

PASSIVAÇÃO DAS REGIÕES ALTAMENTE DOPADAS N⁺ E P⁺ EM CÉLULAS SOLARES DE SILÍCIO CRISTALINO COM FILMES DE ZnO:Al

Izete Zanescio - izete@puhrs.br

Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), Escola de Ciências
Núcleo de Tecnologia em Energia Solar (NT-Solar), Porto Alegre, Brasil

Leila Rosa de Oliveira Cruz - leilacruz@ime.eb.br

Rodrigo Amaral de Medeiros - digfisc@gmail.com

Instituto Militar de Engenharia (IME), Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Rio de Janeiro, Brasil

Adriano Moehlecke - moehlecke@puhrs.br

Moussa Ly - moussa@puhrs.br

Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), Escola de Ciências
Núcleo de Tecnologia em Energia Solar (NT-Solar), Porto Alegre, Brasil

Resumo. A passivação em células de silício cristalino é uma etapa importante para reduzir a recombinação dos portadores de carga minoritários na superfície da lâmina de silício e aumentar a eficiência. O objetivo deste artigo é avaliar o uso de um filme fino do material condutor transparente (TCO) ZnO:Al para passivação das regiões altamente dopadas n⁺ e p⁺ de células solares de silício cristalino com homojunção antes e após o processamento térmico em forno de esteira com diferentes temperaturas. Foram preparadas amostras a partir de lâmina de Si-Cz, tipo p e tipo n dopadas com fósforo e com boro em ambas as faces, respectivamente. Um filme fino de ZnO:Al foi depositado em ambas as faces das amostras pelo método de pulverização catódica com rádio frequência. Para avaliar a passivação das superfícies mediu-se o tempo de vida efetivo dos portadores de carga minoritários com as amostras submersas em ácido fluorídrico e com o filme de TCO sem e com processamento térmico em forno de esteira. Comprovou-se que o ZnO:Al é um material que passiva a região altamente dopada p⁺ de células solares de silício cristalino com homojunção de forma eficaz. Verificou-se um aumento no tempo de vida efetivo dos portadores de carga minoritários de 300 % para a temperatura do processamento térmico otimizada experimentalmente de 500 °C. Por outro lado, constatou-se que o material TCO avaliado não resulta em passivação eficaz na região altamente dopada n⁺. Portanto, concluiu-se que na célula solar de silício com campo retrodifusor seletivo de boro e alumínio, o ZnO:Al pode ser utilizado para passivar a superfície posterior dopada com boro de forma eficaz. Este material também pode ser utilizado para passivar a face frontal de células solares monofaciais p⁺nn⁺ ou bifaciais. O estudo de materiais TCOs como filmes de passivação de células de Si é inédito.

Palavras-chave: Células Solares de Silício, Passivação, Óxidos Condutores Transparentes

1. INTRODUÇÃO

A maioria das células solares de silício cristalino possuem a estrutura n⁺pp⁺, p⁺nn⁺ ou n⁺np⁺, dependendo do tipo de dopagem do substrato e se o emissor é frontal ou posterior. A primeira estrutura é típica das células solares fabricadas pela indústria em lâminas de silício crescido pela técnica Czochralski (Si-CZ), tipo p. Neste caso, o emissor frontal é formado pela difusão de fósforo, a partir de POCl₃ (oxicloreto de fósforo), em forno de quartzo para difusão de dopantes. O campo retrodifusor é formado pela deposição de pasta de alumínio por serigrafia. A difusão do alumínio e a queima de pastas metálicas são realizadas em forno de esteira no mesmo processo térmico e pode resultar no abaulamento da célula solar (Hilali *et al.*, 2007). A estrutura n⁺pp⁺ possibilita a passivação na face frontal, porém não é possível passivar a face posterior pois a pasta de alumínio é depositada em toda a área da face posterior, com exceção da região onde são depositadas as barras coletoras formadas pela pasta de alumínio e prata. Nesta estrutura, o emissor é passivado por um filme fino de nitreto de silício que também atua como filme antirreflexo (AR). Uma alternativa à difusão de alumínio na face posterior é a difusão do boro. A difusão deste dopante possibilita a passivação também na face posterior. Esta célula solar está sendo desenvolvida com campo retrodifusor seletivo de boro e alumínio e a estrutura é mostrada na Fig. 1 (Crestani *et al.*, 2016^a, 2016^b e 2017). Diferentes materiais dielétricos para passivação de ambas as superfícies foram avaliados (Zanescio e Moehlecke, 2016).

A passivação em células de silício cristalino com homojunção é um passo de processamento importante porque minimiza a recombinação dos portadores de carga minoritários na superfície da lâmina de silício, aumentando a eficiência de conversão do dispositivo. A redução da recombinação dos portadores minoritários na região posterior de células solares de silício cristalino com homojunção pode ser realizado pela:

- passivação com filmes finos de materiais dielétricos com e sem cargas elétricas fixas tais como SiN_x, SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, etc.;
- formação de um campo retrodifusor, que pode ser pp⁺ ou nn⁺;

- passivação química com líquidos tais como ácido fluorídrico, iodo-etanol, fluoreto de amônia e ácido nítrico, etc. (Aberle, 1999; Deligiannis *et al.*, 2014; Cheng *et al.*, 2017).

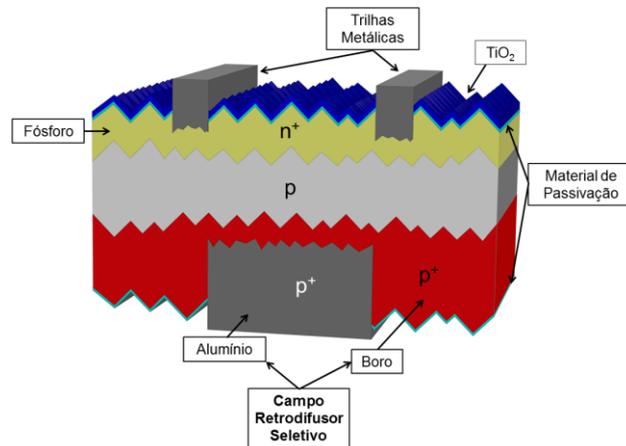


Figura 1- Estrutura da célula solar com campo retrodifusor seletivo de boro e alumínio, que possibilita a passivação na superfície frontal e posterior.

Os filmes de nitreto de silício (SiN_x), óxido de silício (SiO_2), óxido de titânio (TiO_2) e óxido de alumínio (Al_2O_3) estão sendo estudados como materiais para passivação de células solares. A passivação com alguns materiais dielétricos ocorre pela formação de cargas fixas na interface, como é o caso do nitreto de silício. Neste caso, o nitreto de silício depositado no emissor n^+ proporciona uma interface com cargas elétricas positivas, formando a passivação com efeito de campo elétrico (Rahman e Khan, 2012). Diferentes procedimentos de deposição do SiN_x estão sendo estudados (Lia *et al.*, 2017; Balaji *et al.*, 2013), embora a técnica da deposição química em fase vapor aprimorada por plasma (PECVD - *plasma-enhanced chemical vapor deposition*) em baixa temperatura ($< 450^\circ\text{C}$) seja o padrão da indústria atual de células solares de silício cristalino.

O dióxido de silício crescido termicamente é o material mais estudado (Bonilla *et al.*, 2017), pois é eficaz para passivar as superfícies de lâminas de silício. Este material tem baixo índice de refração e, conseqüentemente, não é indicado para formar o filme antirreflexo e geralmente é usado combinado com outras camadas dielétricas para formar o filme antirreflexo. Estudos demonstraram 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 (Zanesco^a e Moehlecke, 2015). A passivação com camadas de $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ em células solares com campo retrodifusor frontal com baixa concentração em superfície de fósforo causou um aumento da eficiência de aproximadamente 0,5 % (absoluto), quando comparada com a passivação de SiN_x depositado por PECVD (Book *et al.*, 2011).

O dióxido de titânio é geralmente usado para formar o filme antirreflexo, pois apresenta baixa absorção em comprimentos de onda curtos e tem alto índice de refração. A técnica da deposição influencia na passivação (Ho *et al.*, 2015; Huang *et al.*, 2017 e Liao *et al.*, 2014). Embora seja mais indicado para passivar as superfícies dopadas com boro (Thomson e Mcintosh, 2012) também demonstrou ser eficaz na passivação de superfícies de Si tipo n.

O óxido de alumínio é mais eficaz que o nitreto de silício na passivação da região altamente dopada p^+ . Este material passiva a superfície porque apresenta alta densidade de cargas elétricas negativas fixas (Pawlik *et al.*, 2014; Saynova *et al.*, 2013). Uma das técnicas utilizadas é a deposição em camadas atômicas (ALD - *atomic layer deposition*) (Werner *et al.*, 2011).

O campo retrodifusor, também denominado de BSF (*back surface field*) é implementado realizando uma difusão com dopante do mesmo tipo que a base. Por exemplo, o BSF de alumínio em lâminas de silício tipo p forma uma região altamente dopante p^+ , que tem a função de formar um campo elétrico para reduzir o número de portadores minoritários nesta região, neste caso os elétrons. Desta forma, reduz-se a recombinação na região próxima da superfície e na superfície.

Os óxidos condutores transparentes (TCO) são materiais com alta energia de banda proibida. Por exemplo, o óxido de zinco (ZnO) tem uma banda proibida de 3,37 eV (Wahab *et al.*, 2013), (Kim^a e Kim, 2015). Em geral, os TCOs são semicondutores do tipo n, mas podem ser depositados como tipo p. Como a própria denominação específica, eles possuem a característica de serem condutores elétricos e transparentes à radiação eletromagnética visível e parte da infravermelha. Apesar de serem semicondutores com banda de energia larga, os TCOs tipo n possuem alta concentração de elétrons livres na banda de condução, devido aos defeitos nativos da rede cristalina, tais como as vacâncias de oxigênio. Estes defeitos contribuem para aumentar a concentração de portadores, mas comprometem a transmitância do material, visto que a composição do óxido se desvia da composição estequiométrica. Portanto, nos materiais TCOs existe um compromisso entre a condutividade elétrica e a transmitância óptica (Couts *et al.*, 1999).

Estes materiais têm sido utilizados como eletrodos transparentes em dispositivos optoeletrônicos, tais como células solares, LEDs orgânicos e inorgânicos e monitores de tela plana. Os óxidos de índio (In_2O_3), zinco (ZnO) e estanho (SnO_2) dopados e não dopados são alguns exemplos. Na área de células solares os TCOs são usados para formar os contatos elétricos em células solares de filmes finos, tais como a-SiH (silício amorfo hidrogenado), CdTe (telureto de cádmio),

CIGS (seleneto de gálio, índio e cobre), etc., e em células com heterojunção e com camada fina intrínseca (HIT - *heterojunction with intrinsic thin-layer*) (Kang *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2017). Os TCOs podem ser depositados antes da camada absorvedora ou como a última etapa de processamento, dependendo da configuração da célula solar. Por exemplo, o óxido de zinco é a última camada depositada em células CIGS (Sharbati *et al.*, 2014).

Nas últimas décadas os TCOs mais estudados têm sido o SnO₂, ZnO, In₂O₃, Cd₂SnO₄, entre outros (Couts *et al.*, 1999; Batzill e Diebold, 2005; Jeyadheepan *et al.*, 2015). Em geral, os TCOs são dopados, como por exemplo o ZnO:Al (Kim e Kim^b, 2015). As técnicas de deposição mais viáveis para processos em áreas relativamente grandes, como no caso de células solares de silício, e taxa de deposição rápida, típicos de processos industriais, são a deposição química em fase vapor (CVD - *chemical vapor deposition*) e a pulverização catódica (*sputtering*).

Em células solares, as interfaces entre TCO e as outras camadas do dispositivo devem ser estáveis e apresentar baixa resistência de contato. No entanto, problemas podem surgir quando são necessárias etapas de alta temperatura após a deposição do filme do TCO. Por exemplo, se a temperatura de deposição do TCOs for acima de 250 °C ocorre a interdifusão das camadas, que pode ser um problema (Couts *et al.*, 1999).

Considerando que o ZnO é um TCO tipo n que pode ser dopado com Al e a partir do exposto acima, o objetivo deste artigo é avaliar o uso de um filme fino de ZnO:Al para passivação da região altamente dopada n⁺ e p⁺ de células solares de silício cristalino com homojunção antes e após o processamento térmico em forno de esteira com diferentes temperaturas. O processo térmico denominado de “queima das pastas metálicas” em células solares de silício é a última etapa do processo. As etapas de processamento antes da queima das pastas metálicas são a deposição da camada de passivação, do filme AR e das pastas metálicas. Avaliou-se a passivação das superfícies por meio da medição do tempo de vida dos portadores de carga minoritários.

2. METODOLOGIA

Foram utilizadas lâminas de Si-CZ tipo p e tipo n, grau solar, com 100 mm de diâmetro, espessura de (200 ± 30) µm, orientação dos planos cristalinos {100} e resistividade de base entre 1 Ω.cm e 20 Ω.cm e foram submetidas às etapas típicas de processamento de células solares. Inicialmente realizou-se a texturação em solução de KOH, álcool isopropílico e água deionizada para reduzir a refletância de 33 % para 11 %. Após a limpeza química RCA desenvolvida por Werner Kern em 1965, quando trabalhava na RCA (*Radio Corporation of America*), foram realizadas as difusões. Na lâmina de Si tipo p realizou-se a difusão de fósforo, a partir de POCl₃, na temperatura de 845 °C (Zanescob^b e Moehlecke, 2015), com o objetivo de formar o emissor em ambas as faces da amostra. Na amostra de Si-CZ tipo n realizou-se a difusão de boro, a partir de BBr₃ (tribrometo de boro), na temperatura de 1000 °C (Garcia, 2016). Ambas as difusões foram realizadas em forno típico com tubo de quartzo e aquecimento por resistência (Garcia *et al.*, 2012). Após as difusões as lâminas de Si foram submetidas a um ataque em ácido fluorídrico (HF) para retirar o silicato de boro e de fósforo. Em seguida foi realizada mais uma limpeza RCA e foi medida a resistência de folha em ambas as faces das lâminas de Si. A resistência de folha no emissor de fósforo foi de (64 ± 3) Ω/□ e no emissor de boro foi de (34 ± 5) Ω/□.

As lâminas de Si foram cortadas em amostras de 2 cm x 2 cm com auxílio de um sistema com radiação laser. Em seguida, foi realizada a medição do tempo de vida efetivo dos portadores de carga minoritários com as amostras submersas em ácido fluorídrico durante 8 minutos (Razera *et al.*, 2017), procedimento que reduz consideravelmente a recombinação em superfície. Este parâmetro foi medido por meio do decaimento da fotocondutividade (PCD - *photoconductive decay*) com o equipamento da marca Sinton, modelo WCT-120. O tempo de vida efetivo considera a recombinação dos portadores minoritários no volume da amostra sem dopagem para formar o emissor, na região do emissor e nas superfícies.

Na próxima etapa, o óxido de zinco dopado com alumínio (ZnO:Al) foi depositado em ambas as faces das amostras de Si-Cz tipo p (com difusão de fósforo) e tipo n (com difusão de boro) pelo método de pulverização catódica com magnetron e rádio frequência. A deposição foi feita usando alvos de ZnO:Al (3 polegadas de diâmetro e 99,99 % de pureza) com os seguintes parâmetros: pressão = 1mTorr, distância alvo-substrato = 75 mm, potência = 90 W, taxa de deposição = 0,7 Å/s e temperatura de substrato = 28 °C. Com estes parâmetros, as espessuras do filme de ZnO:Al foram de 210 nm em uma face e 220 nm na outra face. As deposições do ZnO:Al também foram realizadas em substratos de vidro, a fim de realizar medições elétricas e ópticas. A caracterização elétrica foi realizada em um sistema Biorad HL 5500, usando a geometria de Van der Pauw, e as propriedades ópticas foram analisadas em um espectrofotômetro Cary 5000 da Varian.

Mediu-se novamente o tempo de vida efetivo dos minoritários e, então, as amostras foram submetidas ao processo térmico em forno de esteira, similar ao processo de queima das pastas metálicas. Foram avaliadas temperaturas de 300 °C a 800 °C e a velocidade de esteira foi mantida em 66 cm/min. Após cada processo térmico em determinada temperatura, mediu-se o tempo de vida efetivo dos minoritários (τ_{ef}) nas amostras.

A passivação das superfícies geralmente é caracterizada pela velocidade de recombinação dos portadores de carga minoritários e este parâmetro é obtido a partir da medição do τ_{ef}, como especifica a Eq. (1) (Bernardini *et al.*, 2014):

$$\frac{1}{\tau_{ef}} = \frac{1}{\tau_{vol}} + \frac{2S}{d} \quad (1)$$

onde τ_{vol} é o tempo de vida dos minoritários no volume do substrato, excluindo as superfícies, d é a espessura do substrato e S é a velocidade de recombinação em superfície dos portadores de carga minoritários. Como os substratos apresentam as mesmas características, neste trabalho comparou-se diretamente o tempo de vida efetivo dos minoritários.

3. RESULTADOS E ANÁLISE

A Tab. 1 mostra as propriedades elétricas e ópticas do filme fino de ZnO:Al, investigado como material de passivação de células solares de silício cristalino com homojunção, tais como densidade de portadores de carga, mobilidade, resistência de folha, transmitância e energia de banda proibida. A transmitância foi avaliada no intervalo de 400 nm a 800 nm, isto é, no visível e em um pouco do infravermelho próximo. A banda proibida foi calculada a partir do espectro de transmitância (Cruz *et al.*, 2017). A resistência de folha e a energia da banda proibida foram de $40 \Omega/\square$ e de 3,75 eV, respectivamente, e mostraram boa concordância com os resultados da literatura (Kim^b e Kim, 2015). Os filmes apresentaram valores elevados de transmitância, de 84 %. Além disso, o alto valor da densidade de portadores de carga é típico dos filmes finos de TCO, que são conhecidos por serem semicondutores degenerados.

Tabela 1 - Propriedades elétricas e ópticas dos filmes finos de ZnO:Al depositados sobre vidro.

Espessura (Å)	Densidade de portadores (10^{20} cm^{-3})	Mobilidade e ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	Resistência de folha (Ω/\square)	Transmitância (400-800 nm) (%)	Energia da banda (eV)
2150	3,7	14,4	40	84	3,75

Na Tab. 2 e na Fig. 2 mostram-se os valores do tempo de vida efetivo dos portadores de carga minoritários medidos nas amostras de Si-Cz em função da temperatura do processamento térmico em forno de esteira (T_{PT}). Nas lâminas tipo p o emissor foi formado pela difusão fósforo, formando a região altamente dopada n^+ . Nesta região, os portadores de carga minoritários são as lacunas. Nas lâminas tipo n foi realizada a difusão de boro, para formar o emissor p^+ e os minoritários são os elétrons.

Tabela 2 - Tempo de vida efetivo dos portadores de carga minoritários nas amostras de Si-Cz tipo n e tipo p, com o filme de ZnO:Al em ambas as superfícies: sem processamento térmico e para diferentes temperaturas de processo térmico em forno de esteira.

Si-Cz	Tempo de vida efetivo (μs)						
	Sem processo térmico	Temperatura do processo térmico					
		300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C
Tipo n (p^+np^+)	28	27	39	40	31	38	27
Tipo p (n^+pn^+)	3	5	9	11	8	7	6

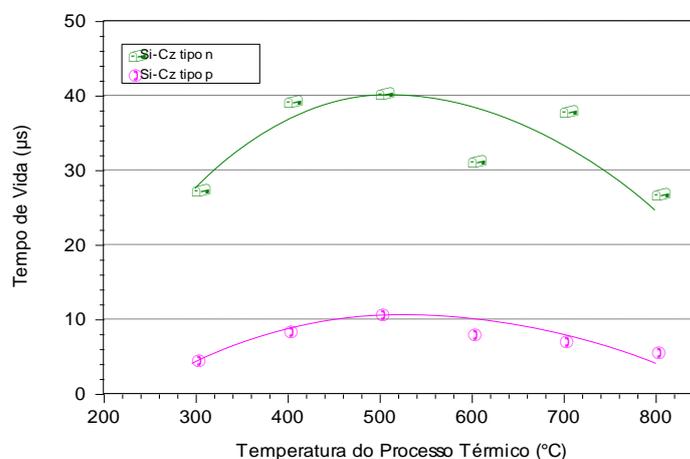


Figura 2 - Tempo de vida efetivo dos portadores de carga minoritários das amostras de Si-Cz tipo n e tipo p, com o filme de ZnO:Al em ambas as superfícies, em função da temperatura do processo térmico em forno de esteira.

Para o substrato de Si-Cz tipo n (p^+np^+) nota-se que para o menor valor de T_{PT} não ocorreu praticamente a alteração do tempo de vida efetivo dos minoritários. No entanto, a partir do processamento térmico de 400 °C o τ_{ef} começa a aumentar e atinge o valor máximo para $T_{PT} = 500$ °C, como mostra a Fig. 1. A partir desta temperatura o tempo de vida dos minoritários começa a diminuir. Para a T_{PT} de 800 °C o valor de τ_{ef} é similar ao valor na amostra sem processamento térmico.

Conforme se pode ver na Fig. 2, a variação do tempo de vida no substrato de Si-Cz tipo p (n^+pn^+) em função da temperatura do processamento térmico é similar à encontrada nas amostras de Si-Cz tipo n, porém os valores do tempo de vida efetivo dos minoritários são significativamente menores. Observa-se o mesmo comportamento do τ_{ef} em função da temperatura de processamento, com o melhor resultado para $T_{PT} = 500$ °C.

Na Tab. 3 compara-se o valor do tempo de vida efetivo dos portadores de carga minoritários das amostras sem processamento térmico e na melhor temperatura com os valores iniciais, medidos após às difusões, em ácido fluorídrico. Também se apresenta a variação percentual em relação ao valor inicial para o τ_{ef} em cada caso. Observa-se que para o substrato de Si-Cz tipo n, o τ_{ef} aumenta de 10 μs para 28 μs somente com a deposição do filme fino do TCO, correspondendo a um aumento de 180 %. Por outro lado, para o outro tipo de substrato, verifica-se um comportamento contrário, com redução da mesma ordem do tempo de vida efetivo dos minoritários. No entanto, após o processamento térmico com a melhor temperatura ($T_{PT} = 500$ °C) verificou-se um aumento de aproximadamente 300 % no tempo de vida efetivo dos minoritários na lâminas de Si-Cz tipo n dopada com boro. Portanto, para as superfícies altamente dopadas p^+ , o TCO ZnO:Al demonstrou passar de forma eficaz a superfície. Para a região altamente dopada n^+ produzida no substrato tipo p, observou-se o mesmo comportamento, porém o aumento foi de somente 22 %.

Este resultado indica que o ZnO:Al é um material que passiva de forma efetiva as regiões altamente dopadas p^+ quando o processo térmico é realizado na temperatura de 500 °C. Porém, na fabricação de células solares de silício cristalino com homojunção, o processo de queima das pastas metálicas é realizado em temperatura maior que 800 °C. Da Tab. 2 verifica-se que para esta T_{PT} o tempo de vida efetivo dos minoritários na amostra de Si-Cz tipo n é de 27 μs , sendo o aumento em relação ao valor inicial em HF de 170 %. Provavelmente, a passivação com ZnO:Al ocorre devido à alta concentração de elétrons livres na banda de condução do material. Na região altamente dopada p^+ os portadores de carga minoritários são os elétrons e, portanto, pode ocorrer um efeito similar ao que acontece em materiais dielétricos com cargas fixas. Por exemplo, o filme fino de nitreto de silício apresenta cargas fixas positivas e é eficaz na passivação de regiões altamente dopadas n^+ , onde os portadores de carga minoritários são as lacunas.

Tabela 3 - Tempo de vida efetivo dos portadores de carga minoritários das amostras de Si-Cz tipo n e tipo p: inicial (após a difusão) e com o filme de ZnO:Al em ambas as superfícies, sem processamento térmico e para a melhor temperatura do processo térmico em forno de esteira.

Si-Cz	Tempo de vida efetivo (μs)					Melhor T_{PT} (°C)
	Inicial (HF)	Sem Processamento Térmico	Varição em relação ao inicial (%)	Com Processamento Térmico	Varição em relação ao inicial (%)	
Tipo n p^+np^+	10	28	+ 180	40	+ 300	500
Tipo p n^+pn^+	9	3	- 67	11	+ 22	500

4. CONCLUSÃO

Comprovou-se que o ZnO:Al é um material que passiva a região altamente dopada p^+ de células solares de silício cristalino com homojunção de forma eficaz, uma vez que foi observada uma variação de 300 % no tempo de vida efetivo dos portadores de carga minoritários quando este filme foi depositado nos dispositivos p^+np^+ e processados a 500 °C em forno de esteira. Por outro lado, constatou-se que o material TCO avaliado não resulta em passivação eficaz nas regiões altamente dopadas n^+ , visto que nos dispositivos n^+pn^+ a variação observada no tempo de vida efetivo dos portadores de carga minoritários foi muito pequena e até mesmo negativa. Concluiu-se, portanto, que na célula solar de silício com campo retrodifusor seletivo de boro e alumínio o ZnO:Al pode ser utilizado para passivar a superfície posterior dopada com boro. Este material também pode ser utilizado para passivar a face frontal de células solares monofaciais p^+nn^+ ou bifaciais. Este foi um dos primeiros estudos de passivação com TCOs nesta área.

Como continuidade deste trabalho serão estudados métodos de processamento de células solares de silício cristalino com homojunção com o ZnO:Al como material para passivação da região altamente dopada p^+ , com processamento térmico a 500 °C. Também será analisado o efeito do processo de queima em temperaturas maiores que 800 °C nos parâmetros elétricos das células solares.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelas bolsas de Produtividade em Desenvolvimento Tecnológico e Extensão Inovadora (DT) e de Produtividade em Pesquisa (PQ).

REFERÊNCIAS

- Aberle, A. G., 1999. Crystalline Silicon Solar Cells: Advanced Surface Passivation and Analysis, Centre for Photovoltaic Engineering, University of New South Wales, Sydney.
- Balaji, N., Park, C., Lee, Y., Jung, S., Yi, J., 2013. Rear-side passivation characteristics of Si-rich SiN_x for various Local Back Contact solar cells, *Vacuum*, vol. 96, pp. 69-72.
- Batzill, M., Diebold, U., 2005. The surface and materials science of tin oxide, *Progress in Surface Science*, vol. 79, pp. 47-154.
- Bernardini, S., Blum, A. L., Bertoni, M. I., 2014. Evaluation of passivation via temperature-dependent lifetime measurements, 40th IEEE Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), pp. 1206-1210.
- Bonilla, R. S., Reichel, C., Hermle, M., Hamer, P., Wilshawa, P. R., 2017. Long term stability of c-Si surface passivation using corona charged SiO₂, *Applied Surface Science*, vol. 412, pp. 657-667.
- Book, F., Wiedenmann, T., Schubert, G., Plagwitz, H., Hahn, G., 2011. Influence of the front surface passivation quality on large area n-type silicon solar cells with Al-alloyed rear emitter, *Energy Procedia*, vol. 8, pp. 487-492.
- Cheng, Y. -S., Wang, N. -F., Tsai, Y. -Z., Liu, H. -P., Leng, C. -T., Houg, M. -P., 2017. Cd_{1-x}S:B/CuInSe₂ interface of thin film solar cells improved with iodine passivation, *Thin solid Films*, vol. 627, pp. 26-32.
- Couts, T. J., Perkins, J. D., Ginley, D. S., Mason, T. O., 1999. Transparent Conducting Oxides: Status and Opportunities in Basic Research, 195th Meeting of the Electrochemical Society, Seattle.
- Crestani^a, T., Zanesco, I., Moehlecke, A., Razera, R. A. Z., Aquino, J., Model, J. C. M., Ly, M., 2016. Desenvolvimento do campo retrodifusor seletivo de alumínio e boro em células solares de silício, VI Congresso Brasileiro de Energia Solar, pp. 1-8, Belo Horizonte.
- Crestani^b, T., Zanesco, I., Moehlecke, A., Razera, R. A. Z., Aquino, J., Model, J. C. M., Ly, M., 2016. Influência do tempo de difusão de boro no campo retrodifusor seletivo de alumínio e boro em células solares de silício, *Avances em Energías Renovables y Medio Ambiente*, vol. 4, pp. 04.23-04.34.
- Crestani, T., Zanesco, I., Moehlecke, A., 2017. Influência da passivação em células solares de silício com campo retrodifusor seletivo de alumínio e boro, *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, vol. 14, n. 3, pp. 1-10.
- Cruz, L. R., Lopes, B. F. M., Medeiro, R. A., Lima, R. M. C., Ferreira, C. L., 2017. Propriedades de filmes finos de ZnO:Al depositados sobre substratos de poliimida à temperatura ambiente para aplicações em dispositivos optoeletrônicos flexíveis, *Cerâmica*, vol. 63, pp. 162-168.
- Deligiannis, D., Alivizatos, S., Ingenito, A., Zhang, D., Seville, M. v., Swaaij, R. A. C. M. M. v., Zeman, M., 2014. Wet-chemical treatment for improved surface passivation of textured silicon heterojunction solar cells, *Energy Procedia*, vol. 55, pp. 197-202.
- Garcia, S. B., Zanesco, I., Moehlecke, A., 2012. Desenvolvimento de um forno para fabricação de células solares de silício, *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, vol. 9, n° 2, pp. 109-116.
- Garcia, S. B., 2016. Desenvolvimento e Comparação de Células Solares p⁺nn⁺ com Emissor Seletivo e Homogêneo, Tese de Doutorado, PGTEMA-PUCRS, Porto Alegre, 198 p.
- Hilali, M. M., Gee, J.M., Hacke, P., 2007. Bow in screen-printed back-contact industrial silicon solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 91, pp. 1228-1233.
- Ho, W. -J., Tsai, P. -H., Lee, Y. -Y., Chang, C. -M., 2015. Electrical and optical properties of thin film silicon solar cells with sub-wavelength surface structure and TiO₂ passivation, *Vacuum*, vol. 118, pp. 64-68.
- Huang, J. -J., Lin, C. -C., Wu, D. -S., 2017. Antireflection and passivation property of titanium oxide thin film on silicon nanowire by liquid phase deposition, *Surface & Coatings Technology*, vol. 320, pp. 252-258.
- Jeyadheepan, K., Thamilselvan, M., Kim, K. et al., 2015. Optoelectronic properties of RF magnetron sputtered cadmium tin oxide (Cd₂SnO₄) thin films for CdS/CdTe thin film solar cell applications, *J. of Alloys and Compounds*, vol. 620, pp. 185-191.
- Kang, D. -W., Sihanugrist, P., Zhang, H., Konagai, M., 2017. Wide-bandgap p-type microcrystalline silicon oxycarbide using additional trimethylboron for silicon heterojunction solar cells, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 25, pp. 384-389.
- Kim^a, D., Kim, H., 2015. Substrate temperature effects on the electrical properties of sputtered Al doped ZnO thin films, *Superlattices and Microstructures*, vol. 85, pp. 50-58.
- Kim^b, D. K., Kim, H. B., 2015. Investigation of ZnO:Al Thin Films Sputtered at Different Deposition Temperatures, *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 66, n. 10, pp. 1581-1585.
- Lia, J. D., Shena, G. S., Chena, W. L., Lib, Z., Honga, R. J., 2017. Preparation of SiN_x multilayer films by mid-frequency magnetron sputtering for crystalline silicon solar cells, *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 59, pp. 40-44.
- Liao, B., Hoex, B., Aberle, A. G., Chi, D., Bhatia, C. S., 2014. Excellent c-Si surface passivation by low-temperature atomic layer deposited titanium oxide, *Applied Physics Letters*, vol. 104, pp. (25390) 1-4.

- Pawlik, M., Vilcot, J. P., Halbwx, M., Aureau, D., Etcheberry, A., Slaoui, A., SchutzKuchly, T., Cabal, R., 2014. Electrical and chemical studies on Al₂O₃ passivation activation process, *Energy Procedia*, vol. 60, pp. 85-89.
- Rahman, M. Z., Khan, S.I., 2012. Advances in surface passivation of c-Si solar cells, *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, vol. 1, n. 1, pp. 1-11.
- Razera, R. A. Z., Moehlecke, A., Zanesco, I., 2017. Minority Carrier Lifetime Estimation by Photoconductance Decay for Silicon Wafers Immersed in HF, *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 7, pp. 1004-1008.
- Saynova, D. S., Janssen, G. J. M., Burgers, A. R., Mewe, A. A., Cianci, E., Seguinib, G., Perego, M., 2013. Al₂O₃ passivation on c-Si surfaces for low temperature solar cell applications, *Energy Procedia*, vol. 38, pp. 872-880.
- Sharbati, S., Keshmiri, S. H., McGoffin, J. T., Geisthardt, R., 2014. Improvement of CIGS thin-film solar cell performance by optimization of Zn(O,S) buffer layer parameters, *Applied Physics A*, vol. 118, n. 4, pp. 1259-1265.
- Thomson, A. F., McIntosh, K. R., 2012. Light-enhanced surface passivation of TiO₂-coated silicon, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 20, n. 3, pp. 343-349.
- Zanesco^a, I. ; Moehlecke, A., 2015. Analysis of the silicon dioxide passivation and forming gas annealing in silicon solar cells, *ISES Solar World Congress*, pp. 1-9, Deagu.
- Zanesco^b, I., Moehlecke, A., 2015. Células Solares de Alta Eficiência com Emissores Seletivos. Relatório Final de Projeto de P&D, Convênio CEEE-D n° 9942400, 210 p.
- Zanesco, I., Moehlecke, A., 2016. Desenvolvimento de Processos Industriais para Fabricação de Células Solares com pasta de Al e Passivação, Relatório Final de Projeto de P&D, Convênio ELETROSUL n° 1110140010, 379 p.
- Zhang, B., Zhang, Y., Cong, R., Li, Y., Yu, W., Fu, G., 2017. Superior silicon surface passivation in HIT solar cells by optimizing a-SiOx:H thin films: A compact intrinsic passivation layer, *Solar Energy*, vol. 155, pp. 670-678.
- Wahab, H. A., Salama, A. A., El-Saeid, A. A., Nur, O., Willander, M., Battisha., I. K., 2013. Optical, structural and morphological studies of (ZnO) nano-rod thin films for biosensor applications using sol gel technique, *Results in Physics*, vol. 3, pp. 46-51.
- Werner, F., Stals, W., Görtzen, R., Veith, B., Brendel, R., Schmidt., J., 2011. High-rate atomic layer deposition of Al₂O₃ for the surface passivation of Si solar cells, *Energy Procedia*, vol. 8, pp. 301-306.

PASSIVATION OF THE HIGHLY DOPED N⁺ AND P⁺ REGIONS IN CRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS BY ZnO:Al THIN FILMS

Abstract. *Passivation in silicon crystalline cells is an important processing step because it minimizes the recombination of minority charge carriers at the Si surface, increasing the efficiency of the device. The main purpose of this article is to evaluate the use of ZnO:Al thin films as a passivation layer in the n⁺ and p⁺ heavily doped regions of crystalline silicon solar cells. Si-Cz wafers, p and n type, were respectively doped in both sides with phosphorus and boron in order to produce the n⁺pⁿ⁺ and p⁺n^{p+} structures. The ZnO:Al thin film was deposited in both sides by RF magnetron sputtering. The surface passivation was evaluated by measuring the effective minority carriers lifetime with the samples immersed in fluoridic acid and after ZnO:Al deposition, and also before and after thermal processing in a belt furnace. The results showed that the ZnO:Al film efficiently passivated the p⁺ heavily doped region, since the lifetime increased 300 %, when the temperature of the thermal treatment was 500 °C. However, for the n⁺ heavily doped region, the passivation was not effective. Therefore, in the silicon solar cell with boron and aluminum selective back surface field, ZnO:Al thin films can be an alternative to effectively passivate the boron-doped surface. This material can also be used to passivate the frontal side of p⁺nn⁺ or bifacial silicon solar cells. This is the first study on ZnO:Al thin films as passivation layer in crystalline silicon solar cells.*

Key words: *Silicon Solar Cells, Passivation, Transparent Conductive Oxide*