

INFLUÊNCIA DO TEMPO DE DIFUSÃO DE BORO NO CAMPO RETRODIFUSOR SELETIVO DE ALUMÍNIO E BORO EM CÉLULAS SOLARES DE SILÍCIO

T. Crestani, I. Zanesco, A. Moehlecke, R. A. Z. Razera, J. Aquino, J.C.M. Model, M. Ly.
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), Faculdade de Física,
Centro de Pesquisa em Energia Solar (CB-Solar)
Av. Ipiranga, 6681 – Prédio 96A – Tecnopuc- Porto Alegre-RS, CEP 90619-900
Tel. 055-51-33203682 e-mail: izete@pucrs.br

Recibido 09/08/16, aceptado 09/10/16

RESUMO: O campo retrodifusor seletivo em células solares possibilita aumentar a eficiência e evita o abaulamento. O objetivo deste trabalho é analisar a influência do tempo de difusão de boro na formação do campo retrodifusor seletivo de alumínio e boro em células solares processadas em lâminas de silício Czochralski tipo p, grau solar. A difusão de boro foi implementada em toda a face posterior da lâmina e por serigrafia foi depositada a pasta de alumínio, somente nas trilhas metálicas. O processo de queima das pastas metálicas foi realizado em forno de esteira. Variou-se o tempo de difusão de boro de 10 a 30 minutos para a temperatura de difusão de 950 a 970 °C. Constatou-se que o melhor tempo de difusão depende da temperatura de difusão de boro e que a maior eficiência média, de $(15,6 \pm 0,1) \%$, foi obtida para a temperatura de 970 °C e tempo de difusão de 30 minutos.

Palavras chave: célula solar de silício, campo retrodifusor seletivo, tempo de difusão.

1. INTRODUÇÃO

A energia solar pode ser convertida diretamente em energia elétrica utilizando-se células solares, que associadas eletricamente e colocadas em uma estrutura resistente às intempéries, constituem o módulo fotovoltaico (Bowden, 2016).

A energia solar fotovoltaica foi a tecnologia que apresentou maior crescimento no mundo nos últimos anos. A potência instalada atingiu cerca de 277 GW (gigawatts) em 2015, contra 5,1 GW em 2005, conforme mostra a Figura 1. O crescimento foi mais expressivo a partir de 2009, alcançando uma taxa média de 40 % ao ano. Mais de 70 % de toda a capacidade instalada no mundo em sistemas fotovoltaicos é representada pelo crescimento ao longo dos últimos três anos (REN 21 s'2016).

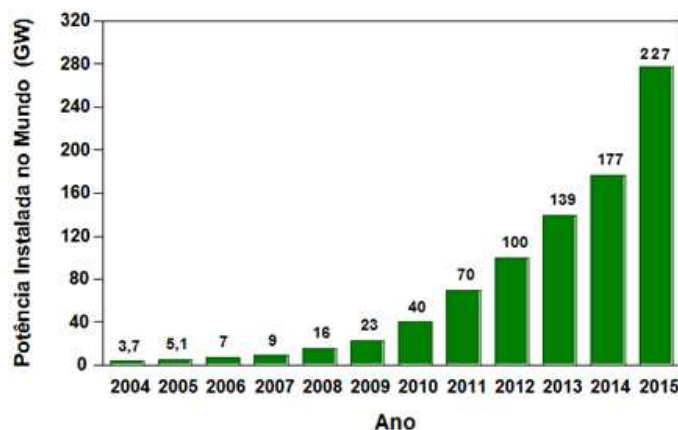


Figura 1: Potência instalada em sistemas fotovoltaicos no mundo (REN 21 s'2016).

Como se pode ver na Figura 2, o crescimento da capacidade instalada no ano de 2015 deve-se principalmente à China. O segundo país com maior capacidade instalada é a Alemanha (REN 21 s'2016).

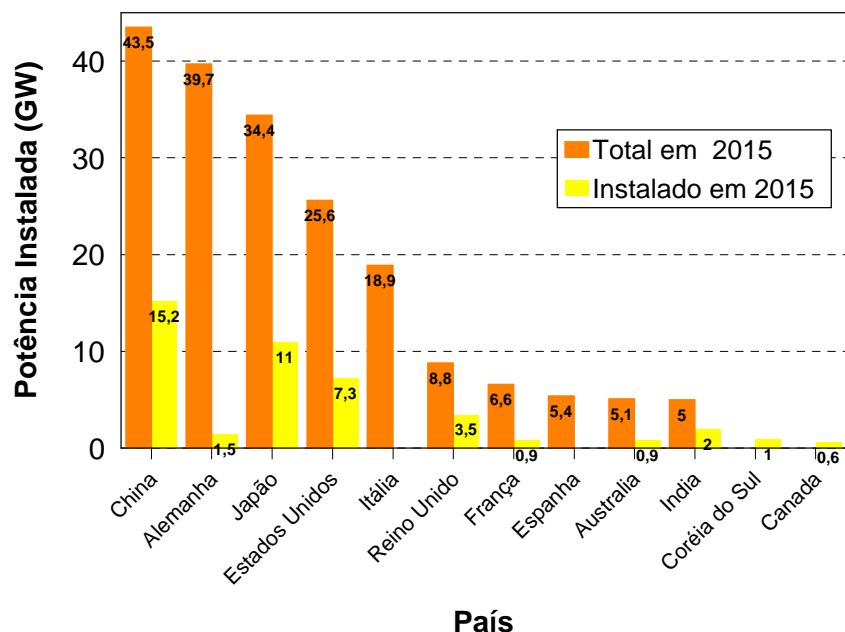


Figura 2: Capacidade instalada adicional em 2015 para os 10 maiores produtores de energia solar no mundo (REN 21 s'2016).

As células solares fabricadas em lâminas de silício cristalino dominam o mercado mundial. As células típicas da indústria possuem uma junção pn em uma das faces e na outra face é formado o campo retrodifusor, também denominado de BSF (*back surface field*), que tem a função de diminuir a recombinação em superfície na face posterior da célula solar e, conseqüentemente, aumentar a tensão de circuito aberto (V_{OC}) e a corrente de curto-circuito (I_{SC}) do dispositivo (Roos, 1978). Este efeito é conseguido por meio da difusão de boro ou alumínio em lâminas de silício tipo p, que forma um campo elétrico que repele os portadores de carga minoritários que se aproximam da superfície posterior, impedindo que se recombinem.

O desenvolvimento do campo retrodifusor seletivo de alumínio e boro, na face posterior, em células solares processadas em lâminas de silício tipo p possibilita aumentar a eficiência, ao mesmo tempo em que evita o abaulamento, típico em células solares com BSF homogêneo formado por pasta de alumínio (Hilali *et al*, 2007). A face posterior da célula solar típica da indústria é completamente recoberta com pasta de alumínio. Neste caso, tem-se uma superfície com alta velocidade de recombinação dos portadores de carga minoritários, devido ao contato metal-semicondutor (Green, 1992).

Em células solares com estrutura n^+pp^+ , a formação de uma região p^+ altamente dopada na superfície posterior, que forma o campo retrodifusor, depende dos seguintes parâmetros (Gu *et al*, 2012):

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

A formação do emissor seletivo na face frontal pode proporcionar uma melhora na eficiência em relação ao padrão de células solares com emissor homogêneo de 0,3 % a 2 % (absoluto), dependendo de outras etapas do processo, tais como a passivação, a metalização entre outras. A eficiência das células solares com emissor seletivo também é maior, se comparada com a eficiência de dispositivos com emissor localizado (Rahman, 2012).

As células solares finas, com espessura da ordem de 150 μm , têm maior razão entre o comprimento de difusão e a espessura da lâmina de silício. As células solares com BSF de boro com a malha metálica posterior otimizada apresentaram um aumento da eficiência com o decréscimo da espessura quando a face posterior foi iluminada (Jimeno *et al*, 2007). Módulos fotovoltaicos foram fabricados atingindo a eficiência de 16 % para iluminação pela face frontal e de 9 % para iluminação pela face posterior (Münzer *et al*, 1999).

O objetivo deste trabalho é analisar a influência do tempo de difusão de boro para formar o campo retrodifusor seletivo de alumínio e boro em células solares processadas em lâminas de silício Czochralski (Si-Cz) tipo p, grau solar. A difusão de boro foi implementada em toda a face posterior da lâmina de silício e por serigrafia foi depositada a pasta de alumínio, somente nas trilhas metálicas. O processo de queima das pastas metálicas foi realizado em forno de esteira. Portanto, este processo pode ser facilmente adaptado à indústria atual de células solares.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O processo de fabricação das células solares de 61,58 cm^2 está resumido na Figura 3 e consistiu basicamente nas seguintes etapas: texturação das superfícies das lâminas de Si, limpeza química RCA (*Radio Corporation of America*), (Kern, 1990), difusão de boro e oxidação na mesma etapa térmica, ataque em HF (ácido fluorídrico) e limpeza RCA, difusão de fósforo, ataque do silicato de boro e de fósforo em HF e limpeza química RCA2, deposição do filme antirreflexo (AR), metalização na face frontal e posterior por serigrafia e isolamento das bordas com feixe laser. Destaca-se que está sendo solicitada a patente, junto ao INPI (Instituto Nacional de Propriedade Industrial) de etapas deste processo de produção de células solares. Utilizaram-se substratos de Si-Cz tipo p, grau solar, com 100 mm de diâmetro, espessura de (200 ± 30) μm , orientação dos planos cristalinos {100} e resistividade de base entre 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ e 20 $\Omega\cdot\text{cm}$.

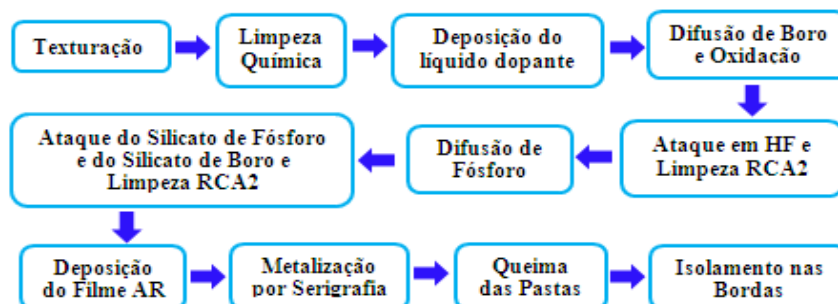


Figura 3: Etapas do processo de fabricação das células solares.

A malha metálica posterior, que forma o BSF seletivo, foi depositada por serigrafia. O recobrimento da malha com pasta de alumínio foi de 18,5 % da área total. O percentual de área com pasta de alumínio foi otimizado em trabalho anterior (Crestani, 2016). A malha posterior foi formada com a pasta de alumínio PV381 da Dupont nas trilhas e com a pasta de prata e alumínio PV202, também da Dupont, nas barras coletoras de 4 mm. A malha metálica frontal foi formada com a pasta de prata PV17F (Dupont) e o fator de sombra foi de 7,9 %, otimizado em trabalhos anteriores (Mallman, 2011). A secagem e queima das pastas metálicas foi realizada em forno de esteira. A temperatura de queima das pastas metálicas e difusão de Al variou de 850 $^{\circ}\text{C}$ a 940 $^{\circ}\text{C}$.

Neste caso, o campo retrodifusor seletivo, na face posterior, é formado por boro entre as trilhas metálicas e alumínio sob as trilhas metálicas. A difusão de alumínio ocorreu durante o processo de queima simultâneo das pastas metálicas depositadas em ambas as faces. A região p^+ com boro foi formada em toda a face posterior pela deposição por *spin-on* do líquido dopante PBF20 e a difusão foi realizada em forno com tubo de quartzo. Nesta solução, a concentração de B_2O_3 (trióxido de boro) é de 2 %. Variou-se o tempo de difusão de boro de 10 a 30 minutos, para a temperatura de difusão de 950 $^{\circ}\text{C}$ a 970 $^{\circ}\text{C}$. Desta forma, variou-se a resistência de folha da região p^+ formada pela difusão de boro. Portanto, no campo retrodifusor foi formada uma região menos dopada entre as trilhas metálicas,

reduzindo-se a recombinação dos portadores de carga minoritários e uma região mais dopada sob as trilhas metálicas, que reduz a resistência de contato. Ao mesmo tempo, o campo retrodifusor seletivo de boro e alumínio evita o abaulamento das células solares.

Após a difusão de boro, oxidação, limpeza química em ácido fluorídrico e em solução RCA, foi implementada a difusão de fósforo na face frontal em forno com tubo de quartzo com o dopante POCl_3 (oxicloreto de fósforo) na temperatura de $845\text{ }^\circ\text{C}$ durante 50 minutos. A resistência de folha na face frontal foi em média de $62\ \Omega/\square$. O filme antirreflexo na face frontal foi depositado em vácuo pela técnica de canhão de elétrons, após a limpeza química RCA e antes do processo de deposição das pastas metálicas para a formação do BSF seletivo de boro e alumínio e da malha metálica frontal. A espessura do filme AR de TiO_2 na face frontal foi de 60 nm.

A estrutura n^+pp^+ formada por esse processo de produção de células solares com campo retrodifusor seletivo de alumínio e boro é mostrada na Figura 4, onde destaca-se que a região p^+ seletiva foi formada pela difusão de boro e alumínio e o emissor n^+ foi formado pela difusão de fósforo.

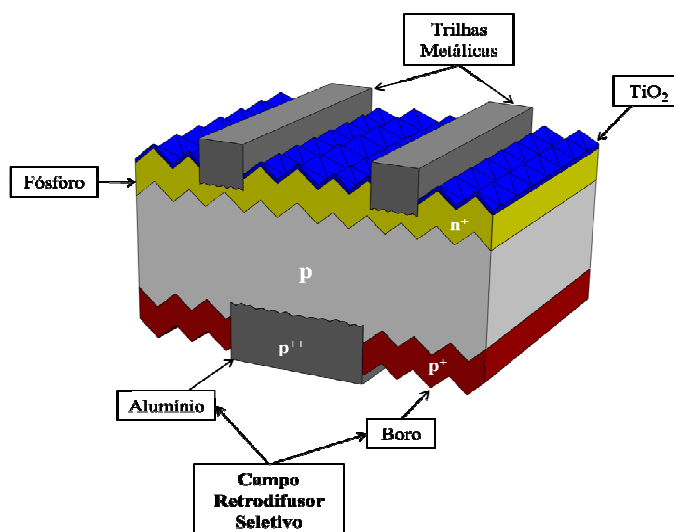


Figura 4: Estrutura da célula solar com campo retrodifusor seletivo de alumínio e boro.

Mediu-se a resistência de folha, com a técnica de quatro pontas, do emissor de fósforo e da região p^+ altamente dopada com boro em 13 regiões da lâmina de Si e calculou-se a média e o desvio padrão. As células solares foram caracterizadas por meio da medição da densidade de corrente em função da tensão elétrica aplicada (curva J-V) em condições padrão de medição: irradiância de $100\ \text{mW}/\text{cm}^2$, espectro solar AM1,5G e temperatura da célula solar de $25\text{ }^\circ\text{C}$. Uma célula solar previamente calibrada no CalLab - FhG-ISE (*Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme*), Alemanha, foi usada como referência. Também se mediu a distribuição bidimensional do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários, a partir da técnica LBIC (*light beam induced current*).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Resultados para a temperatura de difusão de boro de $950\text{ }^\circ\text{C}$

Os valores médios e os desvio padrão da tensão de circuito aberto (V_{OC}), da densidade de corrente de curto-circuito (J_{SC}), do fator de forma (FF) e da eficiência (η) das células solares para a temperatura de $950\text{ }^\circ\text{C}$ em função do tempo da difusão de boro de 10, 20 e 30 minutos são apresentados nas Tabelas 1, 2 e 3, respectivamente. Para cada tempo de difusão de boro variou-se a temperatura de queima (T_Q) das pastas de metalização de $850\text{ }^\circ\text{C}$ a $880\text{ }^\circ\text{C}$. Salienta-se que a T_Q influencia na difusão de alumínio que forma o campo retrodifusor seletivo sob as trilhas metálicas.

Para o tempo de difusão de boro de 10 minutos, a resistência de folha do emissor de fósforo foi de $(59 \pm 5)\ \Omega/\square$ e do campo retrodifusor de boro foi de $(38 \pm 1)\ \Omega/\square$. Conforme mostra a Tabela 1, a

eficiência média e o fator de forma médio apresentaram uma tendência de aumento com o aumento da temperatura de queima. Isso provavelmente ocorre devido à redução da resistência de contato entre a malha metálica posterior e o substrato. A melhor eficiência média foi de $(15,1 \pm 0,3) \%$ para a T_Q de $880 \text{ }^\circ\text{C}$.

N° de células	T_Q ($^\circ\text{C}$)	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)
4	850	$595,6 \pm 0,7$	$33,8 \pm 0,1$	$0,71 \pm 0,04$	$14,4 \pm 0,8$
4	860	$594,2 \pm 0,7$	$33,9 \pm 0,1$	$0,731 \pm 0,008$	$14,7 \pm 0,1$
5	870	$593,2 \pm 1,2$	$33,8 \pm 0,1$	$0,731 \pm 0,020$	$14,7 \pm 0,4$
4	880	591 ± 4	$33,9 \pm 0,1$	$0,754 \pm 0,011$	$15,1 \pm 0,3$

Tabela 1: Parâmetros elétricos médios das células solares para a temperatura de difusão de boro de $950 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de difusão de 10 minutos em função da temperatura de queima das pastas metálicas.

Para o tempo de difusão de boro de 20 minutos, a resistência de folha do emissor de fósforo foi de $(60 \pm 4) \Omega/$ e do campo retrodifusor de boro foi de $(56 \pm 2) \Omega/$. Ao contrário do esperado, este valor é maior que o obtido para o tempo de difusão de boro de 10 minutos. Porém, a resistência de folha do emissor de fósforo manteve-se praticamente a mesma. Os valores médios dos parâmetros elétricos são apresentados na Tabela 2. Observa-se que, novamente, a maior eficiência média de $(15,1 \pm 0,4) \%$ ocorreu para a temperatura de queima de $880 \text{ }^\circ\text{C}$, e que o fator de forma médio tende a aumentar com o aumento da temperatura de queima. Nota-se que a tensão de circuito aberto para o tempo de difusão de boro de 20 minutos é menor que o valor obtido para o tempo de difusão de boro de 10 minutos, pois quanto maior a resistência de folha do campo retrodifusor menor é a V_{OC} . A densidade de corrente de curto-circuito praticamente não é afetada pela temperatura de queima.

N° de células	T_Q ($^\circ\text{C}$)	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)
2	850	$587,6 \pm 0,5$	33,8	$0,749 \pm 0,001$	14,9
4	860	$585,9 \pm 0,6$	$33,7 \pm 0,1$	$0,759 \pm 0,007$	$15,0 \pm 0,1$
5	870	$583,5 \pm 1,4$	$33,9 \pm 0,1$	$0,752 \pm 0,009$	$14,9 \pm 0,2$
4	880	$584,0 \pm 1,4$	$33,8 \pm 0,1$	$0,767 \pm 0,016$	$15,1 \pm 0,4$

Tabela 2: Parâmetros elétricos médios das células solares para a temperatura de difusão de boro de $950 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de difusão de 20 minutos em função da temperatura de queima das pastas metálicas.

Os resultados da Tabela 3 são relativos às células solares processadas com o tempo de difusão de boro de 30 minutos. A resistência de folha do emissor de fósforo foi similar aos processos anteriores. Porém, a resistência de folha do campo retrodifusor de boro foi de $(31,7 \pm 0,6) \Omega/$, um pouco menor que o valor obtido para o tempo de difusão de boro de 10 minutos. Este resultado é esperado, pois aumentou a profundidade da região dopada com boro. Neste caso, a eficiência e o fator de forma diminuíram se comparados aos resultados dos processos com tempo de difusão de boro de 10 minutos e 20 minutos.

Os valores da tensão de circuito aberto médios são similares aos valores obtidos para o tempo de difusão de boro de 10 minutos, devido ao menor valor da resistência de folha da região do BSF entre trilhas. Da mesma forma que para os resultados apresentados na Tabela 1, a tensão de circuito aberto tende a diminuir com o aumento da temperatura de queima. A maior média da tensão de circuito aberto foi de $(596,2 \pm 0,5) \text{ mV}$ e ocorreu para a menor temperatura de queima. A densidade de corrente de curto-circuito praticamente não foi alterada pelo tempo de difusão de boro.

N° de células	T_Q ($^\circ\text{C}$)	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)
4	850	$596,2 \pm 0,5$	$33,8 \pm 0,1$	$0,709 \pm 0,026$	$14,2 \pm 0,6$
4	860	$593,8 \pm 1,3$	$33,9 \pm 0,1$	$0,72 \pm 0,04$	$14,3 \pm 0,7$
4	870	$591,9 \pm 1,7$	$33,9 \pm 0,1$	$0,717 \pm 0,013$	$14,4 \pm 0,3$
3	880	$590,6 \pm 1,3$	$33,8 \pm 0,2$	$0,719 \pm 0,026$	$14,3 \pm 0,5$

Tabela 3: Parâmetros elétricos médios das células solares para a temperatura de difusão de boro de $950 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de difusão de 30 minutos em função da temperatura de queima das pastas metálicas.

Na Figura 5, mostram-se as curvas J-V das melhores células solares processadas com a temperatura de difusão de boro de $950 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de difusão de boro de 10, 20 e 30 minutos. Com o tempo de

difusão de 10 minutos, foi obtida a célula solar com fator de forma de 0,769 e eficiência de 15,4 %. A maior eficiência foi alcançada com o tempo de difusão de boro de 20 minutos. Neste caso, a eficiência foi de 15,6% com fator de forma de 0,788. No processo com o tempo de difusão de boro de 30 minutos, obteve-se a célula solar com fator de forma de 0,749 e eficiência de 15,4 %, igual à obtida com tempo de difusão de boro de 10 minutos. Da Figura 5 nota-se que a principal diferença entre as curvas J-V está no fator de forma. O menor fator de forma obtido foi com o tempo de difusão de boro de 30 minutos. Portanto, constata-se que para o maior tempo de difusão de boro, provavelmente ocorreu difusão de boro na face frontal da célula solar. Embora a resistência de folha do emissor de fósforo praticamente não tenha sido alterada, observa-se na Figura 5 que a curva J-V apresenta uma redução na região do ponto de máxima potência para o tempo de difusão de boro de 30 minutos.

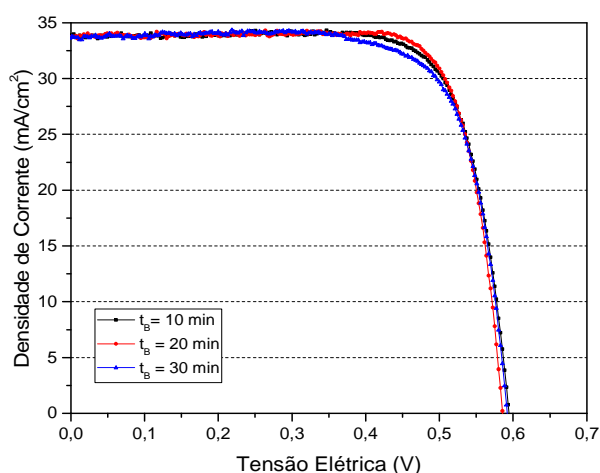


Figura 5: Curva J-V das células mais eficientes processadas com temperatura de difusão de boro de 950 °C e diferentes tempos de difusão de boro.

3.2 Resultados para a temperatura de difusão de boro de 960 °C

Para a temperatura de difusão de boro de 960 °C os resultados são apresentados nas Tabelas 4, 5 e 6, para o tempo de difusão de 15, 20 e 25 minutos, respectivamente. Nesta etapa, avaliou-se a influência da temperatura de queima maior que 890 °C e variou-se este parâmetro de 890 °C a 940 °C. Para o tempo de difusão de boro de 15 minutos, a resistência de folha do emissor de fósforo foi de $(65 \pm 6) \Omega/$ e do campo retrodifusor de boro foi de $(50 \pm 13) \Omega/$. Conforme mostra a Tabela 4, a eficiência média apresentou uma tendência de diminuir com o aumento da temperatura de queima, devido ao comportamento do fator de forma. A melhor eficiência média foi de $(14,9 \pm 0,1) \%$ para a T_Q de 890 °C. Para temperaturas de queima maiores que 910 °C, provavelmente a malha metálica de prata na face frontal começou a se degradar, pois o fator de forma reduziu-se e, conseqüentemente, diminuiu a eficiência.

Nº de células	T_Q (°C)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
2	890	$580,9 \pm 1,0$	$33,7 \pm 0,1$	$0,758 \pm 0,004$	$14,9 \pm 0,1$
2	900	$580,9 \pm 2,3$	$33,9 \pm 0,1$	$0,747 \pm 0,016$	$14,7 \pm 0,4$
3	910	$575,2 \pm 1,3$	$33,9 \pm 0,1$	$0,719 \pm 0,012$	$14,0 \pm 0,2$
3	920	570 ± 4	$33,6 \pm 0,3$	$0,707 \pm 0,006$	$13,6 \pm 0,3$
3	930	560 ± 8	$32,9 \pm 0,8$	$0,65 \pm 0,03$	$11,9 \pm 1,0$
2	940	571 ± 11	$33,5 \pm 0,6$	$0,70 \pm 0,03$	$13,4 \pm 1,1$

Tabela 4: Parâmetros elétricos médios das células solares para a temperatura de difusão de boro de 960 °C e tempo de difusão de 15 minutos em função da temperatura de queima das pastas metálicas.

Na Tabela 5 resumem-se os parâmetros elétricos médios das células solares processadas com o tempo de difusão de boro de 20 minutos. A resistência de folha do emissor de fósforo foi de $(63 \pm 9) \Omega/$ e do campo retrodifusor de boro foi de $(42,2 \pm 0,9) \Omega/$, menor que o valor obtido para o tempo de difusão de boro de 15 minutos. A variação da temperatura de queima das pastas metálicas foi de 900

°C a 960 °C. A maior eficiência média foi de $(14,5 \pm 0,4)$ % para a T_Q de 940 °C. No entanto, a tensão de circuito aberto e a densidade de corrente de curto-circuito praticamente não foram alterados pela variação na temperatura de queima.

Nº de células	T_Q (°C)	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)
3	900	$592,0 \pm 1,1$	$33,7 \pm 0,2$	$0,633 \pm 0,047$	$12,7 \pm 1,0$
2	920	$592,4 \pm 0,6$	$33,9 \pm 0,2$	$0,712 \pm 0,016$	$14,3 \pm 0,0$
2	940	$592,2 \pm 1,8$	$33,8 \pm 0,0$	$0,739 \pm 0,019$	$14,5 \pm 0,4$
3	960	$590,3 \pm 1,2$	$33,7 \pm 0,1$	$0,730 \pm 0,014$	$14,4 \pm 0,1$

Tabela 5: Parâmetros elétricos médios das células solares para a temperatura de difusão de boro de 960 °C e tempo de difusão de 20 minutos em função da temperatura de queima das pastas metálicas.

Os resultados da Tabela 6 são relativos às células solares processadas com o tempo de difusão de boro de 25 minutos. A resistência de folha (R_s) no emissor de fósforo foi de $(70 \pm 9) \Omega/$ e do campo retrodifusor de boro foi de $(45 \pm 1) \Omega/$. A resistência de folha do campo retrodifusor de boro foi muito semelhante ao processo com tempo de difusão de boro de 20 minutos, porém a R_s do emissor de fósforo aumentou, indicando que pode ter ocorrido difusão de boro na face com fósforo. As células solares que apresentaram a eficiência média mais elevada, de $(13,9 \pm 0,8)$ %, foram submetidas à temperatura de queima de 890 °C. O fator de forma foi baixo para todas as temperaturas de queima, provavelmente por ter ocorrido difusão de boro na face com fósforo. Nesse processo manteve-se a tendência de que para temperaturas de queima maiores que 890 °C, menor é o fator de forma das células solares.

Nº de células	T_Q (°C)	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)
3	890	575 ± 4	$33,7 \pm 0,1$	$0,72 \pm 0,4$	$13,9 \pm 0,8$
2	900	572 ± 4	$33,7 \pm 0,1$	$0,69 \pm 0,01$	$13,4 \pm 0,3$
2	910	574 ± 4	$33,8 \pm 0,1$	$0,69 \pm 0,03$	$13,4 \pm 0,8$
3	920	574 ± 11	$33,8 \pm 0,1$	$0,66 \pm 0,05$	$12,8 \pm 1,3$
2	930	579 ± 1	33,8	$0,69 \pm 0,01$	13,5
3	940	571 ± 8	$33,9 \pm 0,1$	$0,67 \pm 0,06$	$13,0 \pm 1,4$

Tabela 6: Parâmetros elétricos médios das células solares para a temperatura de difusão de boro de 960 °C e tempo de difusão de 25 minutos em função da temperatura de queima das pastas metálicas.

Na Figura 6 mostram-se as curvas J-V das células solares mais eficientes processadas com temperatura de difusão de boro de 960 °C e tempo de difusão de 15, 20 e 25 minutos. Observa-se que com o aumento do tempo de difusão diminui a resistência em paralelo. Consequentemente, a principal diferença entre as melhores células solares está no fator de forma (FF).

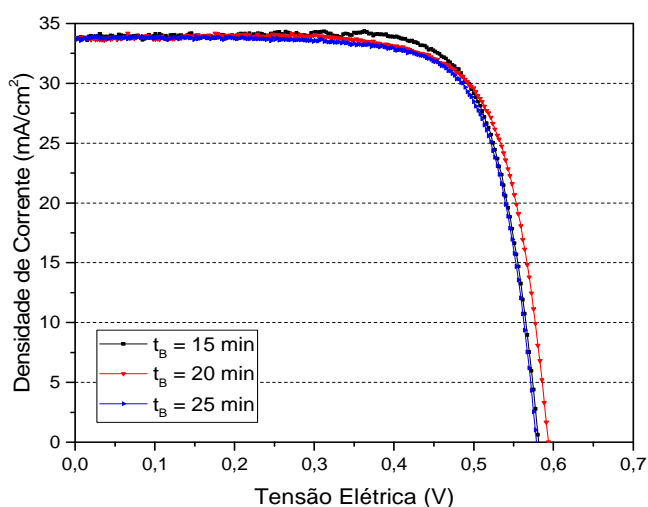


Figura 6: Curva J-V das células solares mais eficientes processadas com temperatura de difusão de boro de 960 °C e diferentes tempos de difusão de boro.

No processo com tempo de difusão de boro de 15 minutos, a célula solar que apresentou a eficiência (η) mais alta foi de 15,0 %, com fator de forma de 0,761. Essa foi a melhor eficiência obtida para a temperatura de difusão de boro de 960 °C. No processo com tempo de difusão de boro de 20 minutos, a célula solar mais eficiente apresentou $\eta = 14,8$ % e FF de 0,740. A maior eficiência obtida com o tempo de difusão de boro de 25 minutos foi 14,6 %.

Da Figura 6 nota-se que a maior V_{OC} , de 593 mV, foi obtida para o tempo de 20 minutos de difusão de boro. Também se conclui que a T_Q deve ser igual ou inferior a 890 °C, pois os melhores resultados para a temperatura de difusão de boro de 960 °C foram obtidos para as temperaturas de queima de 890 °C e com o aumento da T_Q o valor do FF diminuiu.

3.3 Resultados para a temperatura de difusão de boro de 970 °C

Nas Tabelas 7, 8 e 9 apresentam-se os parâmetros elétricos das células solares processadas com diferentes tempos de difusão, para a temperatura de difusão de boro de 970 °C. Com base nos resultados anteriores, para cada tempo de difusão de boro variou-se a temperatura de queima das pastas de metalização de 850 °C a 880 °C.

Para o tempo de difusão de boro de 10 minutos, a resistência de folha do emissor de fósforo foi de $(62 \pm 5) \Omega/$ e do campo retrodifusor de boro foi de $(45 \pm 1) \Omega/$. Da Tabela 7 confirma-se a tendência do aumento da eficiência média e do fator de forma com o aumento da temperatura de queima para temperaturas inferiores a 880 °C. Provavelmente isso corre devido à melhora da resistência de contato na malha posterior. Verifica-se que a maior eficiência média, de 14,6 % - 14,8% foi obtida no intervalo de T_Q de 860 °C a 880 °C.

Nº de células	T_Q (°C)	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)
3	850	588 ± 3	$33,8 \pm 0,2$	$0,723 \pm 0,024$	$14,4 \pm 0,6$
4	860	$590,2 \pm 0,6$	$33,9 \pm 0,1$	$0,737 \pm 0,007$	$14,7 \pm 0,1$
4	870	$590,7 \pm 0,4$	$33,9 \pm 0,1$	$0,742 \pm 0,007$	$14,8 \pm 0,3$
4	880	584 ± 10	$33,6 \pm 0,4$	$0,745 \pm 0,027$	$14,6 \pm 0,9$

Tabela 7: Parâmetros elétricos médios das células solares para a temperatura de difusão de boro de 970 °C e tempo de difusão de 10 minutos em função da temperatura de queima das pastas metálicas.

Para o tempo de difusão de boro de 20 minutos, a resistência de folha do emissor e do BSF diminuíram um pouco, como esperado. A resistência de folha na região n^+ foi de $(57 \pm 7) \Omega/$ e do campo retrodifusor de boro foi de $(43 \pm 2) \Omega/$. Os parâmetros elétricos médios são apresentados na Tabela 8. A eficiência média e o fator de forma médio se mantiveram praticamente os mesmos para a temperatura de queima maior ou igual a 860 °C, indicando que a T_Q de 850 °C não é adequada. A maior eficiência média foi de 14,6 % - 14,8 % e ocorreu no intervalo de temperatura de queima de 860 °C a 880 °C.

Nº de células	T_Q (°C)	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)
4	850	$592,5 \pm 0,6$	$33,9 \pm 0,1$	$0,74 \pm 0,04$	$14,3 \pm 0,6$
4	860	$591,8 \pm 1,0$	$33,7 \pm 0,1$	$0,762 \pm 0,010$	$14,7 \pm 0,2$
5	870	$590,0 \pm 1,6$	$33,9 \pm 0,1$	$0,762 \pm 0,018$	$14,8 \pm 0,4$
4	880	$589 \pm 0,4$	$33,8 \pm 0,1$	$0,758 \pm 0,006$	$14,6 \pm 0,2$

Tabela 8: Parâmetros elétricos médios das células solares processadas com a temperatura de difusão de boro de 970 °C durante 20 minutos em função da temperatura de queima das pastas metálicas.

Para comparação, na Tabela 9 são mostrados os resultados relativos às células solares processadas com tempo de difusão de boro de 30 minutos. A resistência de folha do emissor de fósforo foi de $(64 \pm 4) \Omega/$ e do campo retrodifusor de boro foi de $(50 \pm 1) \Omega/$. Ao contrário do esperado, o valor de resistência de folha da região dopada com boro é maior que o obtido com tempo de difusão de 10 e 20 minutos. Para todas as temperaturas de queima das pastas metálicas, a eficiência e o fator de forma,

aumentaram se comparados aos resultados obtidos com tempo de difusão de boro de 10 e 20 minutos. Os maiores valores médios da eficiência e do fator de forma foram obtidos com a temperatura de difusão de boro de 970 °C e tempo de difusão de boro de 30 minutos. A eficiência média foi de $(15,6 \pm 0,1) \%$ e o fator de forma foi de $(0,780 \pm 0,004)$.

Nº de células	T _Q (°C)	V _{OC} (mV)	J _{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)
4	850	590,3 ± 0,2	33,8 ± 0,3	0,746 ± 0,011	14,9 ± 0,2
4	860	588,6 ± 0,7	33,8 ± 0,2	0,773 ± 0,004	15,4
5	870	588,9 ± 0,4	33,8 ± 0,2	0,780 ± 0,004	15,6 ± 0,1
4	880	586,3 ± 1,0	33,8 ± 0,1	0,769 ± 0,007	15,3 ± 0,2

Tabela 9: Parâmetros elétricos médios das células solares para a temperatura de difusão de boro de 970 °C e tempo de difusão de 30 minutos em função da temperatura de queima das pastas metálicas.

Na Figura 7 comparam-se as curvas J-V das células solares mais eficientes processadas com a temperatura de difusão de boro de 970 °C e tempo de difusão de 10, 20 e 30 minutos. Novamente, nota-se que a principal diferença está no fator de forma. No processo com tempo de difusão de 10 minutos, foi processada a célula solar com fator de forma de 0,766 e eficiência de 15,1 %. Com o tempo de difusão de boro de 20 minutos, a melhor célula solar alcançou a eficiência de 15,3 % e fator de forma de 0,779. A maior eficiência e fator de forma para a temperatura de difusão de boro de 970 °C foram obtidos com tempo de difusão de boro de 30 minutos e os valores foram: 15,6 % e 0,782, respectivamente.

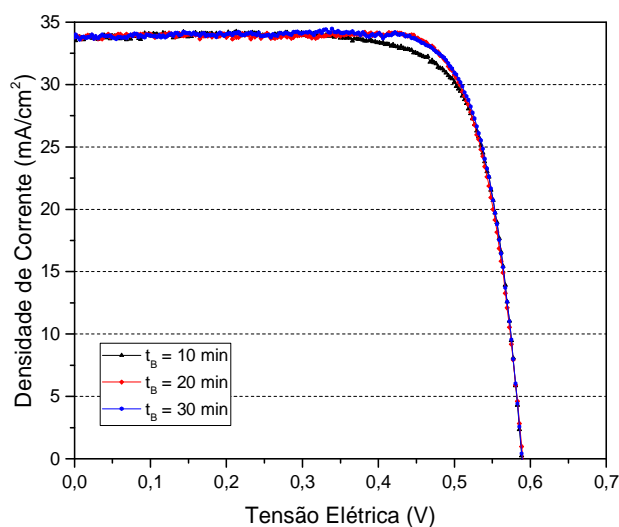


Figura 7: Curva J-V das células solares mais eficientes processadas com temperatura de difusão de boro de 970 °C e diferentes tempos de difusão de boro.

3.4 Comparação dos melhores resultados

Na Tabela 10 apresentam-se os parâmetros elétricos das células solares com maior eficiência média para cada temperatura de difusão de boro bem como o tempo de difusão, a temperatura de queima e a resistência de folha no emissor de fósforo e na região altamente dopada com boro que resultaram na maior eficiência média. Pode-se concluir que o tempo de difusão de boro que resulta na maior eficiência depende da temperatura de difusão. A maior eficiência média, de 15,6 %, foi obtida com o tempo de difusão de boro de 30 minutos, devido ao maior fator de forma das células solares. Também se observa que a densidade de corrente de curto-circuito praticamente não é afetada pela temperatura e tempo de difusão de boro.

A temperatura de queima que resultou na maior eficiência foi no intervalo de 870 °C a 890 °C. Conforme esperado, a resistência de folha da região altamente dopada com boro tende a diminuir com o aumento da temperatura de difusão de 950 °C a 970 °C. No entanto, o aumento da T_B causa uma tendência de aumento na resistência de folha do emissor de fósforo, indicando que provavelmente ocorreu a difusão de boro na face frontal da célula solar.

T_B (°C)	t_B (min)	T_Q (°C)	$R_{\square B}$ ($\Omega/$)	$R_{\square P}$ ($\Omega/$)	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)
950	10	880	56 ± 2	60 ± 4	591 ± 4	$33,9 \pm 0,1$	$0,754 \pm 0,011$	$15,1 \pm 0,3$
	20				$584,0 \pm 1,4$	$33,8 \pm 0,1$	$0,767 \pm 0,016$	$15,1 \pm 0,4$
960	15	890	50 ± 13	65 ± 6	$580,9 \pm 1,0$	$33,7 \pm 0,1$	$0,758 \pm 0,004$	$14,9 \pm 0,1$
970	30	870	50 ± 1	64 ± 4	$588,9 \pm 0,4$	$33,8 \pm 0,2$	$0,780 \pm 0,004$	$15,6 \pm 0,1$

Tabela 10: Parâmetros elétricos médios das células solares, tempo de difusão de boro, temperatura de queima e resistência de folha no emissor de fósforo e na região altamente dopada com boro em função da temperatura de difusão de boro.

3.5 Comparação do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários

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

As Figuras 8 (a), (b) e (c) apresentam a distribuição bidimensional do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários medido em células solares por meio da técnica LBIC, da célula solar mais eficiente processada com cada temperatura de difusão de boro: 950 °C, 960 °C e 970 °C.

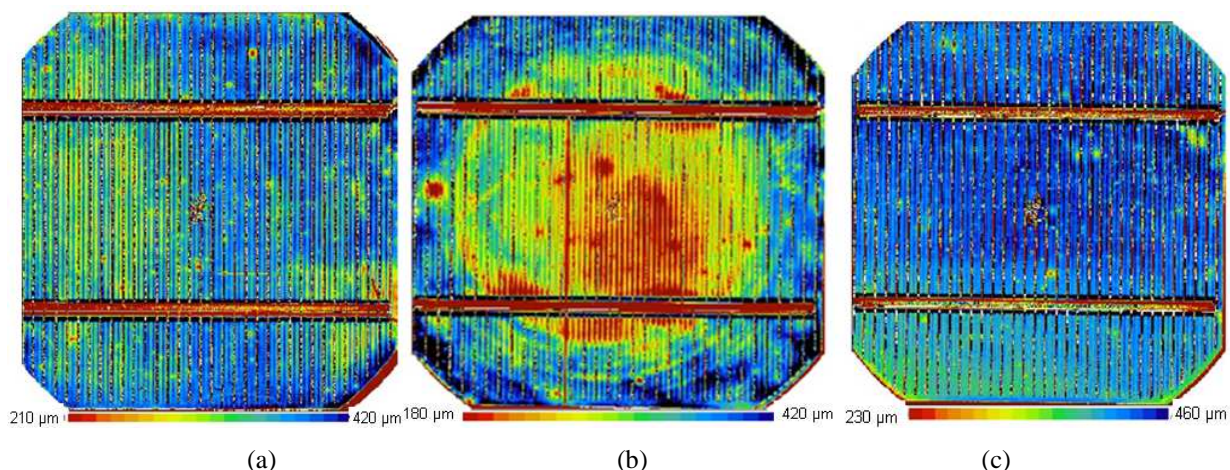


Figura 8: Distribuição bidimensional do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários das células solares mais eficientes processadas com temperatura de difusão de boro de (a) 950 °C durante 20 minutos, (b) 960 °C durante 15 minutos e (c) 970 °C durante 30 minutos.

A Figura 8 (a) mostra os resultados do processo com temperatura e tempo de difusão de boro de 950 °C e 20 minutos, respectivamente. O valor médio do comprimento de difusão foi de 350 μm , variando de 210 μm a 420 μm . Na Figura 9 (b) mostram-se os resultados da célula solar processada com temperatura de difusão de boro de 960 °C e tempo de difusão de 15 minutos. Neste caso, o valor médio do comprimento de difusão foi de 300 μm , variando de 180 μm a 420 μm . Os resultados do processo com temperatura de difusão de boro de 970 °C com tempo de difusão de 30 minutos são mostrados na Figura 8 (c). Para essa temperatura, o valor médio do comprimento de difusão foi de 400 μm , variando de 230 μm a 460 μm . Observou-se que o valor médio de L_D aumentou de 300 μm a 400 μm e a V_{OC} aumentou de 581,6 mV a 589,1 mV. Não se observou uma relação com a densidade de corrente de curto-circuito. Desta análise, pode-se concluir que quanto maior o comprimento de difusão dos portadores carga minoritários, maior é a tensão de circuito aberto.

4. CONCLUSÃO

Da análise da influência do tempo de difusão de boro para a formação do campo retrodifusor seletivo de alumínio e boro para o intervalo de temperatura de difusão de boro de 950 °C a 970 °C constatou-se que a eficiência média e o fator de forma apresentaram uma tendência de aumentar com o aumento da temperatura de queima das pastas de metalização para temperaturas inferiores a 880 °C. Este resultado é atribuído à redução da resistência de contato na malha metálica posterior. Salienta-se que a temperatura de queima afeta a formação do emissor seletivo de alumínio na região das trilhas metálicas na face posterior. Para temperaturas de queima maiores que 890 °C, observou-se que o fator de forma diminuiu com o aumento da temperatura e afetou diretamente a eficiência dos dispositivos. Para temperaturas de queima maiores que 910 °C, provavelmente a malha metálica de prata na face frontal começou a se degradar. Por outro lado, a tensão de circuito aberto tende a diminuir com o aumento da temperatura de queima das pastas de metalização, devido a maior profundidade do BSF de alumínio e consequente aumento da recombinação nesta região. Também se concluiu que a densidade de corrente de curto-circuito praticamente não é afetada pela temperatura de queima e pela temperatura e tempo de difusão de boro.

Para a temperatura de difusão de boro de 950 °C, a maior eficiência média, de 15,1 %, foi obtida com o tempo de 10 e de 20 minutos. Com a temperatura de difusão de boro de 960 °C a eficiência média, de $(14,9 \pm 0,1)$ %, foi obtida com o tempo de difusão de boro de 15 minutos. Para a temperatura de difusão de boro de 970 °C, as células solares mais eficientes foram obtidas com o tempo de difusão de 30 minutos. Neste caso, a eficiência média foi de $(15,6 \pm 0,1)$ % e o fator de forma médio foi de $(0,780 \pm 0,004)$. As melhores eficiências médias foram obtidas para a temperatura de queima das pastas metálicas no intervalo de 860 °C a 890 °C. Portanto, pode-se concluir que o tempo de difusão de boro que resulta na maior eficiência depende da temperatura de difusão.

Da análise do comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários, constatou-se que os dispositivos com maior L_D apresentaram maior tensão de circuito aberto, porém a densidade de corrente de curto-circuito praticamente não mudou.

5. REFERENCIAS

- Bowden, S.; Honsberg, C.; PVCDROM . (2016). Disponível em: <<http://pveducation.org/pvcdrom/introduction/solar-energy>>. Acesso em: 20 junho 2016.
- Crestani, T. (2016). Desenvolvimento do campo retrodifusor seletivo de alumínio e boro. Dissertação (Mestrado em engenharia e tecnologia de materiais). PGETEMA. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil. Porto Alegre. 120p.
- Green, M. A. (1992). Solar Cells: Operating Principles, Technology and System Applications. Kensington: NSW. 274 p.
- Gu, X.; Yu, X.; Yang, D. (2012). Efficiency improvement of crystalline silicon solar cells with a back surface field produced by boron and aluminum co-doping. Scripta Materialia v. 66, p.394–397.
- Hilali, M. M.; Gee, J. M.; Hacke, P. (2007). Bow in screen-printed back-contact industrial silicon solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells. v. 91, p.1228 – 1233.
- Jimeno, J. C.; Bueno, G.; Lago, R.; Freire, I.; Pérez, L.; Recart, F.; Hoces, I.; Azkona, N.; Alonso, J.; Sánchez-Fiera, P.; Glunz, S. W.; Emanuel, G.; Ruiz, R.; Pohl, A.; Wolke, W.; Schubert, M.; Gavilanes, I.; Ezker, M.; Zugasti, E.; Tutumbay, A.; Sato, H.; Bragagnolo, J.; Nasch, P. M.; Ostapenko, S.; Belyaev, A.; Dallas, W.; Polupan, O.; Alberstsen, K.; Shaikh, A.; Kerp, H.; Salami, J. (2007). Low cost using ultra-thin bifacial cells. In: 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference. Milan, p. 1-4.
- Kern, W. (1990). The evolution of silicon wafer cleaning technology. Journal Electrochemical Society, v.137, n. 6, p. 1887-1891.
- Mallmann, A. P. (2011) Otimização por simulação e desenvolvimento de células solares com emissor posterior formado por pasta de alumínio e difusão em forno de esteira. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). PGETEMA. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil. Porto Alegre. 175p.

- Münzer, K.; Holdermann, K.; Schollosser, R.; Sterk, S. (1999). Thin monocrystalline silicon solar cells. *IEEE Transaction on Electron Devices*, vol. 46. n. 10. p. 2055 - 2061.
- Rahman, M. Z. (2012). Status of selective emitters for p-type c-Si solar cells. *Optics and Photonics Journal*. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.4236/opj.2012.22018> >. Acesso em: 01 maio 2015.
- REN 21 s' - Renewables 2016: Global Status Report, Key Findings 2015. (2016). *Solar Photovoltaics (PV)*. pp. 60-67. Disponível em: <<http://www.ren21.net/status-of-renewables/global-status-report/>>. Acesso em: 25 de julho de 2016.
- Roos, V. O. (1978) A simple theory of back surface field (BSF) solar cells. *Journal of Applied Physics*. V. 49, p.3503-3511;doi:10.1063/1.325262. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1063/1.325262>>. Acesso em: 10 de julho de 2016.
- Zanescio, I.; Gonçalves, V.; Moehlecke, A. (2014). Influence of the aluminum paste surface density on the electrical parameters of silicon solar cells. *Energy Procedia*, v.57, p. 47-55.

ABSTRACT: The selective back surface field in solar cells enables to increase the efficiency and avoid the bowing. The objective of this study is to analyze the influence of boron diffusion time in the formation of boron/aluminum selective back surface field. The solar cells were processed in solar grade Si-Cz wafers. The boron diffusion was performed in the whole rear face of the silicon wafer and the aluminum paste was deposited by screen printing, only in the metal fingers. The firing process of the metal pastes was performed in a belt furnace. The boron diffusion time was ranged from 10 to 30 minutes for the diffusion temperature from 950 °C to 970 °C. It was found that the better diffusion time depends on the boron diffusion temperature and the highest average efficiency of solar cells, of (15.6 ± 0.1) %, was obtained with the temperature of 970 °C and the diffusion time of 30 minutes.

Keywords: silicon solar cells, selective back surface field, diffusion time.