

DESENVOLVIMENTO DA CÉLULA SOLAR COM MAIOR EFICIÊNCIA NO BRASIL COM PROCESSO INDUSTRIAL

Izete Zanesco – izete@puhrs.br

Thais Crestani – realthaiscrestani@gmail.com

Adriano Moehlecke – moehleck@puhrs.br

Jéssica de Aquino – jessicaaquino.rs@gmail.com

Ricardo Augusto Zanotto Razera – ricardo.razera@acad.puhrs.br

José Cristiano Mengue Model – jose.model@hotmail.com

Moussa Ly – moussa.ly@puhrs.br

Vanessa Alves Gonçalves – vanessaalvesgonc@gmail.com

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

Resumo. Nas células solares de silício cristalino fabricadas pela indústria o campo retrodifusor de alumínio é homogêneo e resulta em abaulamento da célula solar além de não permitir a passivação a face posterior. Uma alternativa é formar o campo retrodifusor seletivo de boro e alumínio na face posterior, que possibilita passivar as duas superfícies da célula solar. Desta forma, a recombinação dos portadores de carga minoritários pode ser reduzida e, conseqüentemente, aumenta-se a eficiência. O objetivo deste trabalho é apresentar o processo de fabricação da célula solar de silício com maior eficiência desenvolvida no Brasil e analisar os parâmetros elétricos, a eficiência quântica interna e a refletância de dispositivos com e sem passivação com dióxido de silício, produzidos após a otimização dos parâmetros de processamento. Apresentam-se as etapas do processo desenvolvido para a fabricação de células solares com campo retrodifusor seletivo de boro e alumínio bem como quais os parâmetros de processo que foram otimizados. Constatou-se que todos os parâmetros elétricos melhoraram com a passivação proporcionada pela camada de SiO₂ e a eficiência média subiu de (16,0 ± 0,2) % para (16,9 ± 0,3) %. O fator de forma médio foi de (0,78 ± 0,02). A densidade de corrente de curto-circuito média aumentou 0,6 mA/cm² com o crescimento da camada de SiO₂. No entanto, a tensão de circuito aberto média, de (596,6 ± 2,6) mV, foi o parâmetro que mais aumentou. A eficiência quântica interna indicou que a camada de SiO₂ passiva eficazmente o emissor de fósforo. Como resultado, foi produzida a célula solar com maior eficiência no Brasil de 17,3 %, com um processo facilmente adaptado à indústria atual de células solares.

Palavras-chave: Células Solares de Silício, Campo Retrodifusor Seletivo, Passivação.

1. INTRODUÇÃO

A maioria das células solares fabricadas pela indústria são produzidas em lâminas de silício tipo p, que pode ser monocristalino ou multicristalino. O campo retrodifusor (BSF - *back surface field*) de alumínio homogêneo na face posterior é formado pela deposição de pasta de alumínio por serigrafia e no processo térmico da queima das pastas metálicas em forno de esteira também é realizada a difusão do alumínio. Este processo resulta em abaulamento da célula solar, principalmente em lâminas finas (Hilali *et al.*, 2007). No emissor de fósforo produzido na face frontal é depositado um filme fino de nitreto de silício que possui a função de passivar a superfície e formar a camada antirreflexo (AR). Neste tipo de célula solar, não é possível passivar a face posterior, pois o campo retrodifusor de alumínio é formado em toda a superfície. Uma alternativa à esta estrutura é formar o campo retrodifusor seletivo de boro e alumínio na face posterior, que possibilita reduzir a recombinação dos portadores de carga minoritários e a resistência em série bem como permite passivar esta superfície (Rahman e Khan, 2012), (Qiu *et al.*, 2015). O BSF seletivo pode ser formado pela difusão de boro com menor dopagem entre as trilhas metálicas, para reduzir a recombinação dos portadores de carga minoritários, e difusão de alumínio com maior profundidade entre as trilhas metálicas, para reduzir a resistência em série. A passivação das duas superfícies das células solares de silício cristalino reduz a recombinação dos portadores de carga minoritários em superfície e, conseqüentemente, a eficiência dos dispositivos aumenta (Aberle, 1999), (Qiu *et al.*, 2015), (Battaglia *et al.*, 2016).

A passivação das superfícies das células solares de silício cristalino pode ser implementada com diferentes técnicas e materiais para formar filmes finos (Rahman e Khan, 2012). Pode-se citar como os materiais mais usados o nitreto de silício (SiN_x), o dióxido de silício (SiO₂), o dióxido de titânio (TiO₂), o óxido de alumínio (Al₂O₃), entre outros. É possível realizar a passivação de ambas superfícies em uma única etapa térmica com o crescimento de dióxido de silício por meio de uma oxidação seca (Bonilla *et al.*, 2017). Foi comprovado que este dielétrico pode ser eficaz na passivação de regiões altamente dopadas n⁺ e p⁺ (Razera *et al.*, 2017), (Zanesco *et al.*, 2017), (Chen *et al.*, 2017). Porém, na oxidação térmica seca a taxa de crescimento é maior na região dopada com fósforo do que na região dopada com boro (Ho e Plummer, 1979). Em trabalhos anteriores foi constatado que uma camada de 10 nm de SiO₂ é eficaz em

passivar a região altamente dopada com fósforo n^+ (Zanesco^a e Moehlecke, 2015). Porém, o SiO_2 tem baixo índice de refração e, conseqüentemente, não é indicado para formar o filme antirreflexo e, portanto, geralmente é usado combinado com outras camadas dielétricas que formam o filme antirreflexo (Ye *et al.*, 2010).

Diferentes técnicas podem ser utilizadas para implementar a difusão de boro em lâminas de silício. O método convencional está baseado no tribrometo de boro (BBr_3). Neste caso, o nitrogênio passa pelo recipiente que contém o líquido e átomos de boro são levados para dentro do tubo de quartzo (Garcia *et al.*, 2013), (Garcia, 2016). Células solares foram desenvolvidas com emissor seletivo de boro, produzido por radiação laser e BBr_3 (Robledo *et al.*, 2017). Também foi verificado que o processo com BBr_3 resulta em baixa contaminação durante a difusão do boro e em boa homogeneidade da difusão (Komatsu *et al.*, 2009). Um método alternativo é a deposição de líquido dopante com boro na superfície da lâmina de Si por *spin-on* e a subsequente difusão em forno convencional (Zanesco^a e Moehlecke, 2012), (Moehlecke e Zanesco, 2015), (Zanesco e Moehlecke, 2016). Células solares bifaciais foram desenvolvidas em lâminas de Si tipo n com emissor de boro produzido a partir da deposição por *spin-on* do líquido com o dopante e foi constatado que esta técnica resulta em valores do tempo de vida dos portadores de carga minoritários e de eficiência similares aos valores obtidos com a difusão de boro realizada com BBr_3 (Barth *et al.*, 2013). Outra alternativa é a implantação de íons em imersão em plasma (*plasma immersion ion implantation*). Esta técnica foi utilizada para produzir células solares de emissor passivado com região posterior totalmente difundida (PERT - *passivated emitter rear totally diffused*) em silício tipo n a partir do diborano (B_2H_6) (Lerata *et al.*, 2016).

A célula solar com campo retrodifusor seletivo de boro e alumínio está sendo estudada (Zanesco e Moehlecke, 2016), pois evita o abaulamento e possibilita a passivação do emissor e do campo retrodifusor. Portanto, o objetivo deste trabalho é apresentar o processo de fabricação da célula solar com maior eficiência desenvolvida no Brasil e analisar os parâmetros elétricos, a eficiência quântica interna e a refletância de dispositivos com e sem passivação com dióxido de silício, após a otimização de parâmetros de processamento. Ressalta-se que o processo desenvolvido é facilmente adaptado à indústria atual de células solares.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas lâminas de Si-Cz, tipo p, grau solar, com 100 mm de diâmetro, espessura de (200 ± 30) μm , orientação dos planos cristalinos $\{100\}$ e resistividade de base entre 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ e 20 $\Omega\cdot\text{cm}$. O processo de produção das células solares de silício está resumido na Tab. 1 e consiste nas seguintes etapas: texturação, limpezas químicas nas superfícies, difusão de boro na face posterior, oxidação, difusão de fósforo na face frontal, ataque de silicatos, oxidação para passivação, deposição do filme antirreflexo, deposição da malha metálica na face frontal e na face posterior, queima das pastas de metalização e difusão de alumínio sob as trilhas metálicas na face posterior em forno de esteira e isolamento das bordas com radiação laser.

O processo iniciou com a texturação das lâminas de silício em uma solução de hidróxido de potássio (KOH) e álcool isopropílico. Na sequência, as lâminas de Si-Cz foram submetidas à limpeza química RCA (Kern, 1993) e na face posterior foi depositado por *spin-on* o líquido contendo boro PBF20, da Filmtronics. Após a evaporação dos solventes, as lâminas foram introduzidas no forno com tubo de quartzo para a difusão de boro na face posterior para formar o campo retrodifusor p^+ e, na mesma etapa térmica, foi realizada a oxidação para proteger a face dopada com boro da difusão de fósforo. Em seguida, foi atacado o óxido na face frontal para prepará-la para a difusão de fósforo e uma nova limpeza química RCA foi realizada.

A difusão de fósforo para formar o emissor n^+ foi implementada na temperatura de 845 $^\circ\text{C}$ (Zanesco^b e Moehlecke, 2015) e o silicato de fósforo e de boro formados durante as difusões foram atacados. O processo de difusão dos dopantes em ambas as faces com redução de etapas térmicas e limpezas químicas está sendo patenteado (Zanesco^b e Moehlecke, 2012). Uma nova limpeza química RCA foi realizada para preparar as lâminas de silício para a oxidação seca para passivação das duas superfícies no mesmo processo térmico. A continuação, foi depositado o filme antirreflexo de TiO_2 na face frontal por evaporação com feixe de elétrons e a malha metálica em ambas as faces foi implementada pela técnica de serigrafia. Para formar a malha metálica na face frontal, utilizou-se a pasta de prata PV17F, da Dupont. Na face posterior, formou-se também uma malha metálica que tem a função de formar o contato elétrico e o campo retrodifusor seletivo de alumínio. Após a secagem das pastas metálicas no forno de esteira, foi implementado o processo de queima das pastas em uma única etapa térmica. Durante o processo de queima ocorreu a difusão de alumínio na face posterior e, portanto, na região da malha metálica formou-se uma região com maior profundidade de dopagem, proporcionada pela difusão de alumínio, que forma o campo retrodifusor seletivo. Na última etapa, as lâminas foram cortadas com radiação laser em células solares com 4 cm^2 de área.

Na Tab. 1 resumem-se as etapas do processo que foram otimizadas para a estrutura da célula solar. Especificamente, variou-se a velocidade e o tempo de rotação do processo de deposição do líquido dopante com boro, a temperatura e o tempo de difusão de boro, a temperatura e o tempo da oxidação para passivação bem como avaliou-se a oxidação com e sem nitrogênio e com Trans-LC (trans-dicloroetileno). Também se otimizou experimentalmente a espessura do filme de TiO_2 , com e sem a camada de SiO_2 , depositado por canhão de elétrons e pela técnica de vapor químico em pressão atmosférica (APCVD - *atmospheric pressure chemical vapor deposition*) na face frontal e na face posterior. Da mesma forma, avaliou-se a espessura do filme de SiN_x , com e sem a camada de SiO_2 , depositado por canhão de elétrons e pelo método de vapor químico assistido por plasma (PECVD - *plasma enhanced chemical vapor deposition*). Também se avaliou o percentual da área posterior com pasta metálica e diferentes pastas de Al e Al/Ag

para formar o BSF seletivo posterior. A temperatura e a velocidade de esteira no processo de secagem e no processo de queima das pastas metálicas também foram otimizadas experimentalmente. Após o desenvolvimento e otimização do processo, foram produzidas células solares com e sem passivação com SiO₂, com a estrutura n⁺pp⁺ ilustrada na Fig. 1. Para isso, foram implementados 92 processos de produção de células solares, com 18 lâminas de silício em cada processo.

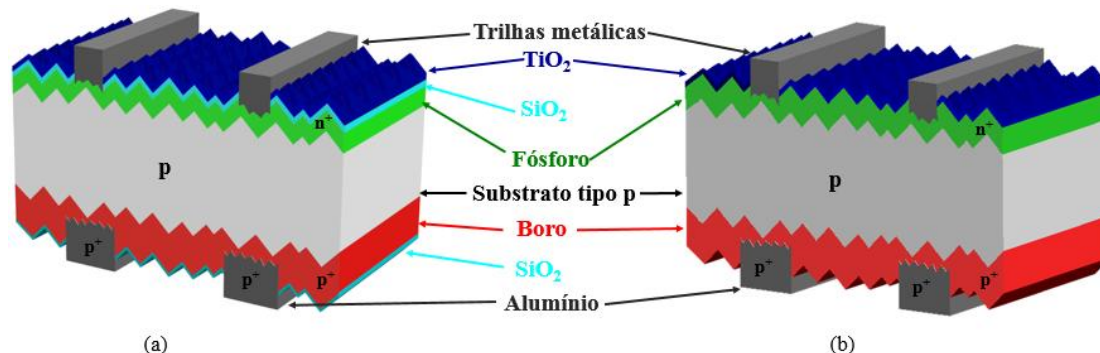


Figura 1 - Estrutura da célula solar com campo retrodifusor seletivo de boro e alumínio (a) com passivação e (b) sem passivação com SiO₂.

Tabela 1 - Etapas do processo de produção das células solares de silício com emissor de fósforo, campo retrodifusor seletivo de boro e alumínio e passivação das duas faces com dióxido de silício e parâmetros de processo otimizados.

Etapa do Processo	Otimização	Comentários	Referência
Texturação	-	-	(Moehlecke e Zanescos, 2009)
Limpeza química RCA	-	-	(Moehlecke e Zanescos, 2009)
Deposição do líquido com boro	sim	Variação da velocidade e do tempo de rotação	(Zanescos ^a e Moehlecke, 2012) (Zanescos e Moehlecke, 2016)
Difusão de boro e oxidação	sim	Variação da temperatura e do tempo de difusão de boro	(Crestani, 2016) (Crestani ^a et al., 2016) (Crestani ^b et al., 2016) (Zanescos e Moehlecke, 2016) (Crestani ^a et al., 2017)
Limpeza em HF e RCA	-	-	(Moehlecke e Zanescos, 2009)
Difusão de fósforo	-	-	(Cenci, 2012) (Cenci et al, 2014) (Zanescos ^b e Moehlecke, 2015)
Ataque do silicato de boro e de fósforo e limpeza RCA	-	-	(Zanescos ^a e Moehlecke, 2012)
Oxidação para passivação	sim	1)Variação da temperatura e do tempo de oxidação 2)Oxidação com e sem nitrogênio 3)Oxidação com Trans-LC	(Zanescos et al., 2018) (Razera, 2017) (Razera et al., 2017)
Deposição do filme antirreflexo	sim	1)Variação da espessura do filme de TiO ₂ com e sem passivação depositado por canhão de elétrons e por APCVD 2)Variação da espessura do filme de SiN _x com e sem passivação depositado por canhão de elétrons e por PECVD	(Zanescos e Moehlecke, 2016) (Aquino, 2017) (Model, 2017)
Deposição das malhas metálicas por serigrafia	sim	1)Variação do percentual da área com pasta metálica na face posterior 2)Avaliação de diferentes pastas de Al e Al/Ag para formar o BSF seletivo	(Zanescos e Moehlecke, 2016) (Crestani ^b et al., 2017)
Processo de queima das pastas metálicas e difusão de alumínio	sim	1)Variação da temperatura e da velocidade de esteira no processo de secagem das pastas 2)Variação da temperatura e da velocidade de esteira no processo de queima das pastas metálicas e difusão de alumínio	(Zanescos e Moehlecke, 2016)
Isolamento das bordas	-	-	(Moehlecke e Zanescos, 2009)

Mediu-se a resistência de folha do emissor de fósforo e do campo retrodifusor de boro em 13 regiões da lâmina de silício com o método denominado de “quatro-pontas”. A concentração do dopante em função da profundidade, após a difusão de boro e de fósforo, foi medida empregando a técnica ECV (*electrochemical capacitance-voltage profiling technique*) com o equipamento Wafer Profiler CVP21. Este método se caracteriza por ser uma técnica destrutiva, pois a concentração do dopante é medida e em seguida a amostra sofre um ataque químico para a realização da próxima medição.

Após o processamento, todas as células solares fabricadas foram caracterizadas por meio da medição da corrente elétrica em função da tensão aplicada (curva I-V) com auxílio de um simulador solar, sob condições padrão de medição: temperatura da célula solar de 25 °C, irradiância de 1000 W/m² e espectro AM1,5G. Utilizou-se, como padrão, uma célula solar calibrada no CalLab - FhG-ISE (*Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme*), Alemanha. Desta forma, obteve-se a densidade de corrente de curto-circuito, a tensão de circuito aberto, o fator de forma e a eficiência das células solares desenvolvidas. A densidade de corrente de curto-circuito é a razão entre a corrente de curto-circuito e a área da célula solar. Para avaliar e comparar a passivação na superfície mediu-se a eficiência quântica interna (EQI) das células solares com maior eficiência com o equipamento PVE300, fabricado pela empresa *Bentham*. A refletância foi medida com o espectrofotômetro modelo Lambda 950, da Perkin Elmer.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização das regiões altamente dopadas

Na Tab. 2 mostram-se os valores da resistência de folha do emissor de fósforo e do campo retrodifusor de boro medida em diferentes lâminas de silício após as difusões. A concentração dos dopantes em função da profundidade de junção é mostrada na Fig. 2. Neste caso, os processos foram implementados com temperatura de difusão de boro (T_{DB}) de 970 °C (Crestani^a *et al.*, 2016) e temperatura de difusão de fósforo (T_{DF}) de 845 °C. Nota-se que a resistência de folha do fósforo praticamente não é afetada pela oxidação, permanecendo com o valor de 65 – 66 Ω /□. No entanto, a resistência de folha de boro aumenta um pouco, de (44 ± 2) Ω /□ para (48 ± 2) Ω /□, devido a segregação do boro para a camada de SiO₂.

Tabela 2 – Valores da resistência de folha, concentração do dopante em superfície e profundidade de junção para o emissor de fósforo e campo retrodifusor de boro antes e após o processo de oxidação.

Processos	Resistência de Folha (Ω /□)		Concentração do Dopante (cm ⁻³)		Profundidade de Junção (μm)	
	Boro	Fósforo	Boro	Fósforo	Boro	Fósforo
Difusão de boro e fósforo	44 ± 2	65 ± 3	3,8 x 10 ¹⁹	1,0 x 10 ²¹	0,85	0,37
Difusão de boro e fósforo e oxidação	48 ± 2	66 ± 2	-	-	-	-

Da Fig. 2 observa-se que a profundidade da junção para o BSF de boro é da ordem de 0,9 μm e o emissor de fósforo é menos profundo. Por outro lado, a concentração em superfície do fósforo é maior, de aproximadamente 1,0 x 10²¹ cm⁻³, quando comparada com o valor correspondente ao BSF de boro, que é de 3,8 x 10¹⁹ cm⁻³.

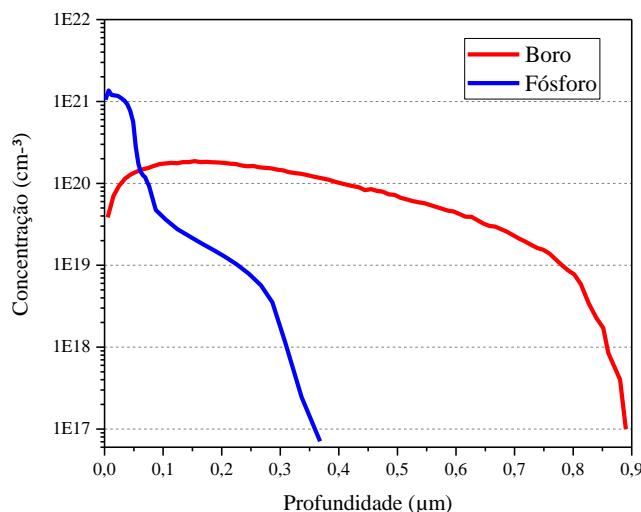


Figura 2 - Concentração de boro e de fósforo em função da profundidade na lâmina de silício antes da oxidação.

3.2 Características Elétricas das Células Solares

A densidade de corrente de curto-circuito (J_{SC}), a tensão de circuito aberto (V_{OC}), o fator de forma (FF) e a eficiência (η) das células solares com área de 4 cm^2 sem passivação de SiO_2 são apresentadas na Tab. 3. Nestas células solares o filme AR de TiO_2 , depositado pela técnica de canhão de elétrons, tem espessura de 150 nm e índice de refração de 1,6. Verifica-se que a eficiência média foi de $(16,0 \pm 0,2) \%$. A maior eficiência foi de 16,3 %. O fator de forma foi elevado para dispositivos com metalização por serigrafia e o valor médio foi de $(0,77 \pm 0,02)$.

Tabela 3 - Parâmetros elétricos das células solares processadas em lâminas de Si-Cz, tipo p, com campo retrodifusor seletivo de boro e alumínio sem passivação com SiO_2 .

Célula	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)
9 - 1	584,5	35,7	0,782	16,3
9 - 2	581,4	35,1	0,782	16,0
9 - 3	589,7	35,8	0,762	16,1
9 - 4	580,9	36,6	0,747	15,9
9 - 6	581,6	35,2	0,775	15,9
9 - 9	580,8	36,3	0,743	15,7
Média	583 ± 4	$35,8 \pm 0,6$	$0,77 \pm 0,02$	$16,0 \pm 0,2$

Na Tab. 4 mostram-se os parâmetros elétricos das células solares com passivação. Neste caso, o filme AR de TiO_2 foi otimizado em função da espessura da camada de SiO_2 na face frontal. Foi depositado um filme de TiO_2 com espessura de 40 nm sobre a camada de SiO_2 com espessura de 50 nm. Na face posterior a espessura da camada de SiO_2 foi menor, de apenas 7 nm. O índice de refração do SiO_2 foi de 1,5.

Todos os parâmetros elétricos médios aumentaram com a passivação. Nota-se que com a passivação, a eficiência média subiu para $(16,9 \pm 0,3) \%$. O fator de forma médio, de $(0,78 \pm 0,02)$, também foi um pouco maior. A densidade de corrente de curto-circuito média aumentou de $(35,8 \pm 0,6) \text{ mA/cm}^2$ para $(36,4 \pm 0,2) \text{ mA/cm}^2$, ou seja, $0,6 \text{ mA/cm}^2$. A tensão de circuito aberto foi o parâmetro elétrico que mais aumentou, de $(583,2 \pm 3,5) \text{ mV}$ para $(596,6 \pm 2,6) \text{ mV}$, ou seja 13,4 mV. Este fato deve-se à passivação eficaz do dióxido de silício, que reduz a recombinação dos portadores de carga minoritários nas superfícies.

Tabela 4 - Parâmetros elétricos das células solares processadas em lâminas de Si-Cz, tipo p, com campo retrodifusor seletivo de boro e alumínio com passivação com SiO_2 .

Célula	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)
6 - 1	598,2	36,5	0,790	17,2
6 - 2	599,8	36,5	0,744	16,3
6 - 3	594,4	36,1	0,792	17,0
6 - 4	599,2	36,5	0,792	17,3
6 - 6	594,5	36,2	0,790	17,0
6 - 7	596,7	36,5	0,769	16,7
6 - 9	593,2	36,3	0,785	16,9
Média	$596,6 \pm 2,6$	$36,4 \pm 0,2$	$0,78 \pm 0,02$	$16,9 \pm 0,3$

Na Fig. 3 comparam-se as curvas J-V das células solares com maior eficiência processadas com e sem passivação. Confirma-se que a tensão de circuito aberto é o parâmetro que mais aumentou com a passivação. Portanto, devido principalmente à melhora na tensão de circuito aberto, a maior eficiência foi de 17,3 %. Esta eficiência é o maior valor medido em células solares de silício desenvolvidas no Brasil e é um pouco menor que a eficiência média dos dispositivos produzidos pela indústria, que é da ordem de 17,8 % (Battaglia *et al.*, 2016). Na Fig. 3 nota-se que ocorre um acréscimo na corrente elétrica com o aumento da tensão aplicada a partir da tensão de aproximadamente 0,15 V. Este pode ser resultado do método de difusão dos dopantes. Provavelmente, produziu-se um dispositivo similar à um diodo associado à célula solar. Este fenômeno está limitando a corrente de curto-circuito, que poderia ser maior.

3.3. Comparação da eficiência quântica interna e refletância

A eficiência quântica interna (EQI) é uma medida importante para avaliar a passivação da célula solar e a recombinação nas regiões altamente dopadas. Por exemplo, se a passivação é mais eficaz no emissor frontal, reduzindo a recombinação dos portadores de carga, a EQI será maior para comprimentos de onda menores, entre $0,3 \mu\text{m}$ e $0,5 \mu\text{m}$. Na Fig. 4(a) e 4(b) compara-se a EQI e a refletância, respectivamente, das células solares com maior eficiência e com e sem passivação. A partir da Fig. 4(a), observa-se que para os dispositivos com passivação a EQI é maior até o comprimento de onda de aproximadamente $0,5 \mu\text{m}$, indicando que a passivação é eficaz no emissor de fósforo. A camada de SiO_2 de 7 nm crescida no campo retrodifusor de boro não é eficaz para passar o campo retrodifusor, pois para comprimentos de onda maiores que $0,8 \mu\text{m}$ não se observam diferenças entre a EQI correspondente ao dispositivo

com e sem passivação. O baixo valor do tempo de vida dos minoritários na base também contribui com o valor reduzido da EQI para maiores comprimentos de onda.

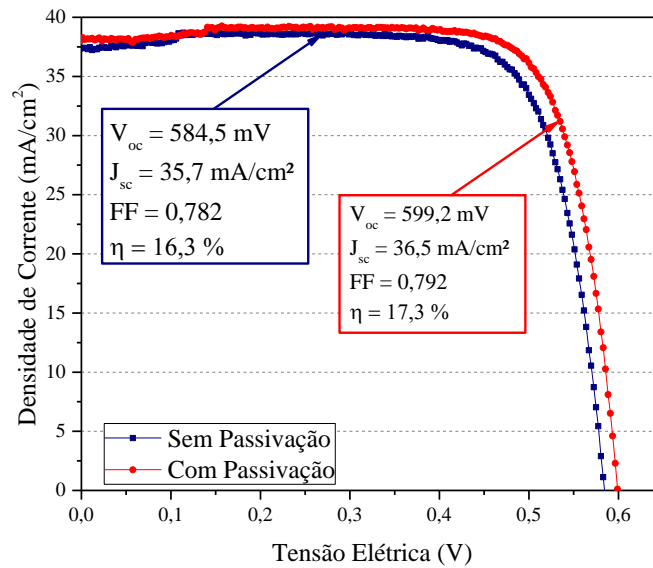


Figura 3 - Curva J-V das células solares de maior eficiência com campo retrodifusor seletivo e com e sem passivação com SiO₂ em ambas as superfícies.

Em relação à refletância, para dispositivos sem passivação, o mínimo da refletância ocorre para comprimentos de onda maiores, da ordem de 700 nm. Estes comprimentos de onda correspondem aos maiores valores da EQI, indicando que a otimização experimental do filme antirreflexo foi correta. Por outro lado, o mínimo da refletância para a célula solar com passivação ocorre para comprimentos de onda próximos a 500 nm onde ocorre a maior EQI. A refletância média ponderada (Zhao e Green, 1991) foi de 2,4 % (sem passivação) e 2,9 % (com passivação) medida em amostras sem metalização.

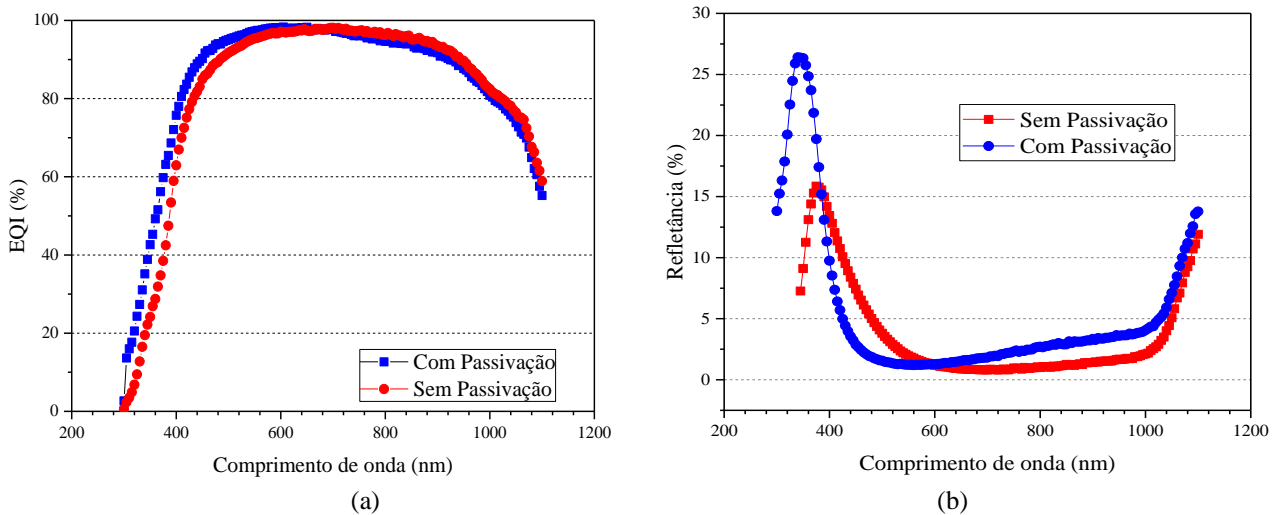


Figura 4 - (a) Eficiência quântica interna e (b) refletância das células solares com maior eficiência sem passivação e com filme antirreflexo de TiO₂ e com passivação com SiO₂ e filme antirreflexo de TiO₂.

4. CONCLUSÕES

Apresentaram-se as etapas do processo desenvolvido para a fabricação de células solares de silício com campo retrodifusor seletivo de boro e alumínio bem como os parâmetros do processo que foram otimizados. Como resultado, foi produzida a célula solar com maior eficiência, de 17,3 %, no Brasil, com um processo facilmente adaptado à indústria atual de células solares.

Verificou-se que a resistência de folha do emissor de fósforo praticamente não foi afetada pela oxidação, porém, a resistência de folha do campo retrodifusor de boro aumentou um pouco.

Todos os parâmetros elétricos médios melhoraram com a passivação com SiO₂ e a eficiência média subiu de (16,0 ± 0,2) % para (16,9 ± 0,3) %. O fator de forma também melhorou e o valor médio foi de (0,78 ± 0,02). A

densidade de corrente de curto-circuito média aumentou $0,6 \text{ mA/cm}^2$ com o crescimento da camada de SiO_2 . No entanto, a tensão de circuito aberto foi o parâmetro elétrico que mais aumentou. Após a oxidação para passivação, o valor médio da V_{OC} foi de $(596,6 \pm 2,6) \text{ mV}$, ou seja, $13,4 \text{ mV}$ maior que a V_{OC} média dos dispositivos sem passivação.

A eficiência quântica interna das células solares com passivação foi maior até o comprimento de onda de aproximadamente $0,5 \mu\text{m}$, indicando que a camada de SiO_2 de 50 nm passiva eficazmente o emissor de fósforo. Por outro lado, a camada de 7 nm de SiO_2 crescida no campo retrodifusor de boro não foi eficaz para passivar esta superfície. A partir da eficiência quântica interna também se constatou que a recombinação dos portadores de carga minoritários na região do BSF de boro é maior do que no emissor.

Os valores mínimos da refletância correspondem aos maiores valores da eficiência quântica interna tanto para células solares com quanto sem a camada de SiO_2 . A refletância média ponderada foi de $2,9 \%$ e $2,4 \%$ para dispositivos com e sem passivação, respectivamente.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Eletrosul pela subvenção do projeto de P&D intitulado "Desenvolvimento de Processos Industriais para Fabricação de Células Solares com Pasta de Alumínio e Passivação", Convênio ELETROSUL nº 1110140010, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

REFERÊNCIAS

- Aberle, A. G., 1999. *Crystalline Silicon Solar Cells*, UNSW Publishing and Printing Services, 335 p.
- Aquino, J., 2017. *Células Solares com Campo Retrodifusor Seletivo: Passivação Frontal e Posterior com Nitreto de Silício*, Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais), PGETEMA, PUCRS, Porto Alegre, 103p.
- Barth, S., Doll, O., Koehler, I., Neckermann, K., Blech, M., Lawrenz, A., Edler, A., Kopeček, R., Schneider, J. J., 2013. 19.4 Efficient bifacial solar cell with spin-on boron diffusion, *Energy Procedia*, vol. 38, pp. 410-415.
- Battaglia, C., Cuevas, A., Wolf, S. D., 2016. High-efficiency crystalline silicon solar cells: status and perspective, *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, pp. 1552-1576.
- Bonilla, R. S., Reichel, C., Hermle, M., Hamer, P., Wilshaw, P. R., 2017. Long term stability of c-Si surface passivation using corona charged SiO_2 , *Applied Surface Science*, vol. 412, pp. 657-667.
- Cenci, A. S., Zanesco, I., Moehlecke, A., 2014. Influência dos parâmetros de difusão de fósforo e da espessura do filme antirreflexo em células solares n^+pn^+ . V CBENS - V Congresso Brasileiro de Energia Solar, Associação Brasileira de Energia Solar, pp. 1-9, Recife.
- Cenci, A. S., 2012. *Desenvolvimento de Células Solares com Metalização por Serigrafia: Influência do Emissor n^+* , Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais), PGETEMA, PUCRS, Porto Alegre, 150 p.
- Chen, Y., Zhong, S., Tan, M., Shen, W. 2017. SiO_2 passivation layer grown by liquid phase deposition for silicon solar cell application, *Frontiers in Energy*, vol. 11(1), pp. 52-59. Doi 10.1007/s11708-016-0429-3.
- Crestani^a, T., Zanesco, I., Moehlecke, A., 2017. Influência da passivação em células solares de silício com campo retrodifusor seletivo de alumínio e boro, *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, vol. 14, n. 3, pp. 1-10.
- Crestani^b, T., Zanesco, I., Moehlecke, A., Aquino, J., Model, J. C. M., Razera, R. A. Z., Ly, M., 2017. Análise da influência de diferentes tipos de pastas metálicas na formação do campo retrodifusor seletivo em células solares de silício, *XL Reunión de Trabajo de la Asociación Argentina de Energías Renovables y Medio Ambiente*, vol. 5, pp. 04.23-04.33, San Juan.
- Crestani^a, T., Zanesco, I., Moehlecke, A., Razera, R. A. Z., Aquino, J., Model, J. C. M., Ly, M., 2016. Desenvolvimento do campo retrodifusor seletivo de alumínio e boro em células solares de silício, *VI CBENS - VI Congresso Brasileiro de Energia Solar*, pp. 1-8, Belo Horizonte.
- Crestani^b, T., Zanesco, I., Moehlecke, A., Razera, R. A. Z., Aquino, J., Model, J. C. M., Ly, M., 2016. Influência do tempo de difusão de boro no campo retrodifusor seletivo de alumínio e boro em células solares de silício, *XXXIX Reunión de Trabajo de la Asociación Argentina de Energías Renovables y Medio Ambiente*, vol. 4, pp. 04.23-04.34, La Plata.
- Crestani, T., 2016. *Desenvolvimento do campo retrodifusor seletivo de alumínio e boro*, Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais), PGETEMA, PUCRS, Porto Alegre, 120 p.
- Garcia, S. B., 2016. *Desenvolvimento e Comparação de Células Solares p^+nn^+ com Emissor Seletivo e Homogêneo*, Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais), PGETEMA, PUCRS, Porto Alegre, 198 p.
- Garcia, S. B., Moehlecke, A., Zanesco, I., 2013. Caracterização e análise de um forno para fabricação de células solares. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, vol. 10, pp. 138-145.
- Hilali, M. M., Gee, J. M., Hacke, P., 2007. Bow in screen-printed back-contact industrial silicon solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 91, pp. 1228-1233.
- Ho, C. P., Plummer, J. D. Si/SiO_2 interface oxidation kinetics: A physical model for the influence of high substrate doping levels, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 126, n. 9, pp.1523-1530.
- Kern, W., 1993. *Handbook of semiconductor wafer cleaning technology*, New Jersey, Noyes Publications, 634 p.
- Komatsu, Y., Mihailtchi, V.D., Geerligs, L.J., VanDijk, B., Remb, J.B., Harris, M., 2009. Homogeneous p^+ emitter diffused using boron tribromide for record 16.4 % screen-printed large area an-type mc-Si solar cell, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 93, pp.750-752.

- Lerata, J. F., Desruesa, T., Percheca, J. L., Coigb, M., Milesib, F., Mazenb, F., Michelc, T., Rouxc, L., Veschetti, Y., Dubois, S., 2016. Boron emitter formation by plasma immersion ion implantation in n-type PERT silicon solar cells, *Energy Procedia*, vol. 92, pp. 697–701.
- Model, J. C. M., 2017. Desenvolvimento e análise de passivação com dióxido de titânio em células solares com campo retrodifusor seletivo, *Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais)*, PGETEMA, PUCRS, Porto Alegre. 79 p.
- Moehlecke, A., Zanesco, I., 2015. Desenvolvimento de Células Solares Eficientes em Lâminas de Silício Tipo n, *Relatório Final de Projeto de P&D, Convênio FINEP nº 2102/09*, 265 p.
- Moehlecke, A., Zanesco, I., 2009. Planta Piloto de Produção de Módulos Fotovoltaicos com Tecnologia Nacional, *Relatório Final de Projeto de P&D, Convênio FINEP nº 0997/04/09*, 96 p.
- Qiu, Y., Wang, L., Hao, H., Shi, W., Lu, M., 2015. A synergetic effect of surface texture and field-effect passivations on improving Si solar cell performance, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 71, pp. 96-100.
- Rahman, M. Z., Khan, S. I., 2012. Advances in surface passivation of c-Si solar cells, *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, vol. 1, n. 1, pp. 1-11.
- Razera, R. A. Z., Zanesco, I., Moehlecke, A., Boudinov, H., 2017. Passivation Analysis of the Emitter and Selective Back Surface Field of Silicon Solar Cells, *32nd Symposium on Microelectronics Technology and Devices*, pp. 1-4, Fortaleza.
- Razera, R. A. Z., 2017. Desenvolvimento e Análise da Passivação com Dióxido de Silício de Células Solares com Campo Retrodifusor Seletivo, *Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais)*, PGETEMA, PUCRS, 95 p.
- Robledo, S. F., Nekarda, J., Büchler, A., 2017. A laser induced forward transfer process for selective boron emitters. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 161, pp. 397–406.
- Ye, L., Harder, N.P., Brendel, R., 2010. Effect of SiO₂ thicknesses in thermal-SiO₂/PECVD-SiN stacks on surface passivation of n-type Cz silicon substrates, *35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 1207-1209.
- Zanesco, I., Moehlecke, A., 2016. Desenvolvimento de Processos Industriais para Fabricação de Células Solares com pasta de Al e Passivação, *Relatório Final de Projeto de P&D, Convênio ELETROSUL nº 1110140010*, 379 p.
- Zanesco^a, I., Moehlecke, A., 2015. Analysis of the silicon dioxide passivation and forming gas annealing in silicon solar cells, *ISES Solar World Congress*, pp. 1-9, Daegu.
- Zanesco^b, I., Moehlecke, A., 2015. Células Solares de Alta Eficiência com Emissores Seletivos. *Relatório Final de Projeto de P&D, Convênio CEEE-D nº 9942400*, 210 p.
- Zanesco^a, I., Moehlecke, A., 2012. Desenvolvimento de tecnologias industriais de fabricação de células solares e módulos fotovoltaicos, *Relatório Final de Projeto FINEP, Convênio FINEP 01.080635.00, ref 1359/08*.
- Zanesco^b, I., Moehlecke, A., 2012. Processo de difusão de dopantes em lâminas de silício para a fabricação de células solares, *BR Patent PI12 030 606, BR 10 2012 030 606 9*.
- Zanesco, I.; Razera, R. A. Z. ; Moehlecke, A., 2018. Análise da passivação com SiO₂ na face posterior e frontal de células solares com campo retrodifusor seletivo, *Materia-Rio de Janeiro*, v. 22, p. 11924-9.
- Zao, J., Green. M., 1991. Optimized antireflection coating for high-efficiency silicon solar cells, *IEEE transactions on Electron Devices*, vol. 38, n. 8, pp. 1925-1934.

DEVELOPMENT OF THE SOLAR CELL WITH HIGHER EFFICIENCY IN BRASIL AND WITH INDUSTRIAL PROCESS

Abstract. *In the crystalline silicon solar cells manufactured by the industry the aluminum back surface field (BSF) is homogeneous, which results in bowing of the solar cell and does not allow to passivate the rear face. An alternative is to form the selective BSF of boron and aluminum in the rear face, which makes possible to passivate the both surfaces of the solar cell. In this way, the recombination of the minority charge carriers may be reduced and, consequently, the efficiency increases. The goal of this paper is to present the process of manufacturing the silicon solar cell with higher efficiency developed in Brazil and to analyze the electrical parameters, the internal quantum efficiency and the reflectance of devices with and without passivation with silicon dioxide, produced after the optimization of processing parameters. The steps of the process developed to produce solar cells with boron and aluminum selective BSF as well as the optimized process parameters were presented. All electrical parameters improved with the passivation provided by the SiO₂ layer and the average efficiency increased from (16.0 ± 0.2) % to (16.9 ± 0.3) %. The average fill factor was (0.78 ± 0.02). The average short-circuit current density increased 0.6 mA/cm² with the growth of the SiO₂ layer. However, the higher increasing was observed in the average open circuit voltage of (596.6 ± 2.6) mV. The internal quantum efficiency indicated that the SiO₂ layer passivated efficiently the phosphorus emitter. As a result, the solar cell developed in Brazil with the highest efficiency, of 17.3%, was produced by a process easily adapted to the current solar cell industry.*

Key words: *Silicon Solar Cells, Selective Back Surface Field, Passivation*