

PUCRS

ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
MESTRADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

JOÃO VICTOR ZANATTA BRITTO

**ANÁLISE DA BIFACIALIDADE E DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO E
NITROGÊNIO NA PASSIVAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES BIFACIAIS PERT BASE P**

Porto Alegre
Março, 2023

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



**ANÁLISE DA BIFACIALIDADE E DA INFLUÊNCIA DA
CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO E NITROGÊNIO NA PASSIVAÇÃO
DE CÉLULAS SOLARES BIFACIAIS PERT BASE P**

JOÃO VICTOR ZANATTA BRITTO
BACHAREL EM ENGENHARIA MECÂNICA

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

Porto Alegre
Março, 2023



ANÁLISE DA BIFACIALIDADE E DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO E NITROGÊNIO NA PASSIVAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES BIFACIAIS PERT BASE P

JOÃO VICTOR ZANATTA BRITTO

BACHAREL EM ENGENHARIA MECÂNICA

ORIENTADORA: Profa. Dra. IZETE ZANESCO

COORIENTADOR: Prof. Dr. ADRIANO MOEHLECKE

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

Trabalho vinculado ao projeto de P&D intitulado “Desenvolvimento de Células Solares Bifaciais com Redução de Etapas Térmicas e Método de Passivação Inovador”, subvencionado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e aprovado na Chamada CNPq/MCTI/FNDCT Nº 18/2021, processo nº 403956/2021-8.

**Porto Alegre
Março, 2023**

Ficha Catalográfica

B862a Britto, João Victor Zanatta

Análise da bifacialidade e da influência da concentração de oxigênio e nitrogênio na passivação de células solares bifaciais PERT base p / João Victor Zanatta Britto. – 2023.

105 p.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientadora: Profa. Dra. Izete ZanESCO.

Coorientador: Prof. Dr. Adriano Moehlecke.

1. Células solares bifaciais. 2. Bifacialidade. 3. Passivação com óxido de silício. 4. Vazão de oxigênio e nitrogênio. I. ZanESCO, Izete. II. Moehlecke, Adriano. III. , . IV. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bibliotecária responsável: Clarissa Jesinska Selbach CRB-10/2051



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

**ANÁLISE DA BIFACIALIDADE E DA INFLUÊNCIA DA
CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO E NITROGÊNIO NA
PASSIVAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES BIFACIAIS PERT BASE
P**

CANDIDATO: JOÃO VICTOR ZANATTA BRITTO

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

DRA. IZETE ZANESCO - ORIENTADORA

DR. ADRIANO MOEHLECKE - COORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA

**DR. HENRI IVANOV BOUDINOV - PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
MICROELETRÔNICA - UFRGS**

DRA. ELEANI MARIA DA COSTA - PGETEMA - PUCRS

PUCRS

Campus Central

Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 32 - Sala 507 - CEP: 90619-900
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br
www.pucrs.br/politecnica

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	20
1.1.	Justificativas	20
1.2.	Objetivos	23
2.	PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DA CÉLULA SOLAR	26
2.1.	A junção pn	27
2.2.	Geração e recombinação dos portadores de carga minoritários	29
2.3.	Passivação de células solares	31
2.3.1.	Velocidade de recombinação em superfície	32
2.3.2.	Materiais para passivação	33
2.4.	Passivação de células solares com óxido de silício	34
2.5.	Influência de nitrogênio na passivação com óxido de silício	38
2.6.	Principais estruturas de células solares	39
2.7.	Células solares bifaciais e bifacialidade	41
3.	METODOLOGIA	46
3.1.	Processo de fabricação de células solares com redução de etapas térmicas	46
3.1.1.	Texturação	49
3.1.2.	Limpeza química e ataque dos silicatos	50
3.1.3.	Deposição de boro por líquido dopante	50
3.1.4.	Difusão de boro e fósforo na mesma etapa térmica	51
3.1.5.	Oxidação para formação da camada de passivação	51
3.1.6.	Deposição do filme antirreflexo	52
3.1.7.	Formação das malhas metálicas e isolamento das bordas	52
3.2.	Metodologia para avaliação da influência da temperatura de difusão de boro na bifacialidade e potência	52
3.3.	Metodologia para análise da influência do processo de oxidação na passivação	55
3.4.	Parâmetros de caracterização das lâminas de silício	58
3.4.1.	Resistência de folha	58

3.4.2.	Estimativa da espessura da camada de óxido de silício.....	58
3.4.3.	Tempo de vida dos portadores de carga minoritários.....	63
3.5.	Parâmetros de caracterização de células solares	65
3.5.1.	Eficiência quântica e refletância	65
3.5.2.	Curva da corrente elétrica em função da tensão	66
4.	ANÁLISE DOS RESULTADOS	68
4.1.	Influência da temperatura de difusão de boro nas células solares bifaciais base p.....	68
4.1.1.	Avaliação da bifacialidade e potência	68
4.1.2.	Análise da eficiência quântica interna.....	72
4.2.	Avaliação da influência da vazão de N ₂ e O ₂ na camada de passivação de óxido de silício	79
4.2.1.	Comparação da espessura da camada de óxido de silício.....	79
4.2.2.	Análise do tempo de vida dos portadores de carga minoritários após as etapas térmicas	89
4.2.3.	Análise da distribuição bidimensional do tempo de vida dos portadores de carga minoritários	95
5.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE.....	99
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1. Histórico do custo nivelado da energia solar em comparação com fontes fósseis. Adaptado de: *Renewable generation costs report 2021* (IRENA, 2022).21
- Figura 1.2. Histórico da composição, quanto à produção mundial de células solares, da família PERC & TOPCON. Adaptado de: *International Technology Roadmap 2021* (VDMA, 2021b).....23
- Figura 2.1. Representação simplificada de uma célula solar em funcionamento. A presença do filme antirreflexo otimiza a transmissão dos fótons para o interior da célula, onde, a partir da interação com a estrutura cristalina, são gerados elétrons (e^-) e lacunas (h^+). A presença do campo elétrico proveniente da junção pn induz a movimentação dos portadores para lados opostos da célula, onde estes são coletados pelos contatos elétricos. Adaptado de: *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering* (LUQUE; HEGEDUS, 2011).26
- Figura 2.2. Átomos de silício unidos em uma rede cristalina através de ligações covalentes. Adaptado de: *Solar Cells – Operating Principles Technology and System Applications* (GREEN, 1998).27
- Figura 2.3. Dopagem tipo n (a) e tipo p (b), caracterizadas pelas impurezas de fósforo (vermelho) e boro (verde), respectivamente introduzidas, na rede cristalina formada por átomos de silício (cinza) a dopagem tipo n introduz elétrons livres (e^-), enquanto a dopagem tipo p introduz lacunas livres (h^+). Adaptado de: *Principles of solar cells LEDs and related devices: the role of the pn junction* (KITAI, 2019).....28
- Figura 2.4. Representação da zona de depleção formada a partir da dopagem de uma célula solar. Cargas fixas positivas e negativas são depletadas nas interfaces do emissor n e da base p, respectivamente. Adaptado de: *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering* (LUQUE; HEGEDUS, 2011).29
- Figura 2.5. Probabilidade de coleta dos portadores de carga minoritários em uma célula solar. A presença de uma passivação adequada resulta em uma diminuição da

recombinação e, por consequência, em um aumento da eficiência de conversão do dispositivo. Adaptado de: “PVEDucation.org” (HONSBURG; BOWDEN, 2023).....	30
Figura 2.6. Ilustração da interface Si/SiO _x e das ligações incompletas presentes na superfície, as quais atuam como centros de recombinação, reduzindo a eficiência de conversão. Adaptado de: “PVEDucation.org” (HONSBURG; BOWDEN, 2023).	31
Figura 2.7. Exemplo do processo de oxidação térmica seca para a formação da camada de óxido de silício. A espessura consumida de silício representa 44% da espessura do óxido de silício.	36
Figura 2.8. Estrutura da célula solar base p e com Al-BSF.....	40
Figura 2.9. Estrutura da célula solar PERC base p.	40
Figura 2.10. Estrutura da célula solar TOPCon base n.	41
Figura 2.11. Comparação da estrutura típica de uma célula solar monofacial (a) e bifacial (b).....	42
Figura 3.1. Ilustração de uma célula PERT-p bifacial. Caracterizada pela presença de passivação em ambas as superfícies, de um campo retrodifusor totalmente difundido e construção bifacial.....	47
Figura 3.2. Comparativo entre o processo tradicional (a) e o processo com redução de etapas térmicas (b). Destacados em vermelho os processos que ocorrem sob elevada temperatura.	48
Figura 3.3. Superfície texturizada do campo retrodifusor de boro (da amostra 8, utilizada para a análise da passivação). O processo de texturação resultou na formação de micropirâmides com aproximadamente 6 µm de altura.....	49
Figura 3.4. Estrutura da célula solar bifacial PERT base p analisada neste trabalho. Tanto o emissor n ⁺ quanto o campo retrodifusor (BSF) p ⁺ apresentam passivação com óxido de alumínio e filme antirreflexo de óxido de titânio. Para a formação do contato do emissor e do BSF foi utilizado prata e prata com alumínio, respectivamente.	53

Figura 3.5. Fluxograma do processo para a obtenção de amostras.	56
Figura 3.6 – Representação da elipse formada pela mudança da intensidade do campo eletromagnético em relação às coordenadas x e y.	60
Figura 3.7. (a) Vista superior e (b) vista de perfil das micropirâmides da superfície campo retrodifusor de boro da amostra 7. As imagens foram obtidas utilizando o microscópio eletrônico de varredura do Laboratório Central de Microscopia e Microanálise da PUCRS.....	61
Figura 3.8. (a) Vista superior e (b) vista de perfil das micropirâmides da superfície do emissor de fósforo da amostra 7. As imagens foram obtidas utilizando o microscópio eletrônico de varredura do Laboratório Central de Microscopia e Microanálise da PUCRS.....	62
Figura 4.1. Bifacialidade das células solares em função da temperatura de difusão de boro.	68
Figura 4.2. Potência no modo monofacial e bifacial das células solares em função da temperatura de difusão de boro.	69
Figura 4.3. Resistência de folha do campo retrodifusor de boro e emissor de fósforo das células solares em função da temperatura de difusão de boro e produzidas com difusão dos dopantes na mesma etapa térmica.	71
Figura 4.4. Eficiência quântica interna com irradiância na face com o emissor de fósforo das células produzidas com diferentes temperaturas de difusão de boro.	72
Figura 4.5. Refletância na face com o emissor de fósforo das células produzidas com diferentes temperaturas de difusão de boro.	74
Figura 4.6. Eficiência quântica interna (EQI) em função do comprimento de onda incidente para a face com campo retrodifusor das células bifaciais processadas com diferentes temperaturas de difusão de boro.	75
Figura 4.7. Refletância na face com o campo retrodifusor de boro das células solares bifaciais obtidas a partir de diferentes temperaturas de difusão de boro.	77

Figura 4.8. Eficiência quântica interna (EQI) e refletância no emissor de fósforo e no campo retrodifusor de boro e percentual de quanto menor é a EQI no BSF em relação àquela do emissor em função do comprimento de onda, da célula solar bifacial processada com a temperatura de difusão de boro de 950 °C.78

Figura 4.9. Percentual de oxigênio na superfície da camada de óxido de silício crescido no lado do emissor e do campo retrodifusor para as amostras processadas com diferentes vazões de oxigênio e nitrogênio.79

Figura 4.10. Representação gráfica dos resultados da regressão não-linear para a estimativa da camada de óxido de silício crescido na face com o emissor de fósforo das amostras obtidas por diferentes processos de passivação: com vazão padrão de oxigênio (V_P), com vazão de oxigênio reduzida em 30% (V_{RO}) e com vazão de oxigênio reduzida em 30% e adição de nitrogênio (V_{AN}). A estimativa foi obtida a partir da regressão no infravermelho pelo modelo de dispersão de Drude em associação com diferentes modelos de para a região do ultravioleta: Sellmeier com três parâmetros (S3) e dois parâmetros (S2); Cauchy (CC) e Cauchy Modificado (MC); e por Séries Exponenciais (ES).....81

Figura 4.11. Representação gráfica dos resultados da regressão não-linear para a estimativa da camada de óxido de silício crescido na face com o campo retrodifusor de boro das amostras obtidas por diferentes processos de passivação: com vazão padrão de oxigênio (V_P), com vazão de oxigênio reduzida em 30% (V_{RO}) e com vazão de oxigênio reduzida em 30% e adição de nitrogênio (V_{AN}). A estimativa foi obtida a partir da regressão no infravermelho pelo modelo de dispersão de Drude em associação com diferentes modelos de para a região do ultravioleta: Sellmeier com três parâmetros (S3) e dois parâmetros (S2); Cauchy (CC) e Cauchy Modificado (MC); e por Séries Exponenciais (ES).....83

Figura 4.12. Espessura estimada da camada de óxido de silício crescido na superfície do emissor de fósforo (cor mais escura) e no campo retrodifusor de boro (cor mais clara) das amostras processadas com diferentes vazões de gases.86

- Figura 4.13. Índice de refração médio do óxido de silício presente na face do emissor de fósforo das amostras submetidas a diferentes processos de oxidação.88
- Figura 4.14. Tempo de vida dos portadores de carga minoritários em função das diferentes etapas do processamento para as amostras obtidas com a vazão de oxigênio padrão (V_P), com a vazão de oxigênio reduzida de oxigênio em 30% (V_{RO}) e com vazão reduzida de oxigênio em 30% e presença de nitrogênio (V_{AN}).....91
- Figura 4.15. Tempo de vida dos portadores de carga minoritários nos substratos de Si após a difusão dos dopantes na mesma etapa térmica em função do tempo de imersão em ácido fluorídrico (HF). As amostras foram obtidas a partir de três processamentos distintos: com a vazão de oxigênio padrão (V_P), com a vazão de oxigênio reduzida de oxigênio em 30% (V_{RO}) e com vazão reduzida de oxigênio em 30% e presença de nitrogênio (V_{AN}).92
- Figura 4.16. Tempo de vida dos portadores de carga minoritários em lâminas de Si com a camada de óxido de silício para passivação, crescida em diferentes condições.92
- Figura 4.17. Tempo de vida dos portadores de carga minoritários após a remoção da camada de óxido de passivação em função do tempo de imersão em ácido fluorídrico das três amostras dos três processos com diferentes vazões de gases.....93
- Figura 4.18. Tempo de vida dos portadores de carga minoritários após a remoção das regiões altamente dopadas em função do tempo de imersão em ácido fluorídrico para as amostras processadas com diferentes vazões de gases para o crescimento da camada de óxido de silício para passivação.94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Células solares bifaciais com maior eficiência selecionadas em cada lote, correspondente à temperatura de difusão de boro (T_B).	54
Tabela 2. Potência no modo monofacial e bifacial das células solares obtidas a partir de diferentes temperaturas de difusão de boro.	70
Tabela 3. Eficiência quântica interna com irradiância no lado do emissor de fósforo das células solares bifaciais produzidas com diferentes temperaturas de difusão de boro (T_B) em função de faixas de comprimentos de onda.....	73
Tabela 4. Refletância média na face com o emissor das células solares bifaciais produzidas com diferentes temperaturas de difusão de boro (T_B) em diferentes intervalos de comprimentos de onda.....	74
Tabela 5. Eficiência quântica interna média do campo retrodifusor das células solares produzidas com diferentes temperaturas de difusão de boro em função de diferentes intervalos de comprimento de onda.	76
Tabela 6. Refletância média no campo retrodifusor das células solares bifaciais processadas com diferentes temperaturas de difusão de boro em diferentes intervalos de comprimentos de onda.	77
Tabela 7. Concentração percentual de silício (Si) e oxigênio (O), tanto para o lado do emissor quanto para o do campo retrodifusor, da camada de óxido de silício crescido por diferentes processos: com vazão padrão de oxigênio (V_P), com vazão de oxigênio reduzida em 30% (V_{RO}) e com vazão de oxigênio reduzida em 30% e adição de nitrogênio (V_{AN}).	80
Tabela 8. Estimativa, e seu coeficiente de determinação (R^2), da espessura (e) da camada de óxido de silício crescido na face com o emissor de fósforo das amostras obtidas por diferentes processos de passivação: com vazão padrão de oxigênio (V_P), com vazão de oxigênio reduzida em 30% (V_{RO}) e com vazão de oxigênio reduzida em 30% e adição de nitrogênio (V_{AN}). A estimativa foi obtida a partir da regressão no	

infravermelho pelo modelo de dispersão de Drude em associação com diferentes modelos de para a região do ultravioleta: Sellmeier com três parâmetros (S3) e dois parâmetros (S2); Cauchy (CC) e Cauchy Modificado (MC); e por Séries Exponenciais (ES).....82

Tabela 9. Estimativa com o coeficiente de determinação (R^2) da espessura (e) da camada de óxido de silício crescido na face com o campo retrodifusor de boro das amostras obtidas por diferentes processos de passivação: com vazão padrão de oxigênio (V_P), com vazão de oxigênio reduzida em 30% (V_{RO}) e com vazão de oxigênio reduzida em 30% e adição de nitrogênio (V_{AN}). A estimativa foi obtida a partir do modelo de regressão de Drude em associação com outros modelos: Sellmeier com três parâmetros (S3) e dois parâmetros (S2); Cauchy (CC) e Cauchy Modificado (MC); e por Séries Exponenciais (ES).....84

Tabela 10. Espessura e índice de refração para o comprimento de onda de 550 nm da camada de óxido de silício crescido na face do emissor e do campo retrodifusor e estimados com os modelos selecionados.88

Tabela 11. Tempo de vida dos portadores de carga minoritários (τ) após diferentes etapas do processo de produção e com o crescimento da camada de óxido de silício com o processo padrão (V_P), com a vazão de oxigênio reduzida de oxigênio em 30% (V_{RO}) e com vazão reduzida de oxigênio em 30% e presença de nitrogênio (V_{AN}). ..89

Tabela 12. Distribuição bidimensional do tempo de vida dos portadores de carga da amostra, submetida ao processo para o crescimento da camada de óxido de silício com a vazão padrão de oxigênio.....96

Tabela 13. Distribuição bidimensional do tempo de vida dos portadores de carga minoritários da amostra submetida ao processo com redução da vazão de oxigênio.96

Tabela 14. Distribuição bidimensional do tempo de vida dos portadores de carga minoritários da amostra submetida ao processo com redução da vazão de oxigênio e adição de nitrogênio.97

Tabela 15. Comparação da distribuição bidimensional do tempo de vida dos portadores de carga minoritários com a camada de passivação e da base das amostras submetidas ao processo padrão, com redução da vazão de oxigênio e com redução da vazão de oxigênio e adição de nitrogênio para o crescimento da camada de óxido de silício para passivação.....98

LISTA DE SÍMBOLOS

EQE	Eficiência quântica externa	%
EQI	Eficiência quântica interna	%
FF	Fator de forma	
I _{sc}	Corrente de curto-circuito	mA
J _{sc}	Densidade de corrente de curto-circuito	mA/cm ²
n _d	Concentração excedente de portadores de carga	cm ⁻³
n _i	Concentração intrínseca de portadores de carga	cm ⁻³
n _s	Concentração de elétrons	cm ⁻³
p _s	Concentração de lacunas	cm ⁻³
R(λ)	Refletância	%
RE	Resposta espectral	A.W ⁻¹
S _{n0}	Velocidade de captura do elétron	s ⁻¹
S _{p0}	Velocidade de captura da lacuna	s ⁻¹
SRV	Velocidade de recombinação efetiva da superfície (<i>surface recombination velocity</i>)	cm.s ⁻¹
T _B	Temperatura de difusão de boro	°C
V _{oc}	Tensão de circuito aberto	mV
Δ	Mudança de fase	°
η	Eficiência de conversão.	%
τ	Tempo de vida dos portadores de carga minoritários	μs
Ψ	Amplitude relativa	°

LISTA DE SIGLAS

Al-BSF	Campo retrodifusor de alumínio (<i>Aluminium back surface field</i>)
ALD	Deposição de camada atômica (<i>Atomic layer deposition</i>)
APCVD	Deposição química de vapor sob pressão atmosférica (<i>Atmospheric-pressure chemical vapour deposition</i>)
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
LCOE	Custo nivelado da energia (<i>levelized cost of energy</i>)
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
PECVD	Deposição química de vapor assistida por plasma (<i>Plasma enhanced chemical vapor deposition</i>)
PERC	Células solares com emissor e campo retrodifusor passivados (<i>Passivated emitter and rear cell</i>)
PERL	Células solares com emissor passivado e região posterior localmente difundido (<i>passivated emitter and rear locally diffused</i>)
PERT	Células solares com emissor passivado e região posterior totalmente difundida (<i>passivated emitter and totally diffused</i>)
Si-Cz	Silício crescido pela técnica Czochralski
TOPCon	Células solares com contatos passivados com óxido e efeito túnel (<i>tunnel oxide passivated contacts</i>)

RESUMO

ZANATTA BRITTO, João Victor. **ANÁLISE DA BIFACIALIDADE E DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO E NITROGÊNIO NA PASSIVAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES BIFACIAIS PERT BASE P**. Porto Alegre. 2022. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O objetivo deste trabalho foi analisar a influência da temperatura de difusão de boro (T_B) na bifacialidade, potência no modo bifacial e eficiência quântica interna de células solares bifaciais PERT p, assim como, a passivação no emissor e campo retrodifusor (BSF) produzida pela camada de óxido de silício crescida com diferentes vazões de oxigênio e com presença de nitrogênio. A difusão dos dopantes, boro e fósforo, foi implementada na mesma etapa térmica, com base na solicitação de patente BR1020180085760. A maior potência no modo bifacial, 1,13 W, foi obtida com o processo de difusão de boro na temperatura de 950 °C, resultando na resistência de folha de 68 Ω/\square e 59 Ω/\square para o emissor e BSF, respectivamente. Nesta célula solar a bifacialidade foi de 0,63 e o aumento da potência no modo bifacial foi de 12,6 %. Quanto à análise da passivação, três processos de oxidação térmica seca foram implementados: 1) com vazão padrão de O_2 , 2) com redução da vazão de O_2 e 3) com redução da vazão de O_2 e adição de N_2 . Analisou-se a espessura do óxido de silício no emissor e no campo retrodifusor e o tempo de vida dos portadores de carga minoritários. No campo retrodifusor de boro, a maior espessura foi observada com a redução da vazão de O_2 e adição de N_2 (22 nm). Porém, na face com o emissor, a maior espessura foi obtida com a redução da vazão de O_2 (34 nm). O tempo de vida dos portadores de carga minoritários foi similar para o processo padrão e com redução de O_2 (~250 μs). A presença de N_2 tendeu a diminuir o tempo de vida dos minoritários na base após o crescimento da camada de óxido de silício. Portanto, foi comprovado que é possível reduzir a vazão de O_2 sem o comprometimento da qualidade da passivação, permitindo a redução de custos de produção de células solares bifaciais PERT base p.

Palavras-Chaves: Células solares bifaciais, Bifacialidade, Passivação com óxido de silício, Vazão de oxigênio e nitrogênio.

ABSTRACT

ZANATTA BRITTO, João Victor. **ANALYSIS OF THE BIFACIALITY AND THE INFLUENCE OF OXYGEN AND NITROGEN CONCENTRATION IN THE PASSIVATION OF PERT P-TYPE BIFACIAL SOLAR CELLS.** Porto Alegre. 2023. Dissertation. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

The objective of this work was to analyze the influence of boron diffusion temperature (T_B) on the bifaciality, the output power in the bifacial mode and internal quantum efficiency of p-type PERT bifacial solar cells, as well as the passivation on the emitter and back surface field (BSF) produced by the silicon oxide layer grown with different oxygen flow rates and nitrogen presence. The diffusion of dopants, boron and phosphorus, was implemented in the same thermal step, based on the patent request BR1020180085760. The highest bifacial power, 1.13 W, was obtained with the boron diffusion process at a temperature of 950 °C, resulting in the sheet resistance of 68 Ω/\square and 59 Ω/\square for the emitter and BSF, respectively. In this solar cell, the bifaciality was 0.63 and the increase in the output power with the bifacial illumination mode was 12.6%. Regarding the passivation analysis, three dry thermal oxidation processes were implemented: 1) with standard O_2 flow rate, 2) with reduced O_2 flow rate, and 3) with reduced O_2 flow rate and addition of N_2 . The thickness of silicon oxide in the emitter and back surface field and the minority carrier lifetime were analyzed. In the boron back surface field, the highest thickness was observed with the reduction of O_2 flow rate and addition of N_2 (22 nm). However, on the emitter side, the highest thickness was obtained with the reduction of O_2 flow rate (34 nm). The minority carrier lifetime was similar for the standard process and with the reduction of O_2 (~250 μs). The presence of N_2 tended to decrease the minority carrier lifetime in the bulk after the growth of the silicon oxide layer. Therefore, it was proven that it is possible to reduce the O_2 flow rate without compromising the quality of passivation and allowing the reduction of production costs of PERT p-type bifacial solar cells.

Keywords: Bifacial solar cells, Bifaciality, Silicon oxide passivation, Nitrogen, and oxygen flow rate.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Justificativas

A crescente demanda por energia elétrica e a preocupação com a preservação do meio ambiente são os dois principais fatores que motivam a busca por fontes alternativas, renováveis e sustentáveis para a produção de energia elétrica. Entretanto, para ser economicamente viável, uma fonte de energia renovável e alternativa necessita ser economicamente competitiva em relação às fontes fósseis já estabelecidas no mercado.

O crescimento exponencial observado no setor fotovoltaico é reflexo da redução do custo nivelado de energia (LCOE - *levelized cost of energy*) e de suas aplicações. No mundo, em 2017, foram adicionados os primeiros 100 GW de potência instalada em um único ano. Somente quatro anos depois, foi alcançada a marca de adição anual de 180 GW e a potência instalada cumulativa próxima a 1 TW (BRITISH PETROLEUM, 2021). O acelerado crescimento é reflexo da redução do LCOE para a faixa de preço das fontes de energia fósseis, consolidando a tecnologia fotovoltaica, como um concorrente no mercado de energia, conforme mostra a Figura 1.1 (BLAKERS, 2019).

A redução do LCOE é resultado do desenvolvimento da tecnologia fotovoltaica com o foco em dois pontos principais: a redução dos custos associados à produção e o aumento da eficiência de conversão das células solares. A maturidade econômica dos processos relacionados à fabricação dos módulos resulta em uma margem pequena para redução de custos de produção. Além disso, os custos associados aos materiais estão sujeitos à variação de preço dos *commodities*, como, por exemplo, o polissilício, usado para a produção de lâminas de silício. Em 2020, 34% do LCOE da tecnologia fotovoltaica foi composto pelos custos associados à produção dos módulos, cujo preço da lâmina de silício (matéria-prima para a fabricação de células solares) representa a maior parcela do valor. Apesar do preço das células solares compor apenas 1/8 do LCOE da tecnologia fotovoltaica, uma variação significativa do preço do polissilício é capaz de influenciar o custo dos módulos fotovoltaicos. Nas últimas duas

décadas, no setor fotovoltaico, o preço desta matéria prima apresentou uma acentuada redução, permanecendo por volta dos 20 US\$/kg ao longo da última década. Em março de 2023, o valor foi de 27,75 US\$ (BENREUTER RESEARCH, 2022). Logo, considerando a relativa estabilidade do preço dos materiais e dos processos relacionados ao setor, o aumento da eficiência de conversão das células solares foi o principal fator para a redução do LCOE fotovoltaico na última década, pois impacta diretamente na produção de energia. Portanto, atualmente, o desenvolvimento da tecnologia fotovoltaica se concentra, principalmente, na redução das perdas associadas ao processo de conversão de energia solar em elétrica (VDMA, 2021).

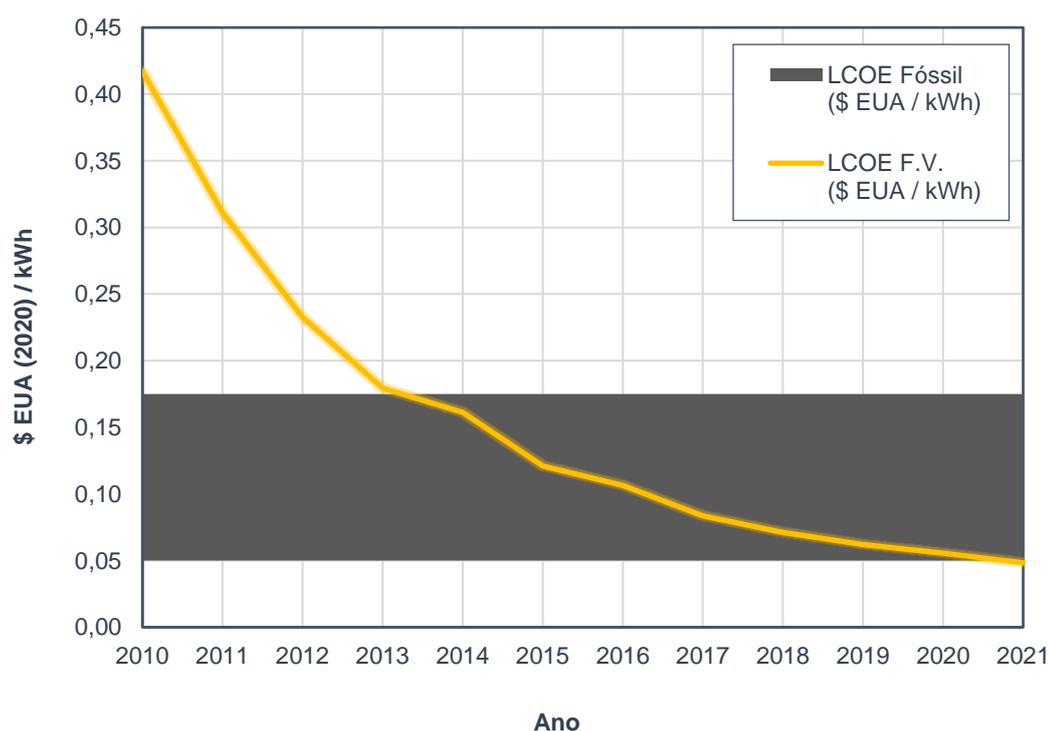


Figura 1.1. Histórico do custo nivelado da energia solar em comparação com fontes fósseis. Adaptado de: *Renewable generation costs report 2021* (IRENA, 2022).

A busca por maiores valores de eficiência promoveu o desenvolvimento de diferentes estruturas de células solares com o foco principal na redução da recombinação dos portadores de carga minoritários na superfície da célula solar.

Entretanto, essa área de pesquisa apresenta dois desafios: o aumento dos custos de manufatura e a dificuldade de adaptação para a produção fabril, os quais dificultam a transição das células de laboratório para a produção industrial. (GLUNZ; FELDMANN, 2018).

Por décadas, 90% da produção mundial de células era baseada na estrutura com um campo retrodifusor de alumínio (Al-BSF – *aluminium back surface field*). Entretanto, a família de estruturas PERC (*passivated emitter and rear cell*), células que possuem a passivação na superfície frontal e posterior, rapidamente ganharam predominância no mercado devido ao aumento de eficiência proporcionada pela passivação da superfície posterior além da superfície frontal e pela possibilidade de readequação da infraestrutura fabril usada no processamento das células Al-BSF para a produção de células PERC (BLAKERS, 2019).

Atualmente, 80% das células solares fabricadas no mundo apresentam uma estrutura do grupo PERC & TOPCon, sendo prevista uma redução para 70% até 2031 devido à maturidade da tecnologia de células solares com heterojunção. O grupo PERC & TOPCon é composto pelas células solares com emissor passivado e região posterior totalmente difundida (PERT - *passivated emitter and totally diffused*), células solares com emissor passivado e região posterior localmente difundido (PERL – *passivated emitter and rear locally diffused*) e células solares com contatos passivados com óxido e efeito túnel (TOPCon - *tunnel oxide passivated contacts*). A Figura 1.2 apresenta a produção anual e uma projeção até 2031 das células do grupo PERC & TOPCon em função de suas estruturas. Em 2020, as células PERT base p representaram 85% da produção, sendo estimada uma redução para 50% até 2031 com o aumento da produção de dispositivos com tecnologia TOPCon, a qual promove, além da passivação das superfícies, a passivação dos contatos elétricos (HASNAIN YOUSUF et al., 2021). Além disso, a maior eficiência que pode ser obtida com células base n em comparação com as células base p é outro fator que motiva a redução no mercado dos dispositivos PERT base p no grupo PERC & TOPCon (VDMA, 2021a). Entretanto, há diversas dificuldades associadas à tecnologia de células base n e diversas restrições quanto à produção das células TOPCon em escala industrial. Conseqüentemente, é estimada a predominância na produção das células PERT base

p para os próximos 20 anos (HASNAIN YOUSUF et al., 2021; SINGHA; SOLANKI, 2017).

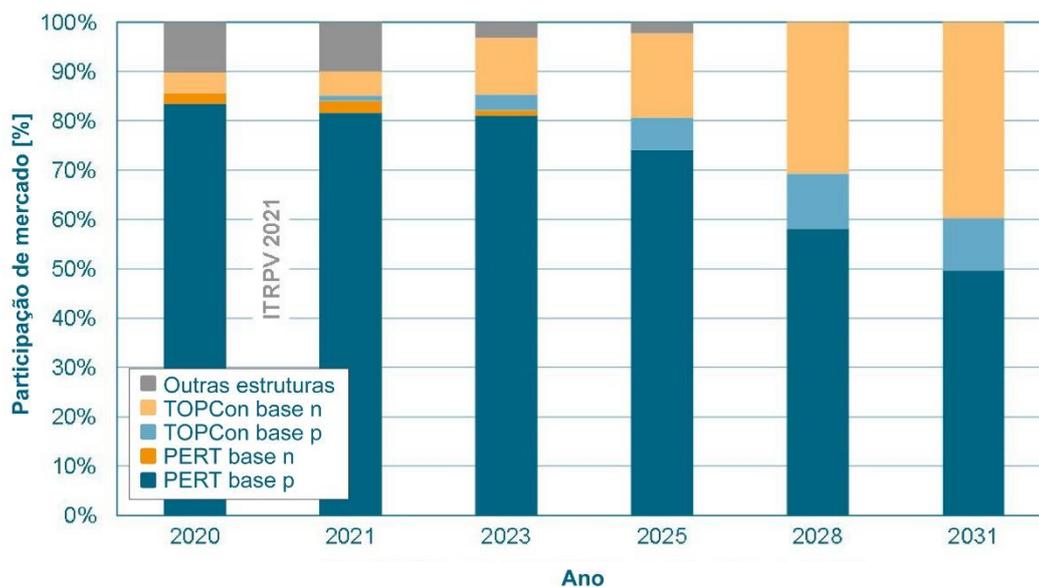


Figura 1.2. Histórico da composição, quanto à produção mundial de células solares, da família PERC & TOPCON. Adaptado de: *International Technology Roadmap 2021* (VDMA, 2021b).

O processo de fabricação das células solares PERT possui como principais vantagens a produção de dispositivos com alta qualidade de passivação em ambas as faces, uma infraestrutura fabril já adaptada ao processo (GREEN, 2015) e a possibilidade de adequação para a produção de células solares com a tecnologia TOPCon (KAFLE et al., 2021). Além disso, as células solares PERT podem ser produzidas com a estrutura bifacial, possibilitando um aumento da quantidade de energia convertida devido à absorção da radiação solar em ambas as faces do dispositivo (GUERRERO-LEMUS et al., 2016).

1.2. Objetivos

Este trabalho, portanto, visa analisar a influência da temperatura de difusão de boro na bifacialidade e potência, assim como a passivação no emissor e campo

retrodifusor produzida pela camada de óxido de silício crescida com diferentes vazões de oxigênio e com presença de nitrogênio na câmara de processamento. Considerando a importância do aumento da eficiência ou a diminuição do custo de produção para a redução do LCOE, este trabalho busca analisar o comportamento bifacial de dispositivos processados com redução de etapas e o impacto de diferentes vazões de oxigênio e nitrogênio no processo de oxidação térmica para a formação da camada de óxido de silício para passivação.

Especificamente, o objetivo é analisar a influência em células solares bifaciais PERT: a) da temperatura de difusão de boro na bifacialidade, potência no modo bifacial e eficiência quântica interna; e b) da variação da vazão de oxigênio e da adição de nitrogênio na passivação do emissor e do campo retrodifusor com óxido de silício. O aprimoramento da passivação contribuirá com o aumento da eficiência e/ou com a redução do custo de processamento. A difusão dos dopantes, boro e fósforo, implementada na mesma etapa térmica pode contribuir para reduzir o custo de produção. Portanto, as duas etapas deste trabalho visam reduzir o LCOE.

Para a produção de células solares bifaciais base p são necessárias duas difusões: 1) difusão de boro em uma face, para formar a região altamente dopada p⁺, que em lâminas de silício tipo p forma o campo retrodifusor e 2) difusão de fósforo na outra face que forma o emissor n⁺ neste tipo de substrato. Neste trabalho, foi utilizado o processo de difusão de dopantes relacionado a solicitação de patente intitulada “Processo de difusão de dopante tipo p e tipo n em lâminas de silício na mesma etapa térmica”, número do registro: BR1020180085760 (ZANESCO; MOEHLECKE, 2018). Desta forma, serão reduzidas etapas térmicas e processos químicos, em relação ao processo padrão de produção de células solares.

Portanto, de forma mais detalhada, os objetivos específicos deste trabalho são:

- Avaliar a bifacialidade, a potência no modo bifacial e a eficiência quântica interna das células solares em função da temperatura de difusão de boro, que forma o campo retrodifusor.
- Analisar a influência da vazão de O₂ e da presença de N₂ na câmara de processamento na espessura da camada de óxido de silício.

- Analisar o efeito da redução da vazão de O_2 e a presença de N_2 na câmara de processamento na passivação do emissor e do campo retrodifusor.
- Comparar a espessura da camada de óxido de silício crescida nas regiões altamente dopadas com boro e com fósforo em diferentes condições de processamento e a influência na passivação.

A inovação deste trabalho é a contribuição para o desenvolvimento da célula solar bifacial base p com camada de óxido de silício para passivação crescida em diferentes condições para formar a estrutura PERT p e desenvolvida com o processo de difusão de boro e fósforo na mesma etapa térmica (solicitação de patente BR1020180085760) para reduzir o custo de produção e, conseqüentemente, reduzir o LCOE.

2. PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DA CÉLULA SOLAR

Uma célula solar, quando iluminada, é capaz de converter diretamente a radiação eletromagnética emitida pelo Sol em energia elétrica. A partir da absorção dos fótons incidentes, pares elétron-lacuna são gerados, os quais têm a probabilidade de serem separados e coletados, resultando na produção de uma corrente elétrica a partir da diferença de potencial.

A Figura 2.1 representa a estrutura básica de uma célula solar convencional. A radiação eletromagnética incide na superfície da célula solar, onde a presença de um filme antirreflexo reduz a refletância e otimiza a transmissão da radiação em função do comprimento de onda para o interior do dispositivo. A radiação, então, interage com o material semiconductor, promovendo o surgimento de pares elétron-lacuna. O campo elétrico formado pela junção pn presente no interior da célula promove a separação dos pares de portadores para regiões opostas do dispositivo e resulta na formação de uma diferença de potencial. A presença de contatos elétricos em ambas as faces permite a geração de uma corrente elétrica em um circuito externo devido à diferença de potencial (LUQUE; HEGEDUS, 2011).

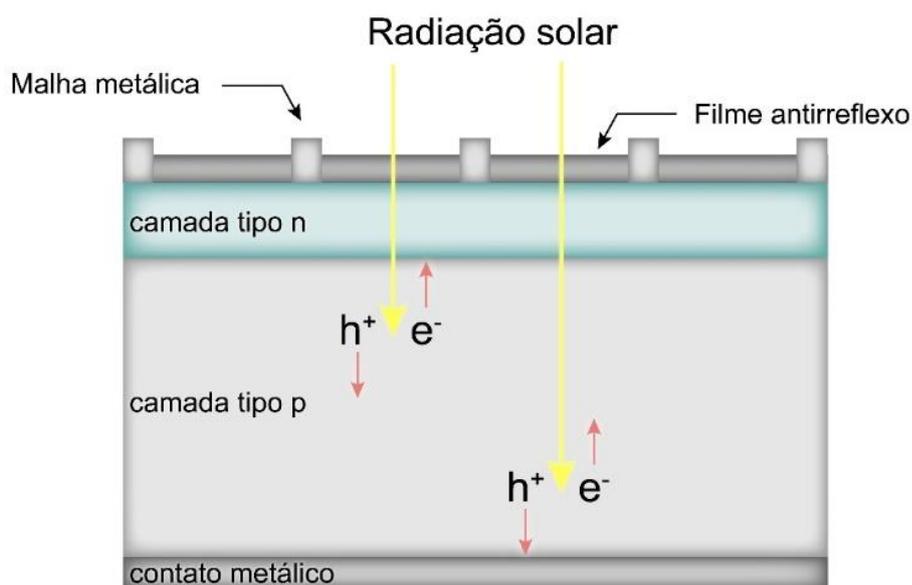


Figura 2.1. Representação simplificada de uma célula solar em funcionamento. A presença do filme antirreflexo otimiza a transmissão dos fótons para o interior da célula, onde, a partir da interação com

a estrutura cristalina, são gerados elétrons (e^-) e lacunas (h^+). A presença do campo elétrico proveniente da junção pn induz a movimentação dos portadores para lados opostos da célula, onde estes são coletados pelos contatos elétricos. Adaptado de: *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering* (LUQUE; HEGEDUS, 2011).

2.1. A junção pn

O material semiconductor mais utilizado para formar a estrutura das células solares é o silício cristalino. Seus átomos são estruturados em uma rede cristalina onde cada um está ligado a quatro outros átomos vizinhos por meio de ligações covalentes. Cada átomo possui 4 elétrons em sua camada de valência sendo cada elétron compartilhado com um outro átomo de silício para a formação das ligações, conforme ilustra a Figura 2.2 (GREEN, 1998).

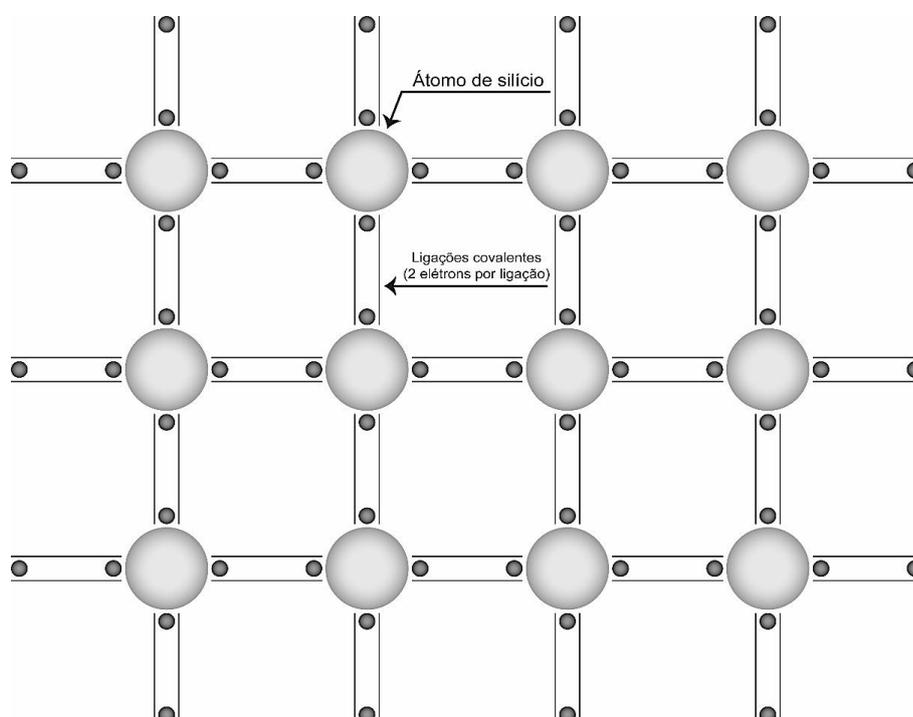


Figura 2.2. Átomos de silício unidos em uma rede cristalina através de ligações covalentes. Adaptado de: *Solar Cells – Operating Principles Technology and System Applications* (GREEN, 1998).

Dopantes do grupo III e V formam impurezas substitucionais na estrutura cristalina do silício e, por possuírem uma quantidade diferente de elétrons de valência, é possível produzir dois tipos de dopagem, denominadas de tipo p e tipo n. Conforme mostra a Figura 2.3, a dopagem tipo p é caracterizada pela inserção de átomos com menor quantidade de elétrons de valência na estrutura cristalina do silício. Considerando a estrutura do silício, a inserção de um átomo com 3 elétrons na camada de valência (Grupo III) resulta em uma lacuna como portador de carga. Impurezas como o boro e o alumínio apresentam estas características e recebem o nome de aceitadoras. A dopagem tipo n é caracterizada pela inserção de átomos com maior quantidade de elétrons de valência na estrutura cristalina do silício. Considerando o silício, a inserção de um átomo do grupo V na estrutura cristalina do Si, que apresenta 5 elétrons na camada de valência, resulta em um elétron como portador de carga. Impurezas como o fósforo recebem o nome de doadoras (WÜRFEL; WÜRFEL, 2016).

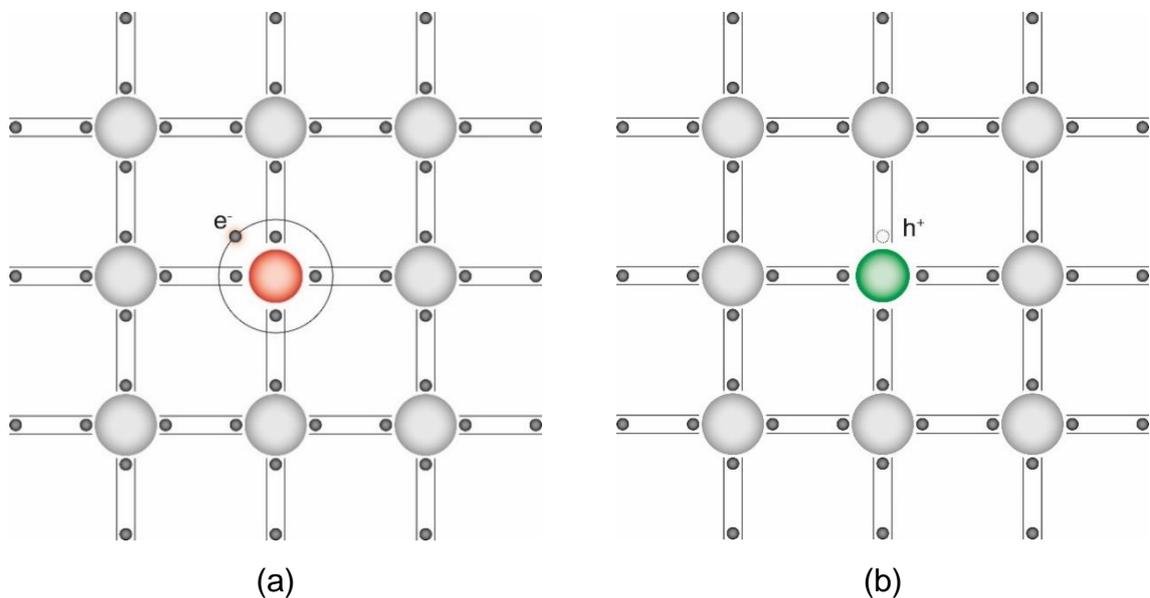


Figura 2.3. Dopagem tipo n (a) e tipo p (b), caracterizadas pelas impurezas de fósforo (vermelho) e boro (verde), respectivamente introduzidas, na rede cristalina formada por átomos de silício (cinza) a dopagem tipo n introduz elétrons livres (e^-), enquanto a dopagem tipo p introduz lacunas livres (h^+). Adaptado de: *Principles of solar cells LEDs and related devices: the role of the pn junction* (KITAI, 2019).

No silício tipo p os portadores de carga majoritários são as lacunas, logo, o os portadores minoritários são os elétrons. De forma similar, no material tipo n, os elétrons são os portadores de carga majoritários e as lacunas são os minoritários.

No silício cristalino, a junção pn é formada pela presença de duas regiões com diferentes dopagens e resulta na formação da zona de depleção e de um campo elétrico. A zona de depleção é ilustrada na Figura 2.4. De forma geral, uma das regiões das células solares é mais fina e apresenta uma dopagem de maior concentração, conhecida como emissor, enquanto a região com uma dopagem de menor concentração é denominada de base (LUQUE; HEGEDUS, 2011).

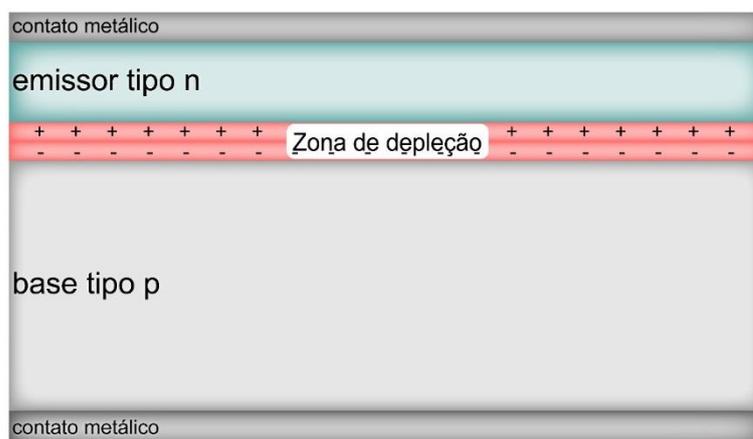


Figura 2.4. Representação da zona de depleção formada a partir da dopagem de uma célula solar. Cargas fixas positivas e negativas são depletadas nas interfaces do emissor n e da base p, respectivamente. Adaptado de: *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering* (LUQUE; HEGEDUS, 2011).

2.2. Geração e recombinação dos portadores de carga minoritários

Quando a radiação solar incide sobre uma célula fotovoltaica, uma parcela é refletida sobre a superfície e a outra é transmitida para o interior do dispositivo. Internamente, no material, os fótons com energia igual ou maior que a energia da banda proibida são absorvidos. Fótons com energia menor que a energia da banda proibida são incapazes de promover a excitação eletrônica e são transmitidos através

do dispositivo. Sob iluminação, pares de portadores de carga são gerados em toda a célula solar, porém, em maior quantidade na região próxima à superfície, onde, na maioria das células solares, está formado o emissor.

A condição do portador de carga minoritário em um semiconductor é metaestável, portanto, a partícula tem a tendência de se recombinar. O tempo médio do portador de carga minoritário após a geração e antes da recombinação é definido como o tempo de vida. A recombinação ocorre com maior frequência em regiões que apresentam defeitos na estrutura cristalina do material, como a superfície das células solares. Por apresentar uma descontinuidade abrupta do cristal, a superfície é uma região que apresenta átomos com ligações incompletas, os quais atuam como centros de recombinação para os portadores de carga minoritários. Quanto mais distante da junção pn estiver o portador de carga minoritário, maior é a probabilidade de recombinação, conforme representa a Figura 2.5. A taxa de recombinação pode ser minimizada com a passivação efetiva da superfície do dispositivo.

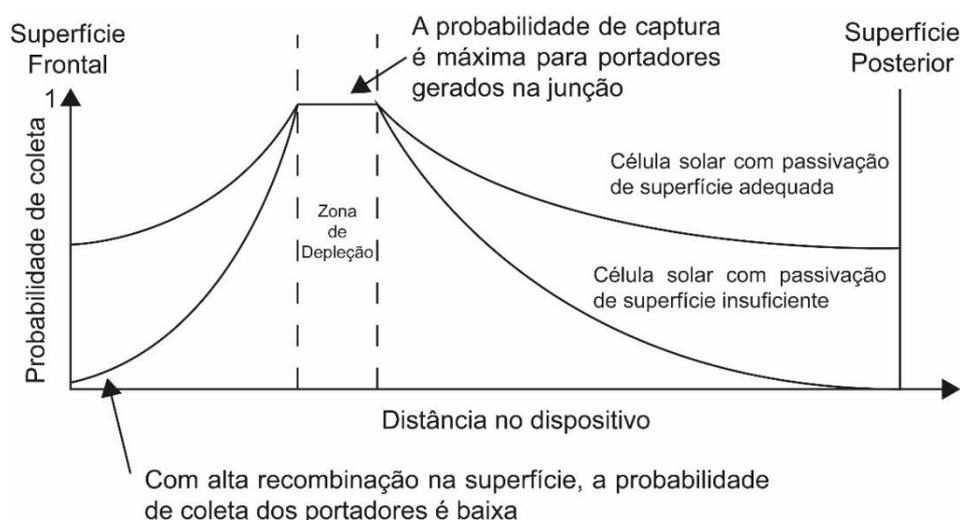


Figura 2.5. Probabilidade de coleta dos portadores de carga minoritários em uma célula solar. A presença de uma passivação adequada resulta em uma diminuição da recombinação e, por consequência, em um aumento da eficiência de conversão do dispositivo. Adaptado de: “PVeducation.org” (HONSBURG; BOWDEN, 2023)

2.3. Passivação de células solares

A passivação é uma etapa fundamental para reduzir a recombinação dos portadores de carga minoritários na superfície da célula solar. Por ser a região do semiconductor que apresenta a maior descontinuidade na estrutura cristalina, como mostra a Figura 2.6, há diversos estados de energia distribuídos na banda proibida.

A recombinação nas superfícies diminui a quantidade dos portadores de carga em um circuito externo, resultando em uma redução da eficiência de conversão do dispositivo. Logo, a passivação da superfície da célula solar é essencial para a minimização da recombinação e, conseqüentemente, maximização da eficiência de conversão (UR REHMAN et al., 2018).

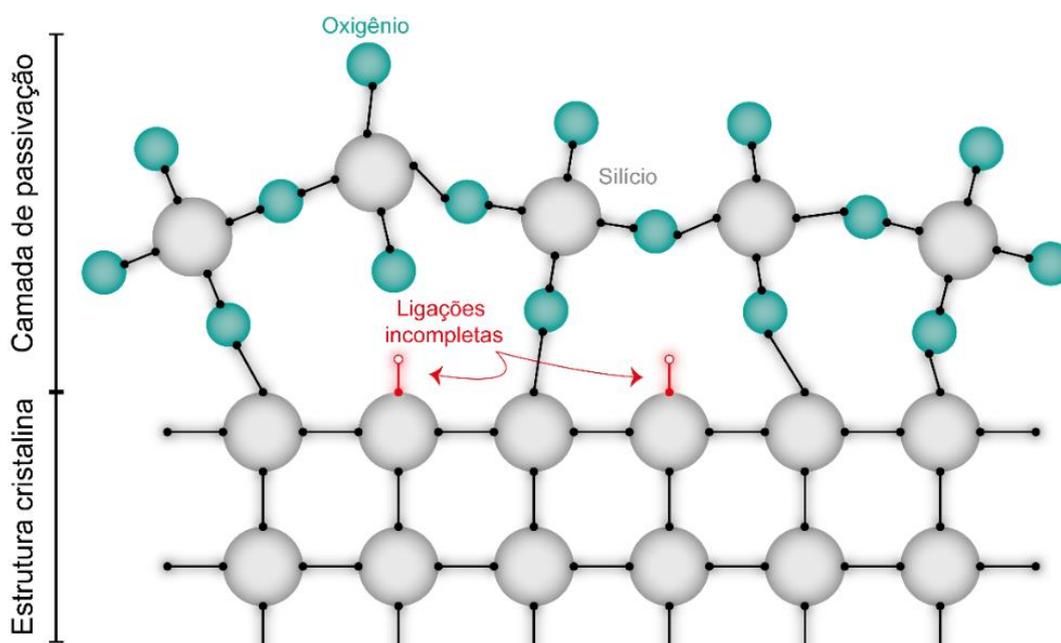


Figura 2.6. Ilustração da interface Si/SiO_x e das ligações incompletas presentes na superfície, as quais atuam como centros de recombinação, reduzindo a eficiência de conversão. Adaptado de: "PVeducation.org" (HONSBURG; BOWDEN, 2023).

A recombinação na superfície pode ser quantificada pela velocidade de recombinação na superfície (SRV – *surface recombination velocity*) e afeta os parâmetros elétricos da célula solar. A partir da análise da SRV, é possível quantificar

e compreender os mecanismos utilizados pelas diferentes técnicas e materiais empregados para passivar a superfície de células solares.

2.3.1. Velocidade de recombinação em superfície

A SRV depende tanto do material quanto do método de formação da camada de passivação. Através deste índice, é possível quantificar a recombinação que ocorre na superfície da célula e, conseqüentemente, avaliar a eficácia de uma camada de passivação. A SRV é calculada em função da velocidade de captura dos portadores de carga, elétron (S_{n0}) e lacunas (S_{p0}); da concentração dos portadores de carga, elétrons (n_s) e lacunas (p_s); da concentração intrínseca de portadores de carga do material (n_i) e do excesso de concentração de portadores de carga na região de depleção com espessura d (n_d), conforme resume a Equação (2.1), a SRV representa a taxa de recombinação e logo, quanto menor o valor, maior é a eficácia da passivação da superfície (BONILLA et al., 2017).

$$SRV = \frac{1}{\Delta n_d} \frac{n_s p_s - n_i^2}{(n_s + n_i) / S_{p0} + (p_s + n_i) / S_{n0}} \quad (2.1)$$

A análise da Equação (2.1) permite concluir que existem duas formas complementares para diminuir a SRV: reduzir velocidade de recombinação dos minoritários na interface (S_{n0} e S_{p0}) e reduzir o número disponível de portadores de carga minoritários na superfície (n_s ou p_s).

A velocidade de recombinação na interface pode ser reduzida pela diminuição da densidade de estados intermediários na região da banda proibida ou pela redução da probabilidade de captura dos portadores, podendo ser reduzida completando as ligações químicas na superfície com uma camada dielétrica.

Para a redução do número disponível de portadores de carga minoritários na superfície, dois métodos são utilizados: a introdução de cargas elétricas fixas na

interface para produzir um campo elétrico e a difusão de dopantes para formar o campo retrodifusor. A redução de portadores de carga minoritários pelo efeito de campo elétrico pode ser alcançada a partir de uma camada dielétrica com cargas elétricas fixas, efetivamente repelindo os portadores minoritários da superfície, diminuindo sua concentração.

2.3.2. Materiais para passivação

Para passivar a superfície do silício diversos materiais podem ser empregados, os quais, resultam na formação de camadas com diferentes propriedades. Os materiais mais utilizados são o Al_2O_3 , o SiN_x , o TiO_2 , o a-Si:H e o SiO_2 .

Atualmente, o padrão da indústria de células PERC base p consiste na passivação com SiN_x , formado pela deposição química em fase vapor aprimorada por plasma (PECVD – plasma enhanced chemical vapor deposition), na superfície frontal e Al_2O_3 revestido com SiN_x na superfície posterior. O desenvolvimento da técnica PECVD introduziu a possibilidade da deposição de múltiplas camadas para a passivação de células solares, permitindo a combinação de diferentes materiais para a passivação.

O nitreto de silício possui excelentes propriedades ópticas e de passivação, sendo empregado, principalmente, para a formação do filme antirreflexo. É obtido a partir da técnica de PECVD em baixa temperatura ($< 450\text{ }^\circ\text{C}$). Uma camada de nitreto de silício introduz cargas elétricas positivas na interface do material. A deposição de SiN_x por PECVD está associada à liberação de grandes quantidades de hidrogênio durante o processamento e, quando associada a um recozimento posterior, permite a difusão destes átomos para o interior do dispositivo, efetivamente passivando tanto as ligações incompletas presentes na superfície quanto aquelas presentes na base, melhorando a qualidade da camada dielétrica (BONILLA et al., 2017).

O Al_2O_3 resulta em uma excelente passivação para o emissor p^+ nas células base n, devido à presença de uma alta densidade de cargas elétricas negativas fixas. Enquanto, nas células bifaciais base p, é aplicado para a formação da camada

dielétrica no campo retrodifusor p^+ (ZANESCO; MOEHLECKE, 2015). Atualmente, o padrão industrial para a formação da camada dielétrica de Al_2O_3 é a deposição por PECVD. Entretanto, a deposição por camadas atômicas (ALD - *atomic layer deposition*) é o segundo método mais utilizado (FISCHER et al., 2021).

O óxido de titânio é indicado para a formação do filme antirreflexo devido à baixa absorção, além de possuir excelente índice de refração. Entretanto, é um material conhecido por não apresentar uma boa passivação, sendo empregado em conjunto com outros materiais, principalmente com o óxido de silício e o óxido de alumínio (ZANESCO; MOEHLECKE, 2015).

O silício amorfo hidrogenado é um material capaz de prover uma passivação de qualidade similar ao óxido de silício, entretanto, pode ser obtido a partir da deposição por PECVD em baixas temperaturas (< 250 °C). A passivação é química, realizada a partir da ligação dos átomos de silício amorfo com os átomos de silício cristalino, porém, devido à ausência de oxigênio, não há a formação de uma carga elétrica na camada de passivação. Logo, através da introdução de cargas fixas positivas ou negativas, é possível ajustar as propriedades da passivação de acordo com a necessidade. Esse material é utilizado para a formação de células solares de heterojunção (WU et al., 2019).

2.4. Passivação de células solares com óxido de silício

O óxido de silício é utilizado na microeletrônica para a produção de transistores, sendo também utilizado no desenvolvimento de células solares. Entretanto, a exigência de altas temperaturas para a oxidação é onerosa e pode gerar problemas associados à formação de defeitos na base. Logo, outros materiais, depositados por técnicas em baixa temperatura, têm sido utilizados na indústria. Além disso, devido ao baixo índice de refração, o óxido de silício não é adequado para a formar o filme antirreflexo das células solares, sendo frequentemente empregado com outros materiais em uma configuração de camadas múltiplas (ZANESCO; MOEHLECKE, 2015). Mas, apesar de suas limitações, a passivação com óxido de silício crescido termicamente permanece como um dos melhores métodos para passivar células

solares de alta eficiência (GLUNZ; FELDMANN, 2018).

Por ser um óxido natural do silício, o SiO_2 apresenta uma excelente passivação química, possuindo a menor densidade de estados na superfície em comparação com outros materiais. Entretanto, a redução da recombinação por efeito de campo elétrico é moderada, sendo frequentemente empregado junto com o SiN_x , pois este apresenta uma concentração de cargas elétricas maior e é um excelente material para a formação do filme antirreflexo. A configuração desses materiais em múltiplas camadas foi primeiramente observada quando o SiN_x era depositado sobre um substrato de silício e, entre as etapas de limpeza e deposição, uma fina camada de óxido natural era formada. Foi constatado que a presença desse óxido em associação com o SiN_x era significativa para a obtenção de resultados positivos para a passivação pois a camada final apresentava as vantagens individuais de ambos os materiais. A combinação em camadas de SiN_x depositado por PECVD e SiO_2 crescido termicamente apresenta excelentes valores de SRV, da ordem de 5 a 10 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ em silício tipo p e de 0,17 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ em silício tipo n (BONILLA et al., 2017).

A camada de passivação com óxido de silício pode ser formada por duas técnicas diferentes: pelo crescimento térmico, o qual consiste em crescer o óxido de silício utilizando um substrato como a fonte do material; e pelo método de deposição, cujo silício utilizado para compor a camada de óxido é originado a partir de uma fonte independente do substrato onde ocorrerá a passivação. Atualmente, as duas técnicas principais utilizadas para formar a camada de passivação de SiO_2 são a oxidação térmica, que pode ser seguida de um recozimento, e a deposição em baixa temperatura pela técnica PECVD (SUI; CHU; ZHANG, 2021).

A deposição por PECVD é empregada para a passivação das células solares devido à possibilidade de depositar camadas em baixa temperatura ($< 450^\circ\text{C}$), contornando os problemas associados à oxidação térmica, a qual exige temperaturas elevadas ($> 800^\circ\text{C}$). A oxidação térmica pode reduzir o tempo de vida dos portadores de carga minoritários na base, tornando-a menos atrativa para a fabricação de células industriais. Logo, a deposição por PECVD utilizando SiH_4 e N_2O tornou-se uma opção para a formação da camada de passivação de óxido de silício na indústria, apresentando altas taxas de deposição e baixo tempo de processamento. Mas, apesar

das vantagens industriais associadas ao processo, a formação da camada de óxido de silício com PECVD resulta em uma passivação de qualidade inferior à passivação com SiO_2 obtido por oxidação térmica, sendo que a oxidação térmica seguida por recozimento em atmosfera com nitrogênio é a técnica mais eficiente para a passivação da superfície do silício cristalino (SUI; CHU; ZHANG, 2021).

O silício oxida naturalmente em temperatura ambiente, podendo formar uma camada da ordem de 25 Å de espessura. Pelo método de oxidação em alta temperatura, o oxigênio difunde no óxido de silício, permitindo a formação de uma camada de óxido de silício que pode ser espessa. A reação entre o oxigênio e o silício forma o SiO_2 consumindo o silício da base para a formação da camada de passivação, sendo a quantidade consumida de aproximadamente 44% da espessura final da camada de SiO_2 . A Figura 2.7 exemplifica o processo de oxidação térmica (NEAMEN, 2012).

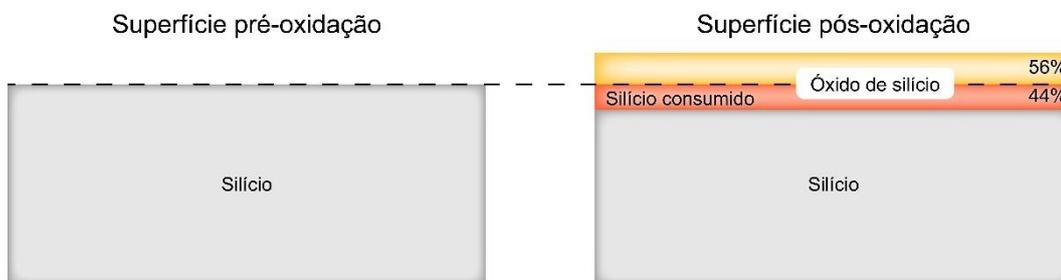


Figura 2.7. Exemplo do processo de oxidação térmica seca para a formação da camada de óxido de silício. A espessura consumida de silício representa 44% da espessura do óxido de silício.

A produção de uma camada de passivação de óxido de silício por meio da oxidação térmica pode ser realizada por oxidação seca ou por oxidação úmida. Conforme a reação descrita na Equação 2.2, a oxidação úmida faz uso de vapor d'água como o elemento oxidante, resultando na formação do óxido de silício e hidrogênio. Enquanto a oxidação seca, representada na Equação 2.3, utiliza oxigênio molecular para realizar a oxidação, resultando apenas em óxido de silício.



A oxidação seca está associada à uma qualidade superior da camada de SiO₂. Entretanto, exige maior tempo de processamento e apresenta um custo maior em relação à oxidação úmida. Em contrapartida, a oxidação úmida apresenta uma maior taxa de crescimento e promove a formação de hidrogênio, capaz de reduzir defeitos presentes na camada dielétrica e na base, porém, resulta em uma camada de passivação mais irregular. Logo, a oxidação úmida é mais utilizada para a formação de filmes espessos, enquanto a oxidação seca é empregada para filmes finos de alta qualidade (NEAMEN, 2012).

Zhuant et al. introduziram uma técnica de passivação para a produção em larga escala de células PERC utilizando a oxidação térmica para a formação de uma camada de SiO₂ inicial e subsequente deposição de SiN_x. Células solares com a eficiência média de 21,3% foram produzidas (ZHUANG et al., 2019).

Células solares de silício base p com campo retrodifusor seletivo e passivadas com óxido de silício crescido com oxidação térmica foram desenvolvidas por ZanESCO et al. (2017). Foi obtido um valor de 16,8% de eficiência para a melhor célula, submetida a uma oxidação a 800 °C por 45 minutos para a formação de uma camada de óxido de 53 nm e 10 nm na superfície frontal e posterior. (ZANESCO; RAZERA; MOEHLECKE, 2017). Posteriormente, a célula solar com maior eficiência no Brasil foi obtida através da implementação das otimizações realizadas para a formação da camada de passivação e difusão dos dopantes. Uma eficiência de 17,3% foi alcançada com um processo facilmente adaptável à indústria atual de células solares (ZANESCO et al., 2018).

Crestani (2020) apresentou o desenvolvimento de células solares bifaciais PERT base p com redução de etapas térmicas e passivação de óxido de silício por oxidação seca. A maior eficiência com irradiância no emissor, de 16,9%, foi obtida com a oxidação na temperatura de 800 °C e tempo de 45 minutos; enquanto a maior eficiência no campo retrodifusor, de 12,9%, foi obtida com a temperatura de oxidação

de 830 °C durante 30 minutos (CRESTANI, 2020). No entanto, em substratos de Si crescidos pela técnica Czochralski (Si-Cz) tipo n, a eficiência foi de 15,5 % e 16,6 %, no emissor e no BSF, respectivamente foi alcançada com passivação das superfícies com oxidação seca na temperatura de 800 °C (BIAZETTO, 2019).

2.5. Influência de nitrogênio na passivação com óxido de silício

A formação da camada de óxido de silício para passivação é influenciada, por além da temperatura e tempo de processamento, pela vazão de oxigênio e pela presença de outros gases na câmara de processamento, como o nitrogênio. Na oxidação seca, a introdução de nitrogênio na câmara de processamento durante o processo de crescimento do óxido de silício afeta a camada resultante (AZMAN et al., 2014) e, conseqüentemente, pode influenciar na qualidade da passivação das superfícies de silício dopadas com boro e com fósforo. Foi observado que a introdução de nitrogênio durante o processo de oxidação reduz significativamente a taxa de crescimento da camada de óxido de silício (AZMAN et al., 2014; KOSKAN, 2019). Por outro lado, uma redução da vazão de O₂ durante a oxidação seca afeta de forma menos significativa a taxa de crescimento do óxido (KOSKAN, 2019).

Zanesco et al. analisaram a formação da camada de passivação de óxido de silício por oxidação térmica seca com recozimento em *forming gas* (mistura de 95 % de nitrogênio e 5 % de hidrogênio) com temperatura e tempo otimizados. A eficiência de 15,9% foi alcançada com crescimento do óxido de silício na temperatura de oxidação na faixa de 750 - 800 °C durante 7 minutos e sem recozimento. Foi constatado que o aumento da temperatura de oxidação promove um aumento da tensão de circuito aberto (V_{oc}) e do fator de forma (FF) até a temperatura de 750 - 800 °C. Em temperaturas acima de 800 °C foi observada uma redução destes parâmetros elétricos. A densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) praticamente não variou com a temperatura de oxidação. O aumento do tempo de oxidação resultou em um aumento da V_{oc} . Entretanto, a J_{sc} apresentou uma redução com o aumento do tempo. A temperatura e tempo de recozimento não afetaram a J_{sc} , mas foi observado um pequeno aumento no tempo de vida dos portadores de carga minoritários. O valor médio inicial foi de 39 μs e aumentou para 40-50 μs , nas células com oxidação no

intervalo de 750 – 850 °C. No entanto, com oxidação e recozimento entre 400 e 450 °C foi medido o tempo de vida dos portadores de carga minoritários de 80-100 μ s (ZANESCO; MOEHLECKE, 2015).

Mack et al. conduziram um estudo com o objetivo de controlar e otimizar os processos para a fabricação de células solares, sendo um dos tópicos abordados a influência do N₂ no processo de recozimento pós oxidação. A oxidação térmica úmida sob temperatura entre 900 e 950 °C foi conduzida em três condições distintas: com uma vazão padrão de N₂ na etapa de recozimento pós oxidação, com uma maior vazão de N₂ na etapa de recozimento e sem a etapa de recozimento pós oxidação. A partir dos resultados, foi concluído que a ausência da etapa de recozimento não é interessante, pois resultou nos menores tempos de vida. Uma maior vazão de N₂ contribuiu para um maior tempo de vida (~ 65% maior em comparação com o processo com a vazão padrão) apenas para as amostras posicionadas próximas à alimentação de gás no tubo de quartzo, enquanto aquelas localizadas na região mais afastada e submetidas ao recozimento com vazão padrão de N₂ apresentaram um tempo de vida superior (~ 15% maior em comparação com o processo com maior vazão de N₂). Para as lâminas de silício posicionadas na região central do suporte, a variação da vazão de N₂ não resultou em uma variação significativa no tempo de vida (MACK et al., 2009).

2.6. Principais estruturas de células solares

Em uma determinada estrutura de célula solar o objetivo é alcançar a maior eficiência de conversão. Diversos estudos foram desenvolvidos para encontrar a estrutura ótima e quatro pontos chaves podem ser citados para obter alta eficiência: 1) redução da reflexão e máxima absorção de radiação solar por meio de técnicas de aprisionamento da radiação; 2) redução da recombinação, inclusive na superfície; 3) estrutura ideal de contatos elétricos, reduzindo as perdas por resistência e sombreamento e 4) redução nas perdas por transporte dos portadores de carga (LUQUE; HEGEDUS, 2011). Com a evolução da célula solar de silício, foi constatado que a superfície posterior apresenta o maior impacto na recombinação dos portadores

de carga minoritários. Logo, o desenvolvimento das células solares passou a priorizar a passivação da superfície posterior (GLUNZ; FELDMANN, 2018).

Por décadas, 90% de todas as células solares fabricadas apresentavam a estrutura Al-BSF base p, ilustrada na Figura 2.8. Atualmente, o mercado é dominado pelas células PERC base p, cuja estrutura é mostrada na Figura 2.9.

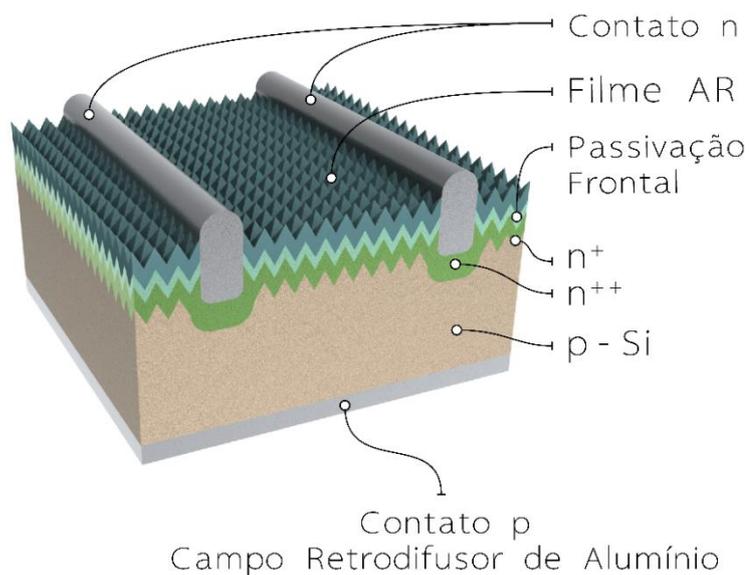


Figura 2.8. Estrutura da célula solar base p e com Al-BSF.

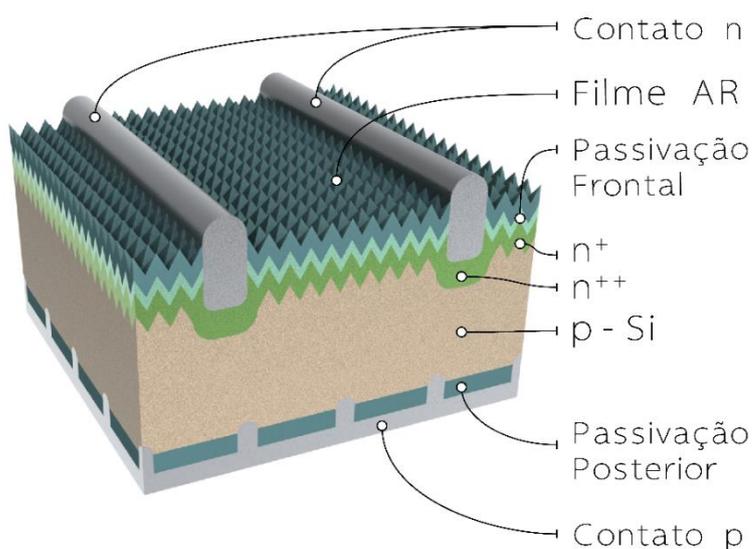


Figura 2.9. Estrutura da célula solar PERC base p.

O diferencial da PERC, em comparação com a Al-BSF, consiste na passivação da superfície posterior, o que reduziu ainda mais a recombinação nesta superfície e não alterou significativamente o processo de produção. Além disso, a camada de passivação melhorou a reflexão interna da radiação solar, permitindo que fótons não absorvidos tivessem mais uma oportunidade de serem aproveitados e, conseqüentemente, aumentando a eficiência do dispositivo (BLAKERS, 2019).

A estrutura TOPCon base n, ilustrada na Figura 2.10, apresenta a introdução de uma fina camada de óxido de silício e silício amorfo dopado com fósforo entre a superfície posterior e a base. Uma qualidade elevada de passivação é obtida. É previsto um crescimento acentuado do mercado das células TOPCon base n e estima-se que a produção em 2031 seja composta majoritariamente pelas células PERC base p e TOPCon base n (VDMA, 2021).

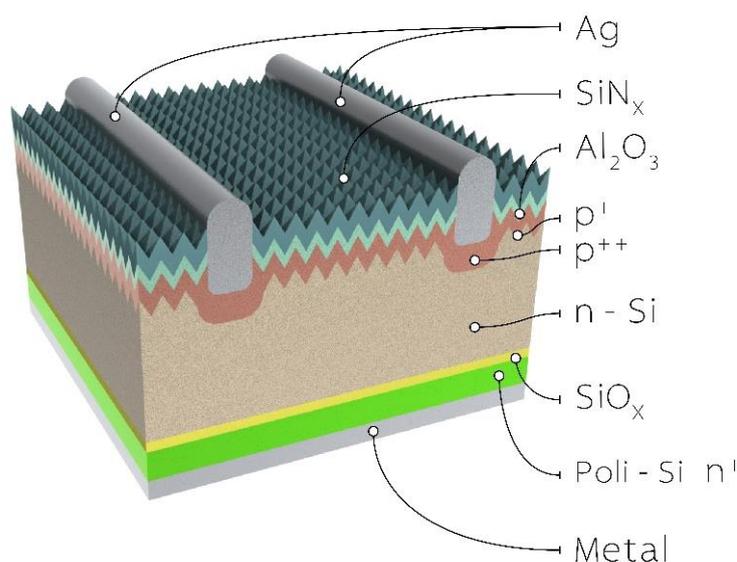


Figura 2.10. Estrutura da célula solar TOPCon base n.

2.7. Células solares bifaciais e bifacialidade

Células solares bifaciais podem absorver a radiação eletromagnética que incide tanto na face frontal quanto na posterior, permitindo tanto a absorção da radiação solar direta quanto a difusa. Essa configuração introduz a possibilidade de alcançar valores

de potência superiores aos de células monofaciais devido a duas vantagens principais: o aumento da densidade de energia disponível para a conversão e a redução das perdas térmicas devido à diminuição da área do contato metálico na face posterior (GUERRERO-LEMUS et al., 2016).

Além disso, a capacidade de absorver a radiação solar também na face posterior torna a produção de módulos fotovoltaicos bifaciais menos dependente das condições de instalação, sendo possível obter uma relação linear entre produtividade anual e albedo. Atualmente, as células solares bifaciais compõem 50% da produção mundial, sendo estimada uma participação de 75% até 2031 (VDMA, 2021).

A Figura 2.11 apresenta uma comparação simplificada entre as estruturas de dispositivos monofaciais e bifaciais. A maioria das células monofaciais possuem a superfície posterior coberta por um filme metálico, predominantemente composto por alumínio. As células bifaciais possuem um filme antirreflexo ao invés de uma camada de alumínio na superfície posterior e o contato posterior é uma malha metálica, ocupando uma área significativamente menor em comparação com as células monofaciais.

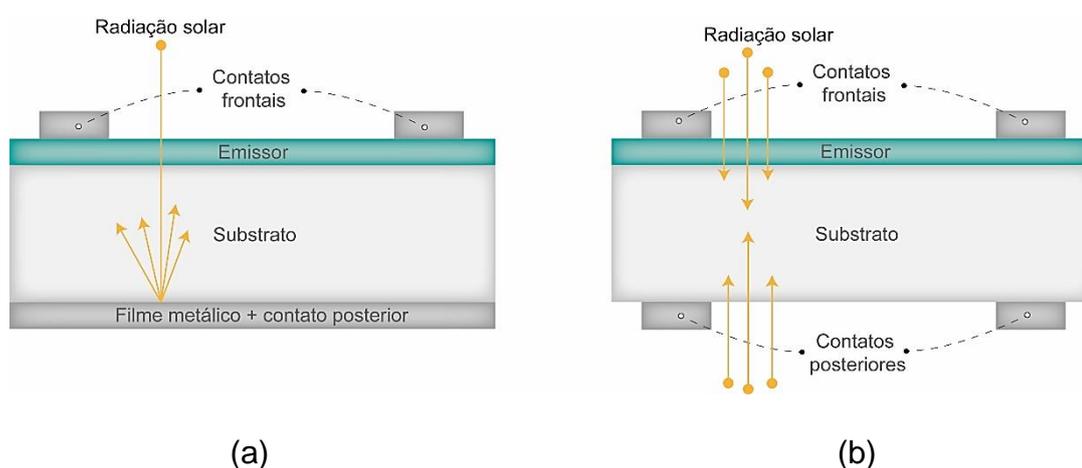


Figura 2.11. Comparação da estrutura típica de uma célula solar monofacial (a) e bifacial (b).

O aumento da densidade de energia resulta em uma maior produtividade anual. Atualmente uma aplicação bifacial pode produzir de 5 a 30% mais energia e apresenta um custo nivelado de energia de 2% a 6% menor que uma aplicação monofacial (GU

et al., 2020). Yusufoglu et al. (2015) constataram que, em locais com albedo elevado ($> 0,5$), os módulos bifaciais podem produzir até 25% mais de energia elétrica que um módulo monofacial, enquanto, para locais com albedo baixo ($< 0,2$), um aumento de até 15% foi registrado. YU et al. (2021). observaram que, para dias nublados e com baixa irradiação solar, a produção é significativamente maior, resultando em um aumento de 4% na produção mensal de energia elétrica.

A estrutura bifacial mais utilizada atualmente é empregada para células PERC base p. Entretanto, apesar da predominância no mercado, há obstáculos que devem ser superados para o contínuo aprimoramento da tecnologia, sendo importante citar a degradação induzida pela luz, a recombinação na superfície, as perdas por sombreamento e a baixa bifacialidade.

Tang et al. (2020) analisaram o impacto de diferentes morfologias de superfície posterior nos parâmetros elétricos de células PERC bifaciais base p com cinco e nove barras condutoras (*busbar*) por célula e quatro morfologias com diferentes níveis de rugosidade, obtidas a partir de ataques químicos. Foi constatado que as células solares de superfície posterior polida apresentaram melhor eficiência de conversão em situações com albedo menor que 30%. Entretanto, os dispositivos com superfície posterior rugosa apresentaram maior eficiência de conversão quando o albedo era superior a 40%. Para a faixa de albedo entre 30% e 40%, as características da texturação na superfície não resultaram em diferenças significativas quanto à eficiência de conversão. Tang et al. (2020) concluíram que superfícies sem texturação apresentam uma melhor resposta na faixa do infravermelho quando a radiação solar incide na superfície frontal. Entretanto, quando a irradiância solar incidente na superfície posterior é maior, a texturação promove um aprisionamento da radiação solar mais efetivo. Além disso, as células solares com nove barras coletoras apresentaram uma eficiência de conversão entre 0,2% e 0,3% superior às células com cinco barras. Este resultado indica que o projeto com nove barras coletores, em comparação com o de cinco barras, resulta em uma maior eficiência de conversão, pois diminui as perdas por resistência elétrica, sem aumentar o fator de sombreamento.

Panda et al. (2022) analisaram as perdas por sombreamento de células PERC bifaciais base p de diferentes fornecedores. Concluíram que a redução na eficiência devido ao sombreamento dos contatos metálicos na face posterior é de cinco a seis vezes maior quando comparada com o resultado na superfície frontal. A causa da discrepância foi atribuída a diferença entre a espessura das trilhas metálicas na face frontal (40-50 μm) e posterior (150-200 μm). Além disso, foi modelada uma alteração na espessura dos contatos posteriores considerando a tecnologia com laser, sendo constatado que é possível uma redução da espessura dos contatos posteriores, de 200 μm para 25 μm , sem comprometer a resistência elétrica, implicando em uma redução das perdas por sombreamento na face posterior de 30% para 11-14%.

Células bifaciais base n também estão sendo estudadas por apresentarem maior bifacialidade em relação às células base p e menor sensibilidade quanto à degradação. Entretanto, as perdas por recombinação, principalmente na região da interface com os contatos elétricos, e a necessidade de métodos de produção em escala industrial são os dois principais desafios dessa categoria de células (DING et al., 2019).

Lu et al. (2017) desenvolveram células solares bifaciais base n de alta eficiência com a difusão de boro com de BBr_3 para a formação do emissor e implantação iônica de fósforo para a formação do campo retrodifusor. A região do emissor foi passivada com SiO_2 crescido termicamente associado com Al_2O_3 depositado por ALD. A região do campo retrodifusor foi passivada somente com SiO_2 crescido termicamente. Ambas as superfícies foram cobertas com SiN_x obtido depositado por PECVD. A eficiência de 20,89% na face frontal e de 18,45% na posterior foram obtidas para células solares com 238,95 cm^2 .

Ding et al. (2019) desenvolveram células solares PERT base n com emissor seletivo obtido pela difusão de boro por laser e com contatos posteriores passivados. Foi utilizada a técnica de PECVD para a obtenção de silício policristalino dopado com fósforo e um ataque em ácido nítrico para a formação de uma nanocamada de SiO_x para passivar a interface entre a base e o campo retrodifusor. A eficiência de conversão de 21,15% foi alcançada para uma espessura de 1,5 nm de SiO_x .

Entretanto, foi calculado que uma espessura de 1,8 nm seria o ideal, indicando um possível aumento da eficiência para 24,64%.

Yin et al. (2020) desenvolveram um processo de fabricação de células solares PERT base n com campo retrodifusor frontal seletivo e emissor posterior formados em uma única etapa térmica. Filmes de silicato de boro e silicato de fósforo foram depositados em faces opostas da célula solar por deposição química de vapor sob pressão atmosférica (*Atmospheric-pressure chemical vapour deposition - APCVD*) e posteriormente ativados em alta temperatura. O campo retrodifusor frontal seletivo foi formado posteriormente a partir da difusão por laser. Dentre os grupos de células produzidas, o recorde de eficiência de 22% foi alcançado.

Com inovação na passivação e na formação do emissor de boro, Chen et al. (2020) desenvolveram uma metodologia para a produção de células TOPCon industriais a partir de lâminas com grande área superficial (156,75 x 156,75 cm²). O processo inovador resultou na produção de células solares bifaciais base n com eficiência de conversão média de 23,9% e em uma célula recorde com eficiência de 24,6% no emissor e de 19,5 % no campo retrodifusor.

3. METODOLOGIA

A metodologia do trabalho foi dividida em duas partes principais. Primeiramente foi analisada a bifacialidade; a potência, tanto no modo bifacial quanto no modo monofacial; a eficiência quântica interna (EQI) e a refletância das células solares bifaciais PERT base p desenvolvidas em função da temperatura de difusão de boro, que forma o campo retrodifusor. Na segunda etapa, foi realizada a análise e comparação da passivação do emissor e do campo retrodifusor obtida a partir do crescimento de uma camada de óxido de silício, com duas vazões diferentes de oxigênio e com a presença de nitrogênio.

A primeira etapa foi realizada com base em trabalhos anteriores (CRESTANI, 2021; KOCHENBORGER, 2021), nos quais foram produzidas células solares com redução das etapas térmicas e com diferentes temperaturas de difusão de boro: 940 °C, 950 °C, 960 °C e 970 °C. A potência no modo bifacial foi o parâmetro para a determinação da temperatura ótima de difusão de boro.

A segunda etapa apresenta o desenvolvimento do processo de oxidação térmica seca para a formação da camada de passivação de óxido de silício. Três processos com vazões diferentes de N₂ e O₂ na câmara de processamento foram analisados: 1) somente O₂, com vazão padrão; 2) somente O₂, com vazão reduzida em 30%; e 3) O₂, com vazão reduzida em 30%, e adição de N₂.

3.1. Processo de fabricação de células solares com redução de etapas térmicas

Para o desenvolvimento das células solares foram utilizadas lâminas de silício crescido pela técnica Czochralski (Si-Cz) tipo p, grau solar, orientação dos planos {100}, espessura de (200 ± 30) μm , diâmetro de $(100 \pm 0,5)$ mm e resistividade de base variando de 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ a 20 $\Omega\cdot\text{cm}$. A partir do processamento, células solares PERT-p bifaciais pseudo-quadradas com área de 61,58 cm² foram obtidas, representadas pela Figura 3.1.

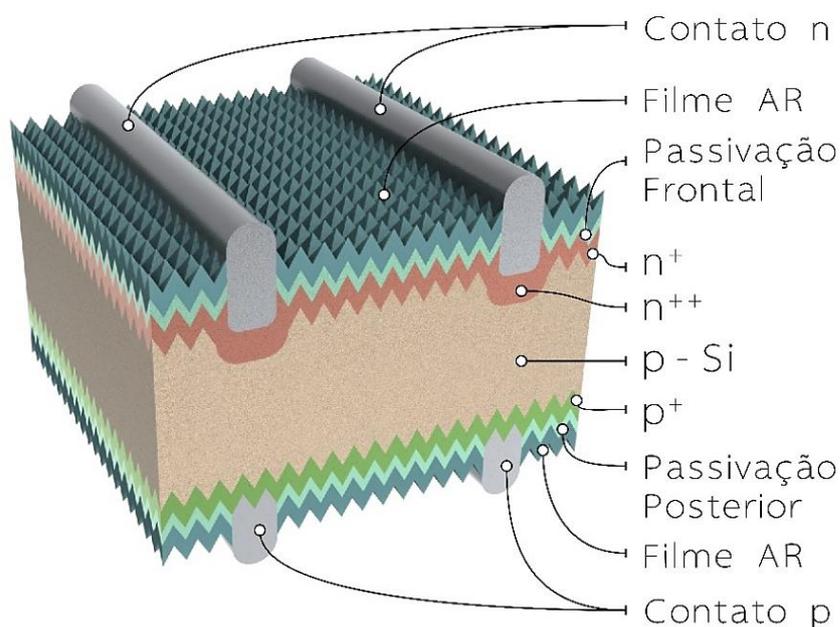


Figura 3.1. Ilustração de uma célula PERT-p bifacial. Caracterizada pela presença de passivação em ambas as superfícies, de um campo retrodifusor totalmente difundido e construção bifacial.

A difusão de boro e de fósforo para o processamento das células solares PERT e das amostras foi realizado de acordo com a metodologia da solicitação de patente no Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) de número BR1020180085760, intitulada “Processo de Difusão de Dopante Tipo p e Tipo n em Lâminas de Silício na Mesma Etapa Térmica” (ZANESCO; MOEHLECKE, 2018). O processo padrão de fabricação de células solares bifaciais PERT é composto por 13 etapas, das quais 5 são denominadas etapas térmicas devido à exposição das lâminas de Si por um determinado período ($t > 30$ min) a altas temperaturas ($T > 700$ °C). Neste processo, é realizada a difusão de fósforo e boro nas lâminas em diferentes etapas e, para evitar a difusão de um dos dopantes na face oposta da face em que está sendo realizada a difusão do outro dopante, a face oposta é protegida com uma camada de óxido de silício crescido termicamente. Considerando a onerosidade da metodologia tradicional, foi empregado o processo de fabricação de células solares com redução das etapas térmicas, unificando a difusão de boro e fósforo em uma única etapa e eliminando a necessidade da etapa intermediária de crescimento de óxido de silício para a formação da máscara de proteção e ataques em soluções químicas. A Figura

3.2 apresenta a comparação do processo tradicional com o processo alternativo empregado para a obtenção das células PERT base p.

Com o processo da difusão de boro e fósforo em uma única etapa térmica é acrescentada a etapa de deposição do líquido com o dopante, porém é eliminada a necessidade da realização de duas limpezas químicas intermediárias e de duas oxidações térmicas, efetivamente reduzindo de 13 para 9 etapas de processamento e diminuindo o número de passos térmicos de cinco para dois. No processo com redução de etapas há dois processamentos em alta temperatura: a difusão simultânea e o crescimento de óxido de silício para a passivação das superfícies da lâmina de silício. Os parâmetros do processo foram definidos a partir de trabalhos anteriores desenvolvidos no Núcleo de Tecnologia em Energia Solar (CRESTANI, 2020; KOCHENBORGER, 2021; RAZERA, 2017; ZANESCO; MOEHLECKE, 2016).

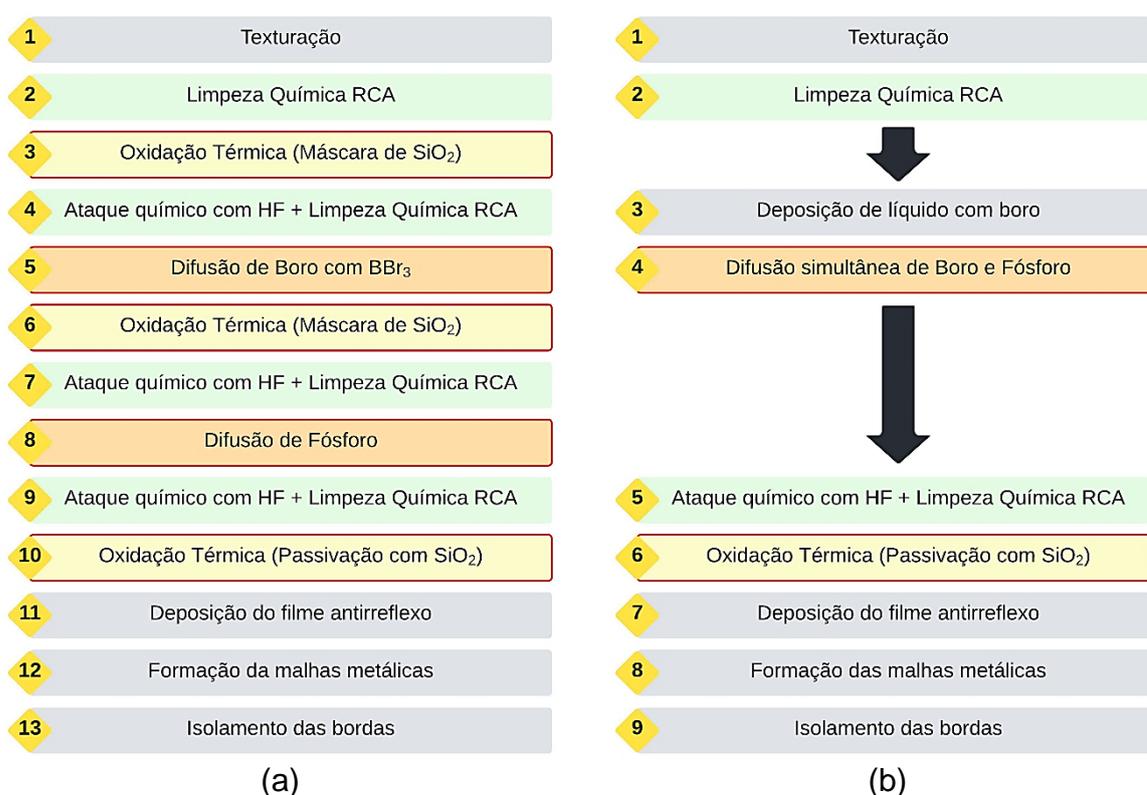


Figura 3.2. Comparativo entre o processo tradicional (a) e o processo com redução de etapas térmicas (b). Destacados em vermelho os processos que ocorrem sob elevada temperatura.

3.1.1. Texturação

O processo de texturação tem como objetivo a formação de micropirâmides nas superfícies da lâmina de silício por meio de um ataque anisotrópico com uma solução de álcool isopropílico, água deionizada e hidróxido de potássio sob temperatura entre 80 °C e 90 °C, resultando na redução da refletância e promovendo o aprisionamento da radiação eletromagnética no interior do dispositivo. O ataque anisotrópico é mais rápido no plano {100} e promove a exposição dos planos {111}. Conseqüentemente, a parte danificada na lâmina de Si pelo processo de corte do lingote é removida e micropirâmides de base quadrada com alturas variando entre 5 e 7 micrometros são formadas, as quais são ilustradas na Figura 3.3. A texturação promove uma redução da refletância de 33% para 12% (LY; MOEHLECKE; ZANESCO, 2007).

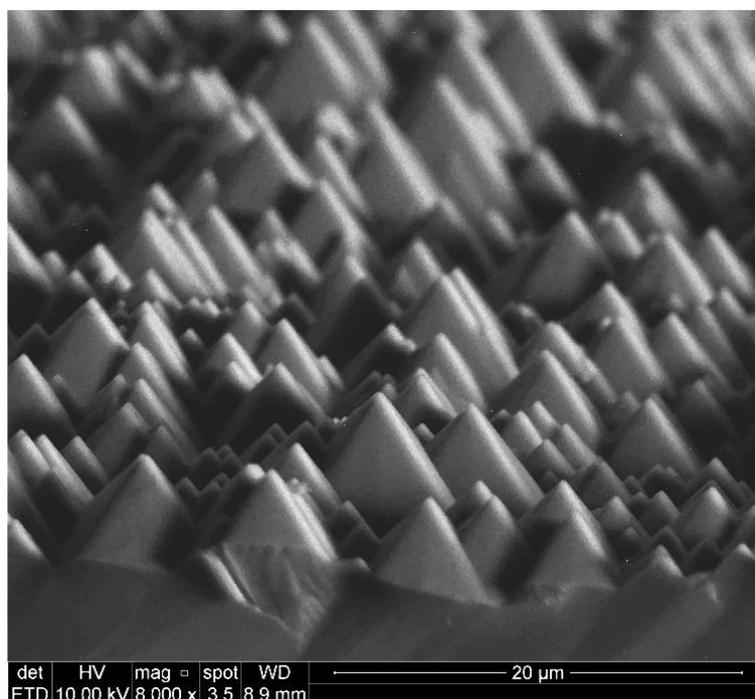


Figura 3.3. Superfície texturada do campo retrodifusor de boro (da amostra 8, utilizada para a análise da passivação). O processo de texturação resultou na formação de micropirâmides com aproximadamente 6 μm de altura.

3.1.2. Limpeza química e ataque dos silicatos

A limpeza química RCA tem como objetivo promover a redução a quantidade de resíduos na superfície das lâminas de silício após o processo de texturação, sendo dividida em duas etapas: 1) a limpeza RCA-1 ($\text{H}_2\text{ODI}:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$, 5:1:1), na qual as lâminas de silício são submersas na solução entre 70 °C e 80 °C, de 5 a 15 minutos, removendo resíduos orgânicos e alguns metais, formando, também, uma fina camada de óxido sobre as superfícies das lâminas; 2) a limpeza RCA-2 ($\text{H}_2\text{ODI}:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2$, 5:1:1), a qual complementa a limpeza RCA-1 e garante a eliminação de quaisquer resíduos remanescentes, sendo realizada com a solução entre 70 °C e 80 °C, de 5 a 10 minutos. Neste trabalho, foi utilizada a limpeza química RCA-2.

As lâminas de silício foram expostas à uma solução de ácido fluorídrico para a remoção do silicato de boro e de fósforo. A reação química que ocorre na superfície das lâminas de Si resulta na remoção dos silicatos residuais introduzidos no processo de difusão. Para completar a preparação das amostras para o processo de oxidação foi implementada a limpeza RCA-2.

3.1.3. Deposição de boro por líquido dopante

Com a técnica de *spin-on* foi depositado de forma homogênea, na face da lâmina em que se formará o campo retrodifusor, uma solução líquida contendo o dopante boro. Os substratos foram submetidos a uma rotação de 1000 rpm por 30 segundos, sendo, então, levados a uma estufa para a evaporação de solventes. A deposição de boro por *spin-on* tem o intuito de preparar as lâminas para o processo alternativo de difusão com redução das etapas térmicas. Ao contrário do processo padrão, em que a difusão de boro ocorre a partir de BBr_3 , a introdução do dopante boro por *spin-on* resulta na diminuição da quantidade de etapas térmicas, promovendo a redução dos custos e, potencialmente, uma diminuição na degradação do substrato de silício grau solar devido ao menor tempo de exposição à altas temperaturas. Neste trabalho, o campo retrodifusor p^+ foi implementado pela deposição do líquido dopante

com boro PBF20 da *Filmtronics* e, subsequente difusão do dopante em alta temperatura.

3.1.4. Difusão de boro e fósforo na mesma etapa térmica

A etapa de difusão de boro e fósforo na mesma etapa térmica foi realizada a partir do processo da solicitação de patente BR1020180085760, sendo empregado um forno de difusão convencional da marca Bruce. O tubo de quartzo do forno possui, aproximadamente, 165 mm de diâmetro e 1900 mm de comprimento, resultando em um volume de 40,6 litros na câmara de processamento. As lâminas foram expostas a uma temperatura entre 940 °C e 970 °C para a difusão do boro presente na superfície. Para formar o emissor foi realizada a difusão de fósforo usando POCl_3 com temperatura de 845 °C (ZANESCO, 2015).

3.1.5. Oxidação para formação da camada de passivação

O processo de passivação das superfícies tem como objetivo reduzir a recombinação dos portadores de carga minoritários. Para produzir as células solares bifaciais, as lâminas de Si foram introduzidas em um forno com tubo de quartzo, o qual possui 30,5 L de capacidade, com um diâmetro de 201 mm e comprimento de 960,2 mm. A partir da realização do processo de oxidação térmica seca em uma atmosfera rica em O_2 a 800 °C (ZANESCO; RAZERA; MOEHLECKE, 2017), foi crescida uma camada de óxido de silício em ambas as superfícies do dispositivo. A formação do óxido de silício reduz o número de ligações incompletas presentes na superfície do dispositivo e pode introduzir uma densidade de cargas fixas que promove o afastamento dos portadores minoritários da região superficial, efetivamente promovendo um aumento do tempo de vida destes portadores de carga.

3.1.6. Deposição do filme antirreflexo

Para formar o filme antirreflexo (AR) TiO_2 foi depositado sobre a camada de passivação de óxido de silício. Devido ao índice de refração do óxido de silício, a formação de uma camada de TiO_2 tem um caráter complementar, reduzindo a refletância. O dióxido de titânio foi depositado pela técnica de evaporação com feixe de elétrons (*e-beam*). A espessura do filme AR no emissor e no campo retrodifusor foi de 25 nm e de 55 nm, respectivamente (ZANESCO et al., 2019), adequadas à espessura da camada de passivação com óxido de silício.

3.1.7. Formação das malhas metálicas e isolamento das bordas

A metalização na face frontal e na face posterior foi implementada pelo processo de serigrafia e queima das pastas metálicas simultaneamente em forno de esteira à 860 °C, otimizado por Crestani e Kochenborger (CRESTANI, 2021; KOCHENBORGER, 2021). Na face com o emissor foi utilizada a pasta de prata PV19L para formar a malha metálica e na face do campo retrodifusor, dopada com boro, foi depositada a malha de prata e alumínio a partir da pasta PV3N2. A malha metálica formada na face com o BSF é similar àquela depositada no emissor. Todas as pastas são da DuPont. Durante a última etapa do processo, as células solares foram cortadas com radiação laser, formando dispositivos com área de 61,58 cm².

3.2. Metodologia para avaliação da influência da temperatura de difusão de boro na bifacialidade e potência

Na Figura 3.4 é apresentado um esquema estrutural da célula solar bifacial analisada neste trabalho e desenvolvida a partir do processamento com redução de etapas térmicas realizado por Kochenborger (2021). Este dispositivo possui o emissor dopado com fósforo na face frontal e o campo retrodifusor dopado com boro na face

posterior. A presença de óxido de silício e óxido de titânio em ambas as superfícies forma a camada dielétrica de passivação e filme antirreflexo, respectivamente.

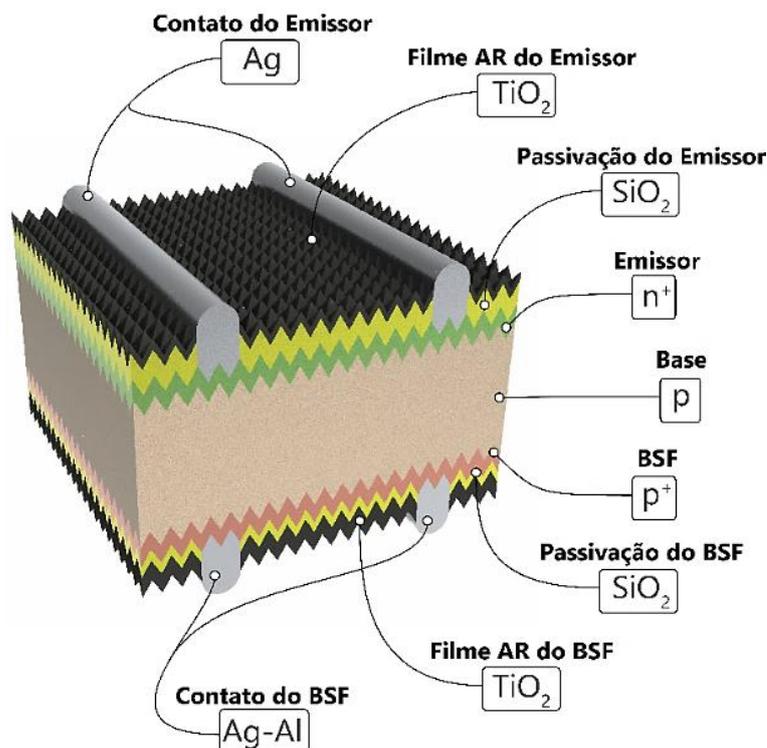


Figura 3.4. Estrutura da célula solar bifacial PERT base p analisada neste trabalho. Tanto o emissor n^+ quanto o campo retrodifusor (BSF) p^+ apresentam passivação com óxido de alumínio e filme antirreflexo de óxido de titânio. Para a formação do contato do emissor e do BSF foi utilizado prata e prata com alumínio, respectivamente.

Dois células solares foram processadas em cada temperatura de difusão de boro e foram selecionadas aquelas com a maior eficiência de cada lote. A Tabela 1, apresenta as células selecionadas em cada lote, assim como a T_B utilizada para o seu processamento. Os parâmetros elétricos dos dispositivos foram obtidos no simulador solar sob irradiância incidente em uma face, mantendo a outra face no escuro. A partir da medição da curva da corrente elétrica em função da tensão aplicada (curva I-V) em condições padrão de medição (1000 W/m^2 , espectro solar AM1,5G e temperatura da célula solar de $25 \text{ }^\circ\text{C}$) foi determinada a bifacialidade e a potência em modo monofacial e bifacial. A potência elétrica no modo monofacial foi obtida com irradiância somente

na face do emissor, enquanto a potência elétrica no modo bifacial foi determinada considerando a irradiância de 1000 W/m^2 na face com o emissor de fósforo (face frontal) e 20 % deste valor (200 W/m^2) na face com o campo retrodifusor de boro (BUCHHOLZ et al., 2017).

Tabela 1. Células solares bifaciais com maior eficiência selecionadas em cada lote, correspondente à temperatura de difusão de boro (T_B).

Lote	Célula	T_B (°C)
4	17	940
3	12	950
2	13	960
1	16	970

A bifacialidade, a potência no modo monofacial e no modo bifacial e o aumento da potência no modo bifacial em relação ao monofacial foram analisados em função da T_B . A melhor temperatura para o processamento das células solares foi determinada com base na maior potência no modo bifacial.

A bifacialidade representa a razão entre a eficiência de conversão com irradiância no campo retrodifusor (η_{BSF}) e a eficiência com irradiância no emissor ($\eta_{Emissor}$), conforme a Equação 3.1.

$$Bifacialidade = \left(\frac{\eta_{BSF}}{\eta_{Emissor}} \right) \quad (3.1)$$

A potência no modo monofacial (P_{Mono}) foi obtida a partir da curva I-V com irradiância incidente no emissor e a potência no modo bifacial (P_B) foi determinada a partir da potência com irradiância no emissor ($P_{Emissor}$) somada à 20 % da potência com iluminação no campo retrodifusor (P_{BSF}), conforme a Equação 3.2.

$$P_B = P_{Emissor} + 0,2 * P_{BSF} \quad (3.2)$$

O aumento da potência no modo bifacial (A_B) representa a contribuição da potência produzida no campo retrodifusor, quando em modo bifacial, em comparação com a potência no modo monofacial, conforme a Equação 3.3.

$$A_B (\%) = \frac{(P_B - P_{Mono})}{P_{Mono}} \times 100 \quad (3.3)$$

A metodologia também incluiu a análise da resistência de folha, da eficiência quântica interna (EQI) e da refletância, tanto para a face do emissor de fósforo quanto para a face do campo retrodifusor de boro. A EQI e a refletância foram avaliadas para os comprimentos de onda em que a célula solar de silício é sensível (300 nm a 1100 nm), especificamente em três intervalos de comprimento de onda: 300 – 500 nm; 500 – 900 nm; e 900 – 1100 nm, os quais correspondem à resposta espectral das células solares na região altamente dopada frontal, na base e na região altamente dopada posterior.

3.3. Metodologia para análise da influência do processo de oxidação na passivação

A camada de passivação produzida a partir do crescimento do óxido de silício no emissor e no campo retrodifusor foi analisada em função de três processos distintos: 1) com vazão padrão de oxigênio, 2) com a vazão de oxigênio reduzida em 30%, e com a vazão de oxigênio reduzida em 30% e com presença de N₂. A Figura 3.5 apresenta o processo com redução de etapas térmicas adaptado para a produção de amostras juntamente com os métodos de caracterização de interesse em diferentes etapas.

Três amostras foram utilizadas em cada processo, totalizando 9 lâminas de silício. Foram utilizadas lâminas Si-Cz tipo p de grau solar, com orientação dos planos {100}, espessura de $(200 \pm 30) \mu\text{m}$, diâmetro de $(100 \pm 0,5) \text{mm}$ e resistividade de base variando de $1 \Omega\cdot\text{cm}$ a $20 \Omega\cdot\text{cm}$.

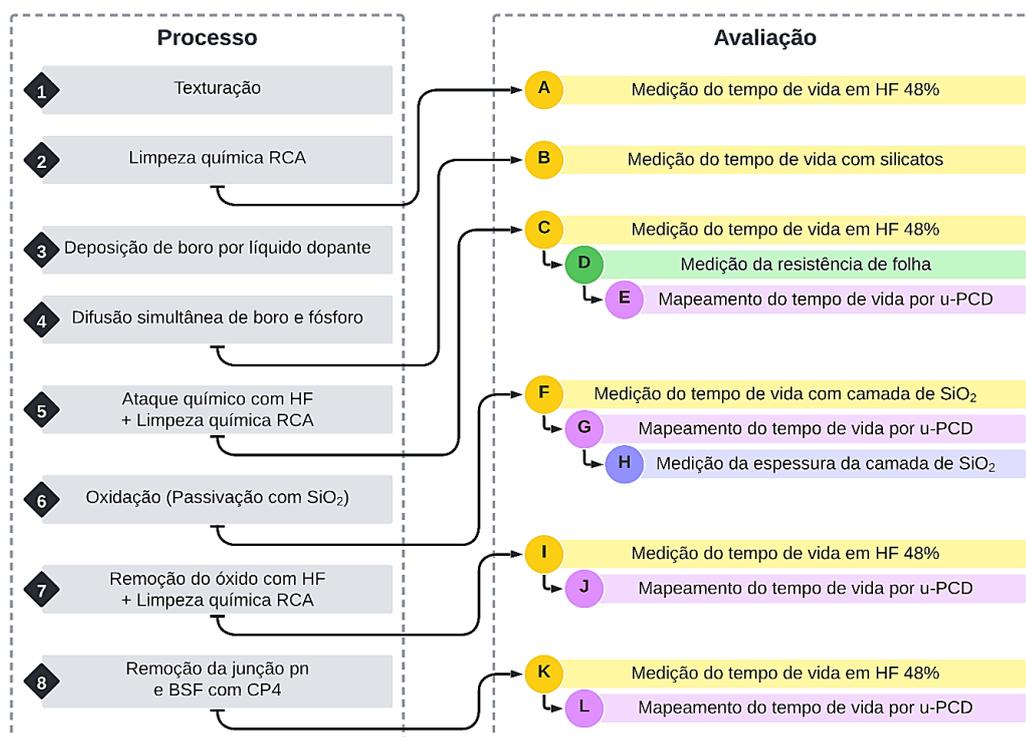


Figura 3.5. Fluxograma do processo para a obtenção de amostras.

As amostras foram processadas com parte da metodologia descrita na seção 3.1. Neste caso, não foi realizada a deposição do filme antirreflexo, a formação das malhas metálicas e o isolamento das bordas; e foram introduzidas as etapas de remoção do óxido e remoção do emissor e campo retrodifusor. As lâminas foram separadas em três grupos: o primeiro grupo (lâminas 5, 6 e 9) foi submetido à oxidação padrão em atmosfera rica em O_2 . O segundo grupo (lâminas 1, 3 e 7) foi submetido à oxidação em uma atmosfera rica em O_2 com vazão equivalente a 70% do padrão e o terceiro grupo (lâminas 2, 4 e 8) foi submetido à oxidação em atmosfera composta por O_2 e N_2 com vazões de O_2 equivalente a 70% do processo padrão do laboratório vazão de N_2 na proporção de 2,3:1 (O_2/N_2). Neste caso, a soma da vazão de O_2 e N_2 foi igual

a vazão de O_2 do processo padrão. O crescimento da camada de óxido de silício foi realizado à 800 °C, durante 45 minutos.

Como ilustra a Figura 3.5, para caracterização das amostras foi medido o tempo de vida efetivo dos portadores de carga, a distribuição bidimensional do tempo de vida dos minoritários, a resistência de folha do emissor e do campo retrodifusor. A espessura da camada de óxido de silício foi estimada por elipsometria, sendo comparada às concentrações de oxigênio e silício obtidas pelo método de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) realizado com o microscópio eletrônico de varredura (MEV). É importante ressaltar que os resultados obtidos por EDS têm o caráter qualitativo, sendo utilizados de forma a auxiliar a análise dos resultados da elipsometria.

O tempo de vida dos portadores de carga nas lâminas foi medido em seis etapas distintas: após a limpeza química RCA (Figura 3.5 - A), após a difusão dos dopantes com a presença dos silicatos provenientes do forno (Figura 3.5 - B), após a difusão dos dopantes e subsequente limpeza dos silicatos (Figura 3.5 - C), após a oxidação para passivação (Figura 3.5 - F), após a remoção da camada de óxido (Figura 3.5 - I) e após a remoção da junção pn e do campo retrodifusor (Figura 3.5 - K).

A distribuição bidimensional do tempo de vida dos portadores de carga foi obtida em quatro etapas: após a difusão dos dopantes e subsequente limpeza dos silicatos (Figura 3.5 - E), após a oxidação para passivação (Figura 3.5 - G), após a remoção da camada de óxido (Figura 3.5 - J) e após a remoção da junção pn e do campo retrodifusor (Figura 3.5 - L).

A resistência de folha das lâminas foi medida após a limpeza dos silicatos pós difusão (Figura 3.5 - D). A camada de SiO_2 foi medida após o processo de oxidação (Figura 3.5 - H).

A qualidade da camada de passivação de SiO_2 obtida foi avaliada a partir da análise comparativa do tempo de vida dos portadores de carga e da espessura da camada de dióxido de silício em cada face.

3.4. Parâmetros de caracterização das lâminas de silício

A caracterização das amostras e células solares PERT p foi realizada utilizando os equipamentos disponíveis nos laboratórios do Núcleo de Tecnologia em Energia Solar da Escola Politécnica, com exceção do microscópio eletrônico de varredura, o qual está disponível no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise da PUCRS.

3.4.1. Resistência de folha

O método “das quatro pontas” foi utilizado para a medição da resistência de folha. A técnica consiste em colocar quatro pontas condutoras de forma alinhada em contato com a superfície do material. Em duas destas pontas é aplicada uma corrente elétrica e a tensão elétrica é medida por meio das outras duas pontas. A medição da resistência de folha permite avaliar a dopagem nos substratos de silício após os processos de difusão.

O equipamento utilizado para a medição da resistência de folha é composto por um cabeçote com as quatro pontas e um sistema mecânico de contato, modelo S-301-6 fabricado pela empresa Lucas Signatone e por um dispositivo para aplicação de corrente e medição de tensão elétrica, modelo RM3, fabricado pela Jandel.

As regiões altamente dopadas com boro e com fósforo foram caracterizadas pela medição da resistência de folha em 13 regiões de uma lâmina de silício de referência em cada processo de difusão.

3.4.2. Estimativa da espessura da camada de óxido de silício

A espessura da camada de passivação e o índice de refração foram estimados por elipsometria. A técnica consiste na medição da variação da polarização de um feixe de radiação eletromagnética após este incidir e ser refletido pela superfície de uma amostra. A espessura da camada de óxido é estimada a partir da regressão não

linear do resultado fornecido pelo elipsômetro. Por ser uma técnica óptica não destrutiva, a elipsometria é aplicada na medição da espessura de filmes finos e propriedades ópticas. A principal vantagem é a independência de qualquer referencial, permitindo uma medição absoluta. Entretanto, necessita da aplicação de modelos matemáticos para a regressão não-linear dos dados e subsequente determinação dos coeficientes físicos.

O elipsômetro modelo GES5-E fabricado pela empresa Semilab foi empregado. Esse equipamento é constituído de um goniômetro, fonte de tensão, lâmpada de xenônio de 75 W, sistema óptico de polarização de luz, espectrômetro e sistema de detecção. O intervalo de comprimentos de onda para operação é de 185 nm a 2000 nm, a incerteza do equipamento é de $\pm 2\%$ e a repetitividade é de $\pm 0,5\%$.

O princípio de funcionamento de um elipsômetro consiste em incidir radiação eletromagnética polarizada sobre uma amostra e medir a variação da polarização da radiação refletida com o auxílio de um detector. A medição da polarização da radiação eletromagnética é feita para diferentes comprimentos de onda e é definida em função amplitude relativa e da mudança de fase. A Figura 3.6 apresenta a variação do campo eletromagnético em função das coordenadas x e y para uma radiação eletromagnética em uma trajetória perpendicular à ambos os eixos. A amplitude relativa consiste na razão entre a variação máxima para o eixo x (X) e para o eixo y (Y), sendo definida como $\tan(\Psi)$. A mudança de fase (Δ) representa o ângulo formado entre X e Y (TOMPKINS; IRENE, 2005).

Os parâmetros Δ e Ψ foram obtidos para a faixa de comprimentos de onda de 200 nm a 1000 nm. A presença das micropirâmides na superfície a ser medida dificultou a detecção da radiação refletida. Logo, o ângulo entre a fonte e o detector e a inclinação da amostra em relação à normal foram otimizados para maximizar o sinal do detector. Além disso, a presença de textura na superfície é capaz de influenciar negativamente a confiabilidade da estimativa da regressão não-linear dos resultados. Logo, o ângulo de 75° entre o detector e a fonte e de 40° para a inclinação da lâmina foram definidos de acordo com o texturado (TOMPKINS; IRENE, 2005).

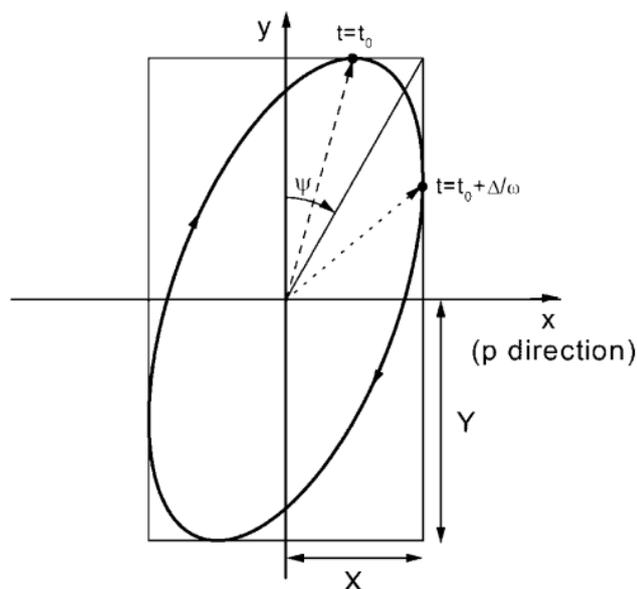
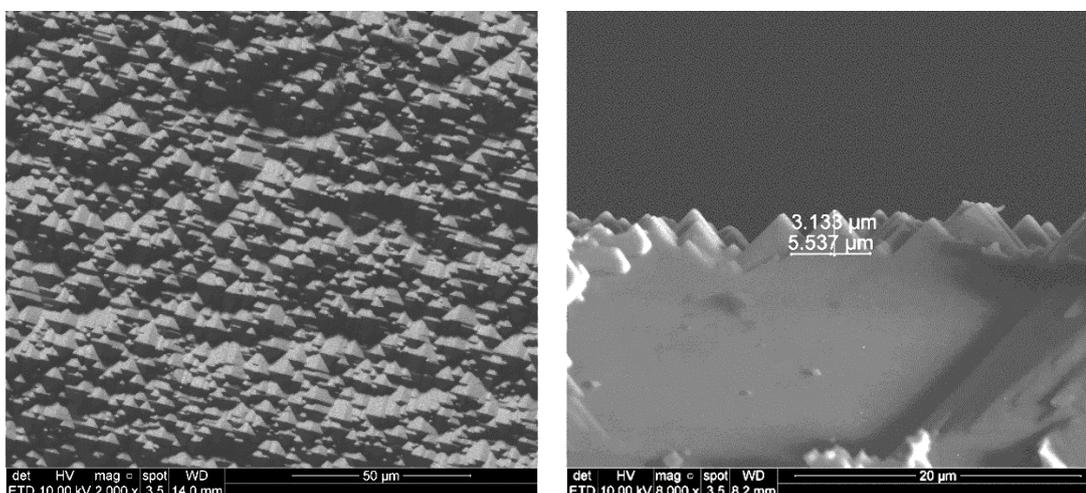


Figura 3.6 – Representação da elipse formada pela mudança da intensidade do campo eletromagnético em relação às coordenadas x e y.

A caracterização da superfície texturada foi feita pela técnica de microscopia eletrônica por varredura, realizada no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise da PUCRS. O tamanho médio das pirâmides foi estimado a partir das imagens obtidas na superfície com o campo retrodifusor de boro, apresentadas na Figura 3.7, e com o emissor de fósforo, apresentadas na Figura 3.8.

A estimativa da espessura da camada de óxido de silício foi realizada a partir do modelamento por aproximações efetivas do meio (EMA – *effective medium approximation*). Devido à presença das micropirâmides, o óxido foi considerado como uma única camada homogênea durante a regressão não-linear de Δ e Ψ (LIU; QIU; LIU, 2018). O modelo de dispersão de Drude associado a um modelo de dispersão para a região próxima ao ultravioleta foi utilizado para a regressão. Considerando a região do ultravioleta, a taxa de interação é maior quanto mais próximo à superfície. Logo, fatores como a rugosidade, o tamanho das micropirâmides e a não-uniformidade da camada de óxido de silício dificultam a realização de uma regressão confiável. Portanto, os cinco diferentes modelos de dispersão disponíveis pelo *software* do elipsômetro GES5-E foram utilizados para a regressão na região do ultravioleta: Cauchy, Cauchy Modificado, Sellmeier 2, Sellmeier 3 e Séries

Exponenciais (FUJIWARA; COLLINS, 2018). Para a comparação da espessura e índice de refração da camada de óxido de silício crescida em diferentes condições, foi selecionado o método que resultou na menor amplitude dos valores considerando as três amostras de cada processo, assim como aquele que apresentou um coeficiente de determinação (R^2) adequado ($>0,95$). Na face com o emissor de fósforo, além da espessura da camada de óxido de silício, foi comparado também o índice de refração em diferentes comprimentos de onda.



(a)

(b)

Figura 3.7. (a) Vista superior e (b) vista de perfil das micropirâmides da superfície campo retrodifusor de boro da amostra 7. As imagens foram obtidas utilizando o microscópio eletrônico de varredura do Laboratório Central de Microscopia e Microanálise da PUCRS.

O modelo de dispersão possibilita, também, obter uma relação entre índice de refração e comprimento de onda, sendo possível a determinação da dispersão da radiação eletromagnética. Uma regressão é dita adequada quando o modelo de dispersão apresenta um resultado suficientemente similar, tanto matematicamente quanto fisicamente, para os índices Δ e Ψ , obtidos pela medição por elipsometria (TOMPKINS; IRENE, 2005).

O modelo de dispersão de Drude, apresenta três variáveis que devem ser ajustadas através da regressão. Embora utilizado majoritariamente para a

caracterização de amostras metálicas, é de grande utilidade para a análise de células solares, pois, a geração de portadores devido à iluminação pela fonte de radiação do elipsômetro reproduz uma condição análoga à uma amostra metálica (BASU; LEE; ZHANG, 2010).

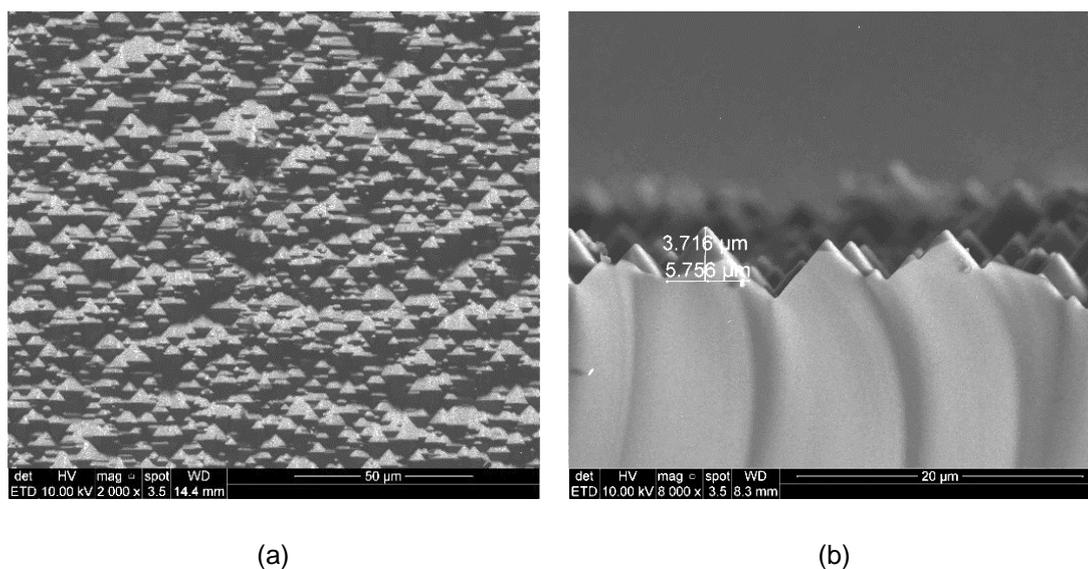


Figura 3.8. (a) Vista superior e (b) vista de perfil das micropirâmides da superfície do emissor de fósforo da amostra 7. As imagens foram obtidas utilizando o microscópio eletrônico de varredura do Laboratório Central de Microscopia e Microanálise da PUCRS.

O modelo de Cauchy é uma lei de dispersão amplamente utilizada. Entretanto, apresenta uma incerteza crescente para comprimentos de onda abaixo de 400 nm e superiores a 800 nm, sendo utilizado somente para modelamento na região do visível. O modelo de Cauchy modificado é uma variação do modelo de Cauchy fornecida pelo GES5-E, cuja principal diferença em relação ao modelo de Cauchy é o modelamento dos coeficientes de absorção e de refração de forma independente. O modelo de Cauchy apresenta 6 parâmetros de ajuste, enquanto o modelo de Cauchy Modificado apresenta 3 parâmetros de ajuste para o coeficiente de refração e 3 para o de absorção.

O modelo de Sellmeier foi concebido a partir do modelo de Cauchy, o qual era incapaz de explicar dispersões anômalas da radiação eletromagnética. O modelo

Sellmeier 2 utiliza 2 termos com 4 parâmetros para a regressão, enquanto o Sellmeier 3 utiliza 3 termos com 6 parâmetros. O modelo de séries exponenciais realiza a regressão de forma similar às séries de Fourier. Há 6 parâmetros para ajustes.

3.4.3. Tempo de vida dos portadores de carga minoritários

O tempo de vida dos portadores de carga minoritários em lâminas de silício foi medido com o intuito de comparar os três diferentes processos empregados para a passivação com óxido de silício. Foram utilizados dois métodos: o decaimento da fotocondutividade e a distribuição bidimensional obtida com o método do decaimento da fotocondutância detectado por micro-ondas (μ -PCD - *microwave detected photoconductance decay*).

O método do decaimento da fotocondutividade consiste na incidência de radiação eletromagnética em uma lâmina de silício e medição da variação condutividade em função do tempo. A radiação promove a geração de portadores de carga, os quais resultam no aumento da condutividade da amostra. Uma vez interrompida a incidência da radiação, ocorre a redução da condutividade devido à recombinação, permitindo a estimativa do tempo de vida dos portadores de carga. Especificamente, o tempo de vida está relacionado com o tempo entre a geração dos pares elétron-lacuna no semicondutor e a sua recombinação.

Para uma amostra circular, a Equação 3.4 apresenta a estimativa do tempo de vida dos portadores de carga no substrato (τ), onde τ_{DFC} é o tempo para o decaimento da fotocondutividade, “D” é o coeficiente de difusão e “r” representa o diâmetro da lâmina de silício (MATTIS, 1972).

$$\tau = \left[\frac{1}{\tau_{DFC}} - \pi^2 D \left(\frac{9}{16r^2} \right) \right]^{-1} \quad (3.4)$$

Na técnica do decaimento da fotocondutividade dois métodos foram utilizados: o método da fotocondutância quase permanente (QSSPC - *quasi-steady-state*

photocondutance) e o método do decaimento transiente de fotocondutância (*transient photocondutance decay*). Para realizar a medições do tempo de vida dos portadores de carga minoritários usou-se o equipamento *Silicon Wafer Lifetime Tester*, modelo WCT – 120, constituído por uma lâmpada estroboscópica que ilumina a amostra de forma pulsada e realizando a medição da variação da tensão a partir de um circuito de radiofrequência.

O método do decaimento transiente da fotocondutância foi utilizado para lâminas de silício com tempo de vida dos portadores de carga minoritários maiores que 50 μs . No método QSSPC podem ser medidos valores menores que 50 μs . Na caracterização das amostras sem a passivação proveniente da camada de óxido de silício, a superfície foi passivada em uma solução de ácido fluorídrico com concentração de 48 % e a medição foi realizada a cada dois minutos de imersão até o tempo de imersão de 8 minutos. Para a comparação dos resultados foi utilizado o tempo de imersão com o maior valor do tempo de vida dos portadores de carga minoritários.

A imersão dos substratos em HF tem o propósito de reduzir a recombinação dos portadores de carga minoritários na superfície por meio da formação de ligações químicas do silício do substrato com o hidrogênio presente na solução (GRANT, 2012). Entretanto, primeiro, o silício presente na superfície do substrato realiza ligações com o flúor, sendo formadas moléculas de SiF_4 , as quais são atacadas pela solução (GRANT; MURPHY, 2017). A taxa de formação das ligações do substrato com o hidrogênio cresce em função do tempo até o tempo necessário para a saturação, o qual deve ser determinado a partir da análise do tempo de vida em função do tempo de imersão.

Para analisar a distribuição bidimensional do tempo de vida dos portadores de carga minoritários foi utilizado o método do decaimento da fotocondutância detectado por micro-ondas (μ -PCD - *microwave detected photoconductance decay*). O método consiste em utilizar a reflexão de micro-ondas. Radiação laser pulsada com um comprimento de onda específico incide sobre a superfície da amostra, alterando a condutividade elétrica do material. O resultado foi obtido com o equipamento WT-2000PVN, produzido pela empresa *Semilab Semiconductor Physics Laboratory, Inc.*,

o qual utiliza quatro fontes de radiação laser com comprimentos de onda de 648 nm, 953 nm, 973 nm e 845 nm.

A distribuição bidimensional do tempo de vida dos portadores de carga minoritários foi obtida para uma amostra de cada um dos três processos de oxidação realizados. Este parâmetro foi medido na mesma amostra em diferentes etapas do processo: após a difusão dos dopantes na mesma etapa térmica e após o crescimento da camada de óxido de silício, com a camada de passivação, sem a camada de passivação e após a remoção do emissor e do campo retrodifusor.

3.5. Parâmetros de caracterização de células solares

3.5.1. Eficiência quântica e refletância

A resposta espectral (RE) é definida como a razão entre a corrente elétrica gerada por um dispositivo fotovoltaico em relação à potência da radiação incidente, num determinado comprimento de onda. A partir da medição da RE das células solares bifaciais, a eficiência quântica externa (EQE) foi calculada, conforme a Equação 3.5, onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz no vácuo, q é a carga do elétron, λ é o comprimento de onda e $RE(\lambda)$ é a resposta espectral em função do comprimento de onda. A EQE representa o número de pares elétron-lacuna que são extraídos da célula solar em comparação ao número de fótons incidentes, para um determinado comprimento de onda. A EQE inclui efeitos de perdas ópticas como transmissão e reflexão. Por outro lado, a eficiência quântica interna (EQI) representa a eficiência com que os fótons não transmitidos ou refletidos podem gerar pares elétron-lacuna coletáveis.

O equipamento utilizado para a medição da resposta espectral foi fabricado pela empresa Bentham, modelo o PVE300. Este equipamento opera com duas fontes de radiação, sendo uma lâmpada de xenônio com potência de 75 W e uma lâmpada halógena de quartzo com potência de 100 W. O monocromador separa a radiação em comprimentos de onda e o intervalo de medição é de 300 nm a 1100 nm. Com a

utilização de uma esfera integradora foi realizada a medição da refletância $[R(\lambda)]$ e, deste modo, o cálculo da EQI de dispositivos fotovoltaicos, conforme a Equação 3.6. A RE e a refletância das células solares bifaciais foram medidas na face com o emissor e na face com o campo retrodifusor, mantendo o outro lado no escuro.

$$EQE(\lambda) = \frac{hc}{q\lambda} RE(\lambda) \quad (3.5)$$

$$EQI = \frac{EQE(\lambda)}{1 - R(\lambda)} \quad (3.6)$$

3.5.2. Curva da corrente elétrica em função da tensão

O principal método para a caracterização elétrica das células solares é a medição da curva da corrente elétrica em função da tensão elétrica aplicada na célula solar (curva I-V) em condições padrão de medição, as quais são: irradiância de 1000 W/m², espectro solar AM1,5G e temperatura das células solares de 25 °C. Para obter a curva I-V das células solares foi utilizado um sistema automatizado de medição. A face da célula solar bifacial com irradiância foi medida enquanto a outra face foi mantida no escuro.

O simulador solar modelo CT150AAA fabricado pela empresa PET - Photo Emission Tech., Inc. foi utilizado para a caracterização elétrica das células solares. O método de medição empregado por este equipamento consiste na iluminação contínua do dispositivo utilizando uma lâmpada de xenônio. A classificação deste equipamento, segundo o fabricante, é AAA (Photo Emission Tech, 2012), de acordo com a norma E927 da ASTM (*American Society for Testing and Materials*) que se refere às especificações padronizadas para simuladores solares para teste de dispositivos de uso terrestre.

O simulador solar é basicamente composto por um sistema de iluminação, uma base com controle de temperatura e uma fonte de corrente e tensão elétrica controlável. Para a medição, o dispositivo é posicionado na base, onde o contato

elétrico entre este e o equipamento é estabelecido. Então, a célula solar é iluminada enquanto uma diferença de potencial é aplicada e a corrente gerada é medida. Os seguintes parâmetros elétricos são obtidos a partir da curva I-V do dispositivo: tensão de circuito aberto (V_{OC}), corrente de curto-circuito (I_{SC}), fator de forma (FF) e eficiência de conversão (η).

Neste trabalho, a eficiência de conversão foi utilizada para determinar a bifacialidade e a potência elétrica para análise e comparação dos resultados.

4. ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.1. Influência da temperatura de difusão de boro nas células solares bifaciais base p

4.1.1. Avaliação da bifacialidade e potência

A Figura 4.1 apresenta a bifacialidade das células solares em função da temperatura de difusão de boro (T_B). É possível observar valores de bifacialidade próximos a 0,6, sendo o menor valor 0,52 e ocorreu para a T_B de 960 °C. Para as outras temperaturas de difusão de boro avaliadas, a bifacialidade foi de 0,62 - 0,63. Um resultado similar foi obtido por Crestani (2021) que apresentou valores de bifacialidade inferiores à 0,65 para células solares base p processadas em lâminas de silício Czochralski.

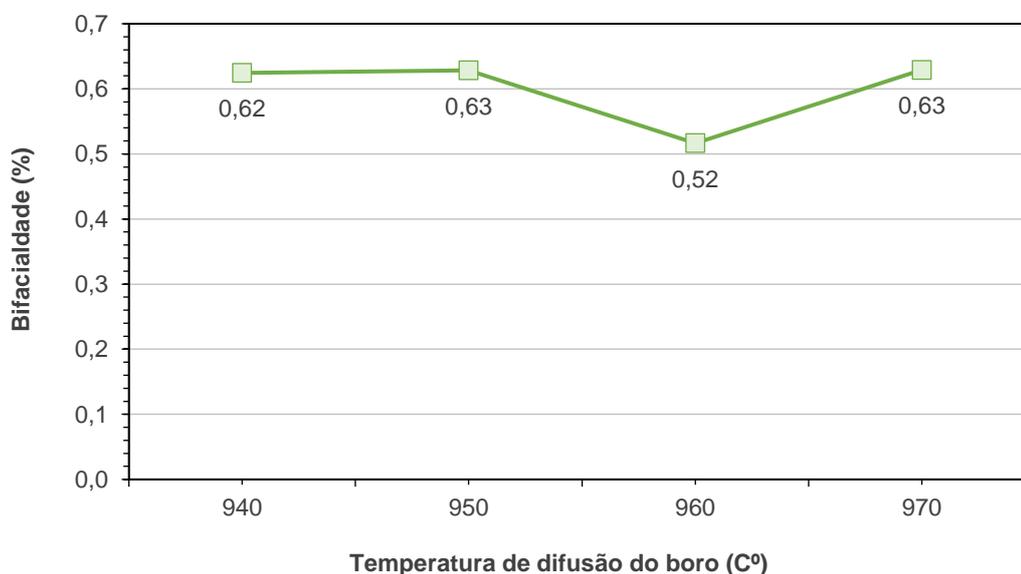


Figura 4.1. Bifacialidade das células solares em função da temperatura de difusão de boro.

A partir da Figura 4.2, é possível observar a variação da potência, tanto no modo bifacial quanto no monofacial, das células solares em função da temperatura de

difusão de boro. O valor médio de potência para as células com irradiação somente na face do emissor foi de 0,98 W, sendo o maior valor de 1,01 W, referente à célula solar processada com a T_B de 960 °C. No modo bifacial, as células solares apresentaram um valor médio de potência de 1,10 W, sendo o valor máximo de 1,13 W obtido com o dispositivo produzido com a T_B de 950 °C.

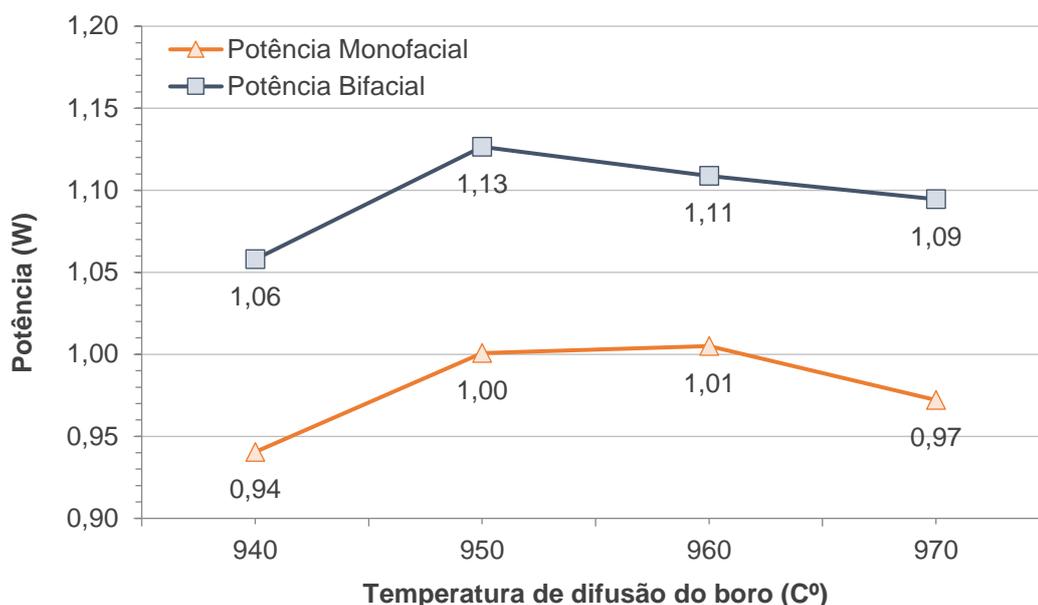


Figura 4.2. Potência no modo monofacial e bifacial das células solares em função da temperatura de difusão de boro.

A partir da Tabela 2, é possível observar um aumento médio de 12 % da potência no modo de operação bifacial. Para as células solares obtidas com a T_B de 940, 950 e 970 °C o aumento de foi de 12,5% - 12,6 %, enquanto, para a célula produzida com a T_B de 960 °C, o valor foi menor, de 10,3%.

O critério estabelecido para a seleção da temperatura de difusão de boro foi a temperatura que resultou na célula solar com a maior potência no modo bifacial. Logo, o dispositivo produzido com a $T_B = 950$ °C apresentou a maior potência no modo bifacial, de 1,13 W. No modo monofacial, a maior potência foi de 1,00 W e 1,01 W, nos dispositivos processados com as temperaturas de difusão de boro de 950 °C e 960 °C. O valor selecionado para a temperatura de difusão do dopante boro

depositado por *spin-on* foi idêntico àquele encontrado por Ali et al. (2012), de 950 °C, mas para a difusão de fósforo para a formação do emissor em uma célula Al-BSF.

Tabela 2. Potência no modo monofacial e bifacial das células solares obtidas a partir de diferentes temperaturas de difusão de boro.

Célula	T_B (°C)	Potência monofacial (W)	Potência bifacial (W)	Aumento da potência (W)	Aumento percentual da potência
17	940	0,94	1,06	0,12	12,5%
12	950	1,00	1,13	0,13	12,6%
13	960	1,01	1,11	0,10	10,3%
16	970	0,97	1,09	0,12	12,6%
Média		0,98	1,10	0,12	12%

A partir da Figura 4.3 é possível observar a variação da resistência de folha do emissor de fósforo (R_P) e do campo retrodifusor de boro (R_B) das células solares em função da T_B . Conforme esperado, os valores de R_B decaíram em função da T_B , variando de 69 Ω/\square a 46 Ω/\square , uma redução de 33%. Porém, foi verificado que a R_P aumentou em função da T_B , de 66 Ω/\square para 87 Ω/\square , um aumento de 32%. Conforme relatado por Kochenborger (2021), o aumento da resistência de folha do emissor de fósforo em função da temperatura de difusão de boro ocorre, supostamente, pela difusão de átomos de boro na face do emissor de fósforo no processo de difusão dos dois dopantes em uma única etapa térmica. Outra hipótese, é o aumento da camada de óxido de silício, na face do emissor, durante a difusão de boro com o aumento da T_B .

Conforme, Jia et al. (2015), considerando a tecnologia atual, a eficiência de uma célula solar é mais sensível à velocidade de recombinação no campo retrodifusor quando comparada com a variação da resistência de folha no campo retrodifusor. Para uma SRV abaixo de 3×10^3 cm/s, a variação da resistência de folha não impacta a eficiência de conversão, somente sendo significativa uma vez que a passivação da superfície apresenta baixa qualidade ($SRV > 1 \times 10^5$ cm/s). Neste caso, uma redução de 0,2% para a eficiência de conversão foi constatada a cada 10 Ω/\square de redução da

resistência de folha do campo retrodifusor. Portanto, a eficiência de conversão é influenciada majoritariamente pela recombinação na superfície. Além disso, a eficiência de conversão e, conseqüentemente a potência do dispositivo, são muito mais sensíveis à uma variação da resistência de folha do emissor quando comparada à sensibilidade em função da variação da resistência de folha do campo retrodifusor (JIA et al., 2015). Neste trabalho, a maior potência no modo bifacial foi obtida com a resistência de folha no campo retrodifusor (boro) e emissor (fósforo), de $59 \Omega/\square$ e $68 \Omega/\square$, respectivamente.

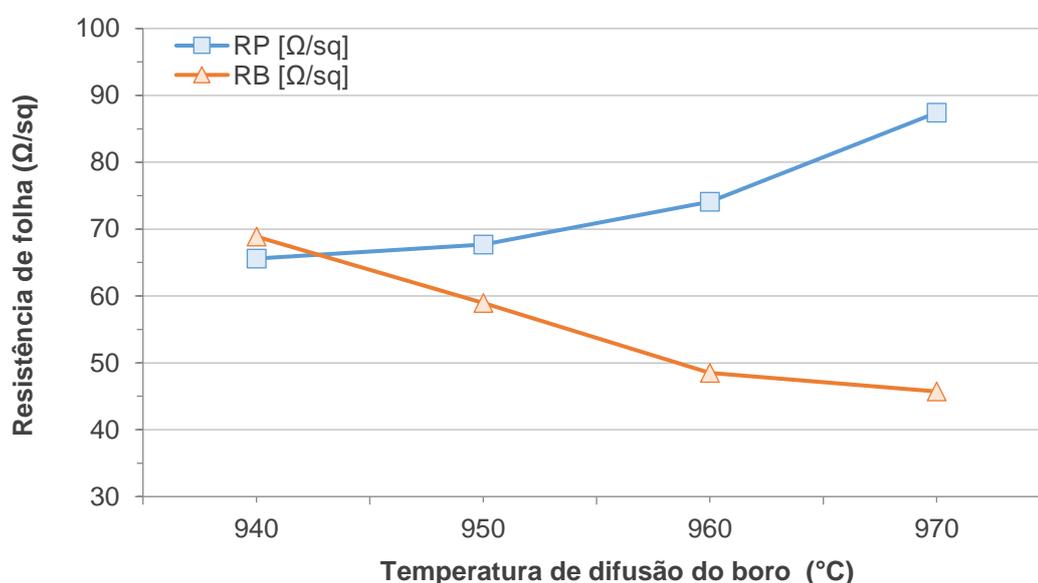


Figura 4.3. Resistência de folha do campo retrodifusor de boro e emissor de fósforo das células solares em função da temperatura de difusão de boro e produzidas com difusão dos dopantes na mesma etapa térmica.

Emissores com valores baixos de resistência de folha ($40\text{-}50 \Omega/\square$) foram utilizados no passado para a obtenção de uma menor resistência de contato entre a malha metálica e o emissor. Atualmente, os valores da resistência de folha no emissor são mais altos, de $60 - 100 \Omega/\square$ (ALI et al., 2012). Entretanto, uma vez implementada uma passivação adequada para a redução da recombinação na superfície, emissores com uma maior resistência de folha podem ser implementados, resultando em um aumento da resposta espectral para os comprimentos de onda mais curtos e em

maiores valores de J_{sc} e V_{oc} (CHEN; TATE; EBONG, 2015). Logo, considerando a variação da resistência de folha do emissor com a temperatura, o seu aumento até a T_B de 950 °C foi determinante para a obtenção da maior potência no modo bifacial e monofacial. Entretanto, em temperaturas maiores, a redução da potência do dispositivo foi causada, possivelmente, pelo aumento da recombinação dos portadores de carga minoritários no campo retrodifusor.

4.1.2. Análise da eficiência quântica interna

As células solares bifaciais produzidas com o processo e com diferentes temperaturas de difusão boro foram analisadas em relação à refletância e eficiência quântica, tanto para irradiância incidindo no emissor de fósforo quanto no lado do campo retrodifusor de boro. A EQI referente ao lado do emissor em função de diferentes comprimentos de onda da radiação incidente é representada graficamente na Figura 4.4 e os valores médios relativos a três intervalos de comprimentos de onda são apresentados na Tabela 3.

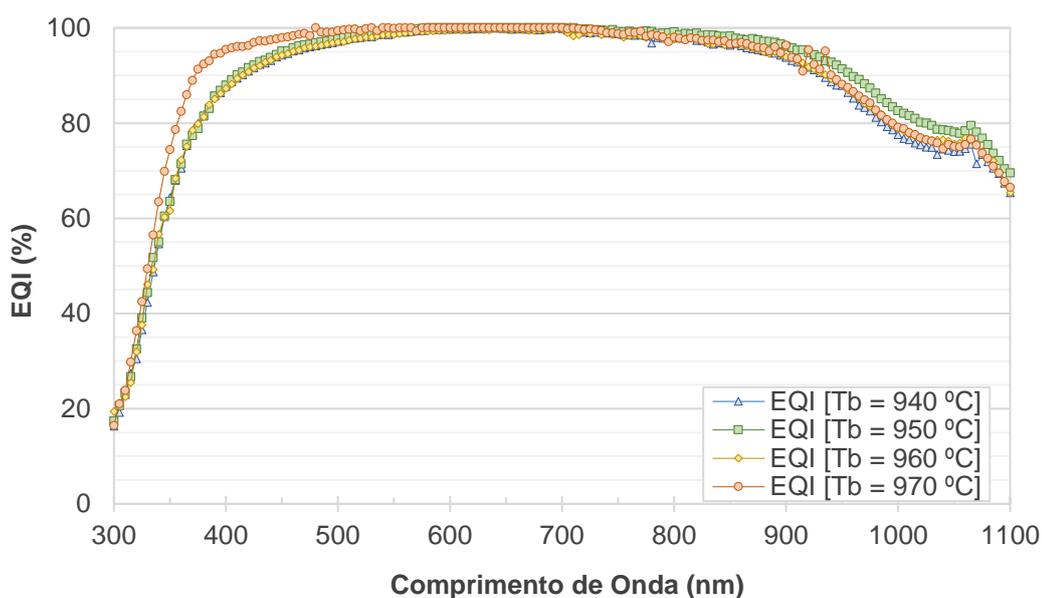


Figura 4.4. Eficiência quântica interna com irradiância na face com o emissor de fósforo das células produzidas com diferentes temperaturas de difusão de boro.

Para a faixa de comprimentos de onda entre 300 e 500 nm e irradiância no emissor, a célula obtida com $T_B = 970$ °C apresentou a maior EQI média, 81,4%, enquanto o menor valor, de 75,5%, foi obtido na célula solar produzida com $T_B = 940$ °C. Para comprimentos de onda na faixa de 500 a 900 nm, o maior valor de EQI média, de 99,1%, foi encontrado para o dispositivo processado com $T_B = 950$ °C. Na faixa de comprimentos entre 900 e 1100 nm, a maior EQI média do emissor, de 83,9%, foi encontrada para a célula solar produzida com $T_B = 950$ °C, enquanto o menor valor, de 79,7%, foi encontrado para a $T_B = 940$ °C.

Tabela 3. Eficiência quântica interna com irradiância no lado do emissor de fósforo das células solares bifaciais produzidas com diferentes temperaturas de difusão de boro (T_B) em função de faixas de comprimentos de onda.

T_B (°C)	EQI média (%) do emissor		
	Intervalo de comprimento de onda (nm)		
	300 - 500	500 - 900	900 - 1100
940	75,5	98,4	79,7
950	76,1	99,1	83,9
960	75,7	98,2	80,8
970	81,4	98,9	81,0

A Figura 4.5 apresenta a refletância em função dos comprimentos de onda incidentes para a face do emissor de fósforo dos dispositivos, sendo os valores médios apresentados na Tabela 4. A refletância média para a faixa de comprimentos de onda entre 300 e 500 nm foi menor para a célula solar do processo com $T_B = 970$ °C (8,4%), sendo a maior encontrada com a T_B de 950 °C (16,6%). Para a faixa de 500 e 900 nm, a menor refletância média foi constatada no dispositivo processado com $T_B = 950$ °C (1,7%). O mesmo resultado foi observado para os comprimentos de onda entre 900 e 1100 nm. Neste caso, a menor refletância média foi de 4,9%. No dispositivo processado com $T_B = 970$ °C foi encontrado o maior valor da refletância média no intervalo de comprimentos de onda de 500 nm a 1100 nm.

Em todos os casos, o menor valor médio da refletância ocorre no intervalo de comprimentos de onda de 500 a 900 nm. Neste intervalo, a resposta espectral dos dispositivos e o espectro solar AM1,5 são maiores e, portanto, a refletância deve ser a menor possível, pois afeta a corrente elétrica de curto-circuito. Também nesta faixa de comprimentos de onda foram observados os maiores valores da EQI, como mostra a Tabela 3.

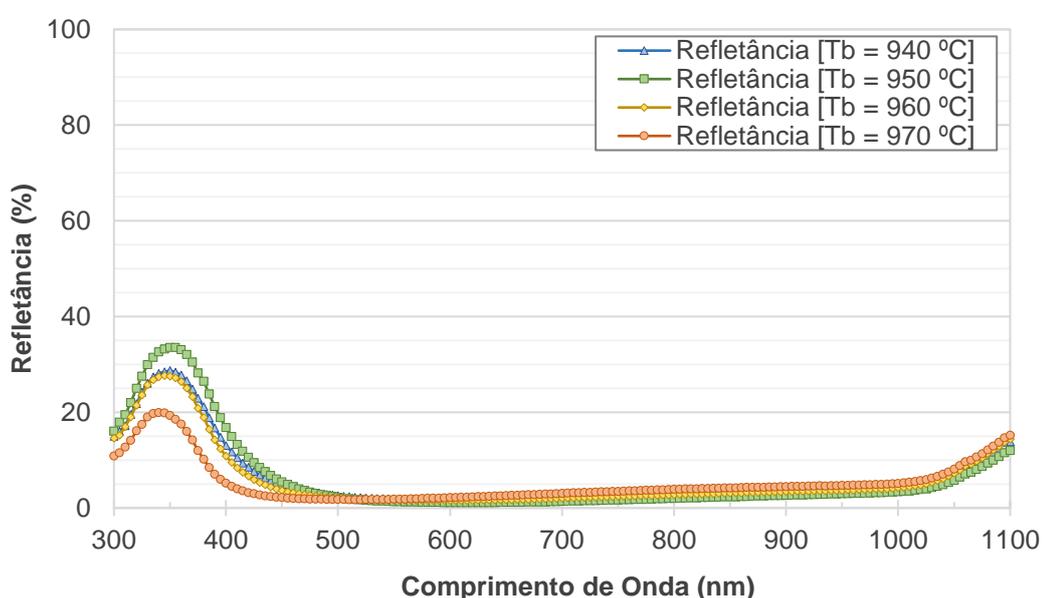


Figura 4.5. Refletância na face com o emissor de fósforo das células produzidas com diferentes temperaturas de difusão de boro.

Tabela 4. Refletância média na face com o emissor das células solares bifaciais produzidas com diferentes temperaturas de difusão de boro (T_B) em diferentes intervalos de comprimentos de onda.

T_B (°C)	Refletância média (%) do emissor		
	Intervalo de comprimento de onda (nm)		
	300 - 500	500 - 900	300 - 500
940	14,1	2,0	5,4
950	16,6	1,7	4,9
960	12,9	2,2	6,0
970	8,4	3,0	6,9

Conforme Chen et al. (2015), ao aumento da resistência de folha do emissor está associado a um aumento na resposta espectral e, conseqüentemente da EQI, para os comprimentos de onda curtos, se a passivação for adequada. Logo, é suposto que o aumento observado na EQI em função do aumento da T_B , para os comprimentos de onda curtos, da face com o emissor, está associado ao crescimento da resistência de folha do emissor de fósforo em função do aumento da T_B (veja a Figura 4.3).

A eficiência quântica interna com irradiância na face do campo retrodifusor das células solares bifaciais processadas com diferentes temperaturas de difusão de boro é apresentada na Figura 4.6 em função do comprimento de onda da irradiância incidente, sendo os valores médios em diferentes intervalos de comprimentos de onda mostrados na Tabela 5. Comparando a Figura 4.6 com a Figura 4.4 é possível observar que a EQI na face do campo retrodifusor foi menor em todas as células solares e intervalos de comprimentos de onda. Considerando que ambas as faces foram medidas com a outra sendo mantida no escuro, a discrepância observada para o lado do BSF em comparação com o emissor indica que há elevada recombinação na região altamente dopada p^+ . Este resultado é característico desta região (pp^+) (CRESTANI, 2021).

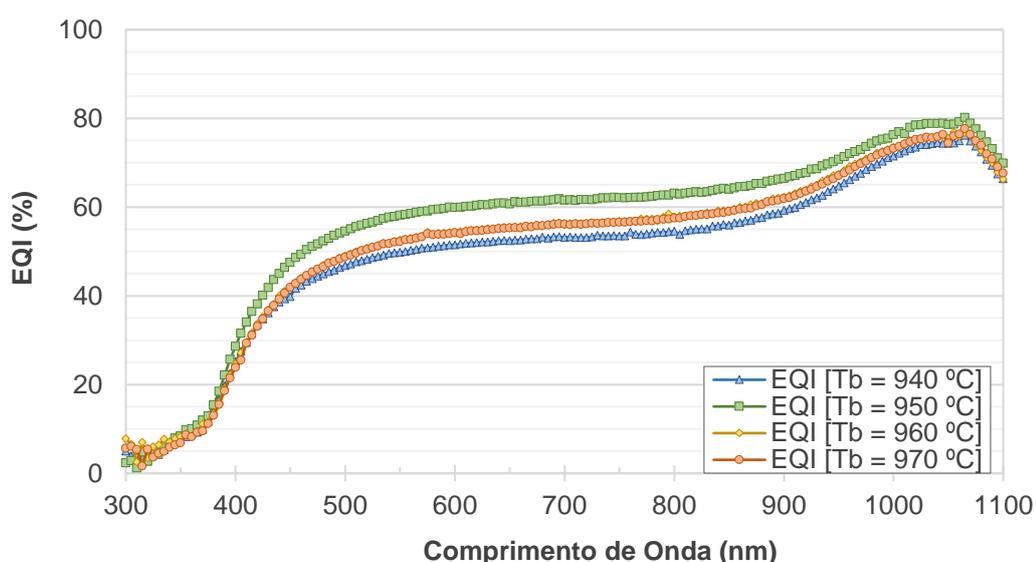


Figura 4.6. Eficiência quântica interna (EQI) em função do comprimento de onda incidente para a face com campo retrodifusor das células bifaciais processadas com diferentes temperaturas de difusão de boro.

Considerando as três faixas de comprimentos de onda de 300 – 500 nm, 500 – 900 nm e 900 – 1100 nm, para todos os casos, o maior valor de EQI médio da célula solar iluminada pelo campo retrodifusor foi encontrado para a $T_B = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ (27,9%, 61,4% e 74,2%, respectivamente), seguido pela $T_B = 960 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_B = 970 \text{ }^\circ\text{C}$. Os menores resultados (24,4%, 53,1% e 69,1%, respectivamente), foram encontrados nas células solares produzidas com a T_B de $940 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabela 5. Eficiência quântica interna média do campo retrodifusor das células solares produzidas com diferentes temperaturas de difusão de boro em função de diferentes intervalos de comprimento de onda.

T_B ($^\circ\text{C}$)	EQI média (%) do BSF		
	Intervalo de comprimento de onda (nm)		
	300 - 500	500 - 900	300 - 500
940	24,4	53,1	69,1
950	27,9	61,4	74,2
960	25,2	56,2	71,0
970	24,6	55,9	70,9

A refletância no campo retrodifusor com boro das células solares pode ser observada na Figura 4.7 e os valores médios em diferentes intervalos de comprimentos de onda são apresentados na

Tabela 6. Considerando os três intervalos de comprimentos de onda analisados de 300 – 500 nm, 500 – 900 nm e 900 – 1100 nm, é possível observar que, para a faixa de comprimentos de onda curtos, a menor refletância média foi obtida para a $T_B = 960 \text{ }^\circ\text{C}$ (7,2%) enquanto a maior foi encontrada com a T_B de $950 \text{ }^\circ\text{C}$ (9,8%). No intervalo de comprimentos de 500 – 900 nm a menor refletância média, de 1,7 %, foi obtida nos dispositivos processados com a T_B de $950 \text{ }^\circ\text{C}$ e $940 \text{ }^\circ\text{C}$. Para os maiores comprimentos de onda, a menor refletância foi medida nas células solares produzidas com a T_B de $950 \text{ }^\circ\text{C}$, de 5,3%. Assim como havia sido constatado para a face do emissor, a menor refletância para intervalos de comprimentos de onda médios e

longos é significativa para a obtenção de valores maiores de eficiência quântica interna e potência, devido à proeminência desses intervalos no espectro solar AM 1,5.

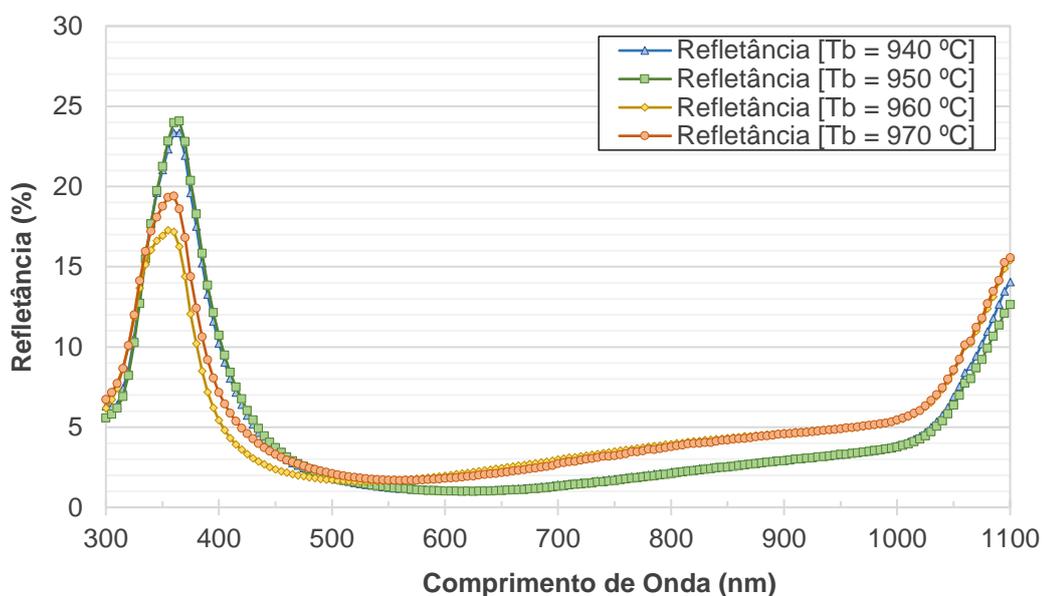


Figura 4.7. Refletância na face com o campo retrodifusor de boro das células solares bifaciais obtidas a partir de diferentes temperaturas de difusão de boro.

Tabela 6. Refletância média no campo retrodifusor das células solares bifaciais processadas com diferentes temperaturas de difusão de boro em diferentes intervalos de comprimentos de onda.

T_B (°C)	Refletância média (%) do BSF		
	Intervalo de comprimento de onda (nm)		
	300 - 500	500 - 900	300 - 500
940	9,6	1,7	5,6
950	9,8	1,7	5,3
960	7,2	3,0	7,2
970	8,4	2,9	7,3

A Figura 4.8 permite a análise da eficiência quântica interna e da refletância tanto do emissor de fósforo quanto do campo retrodifusor de boro da célula solar produzida com a temperatura de difusão de boro de 950 °C, a qual resultou na maior potência no modo bifacial. Na Figura 4.8 também é mostrado o percentual do quanto

a EQI no campo retrodifusor é menor em comparação àquela do emissor, denominado de razão. Para isso, foi calculada a diferença entre a EQI do campo retrodifusor e do emissor, sendo dividida pela EQI do emissor. Embora a célula apresente uma maior refletância no lado do emissor em comparação com o lado do campo retrodifusor em comprimentos de onda menores que 500 nm, é possível observar que a EQI no emissor é superior em comprimentos de onda menores que 1030 nm. O parâmetro “Razão” evidencia que, para comprimentos de onda inferiores a 400 nm, a EQI do campo retrodifusor é 90% menor que a EQI do emissor, indicando que a recombinação dos portadores de carga minoritários é maior na região do campo retrodifusor. Em comprimentos de onda na faixa de 400 nm a 500 nm, a razão é reduzida para 40%, permanecendo nesta faixa até os 900 nm. A partir de 900 nm, novamente a razão é reduzida, chegando a zero em 1030 nm, pois a EQI passa a ser a mesma nos dois modos de medição.

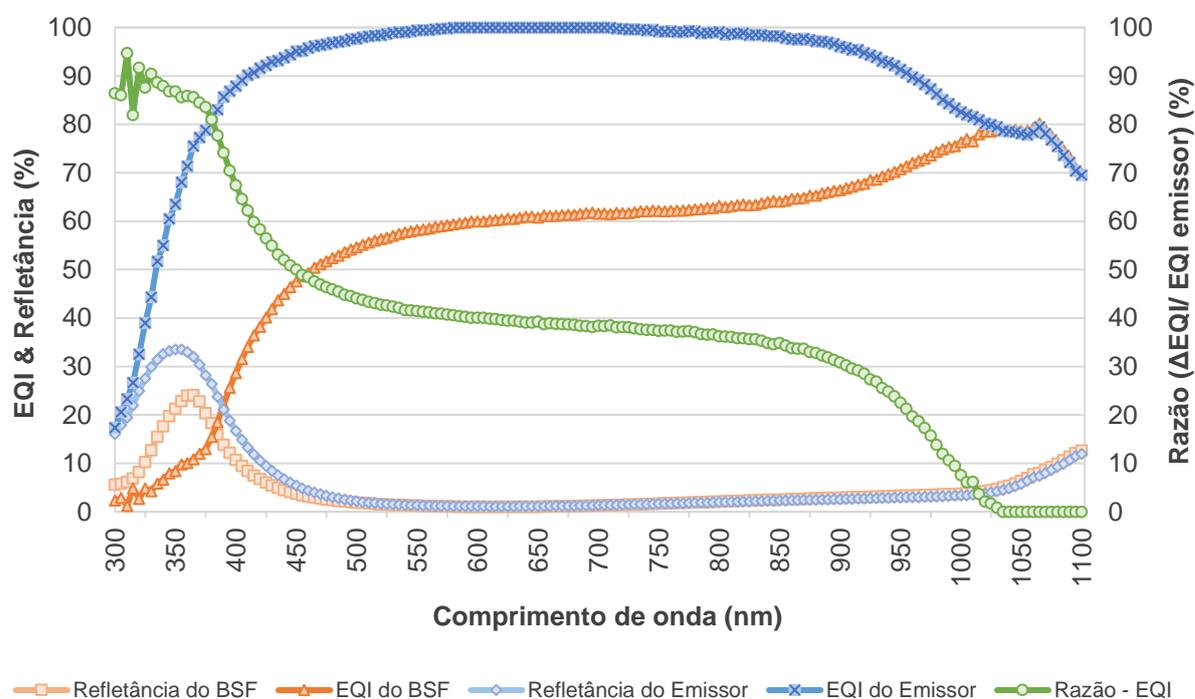


Figura 4.8. Eficiência quântica interna (EQI) e refletância no emissor de fósforo e no campo retrodifusor de boro e percentual de quanto menor é a EQI no BSF em relação àquela do emissor em função do comprimento de onda, da célula solar bifacial processada com a temperatura de difusão de boro de 950 °C.

4.2. Avaliação da influência da vazão de N_2 e O_2 na camada de passivação de óxido de silício

4.2.1. Comparação da espessura da camada de óxido de silício

A Figura 4.9 apresenta graficamente o percentual de oxigênio na superfície do emissor e do campo retrodifusor para as três vazões de gases empregadas no crescimento da camada de óxido de silício para passivação. A Tabela 7 apresenta os valores de silício e oxigênio detectados por EDS nas superfícies.

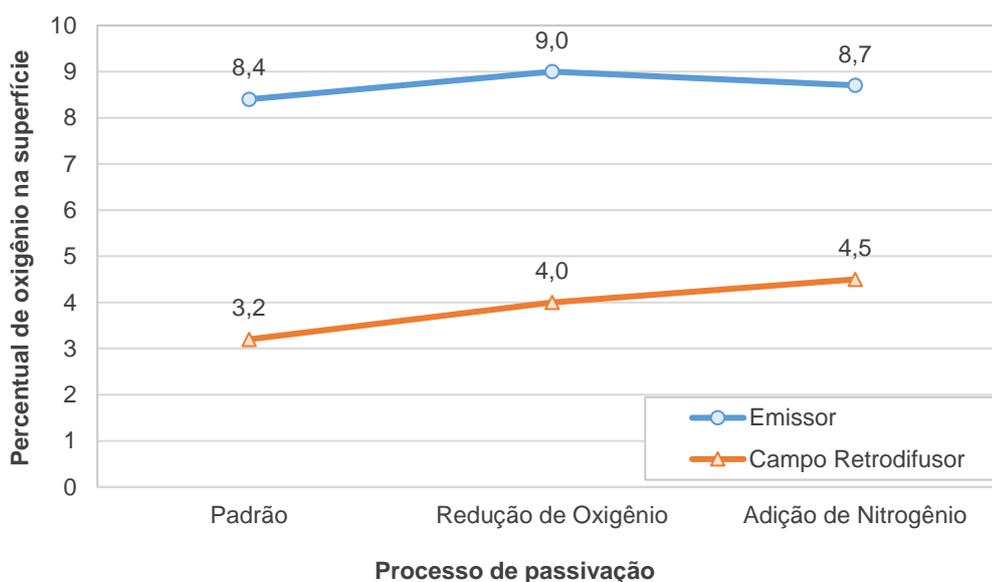


Figura 4.9. Percentual de oxigênio na superfície da camada de óxido de silício crescido no lado do emissor e do campo retrodifusor para as amostras processadas com diferentes vazões de oxigênio e nitrogênio.

O maior percentual de oxigênio, de 9%, no lado do emissor de fósforo foi observado na célula referente ao processo de redução da vazão de oxigênio (V_{RO}). Na superfície do campo retrodifusor de boro, o maior percentual de oxigênio foi de 4,5%, sendo detectado na célula submetida à passivação com redução da vazão de oxigênio e adição de nitrogênio (V_{AN}). O processo padrão (V_P) resultou na menor

concentração de oxigênio tanto para a superfície do emissor (8,4%), quanto para a do campo retrodifusor (4%). A redução da vazão de oxigênio durante o processo de formação do óxido contribuiu para o aumento da concentração de oxigênio tanto na superfície do emissor quanto na do campo retrodifusor. Porém, a adição de nitrogênio na câmara de processamento somente resultou em uma tendência de aumento na concentração de oxigênio na camada de passivação da face do campo retrodifusor, como mostra a Figura 4.9. O aumento do percentual de oxigênio na camada de óxido de silício pode indicar uma maior espessura da camada de passivação, característica que pode afetar a passivação.

Tabela 7. Concentração percentual de silício (Si) e oxigênio (O), tanto para o lado do emissor quanto para o do campo retrodifusor, da camada de óxido de silício crescido por diferentes processos: com vazão padrão de oxigênio (V_P), com vazão de oxigênio reduzida em 30% (V_{RO}) e com vazão de oxigênio reduzida em 30% e adição de nitrogênio (V_{AN}).

Processo	Concentração percentual na superfície (%)			
	Emissor		Campo retrodifusor	
	Si	O	Si	O
V_P	91,6	8,4	96,8	3,2
V_{RO}	91,0	9,0	96,0	4,0
V_{AN}	91,3	8,7	95,5	4,5

A espessura da camada de óxido de silício foi estimada por elipsometria a partir de diferentes modelos de regressão não-linear. Os valores estimados e o correspondente coeficiente de determinação (R^2) referentes aos resultados obtidos na face do emissor de fósforo são apresentados pela Tabela 8 e na Figura 4.10. Considerando a dispersão dos três valores para o processo de oxidação com vazão padrão (V_{P5} , V_{P6} e V_{P9}), é possível observar que o modelo de regressão por exponenciais sucessivas (ES) apresentou uma menor dispersão em comparação com os demais modelos. O mesmo resultado foi encontrado para os outros dois processos

de oxidação: a menor dispersão foi obtida com o modelo de aproximação por exponenciais sucessivas.

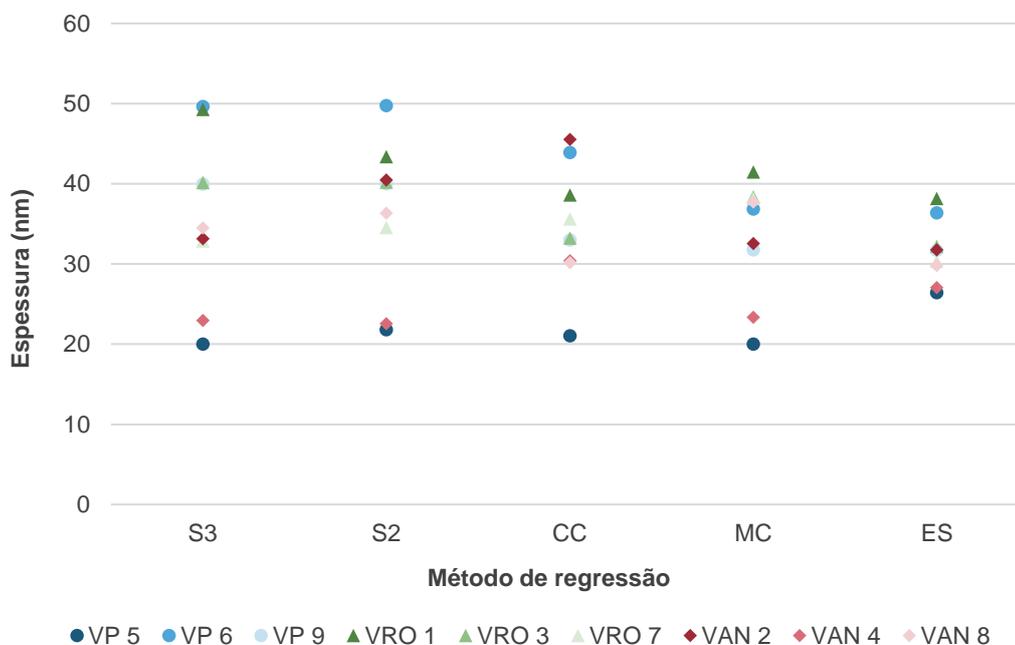


Figura 4.10. Representação gráfica dos resultados da regressão não-linear para a estimativa da camada de óxido de silício crescido na face com o emissor de fósforo das amostras obtidas por diferentes processos de passivação: com vazão padrão de oxigênio (V_P), com vazão de oxigênio reduzida em 30% (V_{RO}) e com vazão de oxigênio reduzida em 30% e adição de nitrogênio (V_{AN}). A estimativa foi obtida a partir da regressão no infravermelho pelo modelo de dispersão de Drude em associação com diferentes modelos de para a região do ultravioleta: Sellmeier com três parâmetros (S3) e dois parâmetros (S2); Cauchy (CC) e Cauchy Modificado (MC); e por Séries Exponenciais (ES).

Os modelos Sellmeier 2 (S2), Sellmeier 3 (S3) e Cauchy (CC) resultaram em baixos valores do coeficiente de determinação para as amostras 2, 1 e 6. Somente o modelo de Cauchy modificado e o de exponenciais sucessivas apresentaram valores de R^2 acima de 90% para todas as amostras. Portanto, considerando que o modelo de Cauchy é inconsistente para a explicação da dispersão da luz em semicondutores e suas limitações para comprimentos de onda longos e curtos (FUJIWARA; COLLINS, 2018), a análise da espessura da camada de óxido de silício crescida na face com o

emissor foi feita com base nos resultados obtidos com o modelo de exponenciais sucessivas.

Tabela 8. Estimativa da espessura (e), e de seu coeficiente de determinação (R^2), da camada de óxido de silício crescido na face com o emissor de fósforo das amostras obtidas por diferentes processos de passivação: com vazão padrão de oxigênio (V_P), com vazão de oxigênio reduzida em 30% (V_{RO}) e com vazão de oxigênio reduzida em 30% e adição de nitrogênio (V_{AN}). A estimativa foi obtida a partir da regressão no infravermelho pelo modelo de dispersão de Drude em associação com diferentes modelos de para a região do ultravioleta: Sellmeier com três parâmetros (S3) e dois parâmetros (S2); Cauchy (CC) e Cauchy Modificado (MC); e por Séries Exponenciais (ES).

		Estimativa da espessura de óxido no lado do emissor									
Processo	Amostra	S3		S2		CC		MC		ES	
		e (nm)	R ²	e (nm)	R ²	e (nm)	R ²	e (nm)	e (nm)	R ²	e (nm)
Padrão (VP)	5	20,0	99,6%	21,8	99,1%	21,1	99,3%	20,0	99,7%	26,4	99,3%
	6	49,7	98,3%	49,8	98,3%	43,9	98,0%	36,9	84,9%	36,4	96,9%
	9	40,0	97,6%	40,0	97,6%	33,0	97,7%	31,8	98,1%	31,7	96,3%
	Média	36,5	98,5%	37,2	98,3%	32,7	98,3%	29,5	94,2%	31,5	97,5%
Redução O ₂ (VRO)	1	49,3	64,1%	43,4	96,6%	38,6	97,9%	41,5	97,9%	38,2	94,8%
	3	40,1	97,4%	40,2	97,4%	33,2	97,9%	38,4	97,0%	32,2	96,4%
	7	32,9	97,4%	34,5	98,3%	35,6	98,6%	38,2	98,3%	30,3	98,0%
	Média	40,8	86,3%	39,4	97,4%	35,8	98,1%	39,3	97,7%	33,6	96,4%
Adição N ₂ (VAN)	2	33,2	97,1%	40,5	56,8%	45,6	98,5%	32,6	90,7%	31,8	96,7%
	4	23,0	98,6%	22,6	98,9%	30,4	99,6%	23,4	99,8%	27,1	99,1%
	8	34,5	94,8%	36,3	97,9%	30,2	99,1%	37,7	97,8%	29,8	97,8%
	Média	30,2	96,9%	33,1	84,5%	35,4	99,1%	31,2	96,1%	29,6	97,9%

Quanto à face do campo retrodifusor de boro, o valor da espessura da camada de óxido estimado a partir dos valores obtidos pelo elipsômetro em função de diferentes modelos de regressão não-linear e juntamente com o coeficiente de determinação (R^2) são apresentados pela Tabela 9 e pela Figura 4.11. Diferentemente do resultado para a face com o emissor, mostrado na Figura 4.10, a menor dispersão dos valores para as amostras processadas no mesmo lote e nas mesmas condições

foi obtida com os modelos S3, S2 e ES, respectivamente. A maior dispersão dos valores ocorreu com os modelos CC e MC. Considerando o coeficiente de determinação, todos os modelos apresentaram um valor acima de 98%. Considerando os resultados apresentados pela Tabela 7, a concentração de oxigênio na superfície do campo retrodifusor é metade daquela observada para a face do emissor. Logo, é esperado uma menor espessura para o óxido presente no lado com campo retrodifusor. Portanto, a estimativa obtida pelo modelo ES para a face do campo retrodifusor é inconsistente, pois indica uma espessura similar em ambas as faces. Por esta razão, os resultados da regressão não-linear utilizando o modelo S3 para a região próxima ao ultravioleta foram selecionados, pois a presença de uma variável a mais em comparação com o modelo S2 culminou em uma regressão mais refinada, por consequência do maior coeficiente de determinação. Embora a diferença quanto ao R^2 não tenha sido muito expressiva (0,2% para V_{RO} e 0,1% para V_{AN}), uma variação de até 5,3 nm, para a amostra V_{AN} 8, foi observada entre as estimativas realizadas pelos modelos S2 e S3.

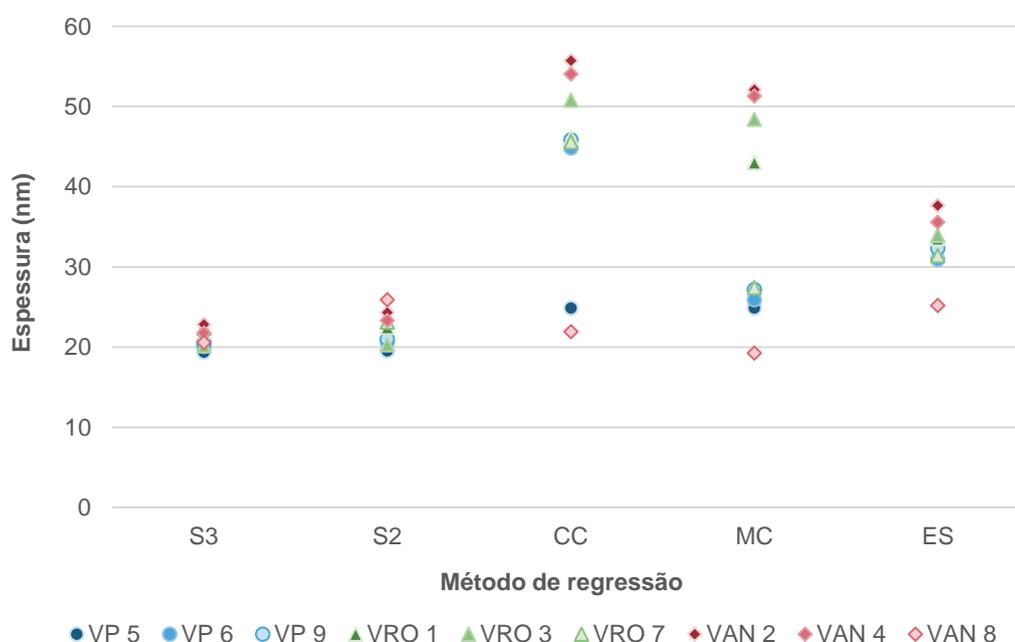


Figura 4.11. Representação gráfica dos resultados da regressão não-linear para a estimativa da camada de óxido de silício crescido na face com o campo retrodifusor de boro das amostras obtidas por diferentes processos de passivação: com vazão padrão de oxigênio (V_P), com vazão de oxigênio

reduzida em 30% (V_{RO}) e com vazão de oxigênio reduzida em 30% e adição de nitrogênio (V_{AN}). A estimativa foi obtida a partir da regressão no infravermelho pelo modelo de dispersão de Drude em associação com diferentes modelos de para a região do ultravioleta: Sellmeier com três parâmetros (S3) e dois parâmetros (S2); Cauchy (CC) e Cauchy Modificado (MC); e por Séries Exponenciais (ES).

Resumindo, no lado do emissor de fósforo foi selecionado o modelo de exponenciais sucessivas, enquanto para o lado do boro, o modelo Sellmeier 3 foi adotado para avaliar a espessura da camada de passivação. O modelo de Cauchy é conhecido por apresentar uma incerteza crescente para comprimentos de onda acima de 800 nm e abaixo de 400 nm, logo, considerando que as medições foram coletadas de 200 nm a 1000 nm, há a possibilidade que a dispersão elevada das estimativas da espessura de óxido, tanto para o lado do emissor de fósforo quanto para o lado do campo retrodifusor de boro, tenha ocorrido devido à regressão dos valores de polarização coletados nas extremidades do intervalo de medição (TOMPKINS; IRENE, 2005).

Os modelos Sellmeier 2 e Sellmeier 3 são superiores ao de Cauchy quando a análise é realizada acima de 800 nm e abaixo de 400 nm. Entretanto, não foi possível estabelecer um ajuste confiável para os parâmetros do modelo para a espessura crescida na face do emissor para as amostras 2 e 1. Com o modelo de exponenciais sucessivas foi encontrado o melhor resultado para o lado do emissor. No entanto, conforme mostra a Figura 4.11 a estimativa deste modelo para a espessura da camada de passivação do lado do campo retrodifusor entra em conflito com os resultados de concentração percentual obtidos por EDS, exibidos na Tabela 7. Os modelos de Sellmeier 2 e Sellmeier 3 apresentaram um melhor ajuste em relação aos demais modelos para o campo retrodifusor, sendo selecionado, portanto, o Sellmeier 3 por apresentar o maior coeficiente de determinação.

Tabela 9. Estimativa com o coeficiente de determinação (R^2) da espessura (e) da camada de óxido de silício crescida na face com o campo retrodifusor de boro das amostras obtidas por diferentes processos de passivação: com vazão padrão de oxigênio (V_P), com vazão de oxigênio reduzida em 30% (V_{RO}) e com vazão de oxigênio reduzida em 30% e adição de nitrogênio (V_{AN}). A estimativa foi obtida a partir

do modelo de regressão de Drude em associação com outros modelos: Sellmeier com três parâmetros (S3) e dois parâmetros (S2); Cauchy (CC) e Cauchy Modificado (MC); e por Séries Exponenciais (ES). Incerteza relativa ao processo de ajuste.

		Estimativa da espessura de óxido no lado do BSF									
Processo	Amostra	S3		S2		CC		MC		ES	
		e (nm)	R ²	e (nm)	R ²	e (nm)	R ²	e (nm)	R ²	e (nm)	R ²
Padrão (VP)	5	19,4	98,6%	19,6	98,6%	24,9	98,2%	24,9	98,2%	32,9	99,3%
	6	20,1	98,6%	20,6	98,6%	44,8	99,8%	25,9	98,2%	30,9	99,3%
	9	20,5	98,4%	21,0	98,4%	45,9	99,8%	27,2	97,9%	32,3	99,1%
	Média	20,0	98,5%	20,4	98,5%	38,5	99,3%	26,0	98,1%	32,0	99,2%
Redução O ₂ (VRO)	1	21,9	98,4%	22,4	98,4%	46,1	99,8%	43,0	99,8%	33,5	99,1%
	3	20,2	99,3%	20,3	98,7%	50,8	99,7%	48,4	99,8%	34,0	99,2%
	7	22,4	98,6%	23,1	98,6%	45,6	99,8%	27,4	98,1%	31,4	99,1%
	Média	21,5	98,8%	22,0	98,6%	47,5	99,8%	39,6	99,2%	33,0	99,2%
Adição N ₂ (VAN)	2	22,8	98,5%	24,3	98,5%	55,7	99,7%	52,1	99,8%	37,7	99,2%
	4	21,8	98,5%	23,3	98,6%	54,1	99,7%	51,3	99,8%	35,6	99,2%
	8	20,6	98,3%	25,9	97,9%	21,9	99,7%	19,3	99,8%	25,2	99,3%
	Média	21,7	98,4%	24,5	98,3%	43,9	99,7%	40,9	99,8%	32,8	99,2%

A espessura estimada, o coeficiente de determinação e o índice de refração (para o comprimento de onda de 550 nm) referentes aos modelos adotados para os resultados na face com o emissor e com o campo retrodifusor são apresentados na Tabela 10 e na Figura 4.12. Como apresentado por Zanesco et al. (2017) e como mostra a Figura 4.12, para o processo com vazão padrão, a espessura do óxido crescido na face com o emissor de fósforo, de 32,5 nm, é 62% maior em relação ao valor de 20,0 nm encontrado para a face com o campo retrodifusor. Para o processo com vazão de oxigênio reduzida em 30%, a espessura de 33,6 nm observada para o emissor foi 56% maior do que àquela observada para o campo retrodifusor, de 21,5 nm. Enquanto, para o processo com vazão de oxigênio reduzida em 30% e adição de nitrogênio, a estimativa de 29,6 nm para o emissor foi 36% maior do que àquela observada para o campo retrodifusor, de 21,7 nm. Estes resultados indicam que o

óxido do emissor e do campo retrodifusor foram afetados de forma similar pela redução da vazão de oxigênio, mas de forma diferente pela adição de nitrogênio, a qual somente resultou em um aumento da espessura para o óxido do campo retrodifusor.

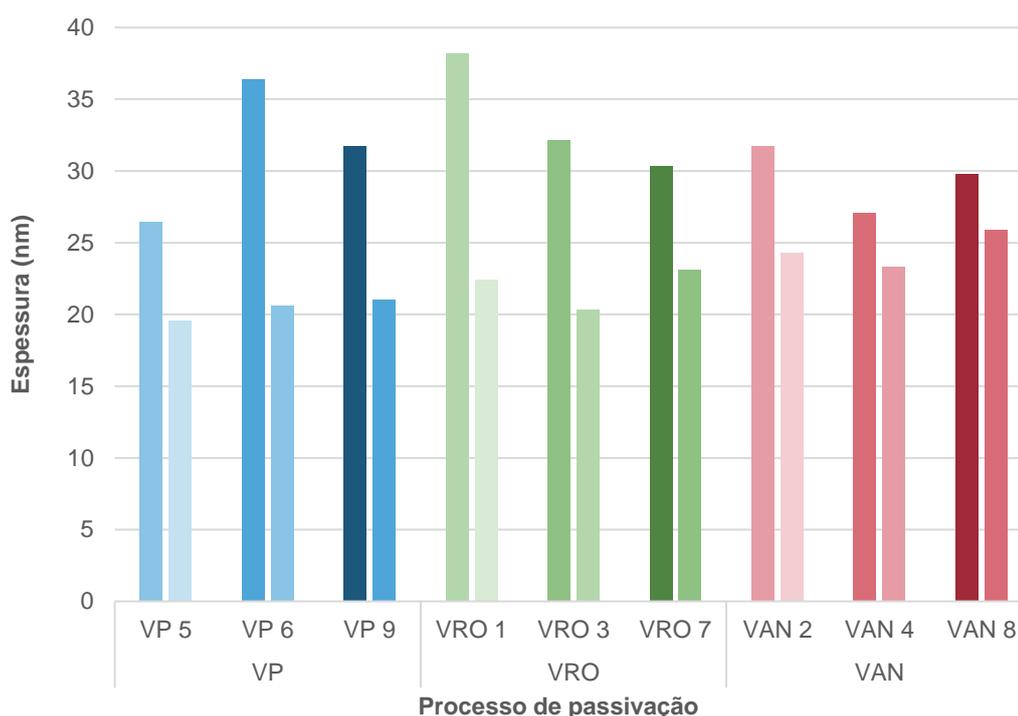


Figura 4.12. Espessura estimada da camada de óxido de silício crescida na superfície do emissor de fósforo (cor mais escura) e no campo retrodifusor de boro (cor mais clara) das amostras processadas com diferentes vazões de gases.

Em relação à espessura da camada de óxido de silício e considerando as três amostras, o processo realizado com a redução de oxigênio em 30% e adição de nitrogênio durante a oxidação resultou no menor valor médio, de 29,6 nm na face com o emissor, enquanto o processo com redução de oxigênio resultou no maior valor, de 33,6 nm, um aumento de 13%. Considerando a espessura média obtida a partir do processo padrão (31,5 nm), foi observado que a redução de oxigênio promoveu um aumento na taxa de crescimento do óxido, resultando em uma espessura 7% maior. Este resultado também foi encontrado por outros autores (KOSKAN, 2019). Porém,

considerando a espessura média encontrada para processo V_{AN} , com a adição de N_2 durante a oxidação, nota-se que este processo promoveu uma pequena redução na taxa de crescimento do óxido em comparação ao processo padrão, apresentando uma espessura 6% menor. O nitrogênio, quando adicionado durante a oxidação térmica seca suprime os sítios de crescimento na interface óxido/silício. Porém, a adição deste gás durante a oxidação permite a obtenção de uma camada de oxidação mais homogênea (KOSKAN, 2019). Considerando a dispersão da espessura para células solares de um mesmo processo, a menor dispersão foi observada para o processo V_{AN} , indicando possivelmente a presença de um óxido mais homogêneo quando comparado aos processos V_P e V_{RO} . Considerando que a dispersão entre resultados foi menor para o processo V_{RO} quando comparado ao processo padrão, a redução de oxigênio promoveu, também e possivelmente, a formação de um óxido mais homogêneo.

Quanto ao óxido sobre o campo retrodifusor, a maior espessura média foi observada para o processo V_{AN} (21,7 nm), seguido pelo processo V_{RO} (21,5 nm), sendo a menor média observada pelo processo padrão (20,0 nm). Assim como observado para o emissor, a redução da vazão de oxigênio é associada a um aumento da espessura obtida para a camada de óxido - similar ao resultado encontrado por Koskan (2019) com redução da vazão de oxigênio de 300 sccm para 100 sccm. Entretanto, diferentemente do observado para o óxido do emissor, o processo com nitrogênio resultou em um pequeno aumento, de 8% (de 20,0 nm para 21,7 nm), indicando que possivelmente a adição de nitrogênio aumenta um pouco a taxa de crescimento do óxido na face do campo retrodifusor de boro.

O índice de refração estimado em função do comprimento de onda é representado na Figura 4.13. O maior índice de refração do óxido de silício foi maior para o processo com redução da vazão de oxigênio em todos os comprimentos de onda. O processo com redução da vazão de oxigênio em 30% e adição de nitrogênio resultou em um índice de refração similar àquele constatado para o processo padrão. Considerando que o processo com redução da vazão de oxigênio promoveu um aumento do índice de refração e que a adição de nitrogênio, mantendo a vazão reduzida de oxigênio, promoveu uma redução do índice de refração, é possível que

este seja sensível à vazão dos gases presentes na câmara de processamento de forma mais significativa que a concentração dos gases.

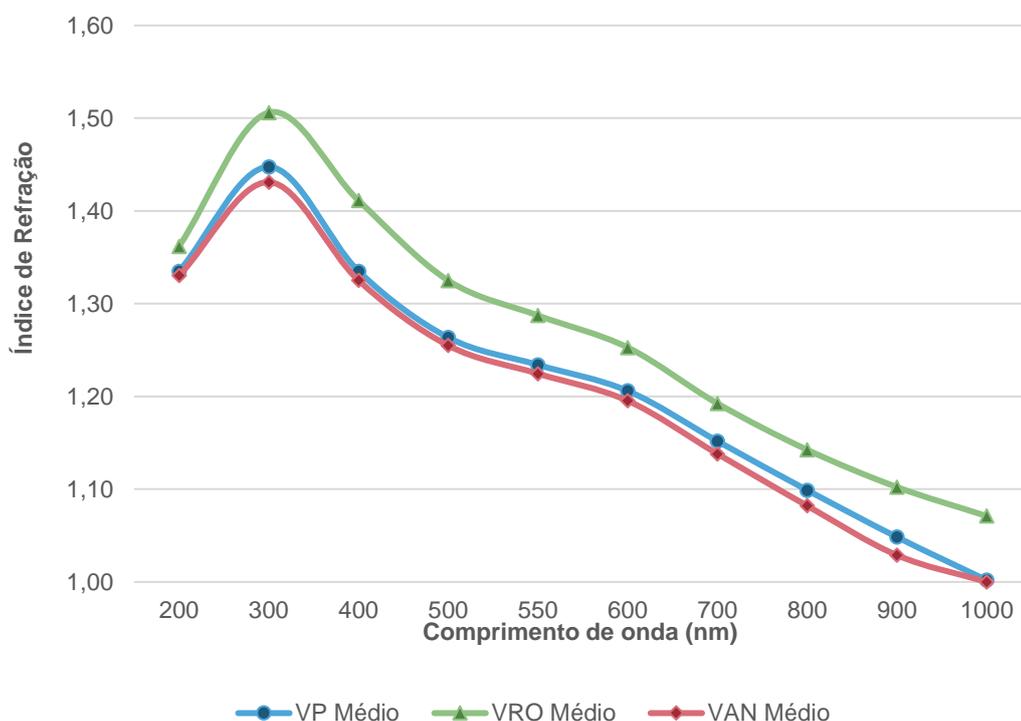


Figura 4.13. Índice de refração médio do óxido de silício presente na face do emissor de fósforo das amostras submetidas a diferentes processos de oxidação.

A partir da Tabela 10 é possível observar resultados de 1,19 a 1,31 para o índice de refração estimado em 550 nm. Considerando o resultado da espessura de óxido sobre o emissor, é possível que haja correlação entre o índice de refração e a espessura da camada de óxido, uma vez que a camada de maior espessura (38,2 nm) apresentou o maior índice de refração (1,31), assim como aquela de menor espessura (26,4 nm) apresentou o menor índice de refração (1,19).

Tabela 10. Espessura e índice de refração para o comprimento de onda de 550 nm da camada de óxido de silício crescido na face do emissor e do campo retrodifusor e estimados com os modelos selecionados. A incerteza relativa ao processo de regressão.

Processo	Amostra	Emissor			Campo retrodifusor	
		Espessura (nm)	R ²	n (550 nm)	Espessura (nm)	R ²
Padrão (VP)	V _P 5	26,4 ± 0,6	99,3%	1,19	19,4 ± 2,4	98,6%
	V _P 6	36,4 ± 0,7	96,9%	1,23	20,1 ± 2,6	98,6%
	V _P 9	31,7 ± 0,5	96,3%	1,28	20,5 ± 2,6	98,4%
	média	31,5	97,5%	1,23	20,0	98,5%
Redução O ₂ (VRO)	V _{RO} 1	38,2 ± 0,5	94,8%	1,31	21,9 ± 2,5	98,4%
	V _{RO} 3	32,2 ± 0,3	96,4%	1,28	20,2 ± 0,5	99,3%
	V _{RO} 7	30,3 ± 0,7	98,0%	1,27	22,4 ± 2,7	98,6%
	média	33,6	96,4%	1,29	21,5	98,8%
Adição N ₂ (VAN)	V _{AN} 2	31,8 ± 0,5	96,7%	1,22	22,8 ± 3,3	98,5%
	V _{AN} 4	27,1 ± 0,7	99,1%	1,20	21,8 ± 3,1	98,5%
	V _{AN} 8	29,8 ± 0,7	97,8%	1,25	20,6 ± 0,8	98,3%
	média	29,6	97,9%	1,22	21,7	98,4%

4.2.2. Análise do tempo de vida dos portadores de carga minoritários após as etapas térmicas

O tempo de vida dos portadores de carga minoritários foi medido em cinco etapas durante a produção das células solares: 1) inicial, após a texturação das lâminas de Si e antes da difusão dos dopantes; 2) após a difusão dos dopantes e com as duas regiões altamente dopadas; 3) após o crescimento da camada de óxido de silício; 4) após a remoção do óxido de silício e 5) da base após a oxidação (remoção da regiões altamente dopadas). Os resultados obtidos para o tempo de vida em função das diferentes etapas são apresentados na Tabela 11 e comparados após cada etapa na Figura 4.14.

Tabela 11. Tempo de vida dos portadores de carga minoritários (τ) após diferentes etapas do processo de produção e com o crescimento da camada de óxido de silício com o processo padrão (V_P), com a

vazão de oxigênio reduzida de oxigênio em 30% (V_{RO}) e com vazão reduzida de oxigênio em 30% e presença de nitrogênio (V_{AN}).

		Tempo de vida dos portadores de carga minoritários (μs)				
Processo	Amostra	Inicial	Após a difusão	Com a camada de óxido de silício	Sem a camada de óxido de silício	Da base após a oxidação
		HF 8 min	HF 6 min	Sem HF	HF 2 min	HF 8 min
Padrão (VP)	5	45	11	51	40	232
	6	38	9	52	48	263
	9	35	11	53	37	264
	VP Média	39	10	52	42	253
Redução O_2 (V_{RO})	1	36	12	45	19	148
	3	42	10	51	38	279
	7	35	8	52	34	219
	V_{RO} Média	38	10	49	30	215
Adição N_2 (V_{AN})	2	35	10	51	32	208
	4	41	11	53	35	257
	8	36	11	36	38	216
	V_{AN} Média	38	11	47	35	227

O tempo de vida inicial, antes da difusão dos dopantes, foi medido após 8 minutos de imersão em ácido fluorídrico, sendo este o tempo para a saturação referente ao substrato Si-Cz tipo p. O valor médio estimado para o tempo de vida dos portadores de carga no substrato foi de 38 μs , sendo o mínimo de 35 μs (amostras V_{P9} , V_{RO7} e V_{AN2}), enquanto o maior valor (45 μs) foi observado para o substrato V_{P5} . O valor médio para as amostras dos três processos de oxidação para a passivação foi similar, de 38 -39 μs .

Na Figura 4.15 o tempo de vida dos portadores de carga minoritários é apresentado em função do tempo de imersão em HF após a difusão dos dopantes e subsequente limpeza RCA. É possível constatar que o tempo para a saturação foi de 6 minutos. Após a difusão, o tempo de vida médio dos minoritários é menor que o

inicial devido ao aumento da recombinação nas regiões altamente dopadas e ficou próximo à 10 μs para todas as amostras.

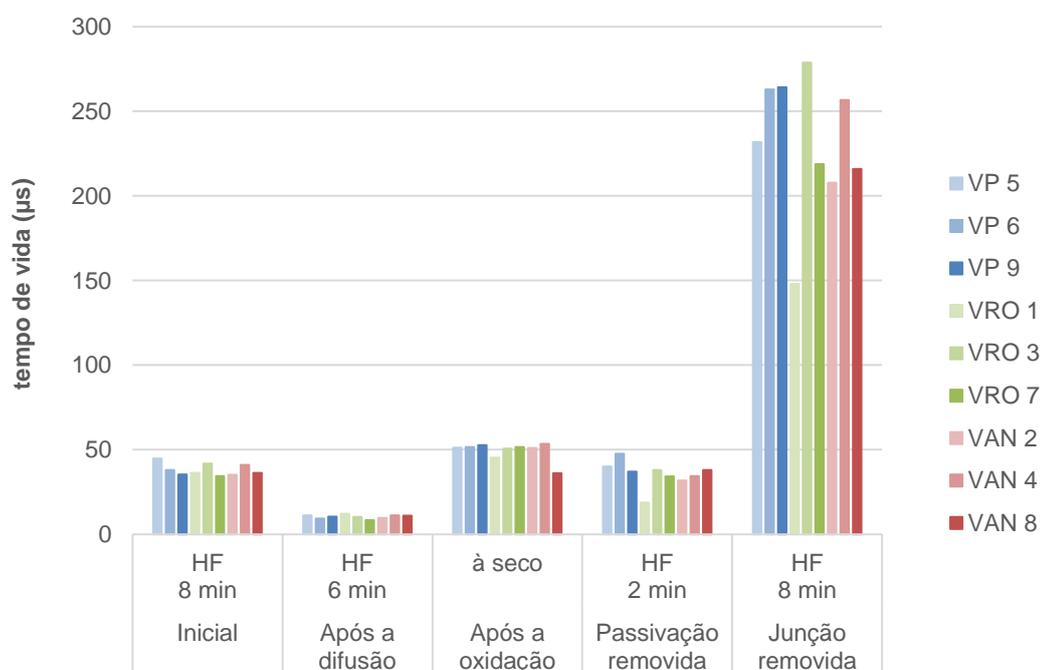


Figura 4.14. Tempo de vida dos portadores de carga minoritários em função das diferentes etapas do processamento para as amostras obtidas com a vazão de oxigênio padrão (V_P), com a vazão de oxigênio reduzida de 30% (V_{RO}) e com vazão reduzida de 30% e presença de nitrogênio (V_{AN}).

A Figura 4.16 apresenta o resultado obtido nas amostras após o crescimento da camada de óxido de silício. Foi observada uma maior variação do tempo de vida dos portadores de carga minoritários nos processos V_{RO} e V_{AN} . Conforme mostra a Tabela 11, o valor médio foi um pouco menor nos resultados encontrados com estes dois processos, 49 μs e 47 μs , respectivamente. Porém, o tempo de vida nas amostras com o maior valor, de 52 - 53 μs foi encontrado com os três processos de oxidação, sendo constatado uma discrepância somente em uma lâmina do processo V_{RO} e do V_{AN} .

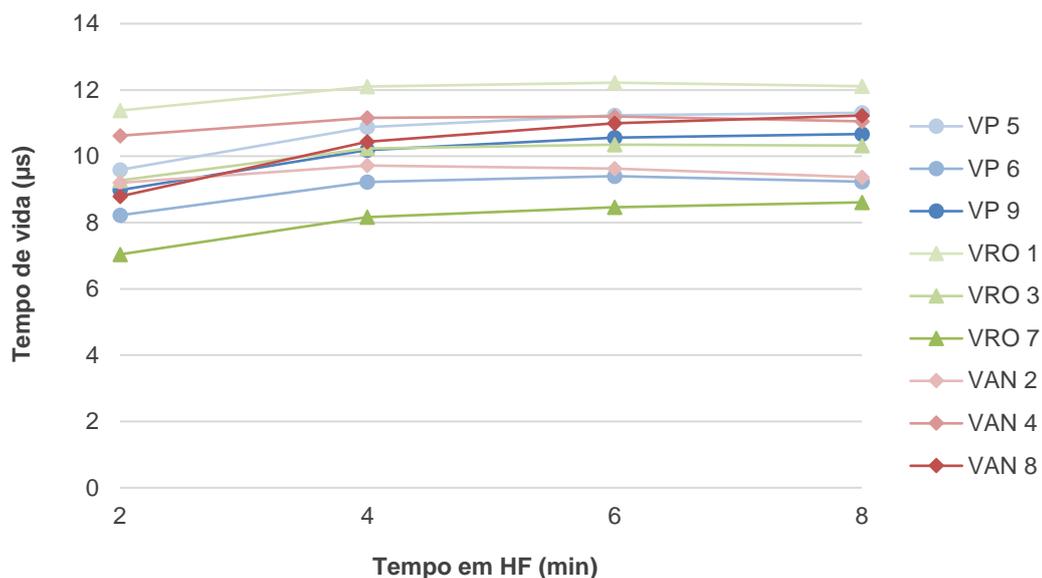


Figura 4.15. Tempo de vida dos portadores de carga minoritários nos substratos de Si após a difusão dos dopantes na mesma etapa térmica em função do tempo de imersão em ácido fluorídrico (HF). As amostras foram obtidas a partir de três processamentos distintos: com a vazão de oxigênio padrão (V_P), com a vazão de oxigênio reduzida de oxigênio em 30% (V_{RO}) e com vazão reduzida de oxigênio em 30% e presença de nitrogênio (V_{AN}).

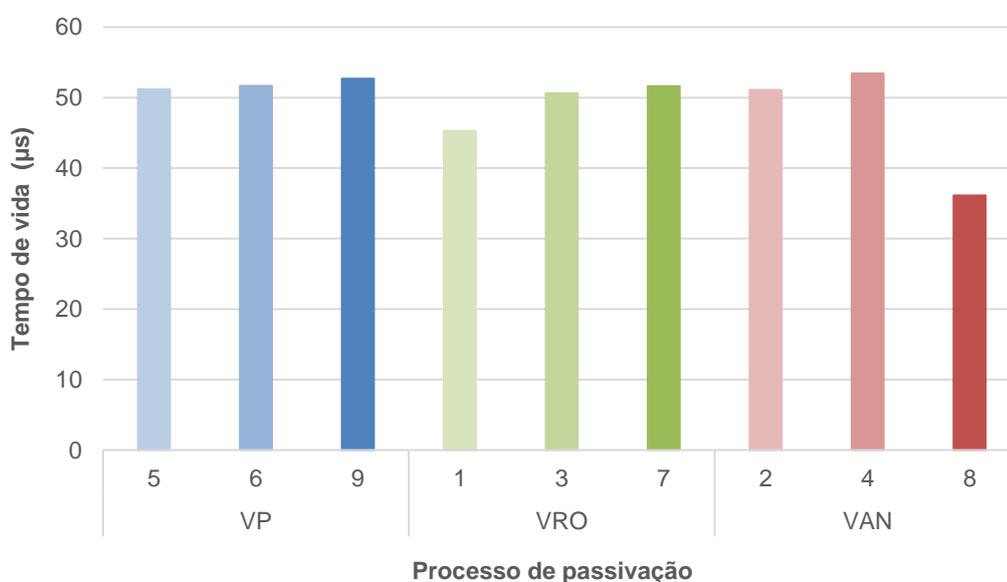


Figura 4.16. Tempo de vida dos portadores de carga minoritários em lâminas de Si com a camada de óxido de silício para passivação, crescida em diferentes condições.

A Figura 4.17 apresenta o tempo de vida dos portadores de carga minoritários após a remoção da camada de passivação em função do tempo de imersão em HF. O tempo de saturação foi de 2 min e foi observado que ocorre uma diminuição do valor com o tempo de imersão. A partir da Tabela 11, é verificado que, nos três casos, o tempo de vida médio diminuiu, indicando que a passivação proporcionada pelo óxido de silício é mais efetiva que a produzida pelo HF. Novamente, o processo padrão resultou no maior valor médio de tempo de vida (42 μs), seguido pelo processo com nitrogênio (35 μs) e pelo V_{RO} (30 μs). O menor valor do tempo de vida foi observado para a amostra V_{RO} 1 (19 μs), a qual havia apresentado o segundo menor valor de tempo de vida após o processo de oxidação. Possivelmente uma degradação do substrato ocorreu durante o processo de oxidação, a qual foi evidenciada ao remover o óxido. No entanto, a amostra V_{AN} 8, a qual havia apresentado o menor tempo de vida após a oxidação (36 μs), resultou no maior tempo de vida (38 μs), dentre as amostras do processo V_{AN} , após a remoção da camada de passivação. Ao contrário do que ocorreu com a lâmina de Si V_{RO} 1, o aumento do tempo de vida após a remoção da passivação indica, possivelmente, a presença de defeitos na camada de óxido.

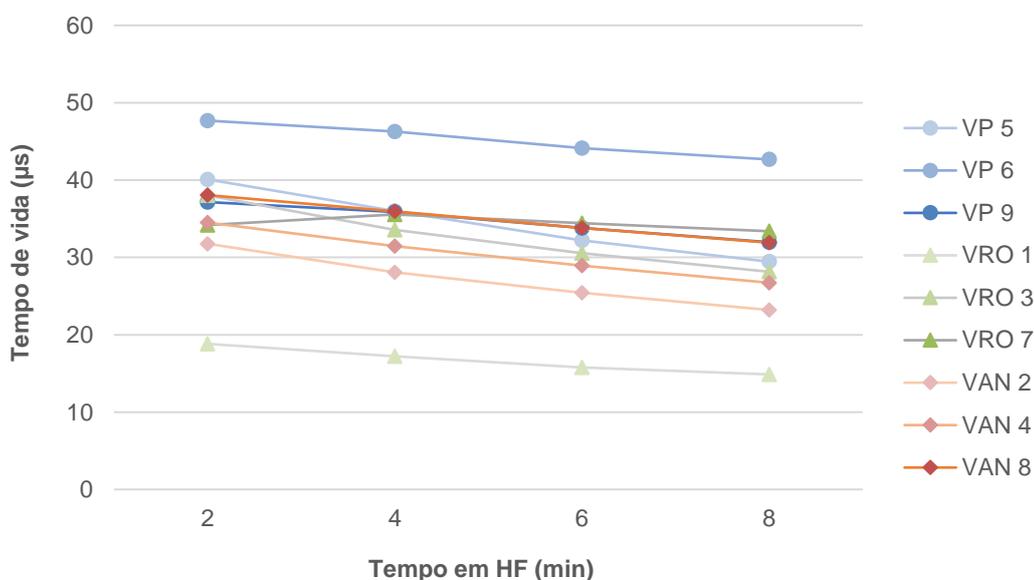


Figura 4.17. Tempo de vida dos portadores de carga minoritários após a remoção da camada de óxido de passivação em função do tempo de imersão em ácido fluorídrico das três amostras dos três processos com diferentes vazões de gases.

A Figura 4.18 apresenta os valores do tempo de vida dos portadores de carga minoritários da base, após a remoção da junção pn e do campo retrodifusor, em função do tempo de imersão em HF. A saturação do tempo de vida ocorreu em 8 min. O maior tempo de vida médio, de 253 μs , foi observado para o processo padrão. Com o V_{AN} , o valor médio foi de 227 μs , sendo 10% menor que o encontrado com o processo padrão. O menor valor médio, de 215 μs , foi obtido com o processo com redução da vazão de oxigênio, 15% menor em comparação com o padrão. Entretanto, o maior tempo de vida de uma amostra foi obtido com este processo ($V_{RO} 3 \rightarrow 279 \mu\text{s}$), assim como o menor valor ($V_{RO} 1 \rightarrow 148 \mu\text{s}$). O baixo valor do tempo de vida para $V_{RO} 1$ quando comparado àqueles estimados para as demais amostras reforça a hipótese de que ocorreu uma degradação do substrato durante o processo de oxidação. Desconsiderando o resultado devido à degradação, a média do processo V_{RO} passa a ser de 249 μs , próximo àquele constatado para o processo padrão.

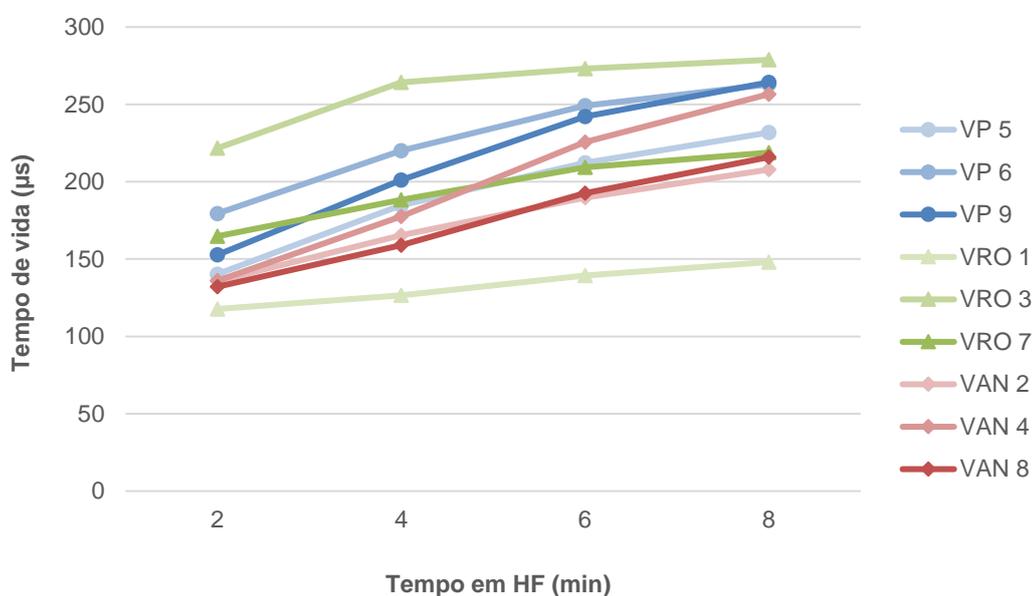


Figura 4.18. Tempo de vida dos portadores de carga minoritários após a remoção das regiões altamente dopadas em função do tempo de imersão em ácido fluorídrico para as amostras processadas com diferentes vazões de gases para o crescimento da camada de óxido de silício para passivação.

4.2.3. Análise da distribuição bidimensional do tempo de vida dos portadores de carga minoritários

A distribuição bidimensional do tempo de vida dos portadores de carga minoritários foi analisada em amostras referentes a cada um dos processos de oxidação para o crescimento da camada de passivação. A medição deste parâmetro foi realizada em quatro etapas: 1) após a difusão, 2) com a camada de óxido de silício, 3) após a remoção do óxido de silício e 4) da base, após a remoção das regiões altamente dopadas. Lembra-se que as amostras na análise da distribuição bidimensional do tempo de vida dos minoritários não foram passivadas e, portanto, os valores encontrados são menores do que os valores apresentados no item 4.2.2, porém, não invalida a análise da distribuição bidimensional do tempo de vida dos portadores de carga minoritários.

A distribuição bidimensional referente à amostra submetida ao processo de oxidação padrão é apresentada pela Tabela 12. Foi observado que, após a difusão dos dopantes, há zonas com valor de tempo de vida menor, principalmente localizadas nas bordas da lâmina de Si. Após o crescimento da camada de passivação o tempo de vida aumentou em todas as regiões da amostra, mantendo os menores valores na borda. Entretanto, o aumento não foi homogêneo em toda a superfície da célula. Zonas de maior recombinação surgiram próximas ao centro da lâmina, as quais apresentam valores próximos daqueles observados nas bordas. Após a remoção do óxido de silício, o tempo de vida foi similar àquele após a difusão. Entretanto, a distribuição deste parâmetro na base (após a remoção das regiões altamente dopadas) foi diferente, com os menores valores próximos ao *flat* da lâmina.

A distribuição bidimensional dos portadores de carga minoritários da amostra processada com redução da vazão de oxigênio é apresentada pela

Tabela 13. Novamente, foi observado que, após a difusão dos dopantes, com a camada de óxido de silício e sem esta camada, os menores valores do tempo de vida estão localizados nas bordas. Porém, a distribuição bidimensional do tempo de vida muda após a remoção do emissor e do campo retrodifusor, indicando que a difusão dos dopantes afeta de forma não homogênea este parâmetro.

Tabela 12. Distribuição bidimensional do tempo de vida dos portadores de carga da amostra, submetida ao processo para o crescimento da camada de óxido de silício com a vazão padrão de oxigênio.

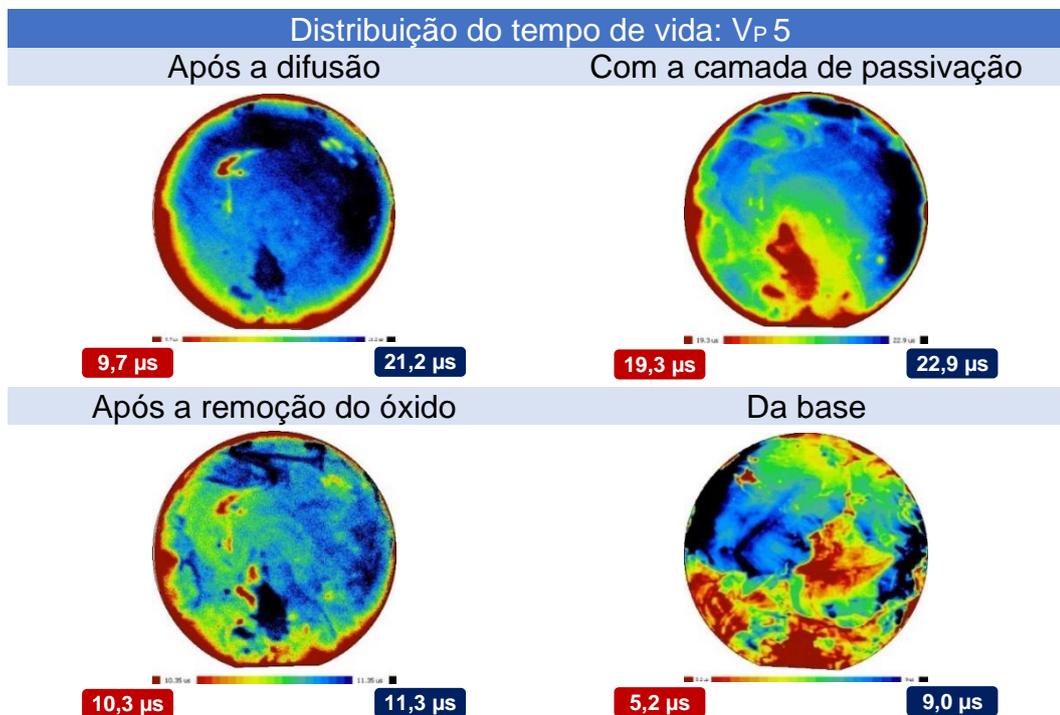
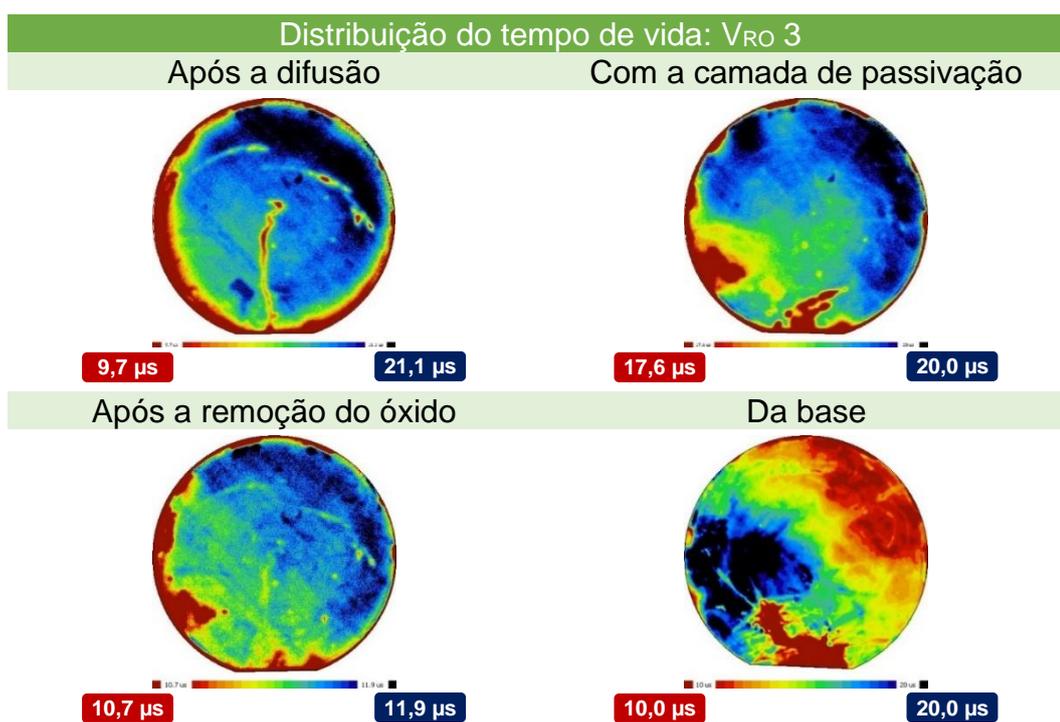
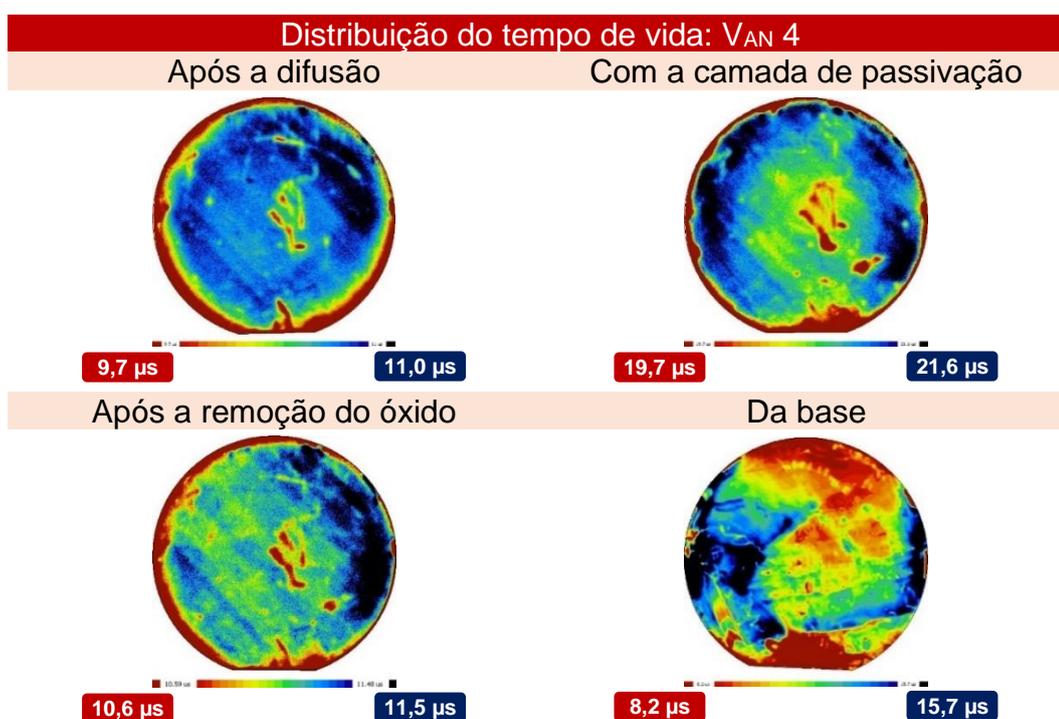


Tabela 13. Distribuição bidimensional do tempo de vida dos portadores de carga minoritários da amostra submetida ao processo com redução da vazão de oxigênio.



A Tabela 14 exibe a distribuição bidimensional dos portadores de carga minoritários da amostra produzida com o processo V_{AN} . Neste caso também se verifica que nas bordas ocorrem os menores valores para o tempo de vida dos portadores minoritários. Além disso, a região central também apresenta valores baixos para o tempo de vida, a qual permanece como uma região de baixo tempo de vida mesmo após a remoção do emissor e do campo retrodifusor. O contrário ocorre na região das bordas, indicando relação com o emissor e campo retrodifusor, e não com o substrato.

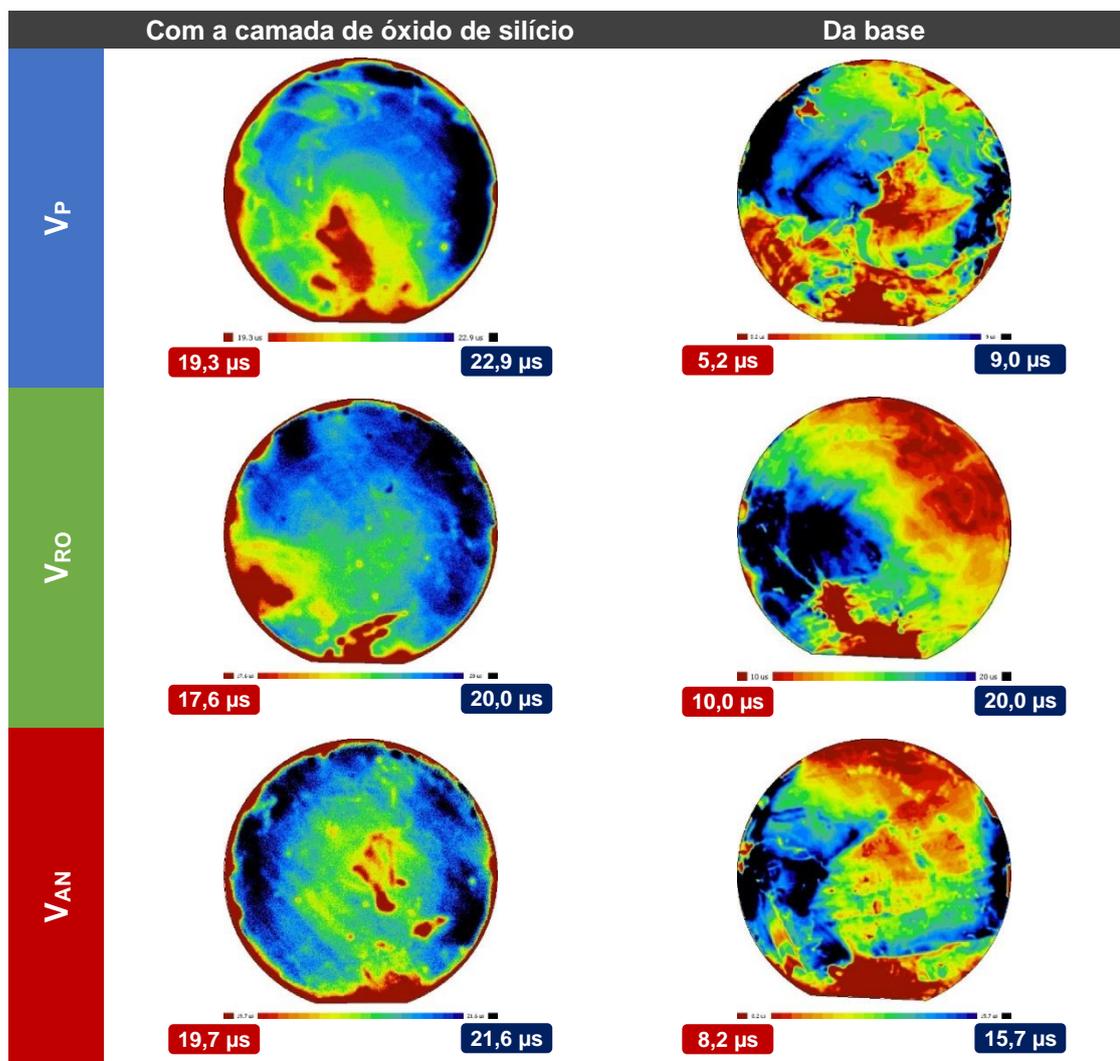
Tabela 14. Distribuição bidimensional do tempo de vida dos portadores de carga minoritários da amostra submetida ao processo com redução da vazão de oxigênio e adição de nitrogênio.



A Tabela 15 apresenta a comparação da distribuição bidimensional do tempo de vida dos portadores de carga minoritários das amostras após a formação da camada de passivação de óxido de silício, crescido pelos processos V_P , V_{RO} e V_{AN} , e após a remoção do emissor e do campo retrodifusor. Foi verificado que os resultados foram similares para os três processos avaliados. Na região próxima do *flat* da lâmina, os menores valores do tempo de vida dos portadores minoritários foram observados, permanecendo desta forma mesmo após a remoção das regiões altamente dopadas.

Nos três casos, há mais zonas com maior tempo de vida quando há a presença das regiões altamente dopadas e camada de passivação, sendo constatado a presença de diversas regiões de menor tempo de vida após a remoção do óxido, emissor e campo retrodifusor. Logo, é possível concluir que o processo com redução de etapas térmicas é eficaz para a melhoria do tempo de vida.

Tabela 15. Comparação da distribuição bidimensional do tempo de vida dos portadores de carga minoritários com a camada de passivação e da base das amostras submetidas ao processo padrão, com redução da vazão de oxigênio e com redução da vazão de oxigênio e adição de nitrogênio para o crescimento da camada de óxido de silício para passivação.



5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE

A influência da temperatura de difusão de boro para formar o campo retrodifusor na bifacialidade, na potência no modo bifacial e na eficiência quântica interna de células solares PERT p bifaciais foi analisada, com irradiância na face do emissor de fósforo e do campo retrodifusor.

A resistência de folha do campo retrodifusor, como esperado, diminuiu de $69 \Omega/\square$ ($T_B = 940 \text{ }^\circ\text{C}$) para $46 \Omega/\square$ ($T_B = 970 \text{ }^\circ\text{C}$). Porém, no emissor de fósforo este parâmetro aumentou de $66 \Omega/\square$ ($T_B = 940 \text{ }^\circ\text{C}$) para $87 \Omega/\square$ ($T_B = 970 \text{ }^\circ\text{C}$). Supostamente esse comportamento ocorre devido à difusão de átomos de boro na face do emissor, conforme relatado por Kochenborger (2021), devido ao processo de difusão dos dois dopantes na mesma etapa térmica.

Quanto à bifacialidade, valores na faixa de 0,62 a 0,63 foram constatados para todas as temperaturas de difusão de boro, com exceção da temperatura de $960 \text{ }^\circ\text{C}$. Esses valores são típicos de células solares PERT comerciais e foram similares aos resultados obtidos por Crestani (2021) para células solares base p processadas em lâminas de silício Czochralski. Quanto à potência no modo monofacial e bifacial, os maiores valores foram constatados para a $T_B = 960 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_B = 950 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. No modo monofacial, a potência de $1,01 \text{ W}$ e $1,00 \text{ W}$ foi obtida nas temperaturas de $960 \text{ }^\circ\text{C}$ e $950 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Enquanto, no modo bifacial, o valor de $1,13 \text{ W}$ de potência foi obtido para a T_B de $950 \text{ }^\circ\text{C}$. Nesta célula solar a bifacialidade foi de 0,63 e o aumento da potência no modo bifacial foi de 12,6 %.

Portanto, foi concluído que a $T_B = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ é a temperatura adequada para a difusão do dopante boro, pois resultou na maior potência no modo bifacial observada para as células PERT p bifaciais analisadas.

Em relação a eficiência quântica interna foi concluído que com irradiância no campo retrodifusor, a T_B de $950 \text{ }^\circ\text{C}$ resultou em maiores valores da EQI em todos os comprimentos de onda. Entretanto, no emissor foram medidos os maiores valores da EQI com a T_B de $950 \text{ }^\circ\text{C}$ em comprimentos de onda maiores que 500 nm . A maior EQI no emissor (intervalo de $300 - 500 \text{ nm}$) foi encontrada com a maior temperatura de

difusão de boro, de 970 °C e o conseqüente aumento da resistência de folha do emissor de fósforo, indicando a menor recombinação dos portadores de carga minoritários. Este comportamento também foi relatado por Chen et al. (2015).

A influência da vazão de oxigênio e de nitrogênio na espessura e na qualidade de passivação da camada de óxido de silício crescido também foi avaliada visando a passivação do emissor e do campo retrodifusor de amostras produzidas com a estrutura PERT base p.

A regressão não-linear mais confiável dos parâmetros Δ e Ψ , obtidos por elipsometria, foi obtida a partir do modelo de dispersão de Drude, o qual foi associado ao modelo de séries exponenciais para a espessura de óxido de silício crescido na face do emissor de fósforo e o método de Sellmeier com três parâmetros para o resultado do campo retrodifusor de boro. Na face do emissor, a maior espessura média foi obtida com o processo com a redução da vazão de oxigênio em 30% (33,6 nm), enquanto na face do campo retrodifusor a maior espessura média foi encontrada com a redução de oxigênio e adição de nitrogênio (21,7 nm). Conforme esperado, foi constatado que a taxa de crescimento do óxido de silício ocorre de forma mais lenta para o campo retrodifusor do que para o emissor, sendo observada uma diferença média da ordem de 10 nm. Estes resultados estão de acordo com as estimativas da concentração de oxigênio na camada crescida no emissor e no campo retrodifusor, obtidas a partir da espectroscopia por energia dispersiva. Foi observado que o processamento com redução da vazão de oxigênio em 30% resultou na maior concentração de oxigênio na face do emissor (9%), enquanto aquele com redução da vazão de oxigênio em 30% e adição de nitrogênio apresentou em um valor superior (4,5%) na camada de óxido de silício no campo retrodifusor.

O resultado do tempo de vida dos portadores minoritários foi utilizado como parâmetro para a análise da qualidade da camada de passivação promovida pelo óxido de silício. O processo padrão resultou em um maior tempo de vida médio na base após o crescimento do óxido de silício, de 253 μ s. Com o processo com redução da vazão de O₂ e adição de nitrogênio o valor encontrado foi de 227 μ s. Entretanto, desconsiderando uma amostra que possivelmente apresentou degradação do

substrato, o valor médio de tempo de vida na base após o processamento com redução de O₂ foi de 249 μ s, similar ao processo padrão.

Considerando que o processo com redução da vazão de oxigênio resultou em uma maior espessura da camada de óxido de silício em comparação com o processo padrão, tanto na face do emissor quanto na face do campo retrodifusor, e que o tempo de vida dos portadores de carga minoritários da base foi similar para ambos os processos, é possível concluir que o processo padrão pode ser substituído pelo processo com redução da vazão de oxigênio em 30%. A redução da quantidade de oxigênio empregado no processo pode reduzir os custos de processamento de células PERT p, implicando em uma redução do LCOE.

Como continuidade deste trabalho sugere-se desenvolver células solares bifaciais com o processo de difusão de boro e de fósforo na mesma etapa térmica e com os três processos de crescimento da camada de óxido de silício para passivação, para comparação da eficiência, bifacialidade e eficiência quântica interna. Também sugere-se desenvolver novos métodos de passivação e comparar os resultados com os obtidos com óxido de silício.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALI, K. et al. Spin-on doping (SOD) and diffusion temperature effect on re-combinations/ideality factor for solar cell applications. **Chalcogenide Letters**, v. 9, n. 11, p. 457–463, nov. 2012.

AZMAN, A. H. et al. **Controlling growth rate of ultra-thin Silicon Dioxide layer by incorporating nitrogen gas during dry thermal oxidation**. 2014 IEEE International Conference on Semiconductor Electronics (ICSE2014). **Anais...**Kuala Lumpur, Malásia: Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), 27 ago. 2014.

BASU, S.; LEE, B. J.; ZHANG, Z. M. Infrared radiative properties of heavily doped silicon at room temperature. **Journal of Heat Transfer**, v. 132, n. 2, p. 1–8, fev. 2010.

BENREUTER RESEARCH. **The Polysilicon Market Outlook 2024****The Polysilicon Market Outlook 2024**. Würzburg: [s.n.].

BIAZETTO, F. **OTIMIZAÇÃO DAS REGIÕES ALTAMENTE DOPADAS DE CÉLULAS SOLARES BIFACIAIS BASE N E ANÁLISE DA PASSIVAÇÃO**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais)—Porto Alegre: Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, mar. 2019.

BLAKERS, A. Development of the PERC Solar Cell. **IEEE Journal of Photovoltaics**, v. 9, n. 3, p. 629–635, maio 2019.

BONILLA, R. S. et al. Dielectric surface passivation for silicon solar cells: A review. **Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science**, v. 214, n. 7, p. 1–30, jul. 2017.

BRITISH PETROLEUM. **Statistical Review of World Energy 2021**. Londres: [s.n.].

BUCHHOLZ, F. et al. Progress in the development of industrial nPERT cells. **Energy Procedia**, v. 124, p. 649–656, 2017.

CHEN, D. et al. 24.58% total area efficiency of screen-printed, large area industrial silicon solar cells with the tunnel oxide passivated contacts (i-TOPCon) design. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 206, p. 110258, mar. 2020.

CHEN, N.; TATE, K.; EBONG, A. Generalized analysis of the impact of emitter sheet resistance on silicon solar cell performance. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 54, n. 8, jul. 2015.

CRESTANI, T. Análise da junção flutuante no campo retrodifusor de boro em células solares PERT bifaciais. **Revista Brasileira de Energia Solar**, v. 11, n. 1, p. 68–78, jul. 2020.

CRESTANI, T. **Desenvolvimento de células solares bifaciais PERT base p com junção flutuante e análise da passivação**. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais)—Porto Alegre: Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, ago. 2021.

DING, D. et al. High-efficiency n-type silicon PERT bifacial solar cells with selective emitters and poly-Si based passivating contacts. **Solar Energy**, v. 193, p. 494–501, nov. 2019.

FUJIWARA, H.; COLLINS, R. W. **Spectroscopic Ellipsometry for Photovoltaics**. 214. ed. [s.l.] Springer Series in Optical Sciences, 2018. v. 2

GLUNZ, S. W.; FELDMANN, F. SiO₂ surface passivation layers – a key technology for silicon solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 185, p. 260–269, out. 2018.

GRANT, N. E. **Surface passivation and characterisation of crystalline silicon by wet chemical treatments**. Tese—Warwick, Austrália: Australian National University, fev. 2012.

GRANT, N. E.; MURPHY, J. D. Temporary Surface Passivation for Characterisation of Bulk Defects in Silicon: A Review. **Physica Status Solidi - Rapid Research Letters**, v. 11, p. 1–18, nov. 2017.

GREEN, M. A. **Solar Cells: Operating Principles, Technology and System Applications**. 1. ed. New South Wales, Austrália: University of New South Wales, 1998.

GREEN, M. A. The Passivated Emitter and Rear Cell (PERC): From conception to mass production. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 143, p. 190–197, jul. 2015.

GU, W. et al. A comprehensive review and outlook of bifacial photovoltaic (bPV) technology. **Energy Conversion and Management**, v. 223, n. 113283, 1 nov. 2020.

GUERRERO-LEMUS, R. et al. Bifacial solar photovoltaics - A technology review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 60, p. 1533–1549, jul. 2016.

HASNAIN YOUSUF, E. et al. A Review on TOPCon Solar Cell Technology. **Current Photovoltaic Research**, v. 9, n. 3, p. 2288–3274, set. 2021.

HONSBURG, C.; BOWDEN, S. **Collection Probability**.

IRENA. **Renewable power generation costs in 2021**. Abu Dhabi: [s.n.]. Disponível em: <www.irena.org>.

JIA, X. et al. PC2D simulation and optimization of the selective emitter solar cells fabricated by screen printing phosphoric paste method. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 54, n. 08KD23, ago. 2015.

KAFLE, B. et al. TOPCon – Technology options for cost efficient industrial manufacturing. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 227, n. 111100, 1 ago. 2021.

KITAI, A. **Principles of Solar Cells, LEDs and Related Devices : the Role of the PN Junction**. Second Edition ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 2019.

KOCHENBORGER, A. **DESENVOLVIMENTO E COMPARAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES BIFACIAIS PROCESSADAS COM REDUÇÃO DE ETAPAS TÉRMICAS EM LÂMINAS DE SILÍCIO COM DIFERENTES RESISTIVIDADES DE BASE**. Porto Alegre: Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, nov. 2021.

KOSKAN, J. Thermal Oxidation of Silicon in a Home-Made Furnace System. **Physics Capstone Project, Utah State University**, v. 76, abr. 2019.

LIU, Y.; QIU, J.; LIU, L. Applicability of the effective medium approximation in the ellipsometry of randomly micro-rough solid surfaces. **Optics Express**, v. 26, n. 13, jun. 2018.

LU, G. et al. Thin Al₂O₃ passivated boron emitter of n-type bifacial c-Si solar cells with industrial process. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 25, n. 4, p. 280–290, 1 abr. 2017.

LUQUE, A. (ANTONIO); HEGEDUS, STEVEN. **Handbook of Photovoltaic Science and Engineering**. 2. ed. [s.l.] John Wiley & Sons Ltd., 2011. v. 2

LY, M.; MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I. **IMPLEMENTAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE FILMES ANTI-REFLEXO PARA CÉLULAS BIFACIAIS**. Fortaleza: I CBENS - I Congresso Brasileiro de Energia Solar, 8 fev. 2007.

MACK, S. et al. **CONTROL AND OPTIMIZATION OF THERMAL OXIDATION PROCESSES FOR INDUSTRIAL SOLAR CELL FABRICATION**. [s.l.: s.n.].

MATTIS, R. L. **Carrier lifetime measurement by the photoconductive decay method**. Gaithersburg, MD: [s.n.]. Disponível em: <<https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/Legacy/TN/nbstechnicalnote736.pdf>>.

NEAMEN, D. A. **Semiconductor physics and devices : basic principles**. [s.l.] McGraw-Hill, 2012.

PANDA, T. et al. Losses in bifacial PERC solar cell due to rear grid design and scope of improvement. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 52, 1 ago. 2022.

RAZERA, R. **Desenvolvimento e Análise da Passivação com Dióxido de Silício de Células Solares com Campo Retrodifusor Seletivo**. Porto Alegre: Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, jan. 2017.

SINGHA, B.; SOLANKI, C. S. N-type solar cells: Advantages, issues, and current scenarios. **Materials Research Express**, v. 4, n. 072001, jul. 2017.

SUI, M.; CHU, Y.; ZHANG, R. A review of technologies for high efficiency silicon solar cells. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1907, n. 012026, maio 2021.

TANG, H. B. et al. Optimization of rear surface roughness and metal grid design in industrial bifacial PERC solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 216, n. 110712, out. 2020.

TOMPKINS, H. G.; IRENE, E. A. **Handbook of ellipsometry**. 1. ed. [s.l.] William Andrew, 2005a.

TOMPKINS, H. G.; IRENE, E. A. **Handbook of ellipsometry**. [s.l.] William Andrew Pub., 2005b.

UR REHMAN, A. et al. Development and prospects of surface passivation schemes for high-efficiency c-Si solar cells. **Solar Energy**, v. 166, p. 90–97, 15 maio 2018.

VDMA. **International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV) - 2020 Results**. Frankfurt am Main, Alemanha: [s.n.].

VDMA. **International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV) - 2020 Results**. Frankfurt am Main, Germany: [s.n.].

WU, Z. et al. Improved amorphous/crystalline silicon interface passivation for silicon heterojunction solar cells by hot-wire atomic hydrogen during doped a-Si:H deposition. **Applied Surface Science**, v. 475, p. 504–509, maio 2019.

WÜRFEL, P.; WÜRFEL, U. **Physics of Solar Cells: From Basic Principles to Advanced Concepts**. Third Edition ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2016.

YIN, H. P. et al. Bifacial n-type silicon solar cells with selective front surface field and rear emitter. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 208, p. 110345, maio 2020.

YU, J. et al. Improved Bifacial Properties of P-Type Passivated Emitter and Rear Cell Solar Cells toward High Mass Production Efficiency. **Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science**, v. 218, n. 14, jul. 2021.

YUSUFOGLU, U. A. et al. Analysis of the annual performance of bifacial modules and optimization methods. **IEEE Journal of Photovoltaics**, v. 5, n. 1, p. 320–328, jan. 2015.

ZANESCO, I. **Células solares de alta eficiência com emissores seletivos**. [s.l.: s.n.].

ZANESCO, I. et al. **Desenvolvimento da célula solar com maior eficiência no Brasil com processo industrial.** 2018.

ZANESCO, I. et al. **Evaluation of the TiO₂ Anti-Reflective Coating in PERT Solar Cells with Silicon Dioxide Passivation.** Proceedings of the ISES Solar World Congress 2019. **Anais...**Freiburg, Germany: International Solar Energy Society, 2019.

ZANESCO, I.; MOEHLECKE, A. **Analysis of the Silicon Dioxide Passivation and Forming Gas Annealing in Silicon Solar Cells.** Daegu, Korea: International Solar Energy Society, 8 nov. 2015.

ZANESCO, I.; MOEHLECKE, A. **Desenvolvimento de Processos Industriais para Fabricação de Células Solares com pasta de Al e Passivação.** [s.l: s.n.].

ZANESCO, I.; MOEHLECKE, A. **Processo de difusão de dopante tipo p e tipo n em lâminas de silício na mesma etapa térmica.** BrazilINPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial, , 27 abr. 2018.

ZANESCO, I.; RAZERA, R. A. Z.; MOEHLECKE, A. Análise da passivação com SiO₂ na face posterior e frontal de células solares com campo retrodifusor seletivo. **Revista Matéria**, v. 22, n. 11924, 2017.

ZHUANG, Y. F. et al. Application of SiO₂ passivation technique in mass production of silicon solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 193, p. 379–386, 1 maio 2019.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Av. Ipiranga, 6681 – Prédio 1 – Térreo
Porto Alegre – RS – Brasil
Fone: (51) 3320-3513
E-mail: propesq@pucrs.br
Site: www.pucrs.br