

INFLUÊNCIA DA VAZÃO DE OXIGÊNIO E NITROGÊNIO NA ESPESSURA DA CAMADA DE ÓXIDO DE SILÍCIO PARA PASSIVAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES BIFACIAIS

João Victor Zanatta Britto – joao.britto@acad.pucrs.br

Izete Zanesco

Adriano Moehlecke

Lucas Teixeira Caçapietra Pires da Silva

Moussa Ly

Bruno Inácio da Silva Roux Leite

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

4.1. Materiais e tecnologias de células para conversão fotovoltaica

Resumo. A passivação das superfícies em células solares bifaciais visa o aumento da eficiência e da bifacialidade. O objetivo deste trabalho é analisar a influência da vazão de oxigênio e nitrogênio na espessura da camada de óxido de silício crescida no emissor e no campo retrodifusor para passivar células solares bifaciais PERT base p. Três processos de oxidação térmica seca foram desenvolvidos para crescer a camada de óxido de silício para passivação: com vazão padrão de oxigênio, com redução de 30% da vazão de oxigênio e com redução de 30% da vazão de oxigênio e adição de nitrogênio. A caracterização das camadas foi realizada por espectroscopia por energia dispersiva e pela determinação da espessura e do índice de refração com a técnica de elipsometria. A concentração de oxigênio e a espessura da camada de óxido de silício no emissor foi maior que no campo retrodifusor. Com o processo com redução de oxigênio, observou-se uma tendência de aumento da concentração de oxigênio na camada de passivação no emissor e no campo retrodifusor, em comparação com o processo com vazão padrão de oxigênio. A espessura do óxido de silício no campo retrodifusor foi maior, mas no emissor a espessura da camada foi similar. Também se constatou a tendência de aumento do índice de refração do óxido de silício no emissor com a redução de oxigênio. Para o processo com nitrogênio, ocorreu menor taxa de crescimento da camada de óxido de silício no emissor e a diferença entre a espessura da camada de passivação crescida no emissor e no campo retrodifusor foi a menor. Concluiu-se que é possível reduzir a vazão de oxigênio em 30% para a passivação de células solares PERT base p.

Palavras-chave: Células Solares Bifaciais, Passivação, Óxido de Silício

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVO

Nos últimos anos, os avanços na tecnologia de células solares baseadas em silício cristalino têm desempenhado um papel crucial na transformação do cenário da tecnologia fotovoltaica. O custo nivelado de energia (LCOE) diminuiu significativamente, passando de 0,42 US\$/kWh em 2010 para 0,05 US\$/kWh em 2021 (Our World in Data, 2023). Essa redução expressiva do LCOE é resultado de dois fatores-chave: a diminuição dos custos associados à produção de dispositivos fotovoltaicos e o aumento da eficiência de conversão das células solares.

Até 2016, a maioria das células solares era processada a partir de lâminas de silício tipo p dopadas com boro, com difusão de fósforo para formar a junção pn e com campo retrodifusor (BSF – *back surface field*) de alumínio em toda a superfície posterior. Essa estrutura de células solares é conhecida como Al-BSF e seu processamento foi descrito pela primeira vez em 1972. Desde então, a maturidade da tecnologia possibilitou a redução dos custos de processamento e melhorias pontuais possibilitaram o aumento da eficiência, em especial a formação dos contatos metálicos por serigrafia, a texturação efetiva da superfície e a passivação eficaz do emissor e do campo retrodifusor (Ballif *et al.*, 2022). Atualmente, a produção de células é baseada em dispositivos de alta eficiência, os quais exigem passivação efetiva em ambas as superfícies (Glunz e Feldmann, 2018). Logo, está ocorrendo uma migração da estrutura Al-BSF para estruturas da família PERC (*passivated emitter and rear cell*), as quais possibilitam alcançar maior eficiência (VDMA, 2023). A célula solar com emissor passivado e região posterior totalmente difundida (PERT – *passivated emitter and rear totally diffused*), processada a partir de silício monocristalino tipo p, é uma das estruturas pertencentes à família PERC.

Células solares da família PERC, de forma geral, se distinguem das células Al-BSF quanto ao processamento da superfície posterior. O BSF de alumínio, presente nas células solares Al-BSF, foi uma solução econômica para simultaneamente formar o contato elétrico posterior e uma região altamente dopada do mesmo tipo que a base para reduzir a recombinação dos portadores de carga minoritários. Entretanto, esta tecnologia, tornou-se limitadora para o aumento da eficiência de conversão de energia quando perdas em outras regiões da célula solar foram reduzidas.

As células solares bifaciais PERC base p são produzidas com difusão de boro para formar o campo retrodifusor, que possibilita a formação de uma camada dielétrica de passivação para reduzir a recombinação dos portadores de carga minoritários. Além disso, nas células PERC, a formação do BSF possibilitou a redução da área de contato metálico, diminuindo a interface metal-silício, e, conseqüentemente, possibilitando a absorção de radiação solar incidente na superfície posterior, resultando na estrutura bifacial. A principal diferença entre as células solares da família PERC é em relação à formação da região altamente dopada posterior. Nos dispositivos PERT, o campo retrodifusor é formado pela difusão homogênea do dopante em toda a superfície, com um processamento mais simplificado em comparação com os métodos empregados nas outras configurações da mesma família. Conseqüentemente, nas células solares PERT a eficiência máxima teórica é um pouco menor (Blakers, 2019).

Desde 2015, as células solares bifaciais estão sendo produzidas industrialmente. Em 2022, o mercado de células solares bifaciais foi de 65 % e há previsão de chegar em 90 % em uma década (VDM, 2023). Em células solares bifaciais PERT base p, o coeficiente de bifacialidade é menor que nos dispositivos base n (Zanescio *et al.*, 2023). Para aumentar o coeficiente de bifacialidade, uma linha de pesquisa em dispositivos base p é a passivação de alta qualidade nas duas superfícies, pois a eficiência de conversão é limitada principalmente pela recombinação dos portadores de carga minoritários na superfície, em defeitos no volume e na interface metal-silício nos contatos metálicos. Com o intuito de reduzir a recombinação, camadas de materiais dielétricos para passivação são formadas sobre as superfícies do silício cristalino, promovendo dois principais efeitos: a redução da taxa de captura dos portadores de carga minoritários, obtida com a redução da densidade de ligações incompletas, e a redução da concentração dos portadores de carga minoritários na superfície, promovida pela formação de um campo elétrico (Bonilla *et al.*, 2017).

Um material utilizado para formar a camada dielétrica de passivação é o óxido de silício, o qual promove uma excelente passivação, possuindo a menor densidade de estados na superfície em comparação com outros materiais. Entretanto, por apresentar um baixo índice de refração é frequentemente combinado com outros materiais em configuração de múltiplas camadas. O óxido de silício é geralmente formado por oxidação térmica seca, e sua morfologia é influenciada pela temperatura, pelo 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 crescimento do óxido de silício afeta as características da camada formada (Azman *et al.*, 2014) e, conseqüentemente, pode influenciar na qualidade da passivação das superfícies da lâmina de silício dopada com boro ou com fósforo. Foi observado que a introdução de nitrogênio durante o processo de oxidação reduz 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).

Considerando que a vazão dos gases é um parâmetro que afeta a camada de passivação de células solares, o objetivo deste artigo é analisar a influência da vazão de oxigênio e nitrogênio na espessura da camada de óxido de silício crescida no emissor e no campo retrodifusor, produzida por meio de oxidação seca. A camada de óxido de silício desempenha um papel fundamental na passivação das regiões altamente dopadas com fósforo e com boro em células solares bifaciais PERT, que têm se destacado como uma tecnologia promissora na produção industrial.

2. METODOLOGIA

2.1 Processo de produção das amostras

As amostras com a estrutura da célula solar bifacial PERT foram produzidas a partir de lâminas de silício monocristalino tipo p, crescido pelo método Czochralski. Foram utilizadas nove lâminas com as seguintes especificações: grau solar, orientação dos planos cristalinos {100}, espessura de (200 ± 30) µm, diâmetro de (100 ± 0,5) mm e resistividade de base variando de 1 Ω.cm a 20 Ω.cm. O processo de produção das amostras é apresentado pela Fig. 1.

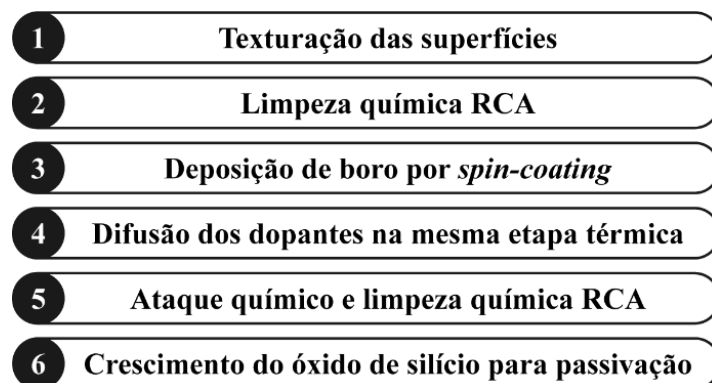


Figura 1 - Etapas do processo de produção das amostras com a estrutura de células solares bifaciais PERT base p.

Inicialmente, as nove lâminas de silício foram submetidas ao processo de texturação, o qual consiste no ataque anisotrópico em uma solução de álcool isopropílico, água deionizada e hidróxido de potássio na temperatura de 80 °C. O ataque químico ocorre de forma mais rápida nos planos {100} e promove a exposição dos planos {111}, resultando na formação de micropirâmides de base quadrada com altura variando de 5 a 7 micrometros (Suaia, 2013). Após o processo de texturação, as lâminas foram imersas na solução química RCA constituída de água deionizada, ácido clorídrico e peróxido de hidrogênio (5:1:1) a 80 °C por 10 minutos (Kern, 1993).

A difusão de boro e de fósforo na mesma etapa térmica foi realizada 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 e Moehlecke, 2018). Inicialmente, o dopante boro foi depositado a partir da solução líquida PBF20, fornecida pela *Filmtronics*, sobre uma das faces de cada lâmina de silício, de acordo com a técnica de *spin-coating*. Cada lâmina foi submetida a rotação de 1000 rpm por 30 segundos para a distribuição homogênea do líquido com o dopante e foi realizada a evaporação de solvente em estufa. Após a deposição, foi feita a difusão de boro e de fósforo na mesma etapa térmica em um forno de difusão convencional da marca *Bruce*. A difusão de boro foi efetuada a 950 °C (Crestani, 2021). A difusão de fósforo foi realizada usando POCl₃ como fonte de fósforo e na temperatura de 845°C (Zanesco e Moehlecke, 2016). Após a difusão dos dois dopantes, as amostras foram submetidas a um ataque químico em ácido fluorídrico para a remoção dos silicatos formados durante o processo de difusão seguido de uma nova limpeza RCA.

A passivação da superfície das lâminas de silício foi realizada por oxidação térmica seca, para crescer uma camada de óxido de silício sobre ambas as faces das amostras, sob temperatura de 800 °C e com duração de 45 minutos (Zanesco e Moehlecke, 2015). Conforme mostra a Fig. 2, três processos de oxidação térmica seca com vazões diferentes de N₂ e O₂ na câmara de processamento foram implementados: I) com vazão padrão de O₂ (V_P) e amostras 5, 6 e 9; II) com vazão de O₂ reduzida em 30% (V_{RO}) e amostras 1, 3 e 7; III) com vazão de O₂ reduzida em 30% e adição de N₂ equivalente à redução de 30% de O₂ (V_{AN}) e amostras 2, 4 e 8.

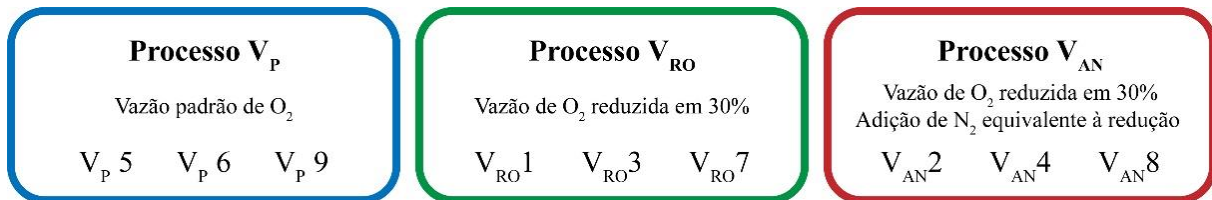


Figura 2 - Processos de oxidação térmica seca realizados.

2.2 Métodos de caracterização

As amostras foram caracterizadas quanto à espessura e concentração de oxigênio na camada crescida na face do emissor de fósforo e na face do campo retrodifusor de boro. Além disso, o índice de refração do óxido de silício na face do emissor também foi estimado. A concentração de oxigênio na superfície foi estimada por espectroscopia por energia dispersiva (EDS) no microscópio eletrônico de varredura do Laboratório Central de Microscopia e Microanálise da PUCRS. Uma amostra de cada processo foi submetida à análise. A espessura da camada de óxido de silício e o índice de refração foram estimados pela técnica de elipsometria. 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 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 em diferentes comprimentos de onda e é definida em função amplitude relativa (Ψ) e da mudança de fase (Δ). A partir da regressão não-linear da curva obtida com o elipsômetro é possível estimar a espessura e o índice de refração do material de uma amostra. Por ser uma técnica óptica não destrutiva, a elipsometria é usada para obter a espessura de filmes finos e propriedades ópticas. A principal vantagem é a independência de qualquer referencial, permitindo uma medição absoluta (Tompkins e Irene, 2005).

Os parâmetros Ψ e Δ foram obtidos na faixa de comprimentos de onda de 200 nm a 1000 nm com o elipsômetro modelo GES5-E fabricado pela empresa *Semilab*. O equipamento é constituído por 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 ângulo de inclinação da fonte e do detector em relação à superfície da amostra e a inclinação da amostra em relação à normal foram ajustados com o intuito de minimizar a dispersão da radiação eletromagnética causada pelas micropirâmides. O detector e a fonte foram configurados com uma inclinação de 75° e a amostra foi inclinada em 40° em relação à normal (Fujiwara e Collins, 2018).

Uma estrutura composta por três camadas sobre um substrato de silício cristalino foi considerada para o método de regressão: uma camada superficial rugosa, uma camada de óxido de silício e uma camada interfacial. O método de aproximação média efetiva de Bruggeman (*Bruggeman's effective medium approximation model*) foi utilizado para modelar a camada interfacial, sendo definida uma combinação de 50% silício cristalino e 50% óxido de silício, e para modelar a camada rugosa foi definida uma combinação de 50% vazios e 50% óxido de silício (Liu *et al.*, 2018). Para

modelar o silício cristalino, os valores tabelados do índice de refração e do coeficiente de extinção referentes ao silício cristalino com orientação (111) foram considerados. Para o óxido de silício, o modelamento foi realizado pela lei da dispersão.

O modelo de dispersão de Drude foi utilizado em associação a um modelo de dispersão para a região azul do espectro visível. De forma geral, a radiação eletromagnética apresenta maior interação quanto menor for o comprimento de onda, logo, a rugosidade na superfície e a não-uniformidade da camada de óxido de silício podem prejudicar a realização de uma regressão confiável. Para a região azul, cinco leis de dispersão foram consideradas em combinação com o modelo de Drude: Cauchy (CC), Cauchy modificado (MC), Sellmeier 2 (S2), Sellmeier 3 (S3) e exponenciais sucessivas (ES). Com base no resultado que melhor apresentou coerência matemática e física foi selecionado o método de regressão que apresentou um coeficiente de determinação (R^2) adequado ($> 0,90$) e que apresentou a menor variação dentre os valores de espessura para amostras de um mesmo processo (Tompkins e Irene, 2005). 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.

3. RESULTADOS E ANÁLISE

3.1 Análise da camada de óxido de silício pelo método de espectroscopia por energia dispersiva

A determinação do percentual de oxigênio na camada de óxido de silício foi realizada por EDS. Foram realizadas medições nas superfícies do lado do emissor e do campo retrodifusor de uma amostra para cada um dos três processos de oxidação térmica seca. Os resultados dessa análise são apresentados na Fig. 3.

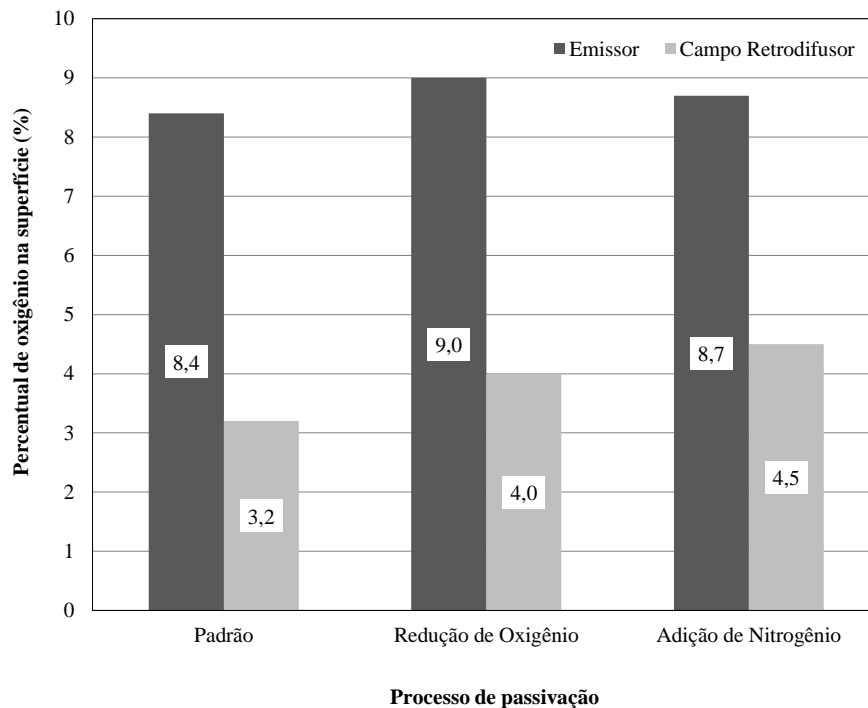


Figura 3 - Percentual de oxigênio na superfície da camada de óxido de silício crescida no lado do emissor e do campo retrodifusor para as amostras processadas com diferentes vazões de oxigênio e nitrogênio.

O menor percentual de oxigênio na camada de passivação foi detectado para a amostra submetida ao processo com vazão padrão de oxigênio (V_P), tanto no emissor (8,4%) quanto no campo retrodifusor (3,2%). Comparativamente, o maior percentual de oxigênio no emissor (9%) e no campo retrodifusor (4,5%) foi detectado na amostra processada com redução da vazão de oxigênio (V_{RO}) e na amostra processada com redução da vazão de oxigênio e adição de nitrogênio (V_{AN}), respectivamente. É importante evidenciar que, independentemente do processo, a concentração de oxigênio na camada crescida no emissor foi maior que aquela obtida no campo retrodifusor, sendo a maior diferença observada para o processo V_P e a menor observada para o processo V_{AN} .

Foi possível observar que a redução da vazão de oxigênio na câmara de processamento durante o crescimento da camada de óxido de silício contribuiu para o aumento da concentração de oxigênio em ambas as superfícies (emissor e campo retrodifusor) em relação ao processo padrão. Entretanto, a adição de nitrogênio resultou em um aumento na concentração de oxigênio somente na camada de óxido de silício crescida na superfície altamente dopada com boro.

3.2 Seleção do modelo matemático para a análise da espessura de óxido de silício

As cinco diferentes regressões realizadas para estimar a espessura da camada de óxido de silício crescido na face do emissor foram analisadas comparativamente. O resultado da estimativa das espessuras, juntamente com o correspondente coeficiente de determinação (R^2) são apresentados na Tab. 1 e na Fig. 4.

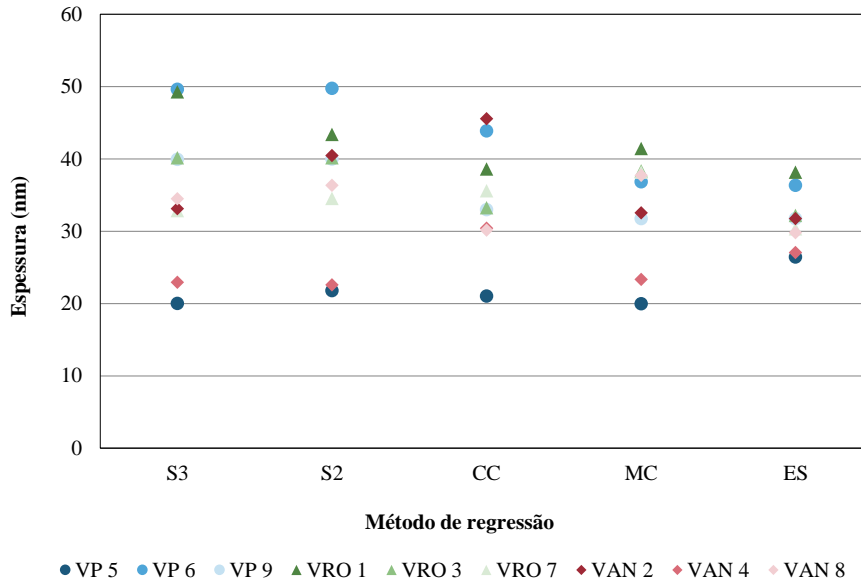


Figura 4 - Comparação da espessura da camada de óxido de silício crescido na face com o emissor de fósforo e estimada com diferentes métodos de regressão não-linear para o processo com vazão de O_2 padrão (V_P), com vazão reduzida de O_2 em 30% (V_{RO}) e com vazão reduzida de O_2 em 30% e adição de N_2 de forma equivalente à redução (V_{AN}).

Tabela 1 - Espessura (e) da camada de óxido de silício crescido na face com o emissor de fósforo e coeficiente de determinação (R^2) obtidos com os diferentes métodos de regressão não-linear para os três processos de passivação realizados: com vazão de O_2 padrão (V_P), com vazão reduzida de O_2 em 30% (V_{RO}) e com vazão reduzida de O_2 em 30% e adição de N_2 de forma equivalente à redução (V_{AN}).

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 (V_P)	V_P 5	20,0	99,6%	21,8	99,1%	21,1	99,3%	20,0	99,7%	26,4	99,3%
	V_P 6	49,7	98,3%	49,8	98,3%	43,9	98,0%	36,9	84,9%	36,4	96,9%
	V_P 9	40,0	97,6%	40,0	97,6%	33,0	97,7%	31,8	98,1%	31,7	96,3%
	V_P Média	36,5	98,5%	37,2	98,3%	32,7	98,3%	29,5	94,2%	31,5	97,5%
Redução de O_2 (V_{RO})	V_{RO} 1	49,3	64,1%	43,4	96,6%	38,6	97,9%	41,5	97,9%	38,2	94,8%
	V_{RO} 3	40,1	97,4%	40,2	97,4%	33,2	97,9%	38,4	97,0%	32,2	96,4%
	V_{RO} 7	32,9	97,4%	34,5	98,3%	35,6	98,6%	38,2	98,3%	30,3	98,0%
	V_{RO} Média	40,8	86,3%	39,4	97,4%	35,8	98,1%	39,3	97,7%	33,6	96,4%
Adição de N_2 (V_{AN})	V_{AN} 2	33,2	97,1%	40,5	56,8%	45,6	98,5%	32,6	90,7%	31,8	96,7%
	V_{AN} 4	23,0	98,6%	22,6	98,9%	30,4	99,6%	23,4	99,8%	27,1	99,1%
	V_{AN} 8	34,5	94,8%	36,3	97,9%	30,2	99,1%	37,7	97,8%	29,8	97,8%
	V_{AN} Média	30,2	96,9%	33,1	84,5%	35,4	99,1%	31,2	96,1%	29,6	97,9%

A combinação do modelo de Drude com os modelos S2, S3 e MC foram descartadas em função do baixo coeficiente de determinação ($R^2 < 90\%$) referente às amostras V_{AN} 2, V_{RO} 1 e V_P 6, respectivamente. A associação com o modelo de

CC foi descartada devido à grande variação observada na estimativa das espessuras das amostras do grupo V_P e V_{AN} , sendo um forte indicativo de uma regressão não adequada (Fujiwara e Collins, 2018) considerando que a espessura do óxido varia poucos nanômetros nas amostras submetidas a um mesmo processo de oxidação térmica seca (Azman *et al.*, 2014). Consequentemente, a associação do modelo de Drude com o modelo de exponenciais sucessivas (ES) foi selecionada para a análise da camada de óxido sobre a superfície do emissor por apresentar $R^2 > 90\%$ e menor variação entre os valores da espessura em um mesmo processo.

O mesmo procedimento foi empregado para determinar a melhor associação de modelos de regressão para determinar a espessura do óxido de silício crescido na face do campo retrodifusor de boro. Os valores de espessura, juntamente com o coeficiente de determinação são apresentados pela Fig. 5 e na Tab. 2.

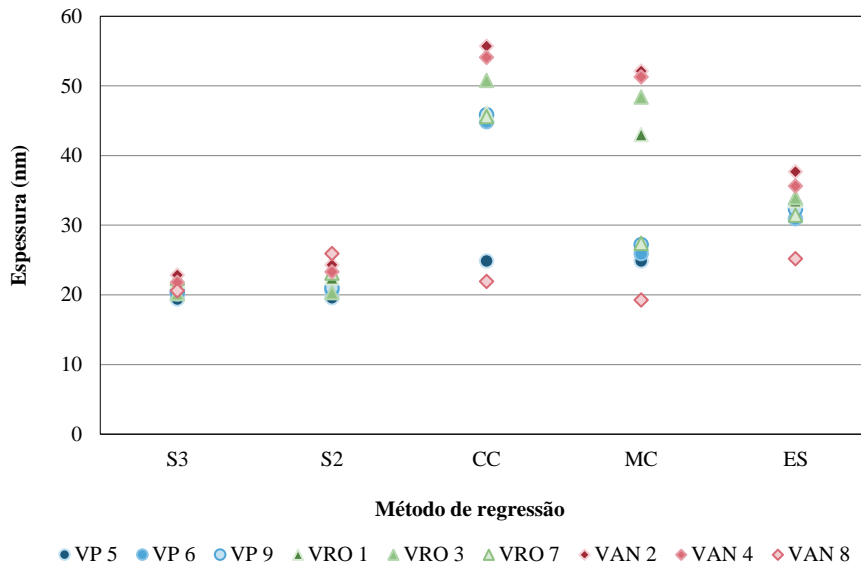


Figura 5 - Comparação da espessura da camada de óxido de silício crescido na face com o campo retrodifusor de boro e estimada com diferentes métodos de regressão não-linear para o processo com vazão de O_2 padrão (V_P), com vazão reduzida de O_2 em 30% (V_{RO}) e com vazão reduzida de O_2 em 30% e adição de N_2 de forma equivalente à redução (V_{AN}).

Tabela 2 - Espessura (e) estimada da camada de óxido de silício crescido na face com o campo retrodifusor de boro e coeficiente de determinação (R^2) associado aos diferentes métodos de regressão não-linear para os três diferentes processos de passivação realizados: com vazão de O_2 padrão (V_P), com vazão reduzida de O_2 em 30% (V_{RO}) e com vazão reduzida de O_2 em 30% e adição de N_2 de forma equivalente à redução (V_{AN}).

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 (V_P)	V_P 5	19,4	98,6%	19,6	98,6%	24,9	98,2%	24,9	98,2%	32,9	99,3%
	V_P 6	20,1	98,6%	20,6	98,6%	44,8	99,8%	25,9	98,2%	30,9	99,3%
	V_P 9	20,5	98,4%	21,0	98,4%	45,9	99,8%	27,2	97,9%	32,3	99,1%
	V_P Média	20,0	98,5%	20,4	98,5%	38,5	99,3%	26,0	98,1%	32,0	99,2%
Redução de O_2 (V_{RO})	V_{RO} 1	21,9	98,4%	22,4	98,4%	46,1	99,8%	43,0	99,8%	33,5	99,1%
	V_{RO} 3	20,2	99,3%	20,3	98,7%	50,8	99,7%	48,4	99,8%	34,0	99,2%
	V_{RO} 7	22,4	98,6%	23,1	98,6%	45,6	99,8%	27,4	98,1%	31,4	99,1%
	V_{RO} Média	21,5	98,8%	22,0	98,6%	47,5	99,8%	39,6	99,2%	33,0	99,2%
Adição de N_2 (V_{AN})	V_{AN} 2	22,8	98,5%	24,3	98,5%	55,7	99,7%	52,1	99,8%	37,7	99,2%
	V_{AN} 4	21,8	98,5%	23,3	98,6%	54,1	99,7%	51,3	99,8%	35,6	99,2%
	V_{AN} 8	20,6	98,3%	25,9	97,9%	21,9	99,7%	19,3	99,8%	25,2	99,3%
	V_{AN} Média	21,7	98,4%	24,5	98,3%	43,9	99,7%	40,9	99,8%	32,8	99,2%

Embora todas as estimativas estejam associadas a um elevado coeficiente de determinação ($R^2 > 90\%$), as associações do modelo de Drude com os modelos CC e MC foram desconsideradas por resultarem em uma variação significativa da espessura da camada de óxido de silício nas amostras de um mesmo grupo. A associação com o modelo de ES foi descartada por resultar em valores de espessura de óxido de silício similares àqueles observados na face do emissor. Considerando que a diferença entre S3 e S2 é a presença de uma variável a mais para a regressão dos parâmetros Δ e Ψ e que o modelo S3 possibilita uma regressão mais precisa, evidenciada pelo maior valor de R^2 , este método foi selecionado para estimar a espessura da camada de óxido de silício na face do campo retrodifusor de boro.

3.3 Comparação da espessura da camada de óxido de silício obtida por elipsometria

A Fig. 6 e a Tab. 3 apresentam a espessura da camada de óxido de silício crescida na face do emissor e do campo retrodifusor, obtida a partir dos métodos de regressão selecionados. A partir da Fig. 6 é possível observar que a espessura da camada de passivação é maior no emissor de fósforo e que a menor diferença entre a espessura da camada de óxido de silício no emissor e no campo retrodifusor foi obtida com o processo com adição de nitrogênio. Estes resultados estão de acordo com aqueles apresentados na Fig. 3, indicando que a maior concentração de oxigênio está associada à maior espessura, para um mesmo processo. Uma camada de óxido de silício mais espessa na face do emissor do que na face do campo retrodifusor foi observada em trabalhos anteriores (Razera, 2017; Zanenco *et al.*, 2017), sendo resultado de uma maior taxa de crescimento nas regiões altamente dopadas com fósforo.

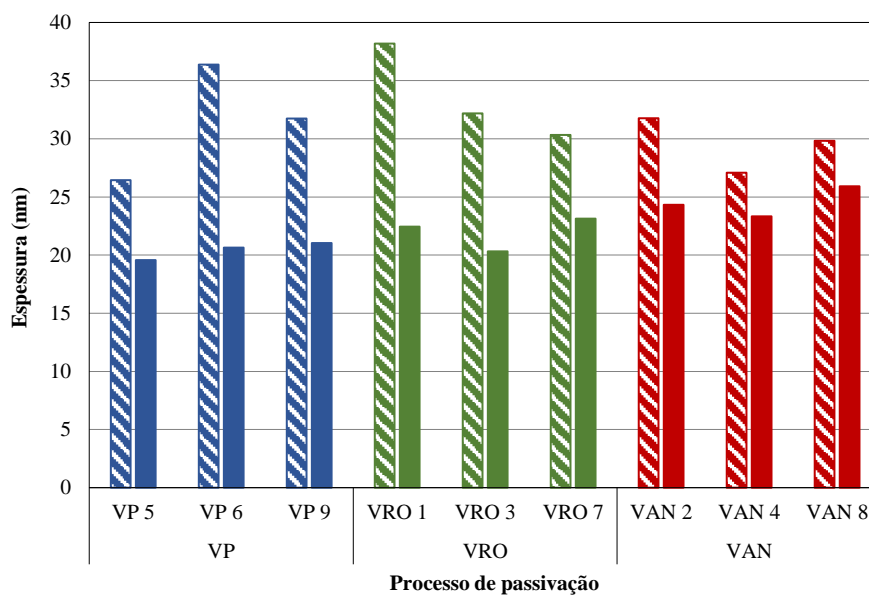


Figura 6 - Comparação da espessura obtida da camada de óxido de silício crescida na superfície do emissor de fósforo (cor hachurada) e no campo retrodifusor de boro (cor sólida) das amostras processadas com diferentes vazões de gases.

A partir dos resultados apresentados na Tab. 3, é possível observar que, com o processo com vazão padrão, a espessura média do óxido de silício crescida na face com o emissor de fósforo (de 31,5 nm) é 57% maior em relação ao valor encontrado na face com o campo retrodifusor (20,0 nm). Para o processo V_{RO} , a espessura média no emissor (33,6 nm) é 56% maior do que aquela obtida para a camada no campo retrodifusor (21,5 nm). Com o processo com nitrogênio, a diferença entre a espessura da camada de passivação crescida no emissor (29,6 nm) e no campo retrodifusor (21,7 nm) é menor, de 36%. Entretanto, analisando individualmente as amostras, é possível observar que o valor da espessura da amostra $V_P 5$ (26,4 nm) é inferior àqueles das outras duas amostras do mesmo grupo, as quais apresentaram valores similares àqueles encontrados nas amostras do grupo com redução de oxigênio. Excluindo a amostra $V_P 5$, o valor médio de espessura do processo V_P é de 34,0 nm. Logo, a espessura média do óxido de silício no emissor de fósforo (34,0 nm) é 70% maior em relação ao valor obtido no campo retrodifusor (20,0 nm).

Considerando a face do emissor de fósforo, a redução da vazão de oxigênio não impactou significativamente a espessura da camada de óxido, uma vez que o resultado do processo com redução da vazão de O_2 (V_{RO} 33,6 nm) foi similar àquele do processo padrão (V_P 34,0 nm). Com a adição de nitrogênio, uma tendência de redução da espessura da camada de passivação foi observada no emissor, sendo encontrado um valor médio de 29,6 nm, o qual representa uma redução de 12% em relação ao processo V_{RO} . A menor espessura é um indicativo de uma menor taxa de crescimento devido à adição de nitrogênio (Azman *et al.*, 2014).

Em relação à espessura do óxido de silício crescida na face do campo retrodifusor de boro, foi observada uma tendência de aumento com o uso dos processos V_{RO} e V_{AN} . O menor valor médio foi encontrado para o grupo de amostras do processo padrão (20,0 nm), estando de acordo com a menor concentração percentual de oxigênio na superfície, como

mostra a Fig. 3. Considerando o processo V_{RO} , uma tendência de aumento da espessura em função da redução da vazão de oxigênio foi observada. Da mesma forma, com o processo V_{AN} , a adição de nitrogênio também tende a aumentar a espessura da camada de óxido. Entretanto, é importante lembrar da incerteza associada às medidas. O nitrogênio, quando adicionado durante a oxidação térmica seca suprime sítios na interface óxido/silício e pode possibilitar a obtenção de uma camada de óxido mais homogênea (Koskan, 2019).

Tabela 3 - 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 é relativa ao processo de regressão.

Processo	Amostra	Emissor			Campo retrodifusor	
		Espessura (nm)	R ²	n (550 nm)	Espessura (nm)	R ²
Padrão (V _P)	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%
	V _P Média	31,5 ± 0,6	97,5%	1,23	20,0 ± 2,5	98,5%
Redução de O ₂ (V _{RO})	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%
	V _{RO} Média	33,6 ± 0,5	96,4%	1,29	21,5 ± 2,1	98,8%
Adição de N ₂ (V _{AN})	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%
	V _{AN} Média	29,6 ± 0,6	97,9%	1,22	21,7 ± 2,7	98,4%

Em relação ao índice de refração da camada de óxido de silício crescido no emissor, como mostra a Tab. 3, foi observado que o valor médio para o comprimento de onda de 550 nm foi similar para os processos V_P e V_{AN} , com valor de 1,22 - 1,23. Porém, observou-se uma tendência de aumento no processo com redução de oxigênio, como mostra a Fig. 7.

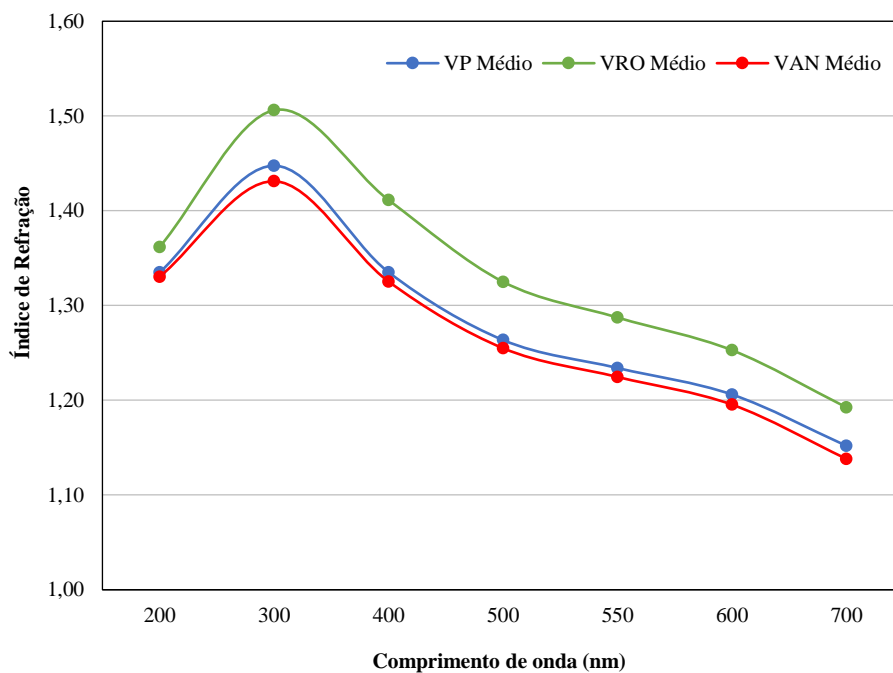


Figura 7 - Índice de refração médio em função do comprimento de onda do óxido de silício presente na face do emissor de fósforo das amostras submetidas a diferentes processos de oxidação.

4. CONCLUSÕES

A influência da vazão de oxigênio e nitrogênio na espessura da camada de passivação com óxido de silício em células solares bifaciais PERT base foi analisada. Foram realizados três processos de oxidação térmica seca para a formação da camada de óxido de silício: com vazão padrão de oxigênio, com redução de 30% da vazão de oxigênio, com redução de 30% da vazão de oxigênio e adição de nitrogênio equivalente à redução.

Com a técnica de elipsometria, constatou-se que a associação do modelo de Drude com o modelo de exponenciais sucessivas foi a mais adequada para obter a espessura da camada de óxido de silício crescido no emissor. Para a determinação da espessura do óxido de silício na face do campo retrodifusor de boro, a associação do modelo de Drude com o modelo de Sellmeier 3 foi a que apresentou o melhor resultado.

Verificou-se que no emissor a espessura da camada de óxido de silício é maior do que no campo retrodifusor. Constatou-se uma maior variação entre a espessura da camada de passivação no emissor e no campo retrodifusor, com o processo padrão, sendo de 70%. Com adição de nitrogênio, a camada de passivação no emissor de fósforo foi 56% maior do que no campo retrodifusor. A menor diferença foi observada com o processo com redução da vazão de O₂ e adição de N₂, sendo o óxido de silício 36% mais espesso no emissor.

Com o processo com redução de 30% da vazão de O₂ observou-se uma tendência de aumento da concentração de oxigênio na camada de passivação em comparação com o processo com vazão padrão de O₂, tanto na superfície do emissor (8,4% → 9,0%) quanto para a do campo retrodifusor (3,2% → 4,0%). A mesma tendência de aumento foi observada na espessura média do óxido de silício no campo retrodifusor (20 nm → 21,5 nm). Porém, o valor médio da espessura de óxido no emissor foi similar com o processo padrão e com redução de gás. Também se constatou a tendência de aumento do índice de refração do óxido de silício no emissor com a redução de oxigênio na câmara de processamento (1,23 → 1,29).

Comparando o processo com redução em 30% da vazão de O₂ e adição de N₂ equivalente à redução com o processo com somente redução de oxigênio, verificou-se que há uma tendência de redução da concentração de oxigênio (9,0% → 8,7%), do índice de refração (1,29 → 1,22) e da espessura (33,6 nm → 29,6 nm) da camada de óxido de silício crescido no emissor de fósforo. O contrário foi observado para a superfície do campo retrodifusor, sendo constatada uma tendência de aumento da concentração de oxigênio (4,0% → 4,5%) e da espessura (21,5 nm → 21,7 nm) da camada de óxido de silício. Em relação à face do emissor de fósforo, a tendência de redução da espessura e do índice de refração da camada de passivação com a adição de N₂ observada está de acordo com os resultados apresentados por outros autores (Azman *et al.*, 2014; Koskan, 2019; Shen *et al.*, 2014). Também se constatou que a adição de nitrogênio resultou em uma menor taxa de crescimento da camada de óxido de silício no emissor de fósforo e que a diferença entre a espessura da camada de passivação crescida no emissor (29,6 nm) e no campo retrodifusor (21,7 nm) é a menor, podendo resultar em uma melhor passivação do campo retrodifusor.

Considerando que o processo com redução da vazão de oxigênio resultou em uma espessura da camada de óxido de silício similar na face do emissor em comparação com o processo padrão e que na face do campo retrodifusor tende a ser maior, é possível concluir que o processo com redução da vazão de oxigênio em 30% é vantajoso, pois a redução da quantidade de oxigênio empregado no processo diminui os custos de produção de células solares bifaciais PERT base p, implicando em uma redução do LCOE. Entretanto, para a adoção do processo com redução da vazão de oxigênio em 30%, é importante que seja realizada a análise da efetividade da camada de passivação de forma comparativa com o processo padrão.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela subvenção dos projetos de P&D processos nº 403956/2021-8 e nº 305554/2021-2.

REFERÊNCIAS

- Azman, A. H., Ayub, R. M., Arshad, M. K. M., Norhafiezah, S., Fathil, M. F. M., Kamarudin, M. Z., Nurfaiz, M., Hashim, U., 2014. Controlling growth rate of ultra-thin Silicon Dioxide layer by incorporating nitrogen gas during dry thermal oxidation, ICSE2014 - 2014 IEEE International Conference on Semiconductor Electronics, Kuala Lumpur, Malásia.
- Ballif, C., Haug, F. J., Boccard, M., Verlinden, P. J., Hahn, G., 2022. Status and perspectives of crystalline silicon photovoltaics in research and industry, *Nature Reviews Materials*, vol. 7, n. 8, pp. 597–616.
- Blakers, A., 2019. Development of the PERC Solar Cell, *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 9, n. 3, pp. 629–635.
- Bonilla, R. S., Hoex, B., Hamer, P., Wilshaw, P. R., 2017. Dielectric surface passivation for silicon solar cells: A review, *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, vol. 214, n. 7, pp. 1-30.
- Crestani, T., 2021. Desenvolvimento de Células Solares Bifaciais PERT Base p com Junção Flutuante e Análise da Passivação, Tese de Doutorado, PGETEMA, PUCRS, Porto Alegre.
- Fujiwara, H., Collins, R. W., 2018. *Spectroscopic Ellipsometry for Photovoltaics Volume 2: Applications and Optical Data of Solar Cell Materials*, Springer.
- Glunz, S. W., Feldmann, F., 2018. SiO₂ surface passivation layers – a key technology for silicon solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 185, pp. 260–269.

- Kern, W., 1993. Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology (1ST Edition), Noyes Publications.
- Koskan, J., 2019. Thermal Oxidation of Silicon in a Home-Made Furnace System, Physics Capstone Project, Utah State University.
- Liu, Y., Qiu, J., Liu, L., 2018. Applicability of the effective medium approximation in the ellipsometry of randomly micro-rough solid surfaces, Optics Express, vol. 26, n. 13, pp. 16560- 16571.
- Our World in Data., 2023. Levelized Cost of Energy by Technology, International Renewable Energy Agency (IRENA).
- Razera, R., 2017. Desenvolvimento e Análise da Passivação com Dióxido de Silício de Células Solares com Campo Retrodifusor Seletivo, Dissertação de Mestrado, PGETEMA, PUCRS, Porto Alegre.
- Sauaia, R. L., 2013. Development and Analysis of Silicon Solar Cells with Laser-fired Contacts and Silicon Nitride Laser Ablation, Tese de Doutorado, PGETEMA, PUCRS, Porto Alegre.
- Shen, L., Liang, Z. C., Liu, C. F., Long, T. J., Wang, D. L., 2014. Optimization of oxidation processes to improve crystalline silicon solar cell emitters, AIP Advances, vol. 4, n. 027127.
- Tompkins, H. G., Irene, E. A., 2005. Handbook of Ellipsometry, William Andrew.
- VDMA., 2015. International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV) – 2014 Results, Frankfurt Am Main, VDMA E. V.
- VDMA., 2023. International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV) – 2022 Results, Frankfurt Am Main, VDMA E. V.
- Zanescio, I., Moehlecke, A., 2015. Analysis of the Silicon Dioxide Passivation and Forming Gas Annealing in Silicon Solar Cells, ISES 2015 – 2015 International Solar World Congress, Daegu, Coréia.
- Zanescio, I., Moehlecke, A., 2016. Desenvolvimento de Processos Industriais para Fabricação de Células Solares com pasta de Al e Passivação, Relatório Final de Projeto de P&D, Convênio ELETROSUL n° 1110140010, 379 p.
- Zanescio, I., Moehlecke, A., 2018. Processo de difusão de dopante tipo p e tipo n em lâminas de silício na mesma etapa térmica (Patente BR 10 2018 008576 0), INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.
- Zanescio, I., Razera, R. A. Z., & Moehlecke, A., 2017. Análise da passivação com SiO₂ na face posterior e frontal de células solares com campo retrodifusor seletivo. Revista Matéria, vol. 22, n. 11924.
- Zanescio, I., Kochenborger, A. S., Leite, B. I. S. R., Moehlecke, A., 2023. Influência da resistividade na bifacialidade de células solares produzidas com diferentes temperaturas de difusão de boro e redução de etapas térmicas. Anais da XLV Reunión de Trabajo y Exposición de Energías Renovables y Medio Ambiente. A ser publicado.

INFLUENCE OF OXYGEN AND NITROGEN FLOW RATES ON SILICON OXIDE LAYER THICKNESS FOR PASSIVATION OF BIFACIAL SOLAR CELLS

Abstract. Surface passivation in bifacial solar cells aims to increase efficiency and bifaciality. Therefore, the objective is to analyze the influence of oxygen and nitrogen flow on the thickness of the silicon oxide layer grown on the emitter and the back surface field to passivate PERT-based bifacial solar cells. Three dry thermal oxidation processes were developed to grow the silicon oxide layer for passivation: with standard oxygen flow, with a 30% reduction in oxygen flow, and with a 30% reduction in oxygen flow and the addition of nitrogen. Passivation layer characterization was performed by energy-dispersive spectroscopy, thickness determination, and refractive index measurement using ellipsometry. The oxygen concentration and thickness of the silicon oxide layer on the emitter were higher than on the back surface field. With the reduced oxygen process, there was an increasing trend in oxygen concentration in the passivation layer on both the emitter and the back surface field compared to the process with standard oxygen flow. The thickness of the silicon oxide in the back surface field was higher, but in the emitter, the passivation layer thickness was similar. There was also an observed trend of increased refractive index of silicon oxide on the emitter with reduced oxygen. With the nitrogen process, there was a lower growth rate of the silicon oxide layer on the emitter, and the difference in passivation layer thickness between the emitter and the back surface field was the smallest, potentially resulting in better passivation of the back surface field. It was concluded that it is possible to reduce the oxygen flow by 30% for the passivation of PERT-based p-type solar cells.

Keywords: Bifacial Solar Cells, Passivation, Silicon Oxide