

Análise da passivação com SiO₂ na face posterior e frontal de células solares com campo retrodifusor seletivo

Analysis of the SiO₂ passivation of the rear and front surface of solar cells with selective back surface field

Izete Zanescos¹, Ricardo Augusto Zanotto Razera¹,
Adriano Moehlecke¹

¹Núcleo de Tecnologia em Energia Solar - Faculdade de Física - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Av. Ipiranga, 6681, Prédio 96A, CEP 90619-900, Porto Alegre, RS

e-mail: izete@puers.br; ricardo.razera@inf.ufrgs.br; moehlecke@puers.br

RESUMO

A passivação das superfícies das células solares de silício é importante para obter alta eficiência, pois reduz a recombinação dos portadores de carga minoritários. O crescimento de SiO₂ é a técnica mais efetiva para passivar lâminas de silício cristalino. O objetivo deste trabalho é apresentar o desenvolvimento e a análise da passivação na face posterior e frontal com diferentes espessuras de SiO₂, crescido por oxidação seca. Células solares foram processadas com campo retrodifusor seletivo em lâminas de silício Czochralski, tipo p, grau solar. O emissor frontal foi produzido pela difusão de fósforo e o campo retrodifusor seletivo foi formado pela difusão de boro e alumínio, para possibilitar a passivação também na face posterior. Variou-se a temperatura (T_{oxi}) e o tempo (t_{oxi}) de oxidação para formar camadas de SiO₂ com diferentes espessuras. Com base em trabalhos anteriores, fixou-se t_{oxi} em 7 minutos e variou-se T_{oxi} de 770 °C a 920 °C. A seguir, fixou-se T_{oxi} em 800 °C e variou-se t_{oxi} de 2 a 90 minutos. As espessuras das camadas de SiO₂ produzidas variaram entre 7 e 80 nm no emissor frontal e entre 1 e 14 nm na face posterior. Para avaliar a passivação, comparou-se a tensão de circuito aberto (V_{oc}) e constatou-se que aumentou até t_{oxi} = 45 min e até T_{oxi} = 860 °C. Com base nestes resultados, variou-se o tempo de oxidação para T_{oxi} = 860 °C. A maior V_{oc}, de 604 mV, foi obtida para: a) T_{oxi} = 860 °C e t_{oxi} = 30 min e b) T_{oxi} = 800 °C e t_{oxi} = 45 min, resultando em uma camada de SiO₂ da ordem de 50 - 60 nm e de 10 - 14 nm na face dopada com fósforo e com boro, respectivamente. A maior eficiência alcançada foi de 16,0 %.

Palavras-chave: células solares de silício, passivação de emissor e campo retrodifusor, dióxido de silício.

ABSTRACT

The silicon solar cell passivation is essential to achieve high efficiency, because reduces the minority charge carrier recombination. The SiO₂ growth is the most effective technique to passivate crystalline silicon wafers. The goal of this paper is to present the development and analysis of the rear and front passivation with different thicknesses of SiO₂, grown by dry oxidation. Solar cells were processed with selective back surface field (BSF) in solar grade p-type Czochralski-grown wafers. The front emitter was produced by phosphorus diffusion and the selective BSF was formed by boron and aluminum diffusion to allow the passivation also in the rear face. The oxidation temperature (T_{oxi}) and time (t_{oxi}) were ranged to form SiO₂ layer with different thicknesses. Based on previous studies, the T_{oxi} was kept at 800 °C and the t_{oxi} was ranged from 2 minutes to 90 minutes. In the next step, the T_{oxi} was ranged from 770 °C to 920 °C for the t_{oxi} = 7 minutes. The thicknesses of the SiO₂ layer ranged from 7 nm to 80 nm in the front emitter and from 1 nm to 14 nm in the rear face. The open circuit voltage (V_{oc}) was compared to evaluate the passivation and this parameter increased up to t_{oxi} = 45 minutes and up to T_{oxi} = 860 °C. Based on these results, the oxidation time was ranged for T_{oxi} = 860 °C. The higher V_{oc}, of 604 mV, was obtained for: T_{oxi} = 860 °C and t_{oxi} = 30 minutes and b) T_{oxi} = 800 °C and t_{oxi} = 45 min, resulting in a SiO₂ layer of around 50 - 60 nm and of 10 - 14 nm in the phosphorus and boron doped face, respectively. The highest achieved efficiency was of 16.0 %.

Keywords: silicon solar cells, back surface field and emitter passivation, silicon dioxide.

1. INTRODUÇÃO

A importância da passivação das superfícies de células solares se tornou evidente no final dos anos 90, quando o recorde de eficiência de 25,0 % foi alcançado para células solares de Si monocristalino crescido por fusão zonal flutuante (Si-FZ) [1-2]. Este dispositivo possuía um filme fino de SiO₂ em ambas as faces, crescido em oxidação térmica. Essa estrutura de célula solar foi produzida com processos complexos que não são utilizados na indústria atual. Nas células solares industriais considera-se a relação entre eficiência e custo de produção.

Atualmente, a estrutura padrão de células solares de silício da indústria é produzida em lâminas de silício cristalino tipo p, crescido pelo método Czochralski (Si-Cz) e possui campo retrodifusor (BSF - *back surface field*) p⁺ homogêneo em toda a face posterior formado pela deposição de pasta de alumínio e queima em forno de esteira. Este processo produz abaulamento do dispositivo, principalmente em células solares finas [3]. Sobre o emissor de fósforo frontal é depositado um filme fino de SiN_x que possui a função de passivar a superfície e formar a camada antirreflexo (AR). Nestas células solares não é possível a passivação da face posterior. No entanto, a passivação das duas superfícies das células solares de silício cristalino é importante para obter alta eficiência [4-5], pois reduz a recombinação dos portadores de carga minoritários na região.

A célula solar com campo retrodifusor seletivo de boro e alumínio está sendo estudada [6-7], pois evita o abaulamento e possibilita a passivação também na face posterior, podendo apresentar maior eficiência quando comparada com dispositivos da indústria atual. Porém, o método de passivação deve ser eficaz tanto no emissor de fósforo n⁺ quanto no campo retrodifusor de boro p⁺.

A passivação das superfícies das células solares de silício cristalino pode ser implementada com diferentes técnicas e materiais para formar filmes finos [4]. Pode-se citar como os materiais mais usados atualmente o nitreto de silício, o dióxido de silício, o dióxido de titânio, o óxido de alumínio, entre outros.

A passivação da superfície com nitreto de silício usando a técnica da deposição química em fase vapor aprimorada por plasma (PECVD - *plasma-enhanced chemical vapor deposition*) em baixa temperatura (< 450 °C) é o padrão da indústria atual de células solares de silício cristalino. A passivação com nitreto de silício do emissor n⁺ proporciona uma interface com cargas elétricas positivas, formando a passivação com efeito de campo elétrico [4] e diferentes procedimentos de deposição do SiN_x estão sendo estudados [8-9]. Baixos valores da velocidade de recombinação dos portadores de carga minoritários em superfície, de 1,6 cm/s, em lâminas de silício cristalino tipo p, foram encontrados com passivação com nitreto de silício depositado em baixa temperatura, de 290 °C [10].

A passivação com Al₂O₃ também está sendo pesquisada, pois o óxido de alumínio tem características positivas em relação ao nitreto de silício na passivação da região altamente dopada p⁺. Este material passiva a superfície porque apresenta alta densidade de cargas elétricas negativas fixas [11-12]. Foi obtida baixa velocidade de recombinação em superfície, de 2,9 cm/s, e baixa densidade de estados na superfície com camadas de Al₂O₃ produzidas pela técnica da deposição em camadas atômicas (ALD - *atomic layer deposition*) [13].

O dióxido de titânio pode não proporcionar suficiente passivação, mas é usado para formar o filme antirreflexo, pois apresenta baixa absorção em comprimentos de onda curtos e tem alto índice de refração. Este material é mais eficaz para passivar as superfícies dopadas com boro, mas a técnica da deposição influencia na passivação [14-15]. Estudos mostraram que uma camada de TiO₂ obtida pela técnica da deposição química em fase vapor à pressão atmosférica (APCVD - *atmospheric pressure chemical vapor deposition*) resultou na velocidade de recombinação em superfície menor que 30 cm/s, em emissor de boro de 200 Ω/□ [16]. Por outro lado, o filme de dióxido de titânio implementado pela técnica da deposição de camadas atômicas proporcionou a velocidade de recombinação em superfície de 2,8 cm/s e 8,3 cm/s em substratos de Si-FZ tipo n e tipo p, respectivamente [17].

O dióxido de silício crescido termicamente é o material mais estudado [18], pois é um material eficaz para passivar as superfícies de lâminas de silício. Porém, tem baixo índice de refração e, conseqüentemente, não é indicado para formar o filme antirreflexo. Desta maneira, o SiO₂ geralmente é usado combinado com outras camadas dielétricas para formar o filme antirreflexo. Foi comprovado experimentalmente que uma camada de 10 nm de dióxido de silício, crescido termicamente, é suficiente para passivar o emissor n⁺ em células solares desenvolvidas em Si-Cz, tipo p, grau solar [19]. A passivação com camadas de SiO₂/SiN_x resultou na velocidade de recombinação dos minoritários em superfície de 2,4 cm/min em lâminas de Si-Cz tipo n passivadas com SiO₂ crescido termicamente [20]. Em células solares com campo retrodifusor frontal com baixa concentração em superfície de fósforo, a passivação com camadas de SiO₂/SiN_x resultou em um aumento da eficiência de aproximadamente 0,5 % (absoluto), quando comparada com a passivação de SiN_x

depositado por PECVD [21].

Atualmente, sabe-se que o SiO_2 é eficaz para a passivação da região dopada com fósforo. No entanto, a passivação com SiO_2 de regiões p^+ dopadas com boro ainda é pouco estudada. Além disso, a oxidação térmica seca produz o crescimento do filme fino em ambas as faces da lâmina de silício, porém a taxa de crescimento é maior na região dopada com fósforo do que na região dopada com boro [22]. Portanto, o objetivo deste trabalho é apresentar o desenvolvimento e a análise da passivação no campo retrodifusor seletivo de boro e no emissor n^+ de fósforo com SiO_2 , crescido por oxidação térmica seca com diferentes temperaturas e tempos. Avalia-se a influência da espessura do filme fino de dióxido de silício conjuntamente com o efeito da temperatura e do tempo de oxidação em células solares processadas em lâminas de Si-Cz tipo p, grau solar, com campo retrodifusor seletivo de boro e alumínio (B-Al-BSF) e emissor frontal de fósforo. A malha metálica posterior, que forma o campo retrodifusor seletivo, foi depositada por serigrafia e, portanto, o processo é similar ao processo da indústria atual de células solares.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O processo de produção das células solares de silício é esquematizado na Figura 1. Inicialmente, as lâminas de silício foram texturadas em uma solução de KOH e álcool isopropílico. Na sequência, as lâminas de Si-Cz foram submetidas à limpeza química RCA [23], desenvolvida por Werner Kern em 1965, quando trabalhava na RCA (*Radio Corporation of America*). Após a preparação das superfícies da lâmina, o líquido contendo boro PBF20, da Filmtronics, foi depositado por *spin-on* e, após a secagem, as lâminas foram introduzidas no forno com tubo de quartzo para a difusão de boro que formou o campo retrodifusor p^+ na temperatura de $970\text{ }^\circ\text{C}$ [6], resultando na resistência de folha de $(44,4 \pm 1,8)\ \Omega/\square$. Na mesma etapa térmica, foi realizada a oxidação para proteger a face dopada com boro da difusão de fósforo. Em seguida, foi atacado o óxido na face em que foi realizada a difusão de fósforo e uma nova de limpeza química RCA-2 foi realizada. A difusão de fósforo para formar o emissor n^+ foi implementada com a introdução no forno de quartzo de POCl_3 e o processo foi realizado na temperatura de $845\text{ }^\circ\text{C}$ [24] e obteve-se a resistência de folha de $(64 \pm 4)\ \Omega/\square$. A resistência de folha do emissor e do campo retrodifusor foi medida em 13 regiões de uma lâmina de silício, após a difusão de fósforo em cada processo. Algumas etapas deste processo de difusão de dopantes estão sendo patenteadas [25]. Para realizar a oxidação seca para passivar as duas superfícies da lâmina de Si, foi necessário atacar os silicatos de boro e de fósforo formados durante as difusões e foi realizada mais uma limpeza química RCA-2.

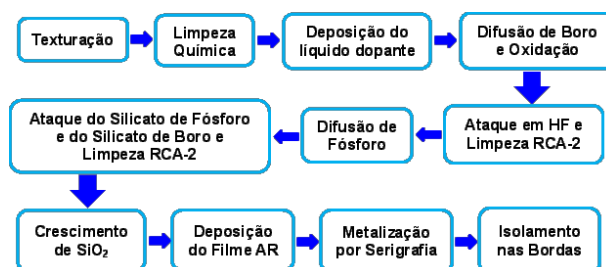


Figura 1: Sequência das etapas do processo de produção das células solares de silício com emissor de fósforo, campo retrodifusor seletivo de boro e alumínio e passivação das duas faces com dióxido de silício.

Com o emissor n^+ e o campo retrodifusor p^+ de boro formados, a lâmina de Si foi inserida no forno de quartzo para a oxidação para passivação. Com base em trabalhos anteriores [19], variou-se a temperatura de oxidação (T_{oxi}) de 770 a $920\text{ }^\circ\text{C}$ para o tempo de oxidação (t_{oxi}) de 7 minutos. Na próxima etapa, para a temperatura de oxidação de $800\text{ }^\circ\text{C}$ variou-se o tempo de oxidação de 2 a 90 minutos. A partir dos resultados obtidos, fixou-se a temperatura em $860\text{ }^\circ\text{C}$ e variou-se o tempo de oxidação de 7 a 60 min. Mediu-se a espessura dos filmes de SiO_2 por elipsometria em uma lâmina de silício de 10 cm de diâmetro. Desta forma, foi possível avaliar e comparar a espessura da camada de SiO_2 crescida no emissor e no campo retrodifusor de boro.

Depois da oxidação para passivação, o filme antirreflexo de TiO_2 foi depositado na face frontal por evaporação com feixe de elétrons. A espessura foi fixada em 60 nm, independente da espessura da camada de dióxido de silício. O último passo foi a deposição dos contatos elétricos por serigrafia e formação do BSF seletivo. Para formar a malha metálica na face frontal, utilizou-se a pasta de prata PV17F, da Dupont. O fator de sombra da malha frontal é de aproximadamente 8 %. Na face posterior, formou-se também uma malha

metálica com aproximadamente 15 % de recobrimento da área, que tem a função de formar o contato elétrico e o campo retrodifusor seletivo de alumínio. Utilizou-se a pasta de alumínio e prata PV3N1 para a face posterior. Após a secagem das pastas metálicas no forno de esteira, foi implementado o processo de queima das pastas em uma única etapa térmica. Durante o processo de queima ocorre a difusão de alumínio na face posterior e, portanto, na região da malha metálica na face posterior, formou-se uma região com maior dopagem (p^{++}), proporcionada pela difusão de alumínio, que forma o campo retrodifusor seletivo. Na Figura 2 mostra-se a estrutura completa da célula solar produzida. Na última etapa, as lâminas foram cortadas com radiação laser num formato pseudo-quadrado, resultando em células solares com $61,58 \text{ cm}^2$.

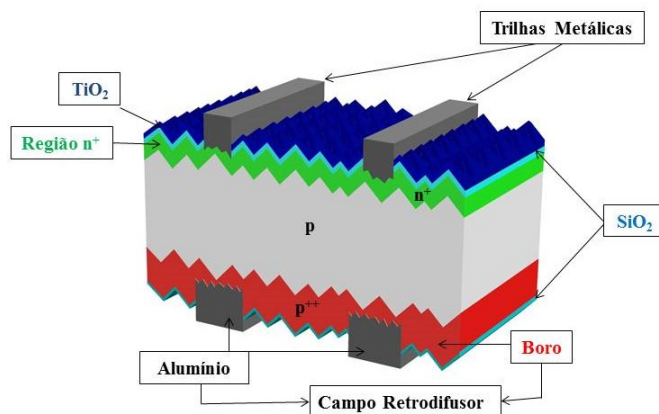


Figura 2: Estrutura da célula solar com campo retrodifusor seletivo de boro e alumínio.

Todas as células solares fabricadas foram caracterizadas por meio da medição da corrente elétrica em função da tensão aplicada (curva I-V) com auxílio de um simulador solar, sob condições padrão de medição: temperatura da célula solar de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, irradiância de 1000 W/m^2 e espectro AM1,5G, que é o espectro solar padrão que corresponde a massa de ar de 1,5 e irradiância total (direta e difusa). Utilizou-se, como padrão, uma célula solar calibrada no CalLab - FhG-ISE (*Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme*), Alemanha. Desta forma, obteve-se a densidade de corrente de curto-circuito (J_{SC}), a tensão de circuito aberto (V_{OC}), o fator de forma (FF) e a eficiência (η) dos dispositivos. Para avaliar a passivação em ambas as superfícies, obtida para cada temperatura e tempo de oxidação, comparou-se a tensão de circuito aberto média. Não foi utilizada a eficiência das células solares para a comparação, pois não foi ajustada a espessura do filme antirreflexo (TiO_2) na face frontal em função da espessura da camada de SiO_2 , que afeta principalmente a corrente de curto-circuito.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Influência da temperatura de oxidação

Na Tabela 1 mostram-se os parâmetros elétricos das células solares produzidas com o tempo de oxidação de 7 min e diferentes valores da temperatura de oxidação (T_{oxi}). Observa-se um aumento da espessura do filme fino de SiO_2 no emissor de fósforo que varia de aproximadamente 7 nm, para a T_{oxi} de $770 \text{ }^\circ\text{C}$, a 24 nm, para a T_{oxi} de $920 \text{ }^\circ\text{C}$. Porém, no campo retrodifusor de boro a espessura da camada de passivação é inferior e varia de aproximadamente 3 nm a 14 nm.

Tabela 1: Espessura do filme fino de SiO_2 de passivação e parâmetros elétricos das células solares em função da temperatura de oxidação. O tempo de oxidação foi de 7 min.

T_{oxi} ($^\circ\text{C}$)	Nº Amostras	Espessura de SiO_2 (nm)		V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	η (%)
		Emissor n^+	BSF p^+				
770	4	7	≤ 3	$594,5 \pm 1,9$	$34,1 \pm 0,0$	$0,769 \pm 0,007$	$15,6 \pm 0,1$
800	3	12	≤ 3	$595,0 \pm 1,0$	$33,7 \pm 0,1$	$0,764 \pm 0,008$	$15,3 \pm 0,2$
830	4	18	4	$601,3 \pm 1,5$	$33,9 \pm 0,2$	$0,779 \pm 0,004$	$15,9 \pm 0,1$
860	4	19	5	$601,9 \pm 0,7$	$33,2 \pm 0,1$	$0,793 \pm 0,003$	$15,9 \pm 0,1$
890	5	23	7	$599,2 \pm 0,9$	$32,5 \pm 0,1$	$0,792 \pm 0,003$	$15,4 \pm 0,1$
920	4	24	14	$592,6 \pm 2,8$	$31,7 \pm 0,3$	$0,794 \pm 0,003$	$14,9 \pm 0,2$

Em relação a V_{OC} , nota-se que este parâmetro cresce até a temperatura de oxidação de 860 °C, diminuindo a partir desta temperatura. Também se observa uma correlação negativa entre T_{oxi} e a J_{SC} . O FF cresce com a temperatura de oxidação até $T_{oxi} = 860$ °C, permanecendo praticamente o mesmo a partir desta temperatura

Portanto, como se pode ver na Figura 3, há uma temperatura de oxidação que resultou na melhor passivação considerando o emissor e o BSF de boro. Esses resultados indicam que os óxidos mais espessos provavelmente proporcionam melhor passivação das superfícies das células solares. Porém, não é possível identificar se o efeito é no emissor ou no campo retrodifusor. Aumentando a temperatura de oxidação (e, portanto, aumentando a espessura do óxido), reduz-se a velocidade de recombinação dos portadores de carga minoritários na superfície porque a densidade de estados de superfície diminui com o aumento da temperatura de oxidação [26]. Consequentemente, aumenta-se o tempo de vida efetivo dos portadores minoritários, resultando em um aumento da V_{OC} . Isso explica o aumento da V_{OC} no intervalo de temperatura de 770 °C $\leq T_{oxi} \leq$ 860 °C. No entanto, para temperaturas de oxidação maiores que este valor, provavelmente a qualidade da passivação mantém-se, porém a lâmina de silício sofre contaminação ou criam-se defeitos que reduzem o tempo de vida dos portadores minoritários na base [27]. Ao mesmo tempo, o emissor torna-se mais profundo e aumenta a região altamente dopada, aumentando a recombinação dos minoritários. Este resultado também pode contribuir para a redução da V_{OC} para altas temperaturas, como mostra a Figura 3.

A partir dos dados da Tabela 1 se verifica que a J_{sc} desce com o aumento da T_{oxi} . Este resultado pode ser consequência de dois fatores: 1) do aumento da refletância das amostras, pois a face frontal é recoberta por um filme fino de SiO_2 sob um filme fino de TiO_2 e, portanto, menos fótons são absorvidos pela célula solar, resultando em menor geração de pares elétron-lacuna e, consequentemente, menor é a corrente elétrica de curto-circuito e 2) da diminuição do tempo de vida dos portadores de carga minoritários devido à contaminação ou criação de defeitos na lâmina de silício durante a oxidação. Menores valores do tempo de vida dos minoritários significam que menos pares elétron-lacuna são coletados pela junção p-n, diminuindo a corrente elétrica.

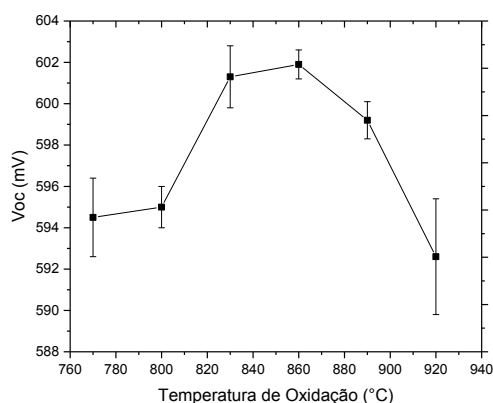


Figura 3: Tensão de circuito aberto média das células solares em função da temperatura de oxidação para o tempo de oxidação de 7 minutos.

Portanto, para o tempo de difusão de 7 minutos, a melhor passivação foi obtida com a temperatura de oxidação de 860 °C, resultando em um filme fino de SiO_2 de aproximadamente 20 nm na face dopada com fósforo e de 5 nm na face com boro. A V_{OC} média foi de $(601,9 \pm 0,7)$ mV.

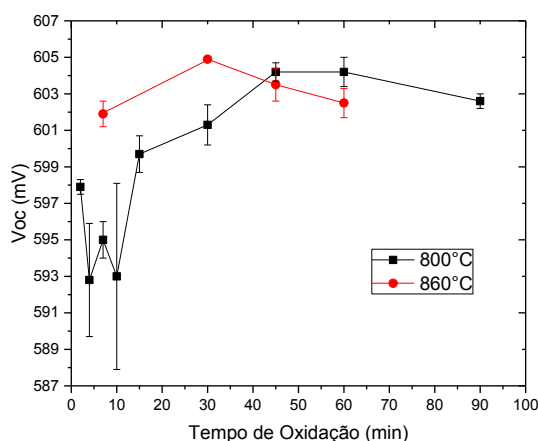
3.2 Influência do tempo de oxidação

A espessura do óxido de silício no emissor e no campo retrodifusor em função do tempo de oxidação (t_{oxi}) para a temperatura de oxidação de 800 °C é apresentada na Tabela 2. No emissor frontal, a espessura cresceu de aproximadamente 9 nm a 80 nm, quando o t_{oxi} foi aumentado de 2 min a 90 min, obtendo-se uma espessura maior que a obtida com o aumento da temperatura. Como esperado, a espessura de SiO_2 no campo retrodifusor posterior foi menor e variou de aproximadamente 3 nm a 14 nm. Esta variação foi similar a obtida com a variação da T_{oxi} . Nota-se que para o tempo de oxidação menor que 10 minutos há uma incerteza na medição da espessura na face com o BSF de boro, pois o óxido é muito fino, ou a taxa de crescimento é variável devido a prováveis diferenças na dopagem das lâminas de Si. No entanto, pode-se constatar que para t_{oxi} menor ou igual que 10 minutos a espessura de SiO_2 foi menor que 3 nm e o desvio padrão da tensão de circuito aberto foi de até 5 mV. Provavelmente este resultado é consequência da camada muito fina e não uniforme de

SiO₂.**Tabela 2:** Espessura do filme fino de SiO₂ para passivação e parâmetros elétricos das células em função do tempo de oxidação. A temperatura de oxidação foi de 800 °C.

t_{oxi} (min)	N° Amostras	Espessura de SiO ₂ (nm)		V_{OC} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
		Emissor n ⁺	BSF p ⁺				
2	2	9	≤ 3	597,9 ± 0,4	34,3 ± 0,1	0,762 ± 0,004	15,6 ± 0,0
4	3	14	≤ 3	592,8 ± 3,1	34,5 ± 0,5	0,773 ± 0,008	15,8 ± 0,2
7	3	18	≤ 3	595,0 ± 1,0	33,7 ± 0,1	0,764 ± 0,008	15,3 ± 0,2
10	4	22	≤ 3	593,0 ± 5,1	34,3 ± 0,4	0,774 ± 0,016	15,7 ± 0,4
15	5	25	6	599,7 ± 1,0	33,9 ± 0,2	0,789 ± 0,005	16,0 ± 0,1
30	5	43	8	601,3 ± 1,1	33,6 ± 0,1	0,781 ± 0,006	15,8 ± 0,2
45	3	53	10	604,2 ± 0,5	33,4 ± 0,2	0,790 ± 0,008	15,9 ± 0,1
60	4	66	9	604,2 ± 0,8	33,1 ± 0,2	0,780 ± 0,007	15,6 ± 0,2
90	4	81	14	602,6 ± 0,4	32,1 ± 0,2	0,777 ± 0,002	15,0 ± 0,1

Avaliando a tensão de circuito aberto a partir da Figura 4 nota-se que este parâmetro cresce com a espessura do óxido até o tempo de oxidação de 45 – 60 minutos. Assim, como para a temperatura de oxidação, observa-se que existe um tempo de oxidação que resulta na maior V_{OC} e que depende da temperatura de oxidação. Para tempos maiores que estes valores, a V_{OC} diminui um pouco.

**Figura 4:** Tensão de circuito aberto média das células solares em função do tempo de oxidação para a temperatura de oxidação de 800 °C e 860 °C.

A J_{sc} diminui com o aumento do tempo de oxidação, devido, principalmente, ao aumento da espessura da camada de SiO₂. Por exemplo, a refletância média ponderada [28-29] de uma célula solar com um filme AR de TiO₂ de 60 nm foi de 2 % e com uma camada de SiO₂ ($T_{\text{oxi}} = 800$ °C e $t_{\text{oxi}} = 45$ min) e filme AR de TiO₂ de 60 nm a refletância média ponderada sobe para 3,4 %. A refletância pode ser corrigida reduzindo a espessura do filme AR de TiO₂. Novamente, nota-se que o fator de forma foi pouco afetado pelo aumento do tempo de oxidação, porém, observa-se que os maiores valores ocorrem no intervalo de t_{oxi} de 15 a 60 minutos.

Portanto, considerando o custo de processo, para a temperatura de oxidação de 800 °C selecionou-se o menor tempo de oxidação, de 45 minutos, que resultou na maior V_{OC} média, de (604,2 ± 0,5) mV, indicando que ocorreu a melhor passivação, considerando as duas faces da célula solar. Neste caso, a espessura da camada de SiO₂ no emissor, de 53 nm, foi maior que para a temperatura de oxidação de 860 °C e tempo de 7 minutos. No BSF de boro, a espessura da camada de passivação também foi maior e foi de 10 nm.

De acordo com a Tabela 1 a maior V_{OC} foi obtida para a temperatura de oxidação de 860 °C e variou-se o tempo de oxidação para a $T_{\text{oxi}} = 860$ °C, conforme mostra a Tabela 3. A espessura da camada de passivação varia de aproximadamente 20 nm a 85 nm no emissor frontal e de 5 nm a 20 nm no campo retrodifusor de boro. Comparando a V_{OC} , verifica-se que o maior valor médio, de (604,9 ± 0,1) mV, foi obtido com a t_{oxi} de 30 minutos. Este valor é similar ao valor obtido com a T_{oxi} de 800 °C e tempo de oxidação de 45 minutos. Portanto, como mostra a Figura 4, com o aumento da temperatura de 800 °C para 860 °C nota-se uma redução do tempo de oxidação que resultou na melhor passivação. A J_{sc} apresentou o mesmo comportamento que

nos casos anteriores e o fator de forma praticamente não foi alterado pelo tempo de oxidação.

Portanto, a temperatura de oxidação de 860 °C e o tempo de processamento de 30 minutos resultaram no valor médio da V_{OC} similar ao valor obtido com a T_{oxi} de 800 °C, porém a espessura do óxido foi um pouco maior. Na face com fósforo a espessura de SiO_2 foi de 58 nm e no campo retrodifusor de boro a espessura foi de 14 nm.

Tabela 3: Espessura do filme fino de SiO_2 para passivação e parâmetros elétricos das células em função do tempo de oxidação. A temperatura de oxidação foi de 860 °C.

t_{oxi} (min)	N° Amostras	Espessura de SiO_2 (nm)		V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)
		Emissor n ⁺	BSF p ⁺				
7	4	19	5	601,9 ± 0,7	33,2 ± 0,1	0,793 ± 0,003	15,9 ± 0,1
30	3	58	14	604,9 ± 0,1	32,3 ± 0,1	0,790 ± 0,003	15,4 ± 0,1
45	4	74	17	603,5 ± 0,9	31,3 ± 0,2	0,789 ± 0,008	14,9 ± 0,2
60	3	85	20	602,5 ± 0,8	31,0 ± 0,1	0,789 ± 0,003	14,8 ± 0,1

Com base na análise realizada, presume-se que a melhora da passivação com o aumento da espessura do óxido de silício possa ser consequência de dois fatores: 1) óxidos mais grossos, com maior tempo ou temperatura de oxidação, levam a interface entre Si e SiO_2 a profundidades maiores em relação à superfície da célula solar, onde a concentração de defeitos é menor e, portanto, a velocidade de recombinação dos portadores de carga minoritários na superfície é menor e 2) em geral, óxidos mais espessos possuem mais cargas elétricas aprisionadas, causando passivação adicional por efeito de campo elétrico.

3.3 Comparação de células solares com e sem passivação

Na Figura 5 compara-se a curva I-V de uma célula solar com campo retrodifusor seletivo com passivação com SiO_2 no emissor e no BSF de boro, processada a 800 °C durante 45 minutos, com uma célula solar produzida com o mesmo processo, porém sem passivação, somente com o filme AR de TiO_2 de 70 nm de espessura na face frontal.

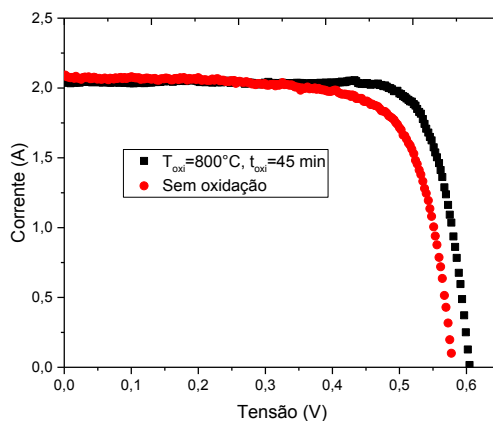


Figura 5: Comparação da curva I-V da célula solar com maior eficiência, com passivação com camada de SiO_2 produzida na temperatura de 800 °C durante 45 minutos, com a curva I-V de uma célula solar sem passivação.

A célula solar sem passivação apresentou os seguintes parâmetros elétricos: $V_{OC} = 588,3$ mV, $J_{SC} = 34,0$ mA/cm², FF = 0,739 e $\eta = 14,8$ %. Com a passivação a eficiência subiu para 16,0 %, ou seja o aumento (absoluto) na eficiência foi de 1,2 %. O principal aumento foi na V_{OC} , que subiu para 604,6 mV, com um incremento de 16,3 mV. O fator de forma também subiu de 0,739 para 0,799, provavelmente pela redução da resistência de folha no emissor com o processo de oxidação. Somente a J_{SC} diminuiu, principalmente devido ao aumento da refletância. Foi produzida uma célula solar com a espessura do filme AR de TiO_2 otimizado e alcançou-se a eficiência de 16,8 %, devido ao aumento da J_{SC} , que subiu de 33,1 mA/cm² para 36,0 mA/cm².

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos demonstraram que é possível obter passivação eficaz no emissor e no campo retrodifusor.

sor seletivo com filmes finos de SiO₂ crescidos termicamente. As células solares apresentaram a eficiência de 16,0 %, representando um aumento de 1,2 % (absoluto) na eficiência em relação às células sem filme passivador de SiO₂. A eficiência foi limitada principalmente pela refletância na face frontal com o aumento do filme fino de SiO₂. Com a espessura adequada do filme AR de TiO₂, a eficiência alcançada foi de 16,8 %.

Foi observada uma relação da passivação com a espessura do óxido crescido no campo retrodifusor de boro e no emissor, que depende da temperatura e do tempo de oxidação, indicando que para cada temperatura existe um tempo adequado e vice-versa. Porém, os maiores valores da tensão de circuito aberto e, portanto, a melhor passivação, foram obtidos para espessuras de SiO₂ similares. Verificou-se que para a temperatura de oxidação de 800 °C e tempo de oxidação de 45 minutos, a espessura da camada de SiO₂ no emissor e no campo retrodifusor de boro foi de 53 nm e de 10 nm, respectivamente. Para a temperatura de oxidação de 860 °C e o tempo de processamento de 30 minutos, na face com fósforo mediu-se a espessura de SiO₂ de 58 nm e no campo retrodifusor de boro a espessura foi de 14 nm. Também verificou-se que provavelmente para temperaturas de oxidação elevadas, isto é, maiores que 860 °C, ocorre a contaminação do substrato ou criam-se defeitos no Si-Cz tipo, grau solar.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Eletrosul pela subvenção do projeto de P&D intitulado "Desenvolvimento de Processos Industriais para Fabricação de Células Solares com Pasta de Alumínio e Passivação", Convênio ELETTROSUL n° 1110140010 e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] GREEN, M.A., ZHAO, J., WNAG, A., *et al.*, "Very high efficiency silicon solar cells - science and technology", *IEEE Transactions on Electron Devices*, v. 46, n. 10, pp. 1940-1947, Oct. 1999.
- [2] GREEN, M.A., EMERY, K., HISHIKAWA, Y., *et al.*, "Solar cell efficiency tables (version 47)", *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, v. 24, n. 1, pp. 3-11, Jan. 2016.
- [3] HILALI, M.M., GEE, J.M., HACKE, P. "Bow in screen-printed back-contact industrial silicon solar cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 91, pp. 1228-1233, Aug. 2007.
- [4] RAHMAN, M.Z., KHAN, S.I. "Advances in surface passivation of c-Si solar cells", *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, v. 1, n. 1, pp. 1-11, Dec. 2012.
- [5] QIU, Y., WANG, L., HAO, H., *et al.*, "A synergetic effect of surface texture and field-effect passivations on improving Si solar cell performance", *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, v. 71, pp. 96-100, Jul. 2015.
- [6] CRESTANI, T., ZANESCO, I., MOEHLECKE, A., *et al.*, "Desenvolvimento do campo retrodifusor seletivo de alumínio e boro em células solares de silício", In: *VI Congresso Brasileiro de Energia Solar*, pp. 1-8, Belo Horizonte, Abril. 2016.
- [7] CRESTANI, T., ZANESCO, I., MOEHLECKE, A., *et al.*, "Influência do tempo de difusão de boro no campo retrodifusor seletivo de alumínio e boro em células solares de silício", *Acta de la XXXIX Reunión de Trabajo de la Asociación Argentina de Energías Renovables y Medio Ambiente*, v. 4, pp. 04.23-04.34, Outubro. 2016.
- [8] LI, J.D., SHEN, G.S., CHEN, W.L., *et al.*, "Preparation of SiN_x multilayer films by mid-frequency magnetron sputtering for crystalline silicon solar cells", *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 59, pp. 40-44, Mar. 2017.
- [9] BALAJI, N., PARK, C., LEE, Y., *et al.*, "Rear-side passivation characteristics of Si-rich SiN_x for various Local Back Contact solar cells", *Vacuum*, v. 96, pp. 69-72, Oct. 2013.
- [10] WAN, Y., MCINTOSH, K.R., THOMSON, A.F., *et al.*, "Low surface recombination velocity by low absorption silicon nitride on c-Si", *IEEE Journal of Photovoltaics*, v. 3, n. 1, pp. 554-559, Jan. 2013.
- [11] PAWLIK, M., VILCOT, J.P., HALWAX, M., *et al.*, "Electrical and chemical studies on Al₂O₃ passivation activation process", *Energy Procedia*, v. 60, pp. 85-89, Dec. 2014.
- [12] SAYNOVA, D.S., JANSSEN, G.J.M., BURGERS, A.R., *et al.*, "Al₂O₃ passivation on c-Si surfaces for low temperature solar cell applications", *Energy Procedia*, v. 38, pp. 872-880, Sep. 2013.
- [13] WERNER, F., STALS, W., GÖRTZEN, R., *et al.*, "High-rate atomic layer deposition of Al₂O₃ for the surface passivation of Si solar cells", *Energy Procedia*, v. 8, pp. 301-306, Aug. 2011.

- [14] HO, W.-J., TSAI, P.-H., LEE, Y.-Y, *et al.*, “Electrical and optical properties of thin film silicon solar cells with sub-wavelength surface structure and TiO₂ passivation”, *Vacuum*, v. 118, pp. 64-68, Aug. 2015.
- [15] HUANG, J.-J., LIN, C.-C., WUU, D.-S., “Antireflection and passivation property of titanium oxide thin film on silicon nanowire by liquid phase deposition”, *Surface & Coatings Technology*, Jan. 2017.
- [16] THOMSON, A.F., MCINTOSH, K.R., “Light-enhanced surface passivation of TiO₂-coated silicon”, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, v. 20, n. 3, pp. 343-349, May. 2012.
- [17] LIAO, B., HOEX, B., ABERLE, A.G., *et al.*, “Excellent c-Si surface passivation by low-temperature atomic layer deposited titanium oxide”, *Applied Physics Letters*, v. 104, pp. 253903, Jun. 2014.
- [18] BONILLA, R.S., REICHEL, C., HERMLE, M., *et al.*, “Long term stability of c-Si surface passivation using corona charged SiO₂”, *Applied Surface Science*, v. 412, pp. 657-667, Aug. 2017.
- [19] ZANESCO, I., MOEHLECKE, A., “Analysis of the silicon dioxide passivation and forming gas annealing in silicon solar cells”, In: *ISES Solar World Congress*, pp. 1-9, Daegu, Nov. 2015.
- [20] YE, L., HARDER, N.P., BRENDDEL, R., “Effect of SiO₂ thicknesses in thermal-SiO₂/PECVD-SiN stacks on surface passivation of n-type Cz silicon substrates”, In: *35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 1207-1209, Honolulu, Jun. 2010.
- [21] BOOK, F., WIEDENMANN, T., SCHUBERT, G., *et al.*, “Influence of the front surface passivation quality on large area n-type silicon solar cells with Al-alloyed rear emitter”, *Energy Procedia*, v. 8, pp. 487-492, Aug. 2011.
- [22] HO, C.P., PLUMMER, J.D. “Si/SiO₂ interface oxidation kinetics: A physical model for the influence of high substrate doping levels”, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 126, n. 9, pp.1523-1530, Jan. 1979.
- [23] KERN, W., *Handbook of semiconductor wafer cleaning technology*, New Jersey, Noyes Publications, 1993.
- [24] ZANESCO, I., MOEHLECKE, A. *Desenvolvimento de tecnologias industriais de fabricação de células solares e módulos fotovoltaicos*, In: Relatório Final de Projeto FINEP, Convênio FINEP 01.080635.00, ref 1359/08, 2012.
- [25] ZANESCO, I., MOEHLECKE, A. “Processo de difusão de dopantes em lâminas de silício para a fabricação de células solares”, BR Patent PI12 030 606, BR 10 2012 030 606 9, Nov. 30, 2012.
- [26] GHANDI, S.K., *VLSI Fabrication Principles. Silicon and Gallium Arsenide*, New York, John Wiley&Sons, 1983.
- [27] SCHMIDT, P.F., PEARCE, C.W. “A neutron activation analysis study of the sources of transition group metal contamination in the silicon device manufacturing process”, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 128, n. 3, pp. 630-637, 1981.
- [28] ZHAO, J., GREEN, M. “Optimized antireflection coatings for high-efficiency silicon solar cells”, *IEEE Transactions on Electron Devices*, v. 38, n. 8, pp. 1925-1934, Aug. 1991.
- [29] FAGUNDES, R.S., MOEHLECKE, A., ZANESCO, I., *et al.*, “Comparação de filmes antirreflexo de TiO₂ depositados por diferentes técnicas para células solares de silício”, *Revista Brasileira de Energia Solar*, v. 6, n. 1, pp. 27-36, Jul. 2015.