup>, FF = 0,77 e  $\eta$  = 13,6 % e foi processada com a temperatura para a secagem da pasta de Ag e de Al de 300 °C e de 270 °C, respectivamente. A Ts não afeta praticamente o comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários e o valor médio foi da ordem de 130 µm.

Com a otimização da temperatura de queima/difusão, concluiu-se que para dispositivos com barras coletoras de 3,8 mm de largura, o fator de forma variou de 0,76 a 0,78, com exceção dos resultados obtidos para a  $T_{Q-D}$  de 970 °C. A maior eficiência média foi de 13,9 %. A célula mais eficiente foi obtida com a  $T_{Q-D}$  de 880 °C, com valor médio de 14,5 %, com Voc de 596 mV e Jsc de 32 mA/cm<sup>2</sup>. O valor médio do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários foi de 516 µm para uma célula solar processada com a  $T_{Q-D}$  de 940 °C. Verificou-se que a Voc tende a aumentar com a  $T_{Q-D}$ . A maior densidade de corrente de curto-circuito encontrada foi para  $T_{Q-D}$  de 900 °C e a partir desta temperatura a Jsc começou a diminuir. O fator de forma cresceu até a  $T_{Q-D}$  de 860 °C e permaneceu praticamente constante a partir desta temperatura. A eficiência apresentou um comportamento similar ao do fator de forma.

Com a variação da velocidade da esteira durante o processo de queima/difusão de 160 cm/min a 320 cm/min para a  $T_{Q-D}$  de 880 °C, constatou-se que a eficiência variou somente de 13,1 % a 13,4 %. A Voc e a Jsc foram pouco afetadas pela velocidade da esteira. A melhor eficiência foi obtida para  $V_E$  de 240 cm/min e foi afetada diretamente pelo fator de forma, que cresce até esta  $V_E$ , decrescendo para valores maiores.

Quando se usou uma malha posterior com 14,3 % de área metalizada com a pasta de Al PV 381, percebe-se que há um decaimento de todos os parâmetros elétricos. A eficiência média cai de 13,4 %, com pasta de alumínio em toda a área posterior, para 11,8 %. O melhor resultado da Voc e a Jsc das células com

recobrimento total foi de 587,3 mV e de 32,0 mA/cm<sup>2</sup>, enquanto que, para as células com 14,3 % de área com metal estes parâmetros foram de 561,8 mV e de 29,8 mA/cm<sup>2</sup>.

Da análise do tempo de vida dos portadores de carga minoritários, constatouse que a difusão de fósforo produz *gettering* e os processos no forno de esteira não degradam este parâmetro. O tempo de vida dos portadores de carga minoritários inicial foi de 30 µs, aumentando para 120 µs, após a difusão de fósforo. Após a secagem das três pastas metálicas o tempo de vida dos minoritários médio foi de 208 µs e permaneceu praticamente o mesmo após o processo de queima simultânea das pastas metálicas na temperatura de 880 °C.

Para células solares com difusão de fósforo somente na face frontal, constatou-se que a Voc e Jsc diminuíram para células com passivação com dióxido de silício na superfície posterior. Os maiores valores médios da Voc e Jsc, obtidos para células solares sem óxido, foram de 601 mV e de 32,8 mA/cm<sup>2</sup>. A eficiência média das células solares com passivação foi de 14,1 %, menor que a eficiência de 14,8 % medida em células solares sem passivação na face posterior. O aumento da  $T_{Q-D}$  de 900 °C para 940 °C reduziu a eficiência das células solares com passivação posterior.

Da comparação de células solares com uma, duas e três camadas de pasta de AI, com densidade superficial média de 2,8 g/cm<sup>2</sup>, 3,5 g/cm<sup>2</sup> e 8,8 g/cm<sup>2</sup>, respectivamente, verificou-se que com duas camadas da pasta obtiveram-se as melhores eficiências. Para dispositivos com densidade superficial de 2,8 g/cm<sup>2</sup>, a melhor eficiência média, de 14,4 %, foi obtida no intervalo de  $T_{Q-D}$  de 880 °C a 940 °C. Neste caso, a profundidade do BSF varia de 4 µm a 7 µm.

Em dispositivos com duas camadas de pasta de Al, a melhor eficiência média de 15 % foi obtida com a temperatura de queima/difusão de 840 °C e 870 °C. Neste caso, a profundidade da região de BSF é da ordem de 5 µm. Este valor é superior à

eficiência média obtida com uma camada de pasta de AI, que foi de 14,5 %. A Jsc foi o parâmetro elétrico que aumentou e afetou diretamente a eficiência. O melhor valor médio da Jsc com uma e duas camadas de pasta de AI foi de 32,1 mA/cm<sup>2</sup> e de 33,5 mA/cm<sup>2</sup>, respectivamente. Os parâmetros elétricos da melhor célula solar foram: Voc = 592 mV, Jsc = 33,5 mA/cm<sup>2</sup>, FF = 0,76 e eficiência de 15,1 %.

Com o aumento de mais uma camada de pasta de AI, a profundidade da região de BSF aumentou de 4,9  $\mu$ m para 15,2  $\mu$ m, para a T<sub>Q-D</sub> de 870 °C. Para dispositivos com densidade superficial de 8,8 g/cm<sup>2</sup>, as melhores eficiências médias foram alcançadas para as temperaturas de queima/difusão de 840 °C a 870 °C, devido aos maiores valores do fator de forma. A eficiência média reduziu-se de 15,0 % para 14,7 %, devido a diminuição do fator de forma.

Verificou-se que o aumento da densidade superficial de pasta de Al aumenta o comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários, justificando o aumento da eficiência. Nas células solares com uma, duas e três camadas de pasta de Al, o comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários médio foi de 515 µm, de 1280 µm e 785 µm, respectivamente.

Constatou-se a ocorrência de abaulamento para os dispositivos com maior densidade superficial de pasta de AI e para temperaturas de queima/difusão maiores que 840 °C. Para células solares com três camadas de pasta de AI o abaulamento foi da ordem de 24 µm que pode prejudicar o processo soldagem, aumentando o número de células quebradas.

Sugere-se como continuidade para esta dissertação o desenvolvimento de células solares com o emissor de fósforo com maior resistência de folha e o uso de novas pastas para formar a malha metálica frontal e a região do campo retrodifusor posterior.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] PETER, S.; LEHMANN, H. Renewable Energy Outlook 2030 Energy Watch Group
 Global Renewable Energy Scenarios. In: 24th European Photovoltaic Solar Energy
 Conference: 2009, Hamburg. Proceedings...2009, p. 1 – 4.

[2] Atlas Aplicações de Energia Solar. Disponível em:
 <http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/03-Energia\_Solar(3).pdf>. Acesso em:
 22 de abril 2012.

[3] MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I. Planta Piloto de Produção de Módulos
 Fotovoltaicos com Tecnologia Nacional. Disponível em:
 <www.pucrs.br/cbsolar/pdf/xicbe\_plantapiloto.pdf>. Acesso em: 22 abril 2012.

[4] Preparado por Grupo Setorial de Sistemas Fotovoltaicos da ABINEE. Propostas para a Inserção da Energia Solar Fotovoltaica na Matriz Elétrica Brasileira. Abinee (Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica) – Junho/2012.

[5] MOEHLECKE, A.; ZANESCO. NT-Solar – Núcleo de Tecnologia em Energia Solar. Disponível em: http://www.pucrs.br/cbsolar/. Acesso em: 22 de abril 2012.

[6] FATH, P.; KELLER, S.; WINTER, P.; JOOß, W.; HERBST, W. Status and Perspective of Crystalline Silicon Solar Cell Production. In: 34<sup>th</sup>, IEEE Photovoltaic Specialists Conference PVSC: 2009, Philadelphia, p. 2471 – 2476.

[7] 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.

[8] Dupont. Solament Photovoltaic Metallizations. Disponível em: <a href="http://www2.dupont.com/home/en-us/index.html">http://www2.dupont.com/home/en-us/index.html</a>. Acesso em: 22 de abril 2012.

[9] BORELAND, M. B.; ABERLE, A. G. Pilot line processing of silicon wafer solar cells using industry-scale equipment. International Conference on Materials for Advanced Technologies: 2011, Singapore. Proceedings... 2011, p. 50 – 57.

[10] AMENDOLA, S. Overview of Manufacturing Processes For Solar-Grade Silicon. President, RSI Silicon. Easton, PA. Maio, 2011.

[11] GREEN, M. A. Solar Cells: Operating Principles, Technology and System Aplications. Sydney: UNSW Photovoltaics, 1998. 274 p.

[12] IQBAL, MUHAMMAD. **An Introduction to Solar Radiation.** British Columbia: The University of British Columbia, 1983. 373p.

[13] Blog. Sol e mudanças climáticas. Disponível em: http://sandcarioca.wordpress.com/. Acesso em: 22 de abril 2012.

[14] SZE, S. M. **Physics of Semiconductor Devices.** 2<sup>a</sup> ed. New Jersey: Wiley-Interscience Publication, 1981. 442 p.

[15] LUQUE, A.; HEGEDUS, S. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. John Wiley & Sons, England. 2003. 1115 p.

[16] HONSBERG, C.; BOWDEN, S. Photovoltaics CDROM. Disponível em:<http://www.udel.edu/igert/pvcdrom>. Acesso em: 22 abril 2012.

[17] Grupo de Trabalhos de Energia Solar – GTES. Manual de Engenharia paraSistemas Fotovoltaicos. [2013] não publicado.

[18] Lorenzo, Eduardo et. al. Electricidad Solar. Ingeniería de los SistemasFotovoltaicos. 1ª ed. Sevilla: Universidade Politécnica de Madrid, 1994. 336 p.

[19] METTE, A. New Concepts for Front Side Metallization of Industrial Silicon Solar Cells. Freiburg, 2007, 241 p. Tese (Doutorado na Faculdade de Ciências Aplicadas). Instituto Fraunhofer para Sistemas de Energia Solar, Universidade de Freiburg, Alemanha.

[20] URUENA, A. et al. Rear contact and BSF formation for local Al-BSF solar cells. **Energy Procedia,** Leuven, v. 27, p. 561 – 566, 2012.

[21] EDLER, A. et al. Improving screen printed metallization for large area industrial solar cells based on n-type material. Energy Procedia, Freiburg, v. 8, p. 493 – 497, 2011.

[22] PHAM, T.; ZHANG, W. Improving Solar Cell Performance by Full Aluminum Back Surface Field. In: 35<sup>th</sup>, IEEE Photovoltaic Specialists Conference PVSC: 2010, pp. 1019 – 1022.

[23] TATSCH, P. J. Deposição de Filmes Finos. Disponível em: <http://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap11.pdf>. Acesso em: 23 abril 2012.

[24] KAMINSKI, A.; VANDELLE, B.; FAVE, A.; BOYEAUX, J. P.; NAM, L. Q.; MONNA, R.; SARTI, D., LAUGIER, A. Aluminium BSF in silicon solar cells. Solar **Energy Materials & Solar Cells**, v. 72, p. 373–379, 2002.

[25] LIN, C. -H.; TSAI, S. -Y.; HSU, S. -P.; HSIEH, M. -H. Structural properties of the solidified-Al/regrown-Si structures of printed Al contacts on crystalline Si solar cells.
Solar Energy Materials & Solar Cells, v. 92, p. 986 – 991, 2008.

[26] MEEMONGKOLKIAT, V.; NAKAYASHIKI, K.;. KIM, D. S.; KOPECEK, R.; ROHATGI, A. Factors limiting the formation of uniform and thick aluminum-back

surface Field and its potential. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 153, p. G53-G58, 2006.

[27] KRAUSE, J.; WOEHL, R.; RAUER, M.; SCHMIGA, C.; WILDE, J.; BIRO, D. Microstructural and electrical properties of different-sized aluminum-alloyed contacts and their layer system on silicon surfaces. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v. 95, p. 2151–2160, 2011.

[28] KVEDER, V.; SCHRÖTER, W.; SATTLER, A.; SEIBT, M. Simulation of Al and phosphorus diffusion gettering in Si. **Materials Science and Engineering B71**. v. 71, p. 175–181, 2000.

[29] PARK, S.; BAE, S.; KIM, H.; KIM, S.; KIM. Effects of controllable process factors on AI rear surface bumps in Si solar cells. Current Applied Physics. v. 12, p. 17 – 22, 2012.

[30] KWON, T.; KIM, S.; KYUNG, D.; JUNG, W.; KIM, S.; LEE, Y.; KIM, Y.; JANG, K.; JUNG, S.; SHIN, M.; YI, J. The effect of firing temperature profiles for the high efficiency of crystalline Si solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v. 94, p. 823–829, 2010.

[31] KERSCHAVER, E. V.; BEAUCARNE, G. Back-contact solar cells: a review. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 14, p. 107 – 123, 2006.

[32] MEEMONGKOLKIAT, V.; NAKAYASHIKI, K.; KIM, D. S.; KIM, S.; SHAIKH, A.; KUEBELBECK, A.; STOCKUM, W.; ROHATGI, A. Investigation of modified screenprinting AI pastes for local back surface field formation. **Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference** on: Waikoloa, 2006, p. 1338 – 1341.

[33] URREJOLA, E.; PETER, K.; PLAGWITZ, H.; SCHUBER, G. Silicon diffusion in aluminum for rear passivated solar cells. **Applied Physics Letters**: v. 98, p. 1 – 4, 2011.

[34] SÁNCHEZ-ANIORTE, I.; COLINA, M.; PERALES, F., MOLPECERES, C.
 Optimization of Laser Fired Contact Processes in c-Si Solar Cells. Physics
 Procedia: v. 5, p. 285 – 292, 2010.

[35] MÜNZER, K.A.; SCHÖNE, J.; TEPPE, A.; HEIN, M.; SCHLOSSER, R.E.; HANKE, M.; VARNER, K.; MÄCKEL, H.; KELLER, S.; FATH, P. Physical properties of industrial 19 % rear side passivated AI-LBSFR- solar cells. **Energy Procedia**: 2011, Freiburg, v. 8, p. 415 - 420.

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

[37] ROHATGI, A.; SANA, P.; RAMANACHALAM, M.S.; SALAMI, J.; CARTER, W.B.
Investigation of the effects of aluminum treatment on silicon solar cells. Photovoltaic
Specialists Conference, 1993, Conference Record of the Twenty Third IEEE:
1993, Louisville, p. 52 – 57.

[38] DHARIWAL, S.R.; KULSHRESHTHA, A. P. Theory of back surface field silicon solar cells. **Solid-State Electronics**, v. 24, p. 1161 – 1165, 1981.

[39] WEHR. G. Desenvolvimento e Comparação de Células Solares n<sup>+</sup>pn<sup>+</sup> e n<sup>+</sup>pp<sup>+</sup> em Silício Multicristalino. Porto Alegre. 2011. 136p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais). PGETEMA, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

[40] NADAL, C. C. Procesos de Extracción de Impurezas Contaminantes y Aplicación a Estructuras de Células Solares. Madri. 2000. 200p. Tese de Doutorado. Escola Técnica Superior de Engenheiros de Telecomunicação. Universidade Politécnica de Madri, Espanha.

[41] GEE, J. M.; KUMAR, P.; HOWARTH, J.; SCHROEDER, T.; FRANKLIN, J.; DOMINGUEZ, J.; TANNER, D. Development of industrial high-efficiency back-

contact Cz-Si solar cells. **Progress in Photovoltaics: research and applications:** 2011, v. 19, p. 887 – 893.

[42] HILALI, M. M.; GEE, J. M.; HACKE, P. Bow in screen-printed back-contact industrial silicon solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v. 91, p.1228 – 1233, 2007.

[43] POPOVICK, V. A.; Janssen, M.; RICHARDSON, I. M.; AMSTEL, T.; BENNETT,
I. J. Microstructure and Mechanical Properties of Aluminum Back Contact Layers.
Solar Energy Materials & Solar Cells, v. 95, p. 93 – 96, 2011.

[44] Thickness, Shape and Flatness Measurement of Semiconductor Wafers. Disponível em: < http://www.mtiinstruments.com/mtiuniversity/appnotes/mtiuniversityappnotes-wafer\_measurement.aspx>. Acesso em: 21 de janeiro 2013.

[45] COTTER, J. E.; GUO, J. H.; COUSINS, P. J.; ABBOTT, M. D.; CHEN, F. W.; FISHER, K. C. P-Type Versus n-Type Silicon Wafers: Prospects for High-Efficiency Commercial Silicon Solar Cells. IEEE Transactions on Electron Devices, v. 53, p. 1893 – 1901, 2006.

[46] NEUHAUS, D. -H.; MÜNZER, A. Industrial Silicon Wafer Solar Cells. Hindawi Publishing Corporation Advances in OptoElectronics, v. 2007, p. 1 – 15, 2007.

[47] SAUL, C. K. Corrosão Anisotrópica de Silício em Soluções Alcalinas:
Fundamentos e Aplicações. 2004. Disponível em:
<a href="http://fisica.ufpr.br/cyro/download/corr\_anis\_silicio\_CKS.PDF">http://fisica.ufpr.br/cyro/download/corr\_anis\_silicio\_CKS.PDF</a>. Acesso em: 24 abril 2012.

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

[49] MOEHLECKE, A. Conceptos Avanzados de Tecnologia para Células Solares com Emisores p+ Dopados con Boro. Madri, 1996, 202p. Tese de Doutorado. Universidade Politécnica de Madri, Espanha.

[50] ZANESCO, I.; MOEHLECKE, A. Metalização de Alta Definição para Células Solares Industriais Eficientes. Porto Alegre: Relatório CEEE, 2012. 14p (Relatório Texto Técnico).

[51] HILALI, MOHAMED M. Understanding and Development of Manufacturable Screen-printed Contacts on High Sheet-Resistance Emitters for Low-Cost Silicon Solar Cells. Georgia. 2005. 319 p. Tese (Doutorado de Filosofia em Engenharia Elétrica e de Computação), Instituto de Tecnologia da Georgia. Estados Unidos.

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

[53] MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I. Pilot production of  $p^+pn^+$  and  $n^+pp^+$  silicon solar cells: efficiency x yield. **25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition / 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**: 2010, Valencia, p. 2497 – 2500.

[54] ZANESCO, I.; MOEHLECKE, A. Desenvolvimento de Tecnologias Industriais de Fabricação de Células Solares e Módulos Fotovoltaicos. Porto Alegre: Relatório Final (31/12/2008 a 30/12/2011). 347p. (Relatório Técnico).

[55] RITCHER, P.J.; BOTTARI, F. J.; WONG, D. C.; Rapid Metallization Paste Firing of Crystalline Silicon Solar Cells. **37th IEEE Photovoltaics Specialists Conference**: 2012, Seattle.

[56] KOPECEK, R.; HALM, A.; POPESCU, L.; PETER, K.; VÁZQUEZ, M. A. Industrial Large Area n-type Solar Cells with Aluminum Rear Emitter with Stable Effiencies. **35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference PVSC:** 2010, Honolulu, p. 1423 – 1426.

[57] HALM, A.; POPESCU, L.M.; THEOBALD, J.; PETER, K.; KOPECEK, R. Low Temperature Pads on Al-emitter or Al-BSF. **24th European Photovoltaic Solar Energy Conference:** 2009, Hamburg, p. 1 – 3.

[58] CENCI, A. Desenvolvimento de Células Solares com Metalização por Serigrafia: Influência do Emissor n<sup>+</sup>. Porto Alegre. 2012. 149 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais). PGETEMA, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

[59] RAUER, M.; SCHMIGA, C.; KRAUSE, J.; WOEHL, R.; HERMLE, M.; GLUNZ, S. W. Further analysis of aluminum alloying for the formation of  $p^+$  regions in silicon solar cells. **Energy Procedia**, v. 8, 2011, p. 200 – 206.

[60] MAY, G. S.; SZE, S. M. Fundamentals of Semiconductor Fabrication. John Wiley & Sons, EUA. 2003 e 2004. 320 p.

[61]VOORT,G.V.disponívelemhttp://www.georgevandervoort.com/mic\_met\_pdf/AlSi\_Phase\_Diagram\_a.pdf.Acesso em: 21 de dezembro 2012.