

COMPARAÇÃO DE FILMES ANTIRREFLEXO DE TiO_2 DEPOSITADOS POR DIFERENTES TÉCNICAS PARA CÉLULAS SOLARES DE SILÍCIO

Raquel Sanguiné Fagundes – raquelsanguine@gmail.com

Adriano Moehlecke – moehleck@pucrs.br

Izete Zanesco – izete@pucrs.br

Moussa Ly – moussa.ly@pucrs.br

Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Faculdade de Física, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Núcleo de Tecnologia em Energia Solar

Juan Carlos Jimeno – jc.jimeno@ehu.es

José Rubén Gutiérrez Serrano – jr.gutierrez@ehu.es

Universidad del País Vasco, Instituto de Tecnología Microelectrónica, Espanha

Resumo. Neste trabalho foram comparados os filmes antirreflexo de dióxido de titânio depositados por duas técnicas para fabricação de células solares p^+nn^+ . Este tipo de célula solar é mais estável em longo prazo em relação às células n^+pp^+ e permite a obtenção de maiores eficiências. Os filmes de TiO_2 foram produzidos por evaporação em alto vácuo com canhão de elétrons e por deposição química em fase vapor a pressão atmosférica. Os filmes foram depositados em lâminas de silício texturadas e caracterizados pela medida da refletância espectral e pela refletância média ponderada. Células solares com estes filmes foram fabricadas e caracterizadas. Os filmes apresentaram refletância média ponderada bastante baixa, da ordem de 2,6 %, não interessando a técnica utilizada. Observou-se que um processo térmico realizado a 840 °C em forno de esteira provocou um aumento da refletância média ponderada da ordem de 0,6 % absolutos. As células solares apresentaram eficiências similares, mas aquelas com filme depositado por evaporação alcançaram maior densidade de corrente de curto-circuito.

Palavras-chave: Filmes antirreflexo, Dióxido de titânio, Células solares de silício.

1. INTRODUÇÃO

A maioria das células solares industriais baseadas em lâminas de silício são do tipo n^+pp^+ , mas há uma tendência a usar células solares p^+nn^+ , pois estas células solares apresentam maior estabilidade e podem atingir maiores eficiências. Na tecnologia atual de fabricação de células solares n^+pp^+ , o nitreto de silício depositado por PECVD (*plasma enhanced chemical vapor deposition*) tornou-se um padrão porque atua como filme antirreflexo (AR) e passiva as superfícies n^+ . O nitreto de silício é depositado em alto vácuo e baixa temperatura (< 500 °C) e é obtido da reação de SiH_4 e NH_3 . Embora a densidade de estados de superfície (relativa a defeitos em superfície) seja da ordem de 10 vezes maior que a presente em filmes de SiO_2 crescidos termicamente a alta temperatura, os filmes de SiN_x apresentam ótima passivação de superfície n^+ porque há um efeito de campo elétrico proporcionado pela existência de cargas elétricas positivas no dielétrico (Aberle, 2000). No entanto, o SiN_x não tem as mesmas propriedades na passivação de superfícies tipo p^+ porque para produzir o efeito de campo são necessárias cargas negativas no filme dielétrico (Aberle, 2000). Deste modo, é tema atual de pesquisa e desenvolvimento a obtenção de filmes dielétricos por meio de técnicas industriais para formar o filme AR e passivar a superfície p^+ . Os materiais mais citados na literatura são o TiO_2 (Thomson e McIntosh, 2012) e o Al_2O_3 (Dingemans e Kessels, 2012). O segundo vem sendo usado em células de alta eficiência, mas as técnicas de deposição exigem equipamentos complexos de ALD (*atomic layer deposition*) com taxas de deposição lentas. Por outro lado, o TiO_2 pode ser obtido por APCVD (*atmospheric pressure chemical vapor deposition*), isto é, deposição química em fase vapor a pressão atmosférica, a temperaturas da ordem de 150 °C, em equipamentos de alta produtividade (Talló e McIntosh, 2009 e Lemiti et al., 1998). Em ambos os filmes citados, a existência de cargas negativas aumenta a efetividade da passivação de superfícies (Thomson e McIntosh, 2012), (Dingemans e Kessels, 2012).

O óxido de titânio foi extensivamente usado de 1970 a 1990 na indústria de células fotovoltaicas como filme antirreflexo (Richards, 2004), devido ao TiO_2 ter um alto índice de refração e baixo coeficiente de absorção, parâmetros compatíveis para aplicações fotovoltaicas (Vallejo et al., 2005). Os filmes de TiO_2 apresentam uma série de vantagens, tais como de poder ser depositado a baixas temperaturas e pressão atmosférica, utilizar como líquido precursor o titânio tetraisopropílico (TPT), produto não tóxico e não corrosivo, de baixo custo e seguro, possuir excelente resistência química e um ótimo índice de refração (Richards, 2002 e Richards et al., 2004).

O objetivo deste trabalho é comparar as características ópticas de filmes de TiO_2 depositados por evaporação em alto vácuo e deposição química em fase vapor a pressão atmosférica, em lâminas de Si, visando a fabricação de células solares industriais. Filmes foram depositados sobre lâminas de silício texturadas e mediu-se a refletância hemisférica espectral e calculou-se a refletância média ponderada. Foram realizados processos térmicos típicos da produção

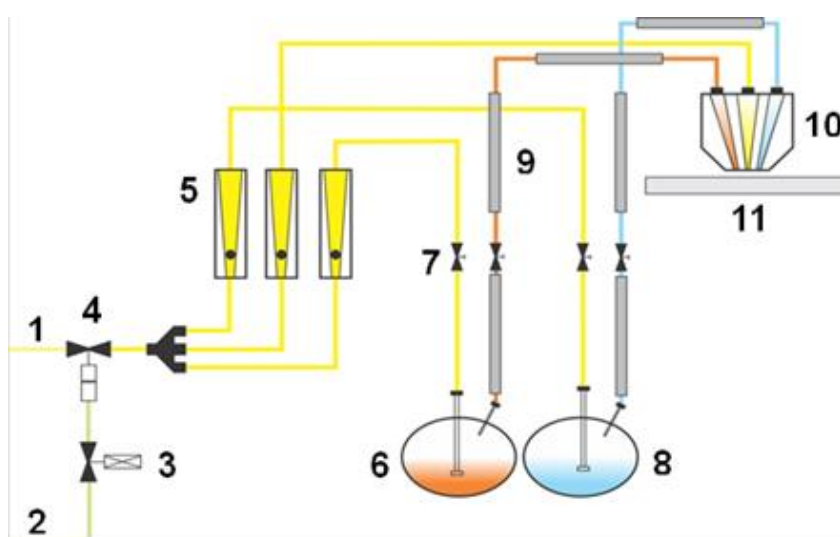
industrial de células solares e analisado o efeito destes sobre a refletância das amostras. Células solares p⁺nn⁺ com filmes de TiO₂ depositados pelas duas técnicas foram fabricadas e caracterizadas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Técnicas de deposição dos filmes de TiO₂

Na técnica de deposição por evaporação, um feixe de elétrons de 10 keV bombardeia o material a ser evaporado, sendo esse feixe extraído de um cátodo e direcionado por um campo magnético. O feixe de elétrons, desde que conseguindo fornecer uma energia suficiente, pode evaporar qualquer tipo de material. O material é colocado em um cadinho resfriado, sendo que apenas o material é fundido devido ao fato de o feixe de elétrons ser focalizado de maneira controlada sobre o alvo. Dessa forma, se consegue a deposição de materiais de alta pureza (Temescal, 2000).

Um sistema simples de APCVD para deposição de TiO₂ é representado na Fig. 1.

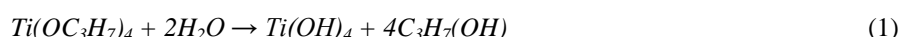


- 1-Tubulação para nitrogênio.
- 2-Tubulação para ar comprimido.
- 3-Eletroválvula que permite a passagem de ar comprimido para as válvulas pneumáticas.
- 4-Válvula pneumática. Isola a linha de ar comprimido da de N₂ para evitar problemas de contaminação.
- 5-Controladores de vazão.
- 6-Borbulhador com TPT com temperatura controlada.
- 7-Válvulas de abertura dos gases de entrada e saída.
- 8-Borbulhador com H₂O com temperatura controlada.
- 9-Mantas aquecedoras para impedir a condensação nos tubos.
- 10-Injetor de deposição.
- 11-Placa aquecedora com temperatura controlada.

Figura 1 - Esquema básico do equipamento de deposição de TiO₂ a pressão atmosférica (adaptado de Serrano, 2001).

O líquido precursor de TiO₂, o titânio tetraisopropílico, é mantido a temperatura de 50 °C a 60 °C num borbulhador, resultando numa pressão de vapor de 1 mbar. O TPT pode reagir via hidrólise (na presença de vapor de água) ou pirólise (na ausência de oxigênio) para formar TiO₂ (Richards et al., 2003). O vapor de TPT é transportado via linhas aquecidas a um bocal de aço inoxidável situado acima do substrato de silício. Um borbulhador contendo água deionizada é mantido a temperaturas no intervalo de 60 ° a 90 °C e assim, é usado como abastecimento de vapor de água (Richards, 2003).

O TPT pode também reagir via reação de hidrólise em duas etapas:



Ou por pirólise (decomposição por aquecimento) para formar TiO₂ (Richards, 2003):



Decomposições de TiO₂ por pirólise são realizadas na temperatura de 150 °C a 450 °C. O tempo de deposição e humidade relativa para estas amostras variam de 8 min a 14 min e de 9 % a 15,4 %, respectivamente. Temperaturas de deposição (T_{dep}) menores que 300 °C são reconhecidas em resultar filmes finos amorfos de TiO₂, enquanto T_{dep} de 300 a 450 °C favorecem a formação de filmes de TiO₂ policristalinos da fase de anatase.

2.2 Caracterização dos filmes antirreflexo

Para determinar a efetividade de um filme antirreflexo em uma célula solar, normalmente usa-se a refletância média ponderada (ρ_w), que considera a resposta espectral do dispositivo e o espectro da radiação solar incidente. A ρ_w pode ser calculada por (Zhao e Green, 1991):

$$\rho_w = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} G(\lambda) \rho(\lambda) SR(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} G(\lambda) SR(\lambda) d\lambda} \quad (4)$$

onde $G(\lambda)$ é a irradiância correspondente ao espectro solar, $SR(\lambda)$ é a resposta espectral da célula solar e $\rho(\lambda)$ é a refletância espectral. Os comprimentos de onda λ_1 e λ_2 definem o intervalo de determinação do valor médio, que pode ser todo o espectro solar ou o intervalo em que a célula solar responde à radiação incidente. No caso de células solares de silício, o intervalo seria de 300 nm a 1200 nm, mas poderia ser reduzido para 350 nm a 1050 nm considerando que a resposta espectral é muito baixa fora do segundo intervalo.

Além da refletância média ponderada, as camadas AR de filme único são caracterizadas por um comprimento de onda (λ_{\min}) que corresponde a uma refletância mínima (ρ_{\min}), conforme mostra a Fig. 2. Conhecendo o λ_{\min} e o índice de refração (n) do filme AR, pode-se determinar a espessura do mesmo pela seguinte equação:

$$d = \frac{\lambda_{\min}}{4n} \quad (5)$$

Se o filme AR é de TiO₂, pode-se usar como primeira aproximação um n igual a 2,3.

Processos térmicos, tais como os utilizados para queima de pastas metálicas de serigrafia para a metalização, podem alterar as características dos filmes AR (Ly et al., 2007) e as principais modificações podem ser caracterizadas por:

- $\Delta\rho_w$, variação de refletância média ponderada após o processo térmico;
- $\Delta\lambda_{\min}$, variação do comprimento de onda relativo à mínima refletância após o processo térmico.
- Δd , variação da espessura.

Estes parâmetros são calculados a partir da refletância espectral medida antes e depois do processo térmico. A Fig. 2 ilustra os parâmetros de curva de refletância, bem como os efeitos de um processo térmico a alta temperatura sobre a refletância de um filme de TiO₂. Observa-se o deslocamento espectral do mínimo da refletância para um menor comprimento de onda (Ly et al., 2007).

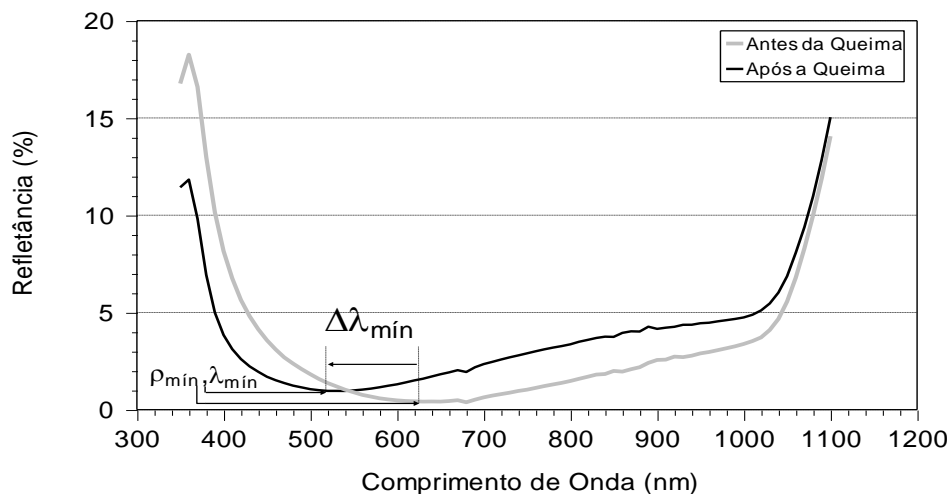


Figura 2- Refletância de um filme AR de TiO₂ em uma lâmina texturada, antes e após um processo térmico de queima das pastas metálicas, destacando os parâmetros afetados (adaptado de Ly et al., 2007).

2.3 Produção das amostras

Para comparar os filmes AR, foram usadas lâminas de silício monocristalino crescidas pela técnica de fusão zonal flutuante para aplicações em células fotovoltaicas (PV-FZ), tipo n, dopadas com fósforo, orientação $\langle 100 \rangle$, circulares de 100 mm de diâmetro. Escolheram-se estas lâminas porque as mesmas serão posteriormente usadas para análise de passivação de superfícies, pois possuem alto tempo de vida dos portadores minoritários. As lâminas passaram por uma solução baseada em KOH para texturar as superfícies. Depois da texturação, as lâminas foram limpas em solução RCA2 (Kern, 1998).

Os filmes de TiO_2 depositados por evaporação em alto vácuo foram produzidos no NT-Solar/PUCRS com o equipamento Temescal BJD 2000. Para depositar o filme AR, foram usados grânulos de TiO_2 de 99,9 % de pureza, colocados em um cadinho de grafite e o material foi fundido por feixe de elétrons em uma câmara mantida em alto vácuo (pressão de $8,5 \cdot 10^{-5}$ torr). A taxa de deposição do material foi mantida em 1 \AA/s . A espessura do filme depositado foi determinada por um medidor de espessura capacitivo.

O óxido de titânio depositado por APCVD foi realizado no Instituto de Microeletrônica da Universidade do País Vasco, Espanha (TiM-UPV) segundo processos próprios de deposição. O equipamento CVD para deposição de dióxido de titânio foi desenvolvido pelo TiM-UPV e é baseado em TPT como fonte de TiO_2 e a espessura do filme é determinada pelo tempo de exposição ao composto TPT + H_2O .

Os filmes AR foram depositados em ambas as faces das lâminas de silício e a refletância foi medida em cinco pontos de cada face, conforme mostra o detalhe na Fig. 3. Os pontos foram identificados por números e as faces pelas letras A e B.

As células solares com malha de metalização depositada por serigrafia passam por processos de queima das pastas de Ag e Ag/Al em temperaturas da ordem de $800 \text{ }^\circ\text{C}$ a $980 \text{ }^\circ\text{C}$. Para avaliar o efeito deste processo térmico sobre a refletância dos filmes AR, as lâminas recobertas com os filmes foram processadas em forno de esteira disponível no NT-Solar/PUCRS, com os seguintes parâmetros: temperatura de $840 \text{ }^\circ\text{C}$ na terceira zona e velocidade de esteira de 240 cm/min . Estes parâmetros foram otimizados para células solares p^+nn^+ no projeto FINEP 1359/08, “Desenvolvimento de Tecnologias Industriais de Células Solares e Módulos Fotovoltaicos” (Zanescio e Moehlecke, 2011).

Para cada ponto em que se mediu a refletância espectral, calculou-se a refletância ponderada, determinou-se o valor de $\lambda_{\text{mín}}$ e calculou-se a espessura do filme. Foram obtidos os valores médios destes parâmetros para cada face e para todas as lâminas recobertas com os filmes.

2.4 Fabricação e caracterização de células solares p^+nn^+

Foram fabricadas células solares p^+nn^+ seguindo o processo desenvolvido no NT-Solar/PUCRS (Zanescio e Moehlecke, 2011 e Zanescio et al. 2012). Neste processo constam as seguintes etapas: 1) ataque anisotrópico para obtenção de superfícies com micropirâmides, 2) limpeza RCA, 3) deposição de boro por *spin-on*, 4) difusão de boro em forno com tubo de quartzo, 5) deposição de fotoresina e ataque de óxidos da face sem boro, 5) limpeza RCA, 6) difusão de fósforo em forno com tubo de quartzo e usando o POCl_3 como fonte de dopante; 6) ataque químico de silicatos, 7) limpeza RCA, 8) deposição de TiO_2 , 9) metalização por serigrafia (pasta de Ag na face n^+ posterior e pasta de Ag/Al na face frontal p^+) e 10) ataque das bordas.

Foram usadas lâminas de silício monocristalino Czochralski (Si-CZ), tipo n, dopadas com fósforo, orientação $\langle 100 \rangle$, circulares de 100 mm de diâmetro. No final do processamento, as bordas das lâminas foram marcadas por meio de um sistema com radiação laser e depois as bordas foram clivadas, para obter células solares pseudo-quadradas de $8 \text{ cm} \times 8 \text{ cm}$, com área de $61,58 \text{ cm}^2$. As células solares foram caracterizadas eletricamente sob condições padrão em um simulador solar.

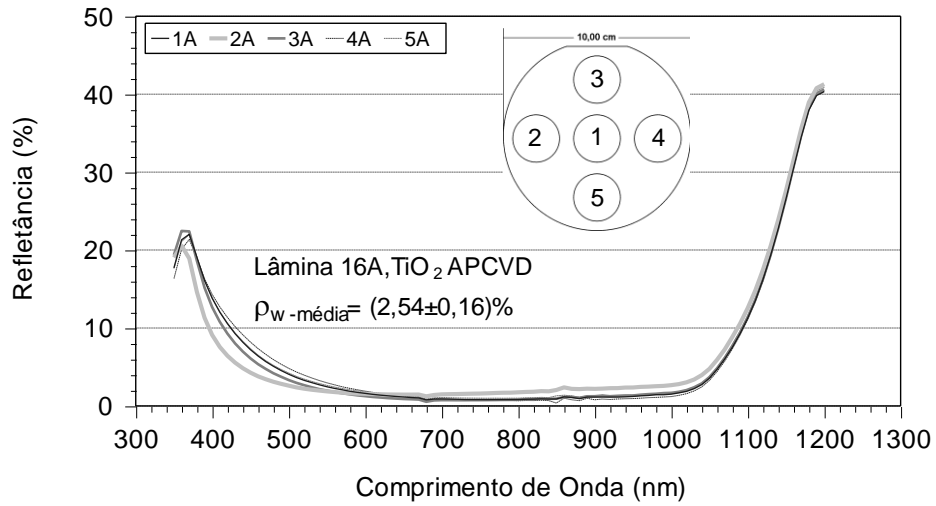
3. RESULTADOS E ANÁLISE

As Figuras 3 a 6 apresentam as refletâncias dos filmes depositados, medidas antes e depois do processamento térmico a $840 \text{ }^\circ\text{C}$. Pode-se observar que, na mesma lâmina, as variações de refletância espectral são maiores para menores comprimentos de onda. Na Fig. 4 e Fig. 5 pode-se notar o deslocamento espectral após o processo térmico.

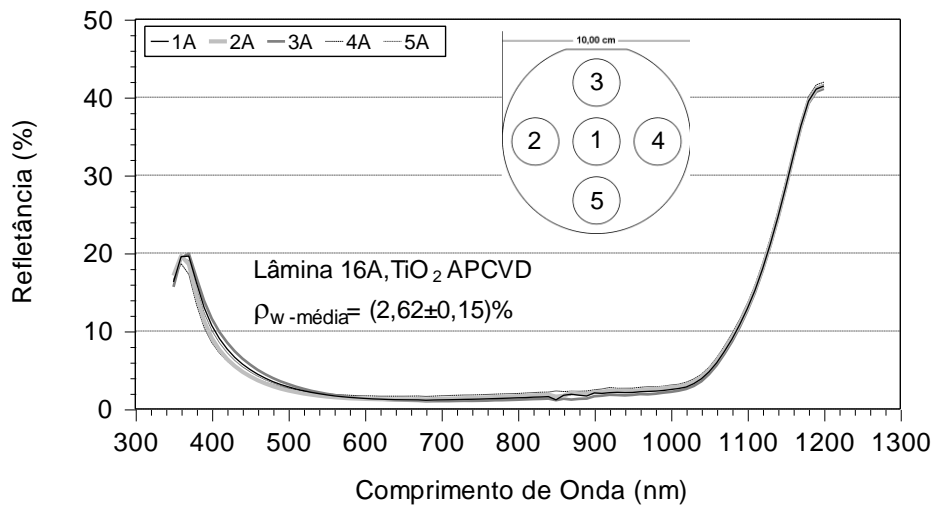
A Tab. 1 resume os resultados de ρ_w , $\lambda_{\text{mín}}$ e espessura, calculados a partir dos dados de refletância espectral. Na Tab. 2 são apresentados os valores médios da variação de refletância média ponderada ($\Delta\rho_w$), do deslocamento espectral do mínimo da refletância ($\Delta\lambda_{\text{mín}}$) e da variação da espessura (Δd), proporcionados pelo processo térmico na temperatura de $840 \text{ }^\circ\text{C}$.

As principais conclusões obtidas da medição da refletância dos filmes após a deposição e antes do processamento térmico a $840 \text{ }^\circ\text{C}$ foram:

- 1) Com as duas técnicas podem ser obtidas baixas refletâncias médias ponderadas, com valores mínimos da ordem de 2,1 % a 2,2 %.
- 2) Destaca-se a elevada uniformidade dos filmes depositados por evaporação, que se constata pelo desvio padrão da espessura calculada.



(a)



(b)

Figura 3 - Refletância espectral da lâmina recoberta com filme AR de TiO_2 depositado por APCVD, (a) antes e (b) depois do processo térmico a 840°C . Os números indicam a posição na lâmina e a letra a face. A ρ_w foi calculada para os cinco pontos e depois se determinou a média destas refletâncias, denominada de $\rho_{w\text{-média}}$.

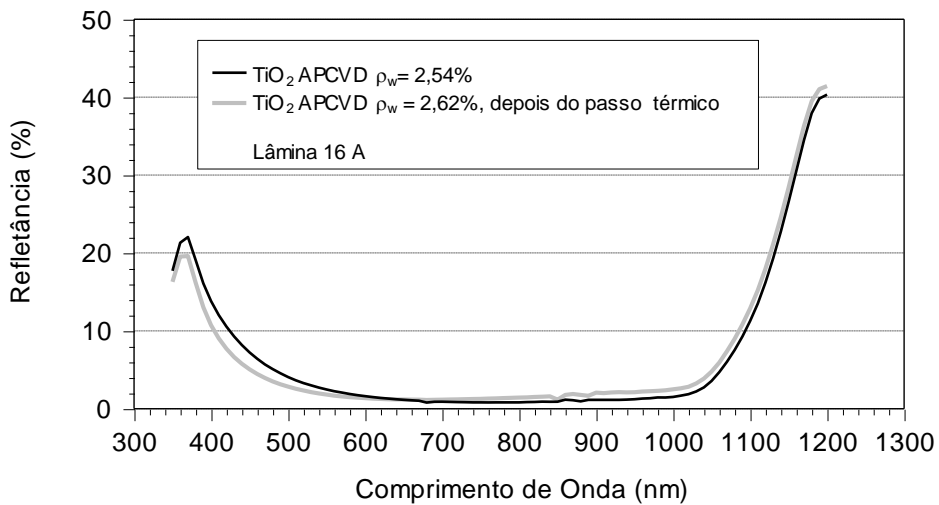
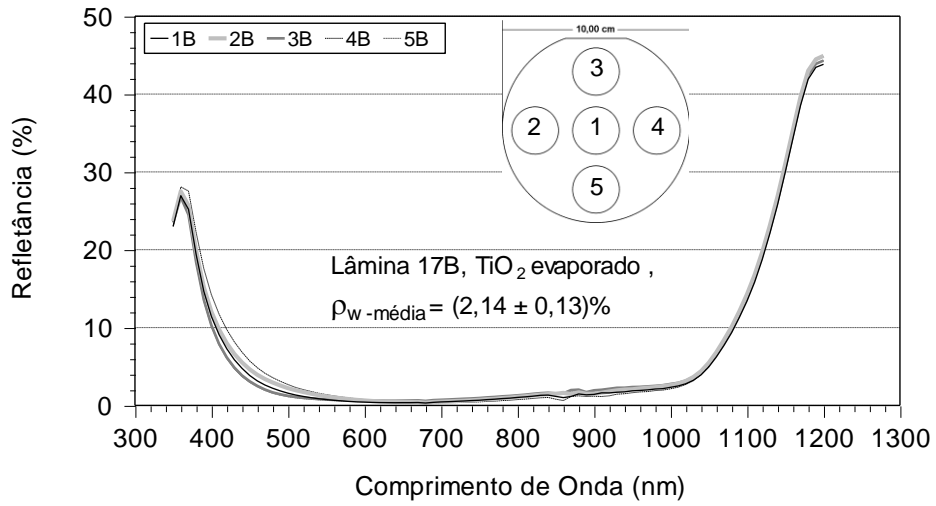
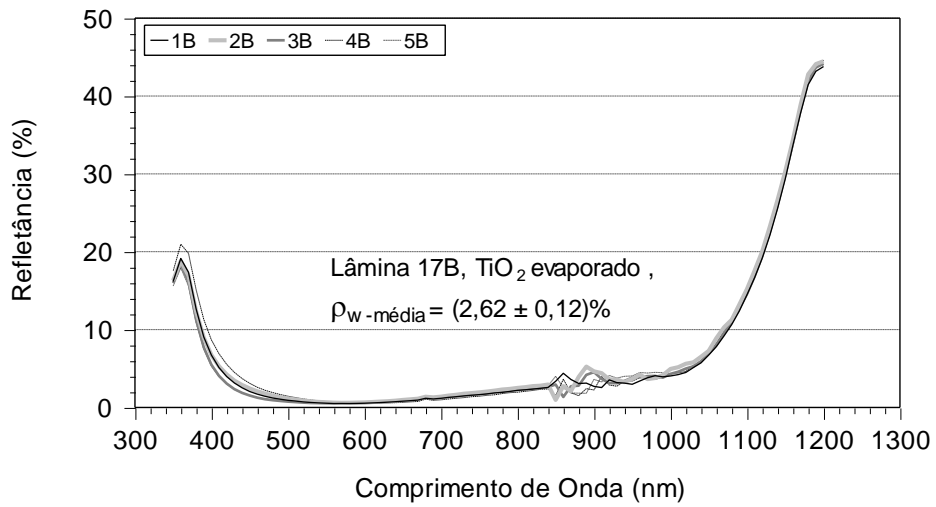


Figura 4 - Refletância espectral da camada antirreflexo de TiO_2 depositada por APCVD, antes e depois do processo térmico a 840°C . Medidas realizadas no ponto 1.



(a)



(b)

Figura 5 - Refletância espectral de um filme de TiO_2 depositado por evaporação, (a) antes e (b) depois do processo térmico a $840\text{ }^\circ\text{C}$.

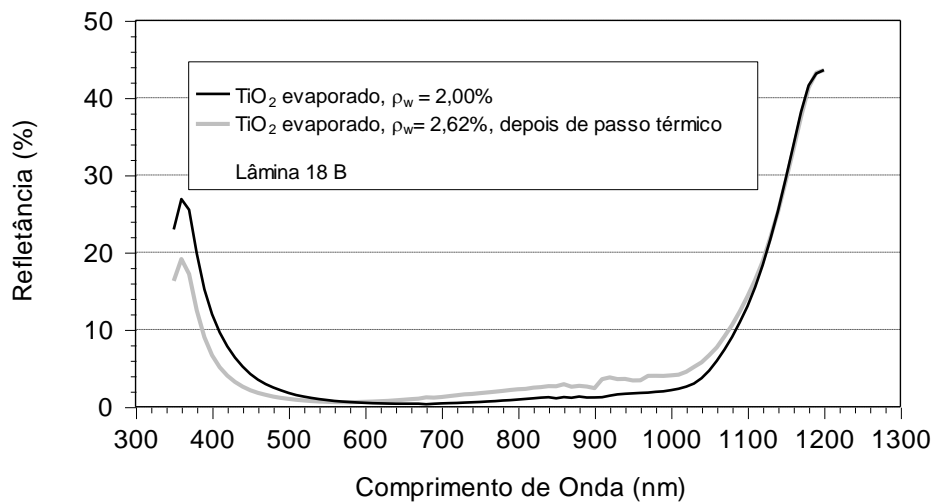


Figura 6 - Refletância espectral de filme de TiO_2 depositado por evaporação, antes e depois do processo térmico a $840\text{ }^\circ\text{C}$. Medida realizada no ponto central da lâmina (ponto 1).

3) No caso do TiO₂ depositado por APCVD, verificou-se que alguns dos filmes depositados ficaram muito espessos, com espessura da ordem de 100 nm porque foram as primeiras amostras em que se depositou o filme e as mesmas foram usadas para ajustar o parâmetros do processo de deposição.

As principais conclusões relativas aos resultados das medições de refletância, após o processamento térmico a 840 °C foram:

1) Os filmes de TiO₂, depositados por APCVD e evaporação apresentaram um deslocamento espectral do comprimento de onda de mínima refletância da ordem de 70 nm e deste modo, mostraram uma diminuição de espessura de 5 nm a 7 nm.

2) A variação de espessura e da refletância média ponderada foram similares para os filmes de TiO₂ depositados por evaporação e APCVD.

3) Para os filmes depositados pelas duas técnicas, o desvio padrão da média relativo a refletância média ponderada é similar para as amostras, antes e após o processo térmico.

4) Nos filmes de TiO₂ depositados por evaporação em alto vácuo, se observou um aumento na incerteza do valor de λ_{min}, caracterizando um decrescimento da uniformidade com o processo térmico.

5) A menor média da refletância média ponderada e a correspondente espessura estimada para cada filme foi de: a) TiO₂-APCVD, 2,62 %, d = 74 nm; b) TiO₂-Evaporado, 2,62 %, d = 62 nm.

6) Observou-se que as refletâncias ponderadas mínimas são similares, não interessando a técnica utilizada. No entanto, as espessuras calculadas para os filmes são diferentes, indicando que o índice de refração dos filmes é variável com a técnica de deposição.

Tabela 1 - Características relativas à refletância dos filmes AR depositados, antes e depois do processo térmico de queima de pastas serigráficas a 840 °C.

Filme AR / Técnica	Lâmina	ρ _w (%) Antes	ρ _w (%) Após-queima	λ _{min-média} (nm) Antes	λ _{min-média} (nm) Após-queima	Espessura (nm) Antes	Espessura (nm) Após-queima
TiO ₂ APCVD	17 (A)	2,07±0,04	3,06±0,20	610±60	530±10	66±6	57±1
	17 (B)	2,04±0,05	4,27±0,19	680±75	480±20	74±8	52±3
	16 (A)	2,54±0,16	2,62±0,15	710±80	680	78±8	74*
	16 (B)	3,01±0,24	3,05±0,07	900±30	838±27	98±4	91±3
	15 (A)	4,26±0,09	4,51±0,12	970±20	930±58	105±2	101±6
	15 (B)	4,16±0,25	4,28±0,23	940±60	940±50	102±6	102±6
	Média	3,01±0,20	3,63±0,21	802±70	730±40	87±8	80±5
TiO ₂ Evaporado com canhão de elétrons	L12 (A)	2,37±0,06	3,08±0,14	650±20	680±164	70±2	74±18
	L12 (B)	2,25±0,05	2,71±0,10	680±10	650±125	74±1	70±14
	L13 (A)	2,55±0,16	3,15±0,20	660±25	630±120	71±3	69±13
	L13 (B)	2,13±0,14	2,64±0,18	660±20	630±120	71±3	69±13
	L14 (A)	2,38±0,17	2,94±0,11	640±30	570±10	69±3	62±1
	L14 (B)	2,3±0,4	2,68±0,19	710±80	590±20	77±9	64±2
	L15 (A)	2,49±0,05	3,11±0,13	660±30	570±10	72±3	62±1
	L15 (B)	2,18±0,04	2,69±0,14	680±0	650±120	74±0	70±13
	L16 (A)	2,37±0,06	2,94±0,24	670±20	630±140	73±2	69±15
	L16 (B)	2,20±0,04	2,71±0,08	680±0	640±120	74±0	70±13
	L17 (A)	2,26±0,13	2,88±0,16	620±30	570±10	68±3	62±1
	L17 (B)	2,14±0,13	2,62±0,12	680±0	570±20	74±0	62±2
	L18 (A)	2,18±0,13	2,86±0,15	630±30	620±130	68±3	67±14
L18 (B)	2,00±0,12	2,62±0,12	680±0	570±10	74±0	62±1	
Média	2,27±0,28	2,83±0,29	660±57	590±185	72±6	67±20	

*Não se observou desvio padrão nas amostras.

Tabela 2 - Valores médios da variação da refletância média ponderada (Δρ_w), do deslocamento do comprimento de onda que corresponde ao mínimo da refletância (Δλ_{min}) e da variação da espessura (Δd) proporcionadas pelo processo térmico na temperatura de 840°C.

Filme AR	Δρ _w (%)	Δλ _{min} (nm)	Δd (nm)
TiO ₂ APCVD	+0,62	-69	-7
TiO ₂ Evaporado	+0,56	-72	-5

Na Tab. 3 estão resumidos os parâmetros elétricos, obtidos sob condições padrão de medição, de células solares p⁺nn⁺ com diferentes filmes AR. A queima das pastas foi realizada em diferentes temperaturas para buscar um valor ótimo para os filmes de TiO₂-APCVD. Algumas células passaram por dois processos de queima de pastas, sendo as

medidas das características elétricas identificadas por “_Re”. Na Figura 7 são apresentadas as curvas J-V (densidade de corrente-tensão) de células solares fabricadas com cada tipo de filme antirreflexo.

As células solares com filmes AR depositados por ambas as técnicas atingiram tensões de circuito aberto similares, da ordem de 595 mV a 599 mV, sendo que as maiores tensões foram observadas em células com filmes de TiO₂ depositados por evaporação. A densidade de corrente de curto-circuito das células solares com filme depositado por evaporação foi da ordem de 1 mA/cm² superior ao das células com filme depositado por APCVD. Atribui-se esta diferença a espessura dos filmes de TiO₂ evaporados, que estavam melhor ajustados a resposta espectral das células. O baixo fator de forma observado nestas células solares deve-se a malha metálica frontal de Ag/Al. Segundo Zanescio et al. (2012), ao soldar uma fita de cobre/prata/estanho sobre a barra coletora das células solares, o FF aumenta de 0,70 para 0,75 e a eficiência é incrementada em aproximadamente 1,7 % absolutos. Para o caso das células solares com TiO₂-APCVD, os menores fatores de forma devem-se a maior espessura dos filmes, sendo necessária uma otimização do processo de queima da pasta de Ag/Al. Com exceção da célula 17, todas as demais células com TiO₂ depositado por APCVD apresentaram espessuras de filme da ordem de 100 nm, o que reduziu a J_{sc} e principalmente o FF, pois a pasta não conseguiu perfurar o filme, mesmo para temperaturas de queima de 850 °C.

Tabela 3 - Características elétricas de células solares p⁺nn⁺ com filmes AR de óxido de titânio. O “Re” após o nome da célula indica que a mesma passou por um segundo processo térmico de queima de pastas. T_F → temperatura de queima das pastas de serigrafia, V_{OC} → tensão de circuito aberto, J_{SC} → densidade de corrente de curto-circuito, FF → fator de forma e η → eficiência.

Filme	Célula	T _F (°C)	V _{OC} (mV)	J _{SC} (mA/cm ₂)	FF	η (%)
TiO ₂ Evaporado	01	840	598,5	31,2	0,695	13,0
	02	840	598,9	29,2	0,675	11,8
	03	840	598,4	31,4	0,681	12,8
	04	840	599,6	31,2	0,705	13,2
	Média		598,8 ± 0,5	30,7 ± 1,0	0,69 ± 0,01	12,7 ± 0,6
TiO ₂ APCVD	12	830	597,1	29,8	0,679	12,1
	16	830	593,8	29,7	0,699	12,4
	Média		595,4 ± 2,4	29,8 ± 0,1	0,69 ± 0,01	12,2 ± 0,2
	13	840	594,9	29,9	0,671	11,9
	15	840	600,4	29,0	0,616	10,7
	17	840	596,7	30,2	0,714	12,9
	Média		597 ± 3	29,7 ± 0,6	0,67 ± 0,05	11,8 ± 1,1
	14	850	598,3	30,1	0,666	12,0
	13_Re	860	596,2	29,9	0,525	9,4
	17_Re	860	595,9	29,8	0,707	12,5
Média		596,0 ± 0,2	29,8 ± 0,1	0,63 ± 0,13	10,9 ± 2,2	

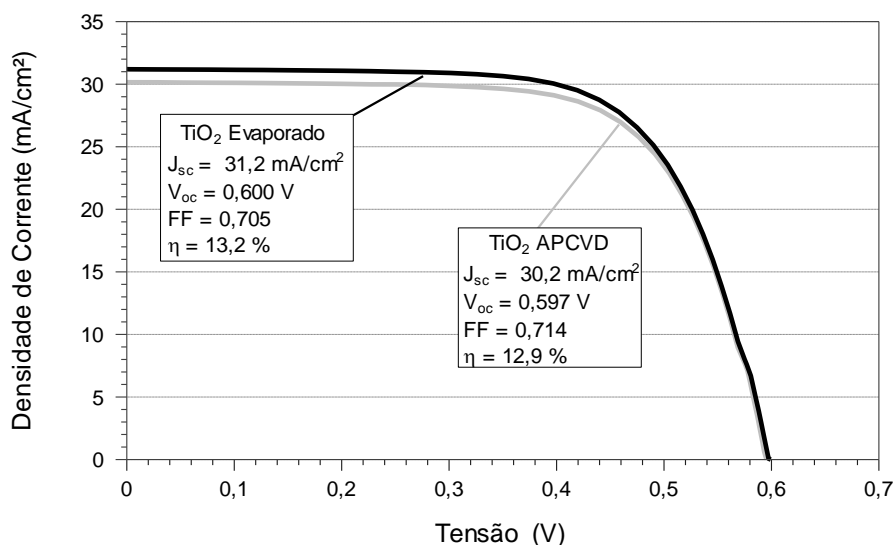


Figura 7 - Curvas J-V de células p⁺nn⁺ com filmes AR de TiO₂.

4. CONCLUSÕES

Pela medição da refletância espectral das lâminas texturadas de silício, concluiu-se que com os filmes estudados é possível obter refletâncias médias ponderadas bastante baixas após o processamento térmico a 840 °C, da ordem de 2,6 % para filmes de óxido de titânio, não interessando a técnica utilizada.

No que se refere a homogeneidade dos filmes, os mesmos apresentaram desvio padrão nas médias da refletância ponderada da ordem de 6,6 % a 12 % (relativo) antes do processo térmico de queima de pastas para filme depositados por APCVD e evaporação, respectivamente. Depois do processo térmico, estes valores foram reduzidos para 6 % e 10 %, respectivamente. Esta diferença em homogeneidade deve-se a forma de processamento: os filmes de APCVD foram depositados lâmina por lâmina e os de TiO₂ foram processados em grupos de sete lâminas.

O processo térmico realizado a 840 °C, necessário para implementar a queima das pastas de Ag e Ag/Al usadas na malha metálica de células solares, provocou variações na refletância média. Observou-se um aumento de 0,56 % a 0,62 % (absoluto) na refletância de amostras com TiO₂ evaporado e TiO₂-APCVD, respectivamente. O grande deslocamento espectral do comprimento de onda relativo à refletância espectral mínima observado nos filmes de TiO₂ explica o aumento na refletância ponderada após o processamento térmico.

As células solares p⁺nn⁺, dopadas com boro e fósforo e metalizadas por serigrafia que atingiram as maiores eficiências foram as fabricadas com TiO₂ depositado por evaporação, atingindo a eficiência de 13,2 %, principalmente porque apresentaram uma densidade de corrente de curto-circuito da ordem de 1 mA/cm² superior a àquela das células solares com TiO₂-APCVD porque a espessura do filme foi superior ao valor ótimo.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pela subvenção no âmbito do convênio nº 01.10.0020.00, Ref. 2102/09, o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a equipe do Núcleo de Tecnologia em Energia Solar (NT-Solar) da PUCRS no apoio para fabricação e caracterização das células solares.

REFERÊNCIAS

- Aberle, A., 2000. Surface passivation of crystalline silicon solar cells: a review. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 8, pp. 473-487.
- Dingemans, G., Kessels, W.M.M., 2012. Status and prospects of Al₂O₃ – based surface passivation schemes for silicon solar cells. *J. of Vacuum Science & Technology A*, vol. 30, n. 4, pp. 040802 (1-27).
- Kern, W., 1998. *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology*. New Jersey: Noyes Publications. 623p.
- Lemiti, M. et al., 1998. Rapid thermal annealing applied to the optimization of titanium oxide arc. *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 1, pp. 331-334.
- Leprince-Wang, Y., Yu-Zhang, K., 2001. Study of the growth morphology of TiO₂ thin films by AFM and TEM. *Surface and Coatings Technology*, vol. 140, pp. 155-160.
- Ly, M., Eberhardt, D., Filomena, G. Z., Moehlecke, A., Zanesco, I., 2007. Impact of metal grid firing on antireflection coatings. *22th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Milão, Itália, pp. 1532-1534.
- Richards, B. S., Cotter, J. E., Honsberg, C. B., 2002. Enhancing the surface passivation of TiO₂ coated silicon wafers. *Applied Physics Letters*, vol. 80, n. 7, pp. 1123-1125.
- Richards, B.S., Rowlands, S.F., Honsberg, C.B., Cotter, J.E., 2003. TiO₂ DLAR coatings for planar silicon solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 11, pp. 27-32.
- Richards, B. S., 2003. Single-material TiO₂ double-layer antireflection coatings. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 79, pp. 369-390.
- Richards, B. S., Rowlands, S.F., Ueranatasun, A., Cotter, J.E., Honsberg, C.B., 2004. Potential cost reduction of buried-contact solar cells through the use of titanium dioxide thin films. *Solar Energy*, v. 76, n. 1-3, pp. 269-276.
- Richards, B.S., 2004. Comparison of TiO₂ and other dielectric coatings for buried-contact solar cells: a review. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 12, pp. 253-281.
- Serrano, J.R.G., 2001. *Contribución al Estudio de las Características Eléctricas de Metalizaciones de Células Solares Realizadas por Técnicas Serigráficas*, Tese de Doutorado, Escuela Superior de Ingenieros de Bilbao, Universidad del País Vasco, Bilbao. 301p.
- Talló, M., McIntosh, K., 2009. Permeability of TiO₂ antireflection coating to damp heat. *24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Hamburgo, Alemanha, pp. 2037-2040.
- Temescal, 2000. *Manual: system evaporation electron beam and filament*. 10 kV, BJD2000. 150p.
- Thomson, A.F., McIntosh, K.R., 2012. Light-enhanced surface passivation of TiO₂ – coated silicon. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 20, n.3, pp. 343-349.
- Vallejo, B., Gonzalez-Mañas, M., Martínez-López, J., Morales, F., Caballero, M.A., 2005. Characterization of TiO₂ deposited on textured silicon wafers by atmospheric pressure chemical vapour deposition. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 86, pp. 299-308.

- Zanescio, I., Moehlecke, A., 2011. Desenvolvimento de tecnologias industriais de fabricação de células solares e módulos fotovoltaicos. Porto Alegre: PUCRS. 347p (Relatório Final convênio FINEP 1359/08).
- Zanescio, I., Moehlecke, A., Pinto, J.L., Ly, M., 2012. Development and comparison of small and large area boron doped solar cells in n-type and p-type Cz-Si. 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Austin, EUA, pp. 2284–2288.
- Zhao, J., Green, M., 1991. Optimized antireflection coatings for high-efficiency silicon solar cells. IEEE Transactions on Electron Devices, v. 38, n. 8, pp. 1925-1934.

COMPARISON OF TiO₂ ANTI-REFLECTION FILMS DEPOSITED BY DIFFERENT TECHNIQUES TO SILICON SOLAR CELLS

Abstract. *In this work we compared the antireflection coatings of titanium dioxide for p⁺nn⁺ solar cell fabrication. This type of solar cell is more stable in the long term compared to n⁺pp⁺ cells and it allows obtaining higher efficiencies. TiO₂ films were produced by evaporation in high vacuum by electron beam and by chemical vapor deposition at atmospheric pressure (APCVD). The films were deposited on textured silicon wafers and were characterized by measuring the spectral reflectance and calculating the weighted reflectance. Solar cells with these films were fabricated and characterized. The films presented very low weighted reflectance, of around 2.6 % for titanium dioxide films, for any technique used. A thermal process performed at 840 °C in a belt furnace increased the average weighted reflectance of about 0.6 % absolute. Solar cells fabricated with antireflection coatings obtained by using both techniques presented similar efficiencies, but those with evaporated TiO₂ achieved higher short-circuit current density.*

Key words: *Anti-reflection coating, Titanium dioxide, Silicon solar cells.*