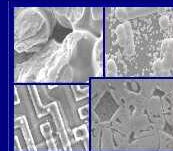




PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia  
Faculdade de Física  
Faculdade de Química



PGETEMA

## **ANÁLISE DE FILMES ANTIRREFLEXO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO E NITRETO DE SILÍCIO EM CÉLULAS SOLARES P<sup>+</sup>NN<sup>+</sup>**

**RAQUEL SANGUINÉ FAGUNDES**

GRADUADA EM ENGENHARIA DE CONTROLE E AUTOMAÇÃO

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

**Porto Alegre**

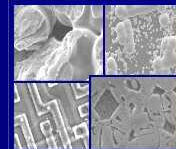
**Dezembro, 2012**



PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia  
Faculdade de Física  
Faculdade de Química



PGETEMA

## **ANÁLISE DE FILMES ANTIRREFLEXO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO E NITRETO DE SILÍCIO EM CÉLULAS SOLARES P<sup>+</sup>NN<sup>+</sup>**

**RAQUEL SANGUINÉ FAGUNDES**

GRADUADA EM ENGENHARIA DE CONTROLE E AUTOMAÇÃO

ORIENTADOR: PROF. DR. ADRIANO MOEHLECKE

CO-ORIENTADORA: PROFA. DRA. IZETE ZANESCO

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

*Trabalho vinculado ao projeto "Desenvolvimento de Células Solares Eficientes em Lâminas de Silício Tipo n", convênio FINEP 01.10.0020.00 - Ref. 2102/09.*

**Porto Alegre  
Dezembro, 2012**



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

## ANÁLISE DE FILMES ANTIRREFLEXO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO E NITRETO DE SILÍCIO EM CÉLULAS SOLARES P+NN+

**CANDIDATA: RAQUEL SANGUINÉ FAGUNDES**

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

*Adriano Moehlecke*

DR. ADRIANO MOEHLECKE - ORIENTADOR

*Izete Zanescos*

DRA. IZETE ZANESCO - CO-ORIENTADORA

### BANCA EXAMINADORA

*Antonia*

DRA. ANTONIA SONIA ALVES CARDOSO DINIZ - DO INSTITUTO POLITÉCNICO - PUCMG

*Eleani Costa*

DRA. ELEANI MARIA DA COSTA - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

**PUCRS**

Campus Central  
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900  
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625  
E-mail: engenharia.pg.materials@puhrs.br  
www.puhrs.br/feng

*A ciência não é uma ilusão, mas  
seria uma ilusão acreditar que  
podemos encontrar noutra lugar  
o que ela não nos pode dar.  
(Sigmund Freud)*

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha tia, Izá Marlene Ávila de Souza, a minha avó Justa Souza das Neves, minha mãe, Sônia Terezinha Sanguiné e meus tios, Ilo e Aldair.

A minha madrinha, Jaqueline Marchioro, que mesmo distante sempre esteve tão perto.

Também dedico a todos os outros familiares. As tias, Elizete, Laura, Lourdes e a minha prima Eliane.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha mãe, pelo apoio incondicional. Tu sempre serás meu modelo em todos os sentidos da vida.

Gostaria de agradecer, em especial, ao meu orientador Professor Adriano Moehlecke e a minha co-orientadora Professora Izete por terem me acolhido, me ajudado e por sempre estarem ao meu lado, em todos os momentos. Este apoio foi fundamental nestes anos.

A Professora, Eleani, professora convidada da banca, por ter aceitado o convite. Obrigada por participar de mais uma etapa e por sempre me apoiar e incentivar.

Agradeço especialmente também aos funcionários do grupo NT-Solar, Moussa Ly e Sergio Boscato Garcia. Ao bolsista Daniel Krieger também. Obrigada pela amizade, pelo coleguismo e pelo apoio diário neste período que estive no grupo, ele foi essencial para este trabalho.

Aos bolsistas, funcionários, colegas do grupo NT-Solar e dos demais grupos, obrigada por tudo.

A minha família, em especial meu tio, Aldair. Obrigada pela paciência, solidariedade e carinho. Muito obrigada a todos.

Agradeço a todos demais que de certa forma me ajudaram. Obrigada a todos meus amigos, em destaque a Sabrina Oliveira, por estar comigo e me ajudar neste momento tão importante.

Meus agradecimentos a FINEP, pelo projeto e ao CNPq, pela bolsa de desenvolvimento tecnológico industrial, DTI.

Agradeço ao Prof. Henri Yvanov Boudinov, pela deposição dos filmes de nitreto de silício por *sputtering* no Laboratório de Microeletrônica do Instituto de Física da UFRGS e ao Prof. Juan Carlos Jimeno, coordenador do Instituto de Tecnologia Microeletrônica da Universidade do País Vasco, Espanha e Prof. José Rubén Gutierrez por disponibilizar os laboratórios para deposição dos filmes de  $\text{TiO}_2$  por CVD e  $\text{SiN}_x\text{:H}$  por PECVD.

Também agradeço as faculdades de Física e Engenharia da PUCRS.

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA .....</b>	<b>5</b>
<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>6</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>7</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>9</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>11</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS.....</b>	<b>12</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>13</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>14</b>
<b>1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....</b>	<b>15</b>
<b>1.1. Considerações Gerais.....</b>	<b>15</b>
<b>1.2. Objetivos Específicos .....</b>	<b>16</b>
<b>2. FILMES ANTIRREFLEXO .....</b>	<b>18</b>
<b>2.1. Refletância em Superfície Polida e Texturada .....</b>	<b>18</b>
<b>2.2. Filmes Antirreflexo de SiO<sub>2</sub>, SiON, ZnS e CeO<sub>2</sub> .....</b>	<b>19</b>
<b>2.3. Filmes Antirreflexo de Nitreto de Silício.....</b>	<b>21</b>
2.3.1. Características dos filmes .....	21
2.3.2. Técnicas de deposição .....	22
<b>2.4. Filmes de Dióxido de Titânio .....</b>	<b>24</b>
2.4.1. Características dos filmes .....	24
2.4.2. Técnicas de deposição .....	29
<b>2.5. Técnicas de Caracterização .....</b>	<b>31</b>
2.5.1. Refletância .....	31
2.5.2. Característica I-V de células solares.....	34
<b>3. DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES ANTIRREFLEXO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO E DE NITRETO DE SILÍCIO.....</b>	<b>36</b>
<b>3.1. Metodologia .....</b>	<b>36</b>
3.1.1. Medição de Refletância.....	36
3.1.2. Fabricação e Caracterização de Células Solares p+nn+ com Filmes de Dióxido de Titânio e Nitreto de Silício.....	39
<b>3.2. Filmes de Dióxido de Titânio e Nitreto de Silício: Parâmetros Ópticos.....</b>	<b>43</b>

<b>3.3. Células Solares <math>p^+nn^+</math> com Filmes de Nitreto de Silício e Dióxido de Titânio:</b>	
<b>Resultados .....</b>	<b>51</b>
<b>4. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE .....</b>	<b>54</b>
<b>5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>56</b>



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1. Refletância de lâminas de silício polidas sem e com  $\text{SiO}_2$  e lâmina texturada com  $\text{SiO}_2$ .  $\rho_w$  é a refletância média ponderada pelo espectro solar e pela resposta espectral da célula solar [1]..... 19
- Figura 2.2. Refletância de um filme de  $\text{TiO}_2$  com 63 nm de espessura depositado sobre uma lâmina de silício polida e texturada [1]..... 26
- Figura 2.3. Imagem de microscopia eletrônica de uma lâmina de silício com filme de  $\text{TiO}_2$  [1]. ..... 27
- Figura 2.4. Imagem MEV em alta resolução de filme de  $\text{TiO}_2$  depositado por APCVD após a deposição a 450 °C (a) e após um processo térmico em diferentes condições: (b) 1 h com temperatura de 800 a 950 °C, (c) 6 h a 1000 °C e (d) 22 h a 1000 °C [39]. ..... 28
- Figura 2.5. Esquema básico do equipamento de deposição de  $\text{TiO}_2$  em pressão atmosférica [40]..... 29
- Figura 2.6. Espectrofotômetro utilizado nas medidas de refletância. .... 31
- Figura 2.7. Densidade de corrente de curto-circuito e refletância ponderada para diferentes filmes AR [18]. ..... 33
- Figura 2.8. Refletância de um filme AR de  $\text{TiO}_2$  em uma lâmina texturada, antes e após um processo térmico de queima das pastas metálicas, destacando os parâmetros afetados [43]..... 34
- Figura 2.9. Curva da densidade de corrente (J) pela tensão (V) de uma célula solar com filme AR de  $\text{SiN}_x$  depositado por PECVD. .... 35
- Figura 3.1. Sistema de evaporação Temescal BJD 2000 para deposição de filmes AR. .... 37
- Figura 3.2. Sistema de deposição de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  por PECVD no TiM-UPV, Espanha: (a) câmara de processamento e sistema de controle e (b) detalhe da câmara de carga/descarga com a lâmina de silício recoberta com o filme AR. .... 38
- Figura 3.3. Esquema do processo de fabricação de células solares  $p^+nn^+$ ..... 39
- Figura 3.4. Detalhe do forno de difusão da marca Bruce: (a) vista lateral e (b) extração das lâminas de silício do tubo de quartzo..... 40

- Figura 3.5. *Spinner* utilizado para deposição de líquidos dopantes e resina sobre a lâmina de silício..... 41
- Figura 3.6. (a) *Screen-printer* e (b) detalhe de máscara de metalização. .... 42
- Figura 3.7. Refletância espectral de um filme de  $\text{TiO}_2$  depositado por evaporação, (a) antes e (b) depois do processo térmico a  $840\text{ }^\circ\text{C}$ . Os números indicam a posição na lâmina e a letra a face. A  $\rho_w$  foi calculada para os cinco pontos e depois se determinou a média destas refletâncias, denominada de  $\rho_{w\text{-média}}$ . .... 45
- Figura 3.8. Refletância espectral de filme de  $\text{TiO}_2$  depositado por evaporação, antes e depois do processo térmico a  $840\text{ }^\circ\text{C}$ . Medida realizada no ponto central da lâmina (ponto 1)..... 46
- Figura 3.9. Refletância espectral da lâmina de um filme AR de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  depositado por *sputtering*, (a) antes e (b) depois do processo térmico a  $840\text{ }^\circ\text{C}$ ..... 46
- Figura 3.10. Refletância de uma lâmina de silício recoberta com  $\text{Si}_3\text{N}_4$  depositado por *sputtering*, antes e depois do processo térmico a  $840\text{ }^\circ\text{C}$ . Medida realizada no ponto central da lâmina (ponto 1). .... 47
- Figura 3.11. Refletância espectral da lâmina recoberta com filme AR de  $\text{TiO}_2$  depositado por APCVD, (a) antes e (b) depois do processo térmico a  $840\text{ }^\circ\text{C}$ . .... 47
- Figura 3.12. Refletância espectral da camada antirreflexo de  $\text{TiO}_2$  depositada por APCVD, antes e depois do processo térmico a  $840\text{ }^\circ\text{C}$ . Medidas realizadas no ponto 1. .... 48
- Figura 3.13. Refletância espectral de uma lâmina de silício com filme AR de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  depositado por PECVD, (a) antes e (b) após o processo térmico de queima de pastas de serigrafia. .... 48
- Figura 3.14. Refletância de um filme de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  depositado por PECVD, antes e após o processo térmico a  $840\text{ }^\circ\text{C}$ . Medidas realizadas no ponto central da lâmina..... 50
- Figura 3.15. Refletâncias das lâminas recobertas com os melhores filmes e após o processamento térmico a  $840\text{ }^\circ\text{C}$ . Sem óxido de silício previamente depositado. Medidas realizadas no ponto 1. .... 50
- Figura 3.16. Curvas J-V das melhores células  $p^+nn^+$  com diferentes filmes AR..... 53

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 3.1. Características relativas a refletância dos filmes AR depositados, antes e depois do processo térmico de queima de pastas serigráficas a 840 °C.49
- Tabela 3.2. Valores médios da variação de refletância média ponderada ( $\Delta\rho_w$ ), do deslocamento espectral do mínimo da refletância ( $\Delta\lambda_{\min}$ ) e da variação da espessura ( $\Delta d$ ) proporcionadas pelo processo térmico na temperatura de 840°C. ....50
- Tabela 3.3. Características elétricas de células solares  $p^+nn^+$  com filmes AR de óxido de titânio e de nitreto de silício. As eficiências marcadas em vermelho foram as máximas obtidas. O “Re” após o nome da célula indica que a mesma passou por um segundo processo térmico de queima de pastas.53

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\rho$	Refletância	%
$\rho_w$	Refletância média ponderada	%
$\rho_{m\acute{e}dia}$	Refletância média	%
$\tau$	Tempo de vida dos portadores de carga minoritários	$\mu\text{s}$
$V_{OC}$	Tensão de circuito aberto	V
$I_{SC}$	Corrente de curto-circuito	mA
$\eta$	Eficiência	%
FF	Fator de forma	
$\lambda$	Comprimento de onda	nm
n	Índice de refração	
d	Espessura do filme antirreflexo	nm
$\lambda_{m\acute{i}n}$	Comprimento de onda relativo a menor refletância	nm
$\Delta\lambda_{m\acute{i}n}$	Deslocamento espectral do comprimento onda relativo ao menor valor de refletância	nm
$\Delta d$	Diferença entre espessuras dos filmes antirreflexo	nm
$SR(\lambda)$	Resposta espectral da célula solar	A/W
$G(\lambda)$	Irradiância espectral	$\text{W/m}^2 \cdot \text{nm}$
MEV	Microscopia eletrônica de varredura	
$\rho(\lambda)$	Refletância espectral	
I-V	Curva de corrente elétrica em função da diferença de potencial aplicado	
$\rho(\lambda)$	Refletância espectral	
$J_{SC}$	Densidade de corrente de curto-circuito	$\text{mA/cm}^2$
Si-Cz	Silício monocristalino Czochralski	

## RESUMO

FAGUNDES, Raquel Sanguiné. **Análise de Filmes Antirreflexo de Dióxido de Titânio e Nitreto de Silício em Células Solares  $p^+nn^+$** . Porto Alegre. 2012. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Neste trabalho foram comparados os filmes antirreflexo de dióxido de titânio e de nitreto de silício 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 (APCVD). A camada antirreflexo de nitreto de silício foi obtida por *sputtering* reativo e por deposição química em fase vapor assistida por plasma (PECVD). Os filmes foram depositados em lâminas de silício texturadas e caracterizados pela medida da refletância espectral bem como foram fabricadas e caracterizadas células solares com os filmes. Os filmes depositados apresentaram refletância média ponderada bastante baixas, da ordem de 1,8 % para filmes de nitreto de silício e de 2,6 % para filmes de óxido de titânio, não interessando a técnica utilizada. A menor média de refletância ponderada foi obtida com os filmes de  $SiN_x:H$  depositados por PECVD, com  $(1,93 \pm 0,08)$  %. No que se refere a homogeneidade dos filmes, os filmes de nitreto de silício foram os que apresentaram o menor desvio padrão nas médias de refletância ponderada, da ordem de 4 % relativo. Observou-se que um processo térmico realizado a 840 °C em forno de esteira provocou variações na refletância média ponderada da ordem de 0,3 % a 0,6 % absoluto para filmes de nitreto de silício e de  $TiO_2$ , respectivamente. As células solares  $p^+nn^+$ , dopadas com boro e fósforo e metalizadas por serigrafia que atingiram as maiores eficiências foram as fabricadas com nitreto de silício depositado por PECVD, atingindo a eficiência máxima de 13,7 % e média de  $(13,5 \pm 0,2)$  %, principalmente porque apresentaram uma densidade de corrente de curto-circuito da ordem de 1 mA/cm<sup>2</sup> superior a de células solares com os demais filmes estudados nesta dissertação. Esta diferença foi atribuída não somente a uma menor refletância mas também a passivação de superfície mais eficaz do filme de  $SiN_x:H$ .

Palavras-Chaves: Filmes antirreflexo, dióxido de titânio, nitreto de silício, células solares.

## ABSTRACT

FAGUNDES, Raquel Sanguiné. **Analysis of Antireflection Films of Titanium Dioxide and Silicon Nitride in  $p^+nn^+$  Solar Cells.** Porto Alegre. 2012. Master. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

In this work we compared the antireflection coatings of titanium dioxide and silicon nitride for  $p^+nn^+$  solar cell fabrication. This type of solar cell is more stable in the long term compared to  $n^+pp^+$  cells and allows obtaining higher efficiencies.  $TiO_2$  films were produced by evaporation in high vacuum by electron beam and by chemical vapor deposition at atmospheric pressure (APCVD). The silicon nitride antireflection layer was obtained by reactive sputtering and by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD). The films were deposited on textured silicon wafers and were characterized by measuring the spectral reflectance. Solar cells with these films were fabricated and characterized. The deposited films presented very low weighted reflectance, of around 1.8 % for silicon nitride films and 2.6 % for titanium dioxide ones, for any technique used. The lowest average weighted reflectance was obtained with  $SiNx:H$  thin films deposited by PECVD, with  $(1.93 \pm 0.08)$  %. Concerning the homogeneity of the films, silicon nitride films presented the lowest standard deviation in the average weighted reflectance, of around 4 % relative. A thermal process performed at 840 °C in a belt furnace modifies the average weighted reflectance of about 0.3 % to 0.6 % absolute for silicon nitride and  $TiO_2$  films, respectively. The  $p^+nn^+$  solar cells doped with boron and phosphorus and metallized by screen printing reached the highest efficiencies where manufactured by using silicon nitride antireflection coating deposited by PECVD. The maximum efficiency of 13.7 % and an average of  $(13.5 \pm 0.2)$  %, were achieved mainly because they showed a short circuit current density of around 1 mA/cm<sup>2</sup> above that from solar cells with the other films investigated in this work. This difference is attributed not only to a low reflectance but also to a better surface passivation of  $SiNx:H$  layer.

Key-words: Anti-reflective film, titanium dioxide, silicon nitride, solar cells.

## 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

### 1.1. Considerações Gerais

As células solares de silício atualmente comercializadas tem a estrutura do tipo  $n^+pp^+$ , com a região  $n^+$  dopada com fósforo e a  $p^+$  com alumínio. No entanto, há uma tendência de serem usadas células solares  $p^+nn^+$ , onde a região  $p^+$  é dopada com boro e a  $n^+$  com fósforo. Estas células solares apresentam maior estabilidade frente à radiação solar, pois não são gerados defeitos de complexos de oxigênio-boro na base. Além disto, o tempo de vida dos portadores de carga minoritários é maior que em células de base p, o que acarreta em maior eficiência.

Diversos filmes antirreflexo (AR) têm sido estudados e comparados a fim de se obter maiores eficiências de conversão de energia em células solares de silício.

O óxido de titânio ( $TiO_2$ ) foi extensivamente usado de 1970 a 1990 na indústria de células fotovoltaicas como filme antirreflexo [1], devido ao  $TiO_2$  ter um alto índice de refração e baixo coeficiente de absorção, parâmetros compatíveis para aplicações fotovoltaicas [2]. 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 [1,3,4]. Dentre as técnicas de deposição deste tipo de filme, a que permite maior volume de produção com o menor custo de processo é o APCVD (*Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition*, deposição química em fase vapor a pressão atmosférica) [2,5,6].

O nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) é o material mais usado atualmente pelas indústrias de células solares porque possui um índice de refração adequado para formar uma camada antirreflexo e, além disto, proporciona passivação das superfícies. É uma excelente barreira de difusão e devido a isso e a sua resistência química, o uso de um filme  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pode evitar o passo de oxidação no processo. Assim, reduzindo o número de etapas de processamento, evitando o consumo adicional e a manipulação de produtos químicos, neste caso o HF. Isto faz do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  um substituto para o  $\text{SiO}_2$  em processos de fabricação de dispositivos fotovoltaicos [1].

Nas células solares  $n^+pp^+$ , os filmes antirreflexo (AR) de nitreto de silício são os mais utilizados devido as suas características de passivação de superfícies. Contudo, para regiões dopadas com boro, este filme não é um passivador eficiente e outros materiais estão sendo propostos como o  $\text{TiO}_2$ .

O objetivo deste trabalho foi comparar filmes antirreflexo de óxido de titânio e de nitreto de silício para fabricação de células solares  $p^+nn^+$  com emissor dopado com boro. Nesta dissertação, pela primeira vez são comparados diferentes filmes AR em células solares  $p^+nn^+$ .

## 1.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos foram:

- Depositar filmes de óxido de titânio sobre lâminas de silício texturadas pela técnica de evaporação em alto vácuo e por deposição química em fase vapor a pressão atmosférica;
- Depositar e caracterizar filmes de nitreto de silício sobre lâminas de silício texturadas pela técnica de *sputtering* e por deposição química assistida por plasma;
- Medir a refletância espectral das lâminas de silício com os filmes depositados, calcular a refletância ponderada e comparar as refletâncias destes filmes;



- Avaliar a homogeneidade das camadas antirreflexo pela medida da espessura e refletância;
- Avaliar o efeito do processo de queima de pastas serigráficas sobre a refletância espectral das amostras;
- Fabricar células solares  $p^+nn^+$  e comparar as propriedades elétricas destas células com filmes AR de óxido de titânio e nitreto de silício.

## 2. FILMES ANTIRREFLEXO

### 2.1. Refletância em Superfície Polida e Texturada

A superfície de silício polida reflete mais de 33 % da radiação solar incidente devido a seu alto índice de refração ( $n \sim 3,8$ ) [7]. A redução da refletância pode ser realizada usando uma simples camada AR. De fato, a dupla camada é preferível e tem sido usada para produzir células solares em laboratório. Entretanto, o processo para preparar estes filmes pode ser de alto custo para uma produção em larga escala.

A refletância de uma superfície de silício com orientação dos planos  $\{100\}$  pode ser reduzida de aproximadamente 33 % para 10 % pela texturação [8]. Na indústria de células solares, este é o processo adotado para reduzir a refletância total nas células solares de silício monocristalino. Uma simples camada AR associada a uma superfície texturada é o mais próximo do ideal para aplicação industrial, se a camada antirreflexo é implementada por uma técnica de baixo custo [8].

Pode-se obter a texturação de uma lâmina de silício com planos  $\{100\}$  por meio da imersão da lâmina de silício em solução de soda cáustica diluída (NaOH) ou KOH. Assim, são retirados alguns micrômetros da superfície do material com esse ataque químico e também são formadas micropirâmides na superfície de 5  $\mu\text{m}$  a 7  $\mu\text{m}$  de altura e ângulos de  $70,4^\circ$  definidos pelos planos  $\{111\}$  do cristal. A radiação solar refletida nas faces das pirâmides incide novamente nas outras faces. Devido a isso a refletância de uma superfície texturada é igual ao quadrado da refletância de uma superfície polida [9].

## 2.2. Filmes Antirreflexo de SiO<sub>2</sub>, SiON, ZnS e CeO<sub>2</sub>

Para se obter o sucesso de fabricação de uma célula solar, deve-se satisfazer alguns critérios para a correta escolha do tipo de filme AR.

Muitos filmes AR possuem as características e propriedades dielétricas essenciais em nível industrial, sendo que cada um é utilizado conforme seu objetivo.

O dióxido de silício é amplamente utilizado em processos de laboratório devido a sua facilidade de crescimento e assim evitando a utilização de equipamentos especializados [1]. O SiO<sub>2</sub> também permite uma excelente passivação para superfícies de silício [10]. Possui uma excelente resistência química para a maioria dos ácidos e bases, exceto HF (incluindo diluído e HF tampão). Filmes de SiO<sub>2</sub> com espessura maior que 200 nm podem atuar como barreira de difusão para o passo de difusão de fósforo a 950 °C. Filmes de SiO<sub>2</sub> grossos com espessura maior que 200 nm podem agir como máscara de metalização durante a sequência de deposição química de metais. Outra vantagem dos filmes de SiO<sub>2</sub> é a estabilidade a altas temperaturas. Dentre as desvantagens do SiO<sub>2</sub> pode-se citar o baixo índice de refração ( $n = 1,46$ ). A Figura 2.1 mostra a refletância em função do comprimento de onda para três amostras: uma lâmina polida sem SiO<sub>2</sub>, uma lâmina polida com SiO<sub>2</sub> e outra lâmina texturada e com SiO<sub>2</sub>, podendo-se notar a elevada redução da refletância com a camada de SiO<sub>2</sub> e a texturação da lâmina [1].

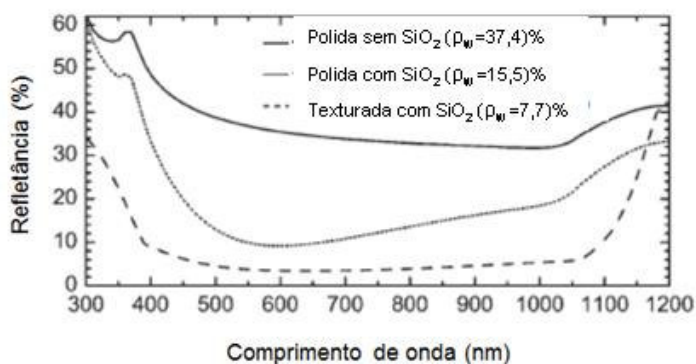


Figura 2.1. Refletância de lâminas de silício polidas sem e com SiO<sub>2</sub> e lâmina texturada com SiO<sub>2</sub>.  $\rho_w$  é a refletância média ponderada pelo espectro solar e pela resposta espectral da célula solar [1].

O oxinitreto de silício (SiON) oferece as vantagens tanto do SiO<sub>2</sub> quanto do nitreto de silício [1]. Filmes de SiON podem ser depositados por PECVD (*plasma enhanced chemical vapor deposition*, deposição química em fase vapor assistida por plasma), LPCVD (*low pressure chemical vapour deposition*, deposição química em fase vapor sob baixa pressão), nitridação, entre outras técnicas [11, 12, 13, 14]. Devido a sua elevada resistência a ataques químicos, o SiON foi usado como filme de proteção substituindo camadas espessas de SiO<sub>2</sub> na fabricação de células solares de contatos enterrados (*buried contact solar cells*) [12] e pode agir como uma barreira protetora contra a penetração de dopantes [1]. No trabalho de Ebong et. al. [12], os filmes foram obtidos por uma oxidação térmica para produzir SiO<sub>2</sub> seguido de um processo térmico a 1150 °C por 10 h para produzir a camada de SiON. O filme de oxinitreto de silício cresce sobre o filme de SiO<sub>2</sub>, diminuindo a espessura deste. Foi observado que os filmes de SiON apresentavam passivação de superfície inferior a proporcionada por camadas crescidas de óxido de silício, o que acarretava em menor tensão de circuito aberto das células solares.

O óxido de cério foi muito utilizado até 1960 como filme AR para células solares de silício, resultado de seu alto índice de refração. Mas, devido a dificuldade de sua evaporação e seu controle, tornou-se um problema para o ambiente de produção. Logo, a indústria de células fotovoltaicas considerou o dióxido de titânio como alternativa [1]. Lee et al. [15] observou que a motivação do uso dos filmes de CeO<sub>2</sub> era devida a seu alto índice de refração e por exibirem a mesma estrutura que a do silício, indicando que é possível a passivação da lâmina de silício com tais filmes [15]. Também observou que a densidade de estados relativos a defeitos em superfície era reduzida na lâmina de silício recoberta com CeO<sub>2</sub> [16]. Depositando filmes não-estequiométricos de CeO<sub>2</sub> em substratos de silício via laser, foi observado que durante a oxidação (900 °C por 50 min) o CeO<sub>2</sub> tornou-se estequiométrico [17]. Os filmes de CeO<sub>2</sub> depositados em células solares geralmente são cristalinos. Entretanto, não foi obtida nenhuma informação sobre a resistência química [15], uma propriedade importante para a análise de um filme AR.

O sulfeto de zinco é frequentemente utilizado em escala de laboratório em dispositivos fotovoltaicos, especialmente em associação ao fluoreto de magnésio

(MgF<sub>2</sub>) a fim de criar uma camada dupla de alta performance [18]. Os filmes de ZnS são mais comumente depositados por evaporação térmica, o que não resulta em nenhum dano para a superfície da célula solar [19]. Outras formas de deposição destes tipos de filme podem ser o *sputtering* ou *spray pyrolysis* [20]. As espessuras típicas para esses filmes são 110 nm MgF<sub>2</sub> e 35nm ZnS e é incluída na interface com o Si uma camada de SiO<sub>2</sub> de 20 nm de espessura [19,21]. Filmes de ZnS podem não ser estáveis em temperaturas acima de 400 °C [1]. Entretanto, uma mudança nas propriedades do filme ocorre quando o ZnS passa da fase amorfa para a policristalina [20].

### 2.3. Filmes Antirreflexo de Nitreto de Silício

#### 2.3.1. Características dos filmes

Existem diversas razões para se optar pelo uso de filmes de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para produção de células solares.

Primeiro, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> exibe um alto índice de refração e, portanto, é muito mais adequado como um filme antirreflexo para uma célula solar de silício do que o SiO<sub>2</sub>. O índice de refração do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> encontra-se no intervalo de  $n = 2,0 - 2,2$  para comprimentos de onda de 300 nm a 1200 nm [1].

Segundo, sabe-se que filmes de nitreto depositados por LPCVD são conhecidos por exibirem uma excelente resistência química e tem sido extensivamente usados na indústria de semicondutores. Filmes de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> são resistentes à bases e ácidos fortes [22].

Terceiro, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> é uma excelente barreira de difusão de dopantes que proporciona melhores propriedades de máscara que o SiO<sub>2</sub>, sendo que uma camada de 80 nm de espessura pode ser usada como barreira para a difusão de fósforo e como máscara química de metalização por deposição química [22].

Quarto, devido as suas características de resistência à ataques químicos e de ser usado como barreira de difusão, o filme de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pode ser usado como substituto do  $\text{SiO}_2$  [1].

Uma vantagem do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  é que, dependendo do processo de deposição e dos parâmetros deste, pode ser obtida ótima passivação de superfície [23], [24]. Amostras de filmes com  $\text{SiN}_x\text{:H}$  de maior densidade de ligação Si-H são adequados para a passivação de superfície em lâminas de silício do tipo n e pode-se obter uma excelente passivação de superfície com uma maior fixação de cargas positivas no caso da lâmina de silício do tipo p [23]. Como demonstrou Aberle [24], a excelente passivação de superfície proporcionada pelo  $\text{SiN}_x$  é devida ao efeito de campo promovido pelas cargas positivas na interface e as propriedades da secção reta dos defeitos dominantes [24].

No entanto, cabe comentar que os filmes de nitreto apresentam alguns inconvenientes tais como o uso de silano (gás pirofórico) na técnica PECVD, a necessidade de processos em alto vácuo e não é bom passivador de superfícies altamente dopadas com boro, necessitando-se do crescimento de uma camada de  $\text{SiO}_2$  para proporcionar passivação [25].

### 2.3.2. Técnicas de deposição

Plasma é o quarto estado da matéria e caracteriza-se por ser constituído por íons positivos e elétrons livres, além dos átomos neutros, podendo ser visto como um “gás ionizado”. Um dos principais sistemas para deposição de filmes, utilizando plasma, é o *magnetron sputtering*. Ao aplicar um campo elétrico, os íons positivos gerados no plasma são acelerados em direção ao cátodo (potencial negativo), chamado de alvo. Ao colidirem, os íons transferem momento e energia ao alvo, podendo arrancar átomos deste (este é o chamado *sputtering*). Estes átomos arrancados, então, se depositam sobre a amostra, formando um filme fino [26].

No caso dos filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , pode-se obter uma alta taxa de deposição e uma boa homogeneidade, tornando essa técnica uma boa alternativa para obtenção de filmes AR. Também é possível se atingir uma boa passivação de superfície [27].

O PECVD é uma excelente alternativa para depositar uma variedade de filmes finos em temperaturas mais baixas do que as utilizadas em reatores CVD. Por exemplo, filmes de dióxido de silício de alta qualidade podem ser depositados em 300 °C a 350 °C e por CVD são requeridas temperaturas na faixa de 650 - 850 °C para produzir películas de qualidade semelhante. A técnica PECVD utiliza a energia elétrica para criar uma descarga gasosa (plasma) e, deste modo, a energia é transferida para uma mistura de gases. O plasma é obtido por aplicação de corrente elétrica alternada entre dois eletrodos gerando uma onda eletromagnética. Os gases na câmara do PECVD serão ionizados e interagem com um substrato e, dependendo da natureza destas interações, processos de ataque químico ou de deposição ocorrem no substrato. Uma vez que a formação das espécies reativas e energéticas na fase gasosa ocorre por colisões, o substrato pode ser mantido a uma temperatura baixa [28].

Algumas das propriedades desejáveis de filmes depositados por PECVD são uma boa uniformidade e adesão bem como baixa densidade de *pinholes* [29].

A utilidade e flexibilidade do PECVD residem no fato de que esta técnica pode ser utilizado em quase todos os processos correntes de CVD, onde temperaturas mais elevadas são necessárias.

Os filmes de nitreto de silício amorfo hidrogenado ( $\alpha\text{-SiNx:H}$ ) são amplamente usados na fabricação de células solares e dependendo das condições do processo de deposição tais como temperatura do substrato, tempo de deposição e composição da mistura de gases  $\text{SiH}_4$  /  $\text{NH}_3$ , pode atuar como filme antirreflexo e/ou filme passivador de superfícies [30].

## 2.4. Filmes de Dióxido de Titânio

### 2.4.1. Características dos filmes

Filmes finos de  $\text{TiO}_2$  são depositados em substratos de silício por diversos métodos, como evaporação, *sputtering*, processo de sol-gel e *chemical vapour deposition* (CVD). Cada método tem suas próprias vantagens e desvantagens. Em alguns casos, o processo consome um tempo extremo e ou necessita de equipamentos complexos e caros [2].

Sabe-se que a morfologia de crescimento, a estrutura cristalina e a estequiometria de filmes de  $\text{TiO}_2$  são sensíveis à condição de deposição, assim como suas propriedades ópticas dependem fortemente da técnica de deposição. Muitos trabalhos têm se dedicado a comparação das propriedades ópticas dos filmes de  $\text{TiO}_2$  depositados por diversas técnicas [2,9,31,32,33].

É reconhecido que, no caso da técnica de evaporação, uma grande gama de valores para o índice de refração pode ser observada devido a pequenas alterações nas condições de deposição. A influência dos parâmetros de deposição por evaporação sobre as propriedades ópticas dos filmes de  $\text{TiO}_2$  tem sido demonstrada por diversos autores [9]. As propriedades ópticas dos filmes de  $\text{TiO}_2$  depositados sob condições idênticas de evaporação nem sempre são reproduzíveis. As camadas podem ter diferentes morfologias e rugosidade de superfície [9].

Para obtenção de filmes pelo processo de sol-gel, utilizam-se equipamentos muito simples sem a necessidade de vácuo, permitindo a obtenção de diversos tipos de camadas pelo controle de parâmetros do processo [33]. Este método permite a obtenção de filmes de  $\text{TiO}_2$  de baixo custo para redução da reflexão [32], mas não proporciona filmes com uma boa uniformidade em espessura para grandes áreas [33].

O método de *sputtering* é comumente usado na indústria devido a alta qualidade dos filmes obtidos. Alta densidade e alta adesão podem ser obtidas a



baixa temperatura com boa uniformidade de espessura de filme em uma grande área [33]. Os filmes de  $\text{TiO}_2$  podem ser obtidos com alta durabilidade mecânica e boa uniformidade por essa técnica.

Pesquisas realizadas no passado demonstraram um aumento da absorção óptica na faixa de radiação ultravioleta em filmes finos de  $\text{TiO}_2$  depositados por evaporação ou *sputtering* em um meio com baixa concentração de oxigênio, resultando em um filme de  $\text{TiO}_x$  não-estequiométrico [1].

A deposição química em fase vapor oferece diversas vantagens sobre as tradicionais técnicas, como a possibilidade de preparar filmes finos com o controle da composição, estrutura e espessura. O processo de deposição é devido a uma reação em fase vapor que permite a preparação de materiais com estruturas difíceis ou impossíveis de se preparar pelas técnicas convencionais [34]. Além disso, o CVD é conhecido por fornecer um filme estequiométrico com elevada densidade e uniformidade sobre uma grande área [35]. Em seu trabalho, Vallejo et al. confirmou a validade do APCVD como técnica de deposição de revestimento antirreflexo de  $\text{TiO}_2$  [2].

Filmes finos de  $\text{TiO}_2$  depositados por APCVD têm excelentes propriedades ópticas em camadas antirreflexo simples para células solares. A Figura 2.2 mostra a refletância simulada e a refletância média ponderada ( $\rho_w$ ) de 350 a 1150 nm, para lâminas de silício texturadas e polidas cobertas por filmes de  $\text{TiO}_2$  com 63 nm de espessura, tanto no ar como sob um vidro de 2 mm.

Os valores de refletância para o filme de  $\text{TiO}_2$  da Figura 2.2 foram pesquisados por Richards [1]. A refletância da amostra do vidro/ $\text{TiO}_2$ /silício texturado permanece menor que 5 % num intervalo de comprimentos de ondas de 450 nm a 1020 nm e uma refletância ponderada de 5,8 % é atingida. Considerando que 4 % da radiação solar é refletida na superfície frontal do vidro, observa-se que a camada de  $\text{TiO}_2$  reduz significativamente a reflexão na superfície texturada da lâmina de silício.

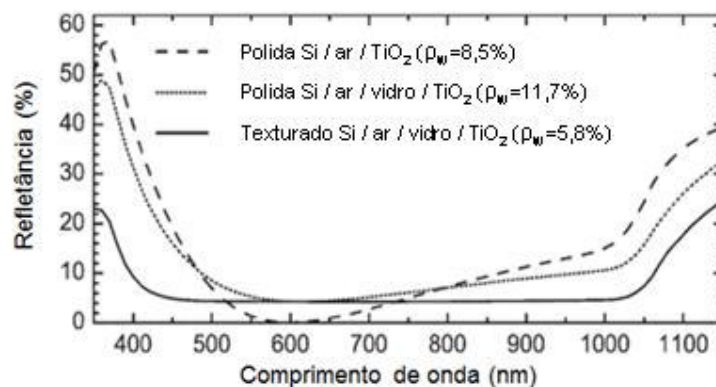


Figura 2.2. Refletância de um filme de  $\text{TiO}_2$  com 63 nm de espessura depositado sobre uma lâmina de silício polida e texturada [1].

Além da refletância, uma característica muito importante é a resistência química do  $\text{TiO}_2$ , que depende diretamente da fase de sua estrutura cristalina [2]. Os filmes depositados nas temperaturas abaixo de  $350\text{ }^\circ\text{C}$  são principalmente amorfos, mas acima desta temperatura uma fase meta-estável é atingida (anatase), obtendo-se filmes policristalinos [36] e a altas temperaturas (acima de  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ) uma fase cristalina estável (rutila) é obtida [37]. Filmes de  $\text{TiO}_2$  amorfos exibem uma baixa resistência química e filmes de  $\text{TiO}_2$ , tanto na fase anatase como na fase rutila, exibem uma grande resistência química.

Em relação a propriedade de passivação, é muito pouco efetiva em superfícies de silício com filmes de  $\text{TiO}_x$  (não estequiométricos), embora algum grau de passivação na superfície tem sido demonstrado em filmes de  $\text{TiO}_2$  [3]. É provável que cargas positivas fixadas em filmes de  $\text{TiO}_x$  desviem as bandas de energia do semicondutor da superfície da lâmina, melhorando o efeito de passivação na superfície para superfícies tipo n. Entretanto, a desvantagem do uso de um filme de  $\text{TiO}_2$  não-estequiométrico como camada antirreflexo é o aumento de absorção da radiação visível [3]. Portanto, uma boa passivação de superfície é tipicamente realizada primeiro pelo crescimento de uma camada fina de  $\text{SiO}_2$  (5-30 nm) e subsequentemente pela deposição de óxido de titânio<sub>2</sub> [1]. Quando a camada de  $\text{SiO}_2$  for menor que 10 nm de espessura para lâminas polidas e 25 nm de espessura para lâminas texturadas, pode-se notar uma queda na tensão de circuito aberto

(Voc) [38]. Richards et al. observou em seus trabalhos algumas vantagens do uso do  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . Por exemplo: 1) a elevada resistência química do  $\text{TiO}_2$  policristalino; 2) pode atuar como uma barreira difusora para contaminantes em fornos durante a oxidação; 3) a estequiometria dos filmes é assegurada com a difusão de oxigênio através da camada de  $\text{TiO}_2$ , removendo qualquer vacância de oxigênio, o que é interessante para reduzir a absorção observada para filmes não-estequiométricos de  $\text{TiO}_x$ ; 4) a contaminação de carbono resultante do precursor do  $\text{TiO}_2$ , que é uma substância organometálica, é reduzida depois da alta temperatura de processo (como por exemplo a oxidação), devido a decomposição das espécies de carbonatos; 5) o índice de refração do filme pode ser ajustado segundo as temperaturas de deposição e recozimento; 6) as propriedades de passivação do  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  não se degradam sob a radiação solar concentrada [3,1]. A Figura 2.3 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de uma camada de  $\text{SiO}_2$  de 6 nm de espessura, a interface com o Si e a camada de  $\text{TiO}_2$  com 67 nm de espessura, parecendo densa e contínua enquanto a interface mostra-se abrupta.

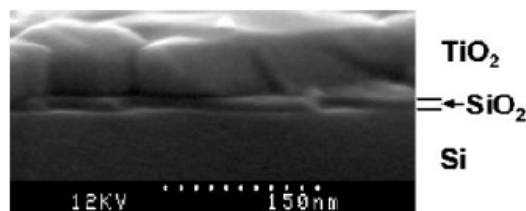


Figura 2.3. Imagem de microscopia eletrônica de uma lâmina de silício com filme de  $\text{TiO}_2$  [1].

O  $\text{TiO}_2$  demonstra permitir uma boa passivação para superfícies de silício não-difundidas e superfícies de boro difundidas após o recozimento a baixa temperatura. A passivação muitas vezes se deve aos altos níveis de carga negativa constituintes dos filmes e a passivação é reforçada pela iluminação, indicando que a foto-reação do  $\text{TiO}_2$  é pelo menos parcialmente responsável pela baixa recombinação em superfície dos portadores de carga minoritários. Sabendo que o  $\text{TiO}_2$  tem um alto índice de refração e o APCVD é uma técnica de deposição de baixo custo, foi comprovado o potencial passivador para lâminas de silício do tipo p e como camada AR para as células solares de tipo n [25].

O óxido de titânio também pode ser usado como máscara de metalização em processos de deposição química de Ni e Cu. Como Richards [1] comenta, a resistência química dos filmes de  $\text{TiO}_2$  aumenta com a densidade do filme, mas somente um filme mais denso não é condição suficiente para usá-lo como máscara, pois as soluções de deposição química de cobre são fortemente básicas ( $\text{pH} = 11$ ) e contém NaOH, enquanto as soluções para deposição de níquel são fracamente ácidas ( $\text{pH} = 4$ ). Deste modo, filmes amorfos de  $\text{TiO}_2$  muito densos podem satisfazer o critério de resistência à ataques químicos em geral, mas deixam de ser eficazes como máscaras tendo em vista a solubilidade do  $\text{TiO}_2$  em muitos ácidos e bases.

Filmes finos de  $\text{TiO}_2$  depositados por Richards [1] usando APCVD e na temperatura de  $450\text{ }^\circ\text{C}$  necessitaram de um passo adicional em alta temperatura de sinterização ( $> 800\text{ }^\circ\text{C}$ ) a fim de aumentar a densidade dos filmes para que eles pudessem ser usados com sucesso como máscara de metalização [1]. A sinterização causa um aumento na densidade do filme [39]. A Figura 2.4 é uma imagem MEV em alta resolução de um filme de  $\text{TiO}_2$  depositado por APCVD em que (a) depositado a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ ; (b) sinterizado durante 1 h de 800 a  $950\text{ }^\circ\text{C}$ ; (c) sinterizado durante 6 h a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  e (d) durante 22 h a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

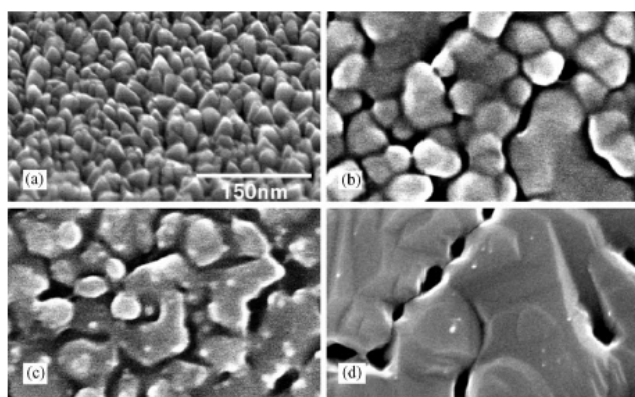


Figura 2.4. Imagem MEV em alta resolução de filme de  $\text{TiO}_2$  depositado por APCVD após a deposição a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  (a) e após um processo térmico em diferentes condições: (b) 1 h com temperatura de 800 a  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , (c) 6 h a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  e (d) 22 h a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  [39].

Como resultado da densificação da sinterização da camada de  $\text{TiO}_2$ , a espessura do filme decresceu de 79 nm em (a) para 64 nm depois do passo (d) [39].

### 2.4.2. Técnicas de deposição

Um sistema simples de APCVD pode ser descrito conforme mostra a Figura 2.5.

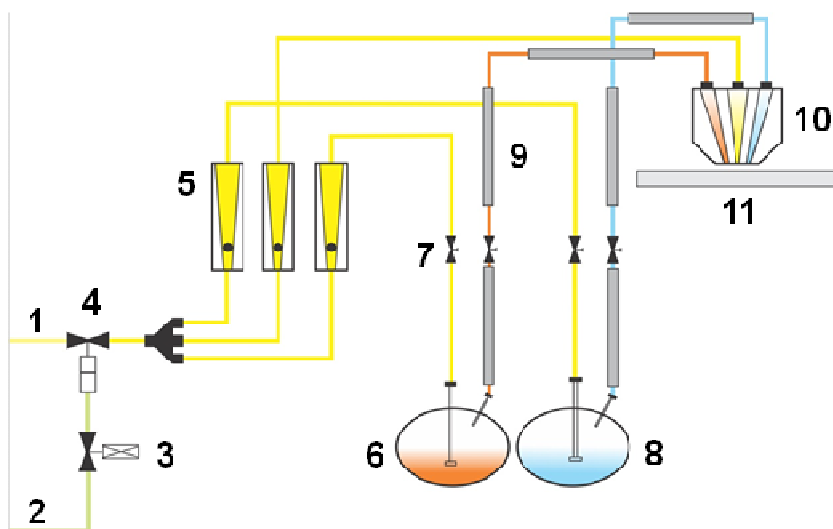


Figura 2.5. Esquema básico do equipamento de deposição de  $\text{TiO}_2$  em pressão atmosférica [40].

Onde:

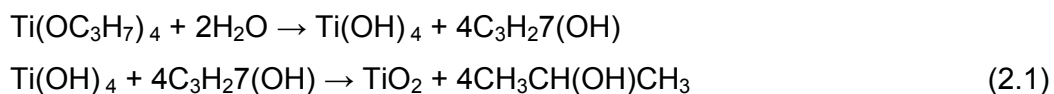
- 1-Tubulação para nitrogênio.
- 2-Tubulação para ar comprimido.
- 3-Eletroválvula que permite a passagem de ar comprimido para as válvulas pneumáticas.
- 4-Válvula pneumática. Isola a linha de ar comprimido da de  $\text{N}_2$  para evitar problemas de contaminação.
- 5-Controladores de vazão.
- 6-Borbulhador com TPT com temperatura controlada.
- 7-Válvulas de abertura dos gases de entrada e saída.
- 8-Borbulhador com  $\text{H}_2\text{O}$  com temperatura controlada.
- 9-Mantas aquecedoras para impedir a condensação nos tubos.
- 10-Injetor de deposição.
- 11-Placa aquecedora com temperatura controlada.

O líquido precursor de  $\text{TiO}_2$ , o titânio tetraisopropílico [9], é mantido a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  num borbulhador de aço inoxidável, resultando numa pressão de vapor de 1 mbar.

O TPT pode reagir ou via hidrólise (na presença de vapor de água) ou pirólise (na ausência de oxigênio) para formar  $\text{TiO}_2$  [36].

O vapor de TPT é transportado via linhas aquecidas a um bocal de aço inoxidável situado acima do substrato de silício. Um borbulhador de quartzo contendo água deionizada é mantido a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  e assim, é usado como abastecimento de vapor de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) [39].

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



Ou por pirólise (decomposição por aquecimento) [39]:



para formar  $\text{TiO}_2$ .

Decomposições de  $\text{TiO}_2$  por pirólise são realizadas na temperatura de  $150\text{ }^\circ\text{C}$  a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ . 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 ( $T_{\text{dep}}$ ) menores que  $300\text{ }^\circ\text{C}$  são reconhecidas em resultar filmes finos amorfos de  $\text{TiO}_2$ , enquanto  $T_{\text{dep}}$  de  $300$  a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  favorecem a formação de filmes de  $\text{TiO}_2$  policristalinos da fase de anatase.

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 conseguem materiais de alta pureza [41].

## 2.5. Técnicas de Caracterização

### 2.5.1. Refletância

Para caracterizar os filmes AR, é importante medir a refletância espectral das lâminas de silício recobertas com os filmes. Neste trabalho, a refletância das amostras foi medida com o espectrofotômetro Lambda 950, disponível no NT-Solar/PUCRS e mostrado na Figura 2.6.



Figura 2.6. Espectrofotômetro utilizado nas medidas de refletância.

Este equipamento permite medir a refletância nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo, para comprimentos de onda entre 190 nm e 3000 nm. O espectrofotômetro Lambda 950 possui fontes de radiação bem estáveis. Para medir a refletância hemisférica de amostras texturadas, usa-se uma esfera integradora. Esta é recoberta com uma camada de sulfato de bário e a amostra a ser medida modula a radiação refletida internamente na esfera, sendo que esta irradiância é medida por sensores segundo a faixa do espectro. O aparelho está conectado a um computador para automatizar as medições e armazenar os dados de refletância espectral [42].

A refletância média, muitas vezes, é calculada para comparar diferentes superfícies antirreflexo. Pode-se determinar essa refletância de duas formas, como refletância média ( $\rho_{\text{média}}$ ) e a refletância ponderada ( $\rho_w$ ).

A refletância média é definida por:

$$\rho_{\text{média}} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \rho(\lambda) d\lambda / \lambda_2 - \lambda_1 \quad (2.3)$$

Onde  $\rho(\lambda)$  é a refletância espectral. Os comprimentos de onda  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  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 [18]. 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.

Para determinar a efetividade de um filme antirreflexo para determinada célula solar, normalmente usa-se a refletância média ponderada ( $\rho_w$ ), que considera a resposta espectral do dispositivo e o espectro da radiação solar incidente. Pode ser calculada por [18]:

$$\rho_w = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} G(\lambda) \rho(\lambda) SR(\lambda) d\lambda / \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} G(\lambda) SR(\lambda) d\lambda \quad (2.4)$$

onde  $G(\lambda)$  é a irradiância correspondente ao espectro solar e  $SR(\lambda)$  é a resposta espectral da célula solar.

A Figura 2.7 mostra resultados da densidade de corrente de curto-circuito e refletância média ponderada de células solares em função da espessura de diferentes filmes AR. Observa-se que o mínimo da refletância média ponderada corresponde ao máximo da densidade de corrente de curto-circuito. Para o caso do



filme de  $\text{SiO}_2$ , pode-se ver que o mínimo da  $\rho_{\text{média}}$  está levemente deslocado em relação ao valor de  $\rho_w$ .

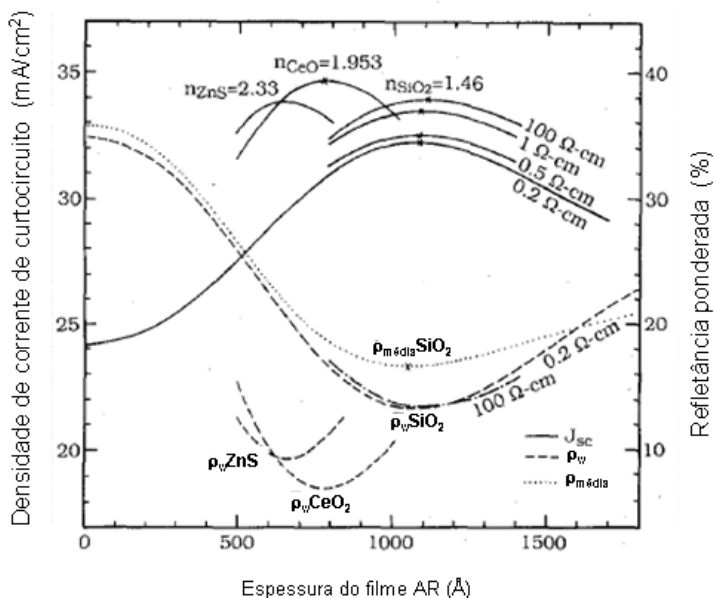


Figura 2.7. Densidade de corrente de curto-circuito e refletância ponderada para diferentes filmes AR [18].

Além da refletância média ponderada, as camadas AR de filme único são caracterizadas por um comprimento de onda ( $\lambda_{\text{mín}}$ ) que corresponde a uma refletância mínima ( $\rho_{\text{mín}}$ ), conforme mostra a Figura 2.8.

Conhecendo o  $\lambda_{\text{mín}}$  e o índice de refração ( $n$ ) do filme AR, pode-se determinar a espessura do mesmo pela seguinte equação:

$$d = \frac{\lambda_{\text{mín}}}{4n} \quad (2.5)$$

Se o filme AR é de  $\text{TiO}_2$ , pode-se usar  $n = 2,3$  e se o filme é de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , então,  $n = 1,9$ .

Processos térmicos, tais como os utilizados para queima de pastas metálicas de serigrafia para a metalização, podem alterar as características dos filmes AR [43] e as principais modificações podem ser caracterizadas por:

a)  $\Delta\rho_w$ , variação de refletância média ponderada antes e após o processo térmico;

b)  $\Delta\lambda_{\min}$ , variação do comprimento de onda relativo a mínima refletância antes e após o processo térmico.

c)  $\Delta d$ , variação da espessura.

Estes parâmetros são calculados a partir da refletância espectral medida antes e depois do processo térmico.

A Figura 2.8 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  $\text{TiO}_2$ . Observa-se o deslocamento espectral do mínimo da refletância para um menor comprimento de onda [43].

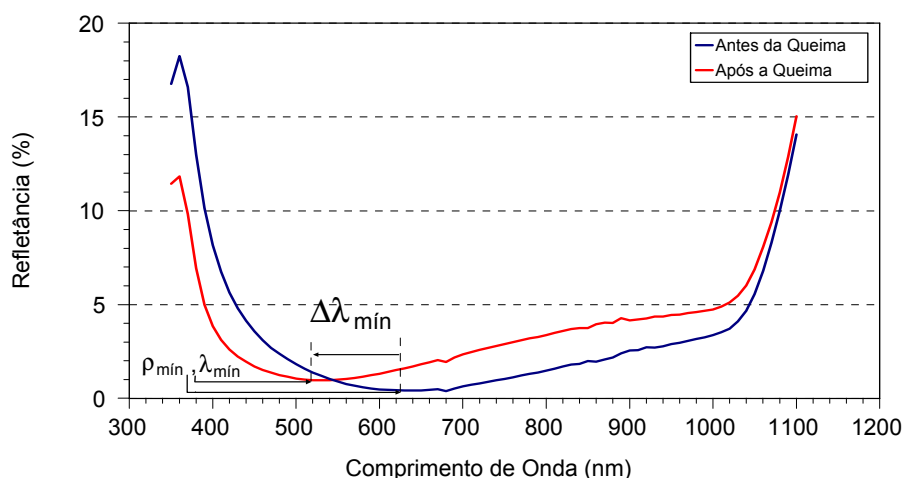


Figura 2.8. Refletância de um filme AR de  $\text{TiO}_2$  em uma lâmina texturada, antes e após um processo térmico de queima das pastas metálicas, destacando os parâmetros afetados [43].

### 2.5.2. Característica I-V de células solares

A caracterização das células solares é feita por meio da medição da curva de corrente elétrica em função da diferença de potencial aplicado (I-V) em um simulador solar, como o ilustrado na Figura 2.9. Aplica-se uma diferença de potencial e mede-se a corrente elétrica em um sistema automatizado de medição. As condições

padrão para a caracterização são: irradiância no plano das células solares de 1000 W/m<sup>2</sup>, espectro solar AM1,5G e a temperatura do dispositivo deve ser mantida em 25 °C. A partir da curva I-V, obtém-se os seguintes parâmetros característicos de uma célula solar:

- Tensão de circuito aberto ( $V_{OC}$ ): está relacionada com a recombinação no dispositivo e constitui a máxima tensão que se pode extrair de uma célula solar.
- Corrente de curto-circuito ( $I_{SC}$ ): Ela constitui a máxima corrente que se pode obter e é medida na célula quando a tensão em seus terminais é igual a zero.
- Fator de forma (FF): definido como a razão da máxima potência elétrica produzida pela célula solar pelo produto da  $I_{SC}$  pela  $V_{OC}$ .
- Eficiência ( $\eta$ ): Representa a relação entre a potência elétrica produzida pela célula solar e a potência da radiação solar que incide sobre ela.

Também se pode obter a densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ), dividindo a  $I_{sc}$  pela área da célula solar.

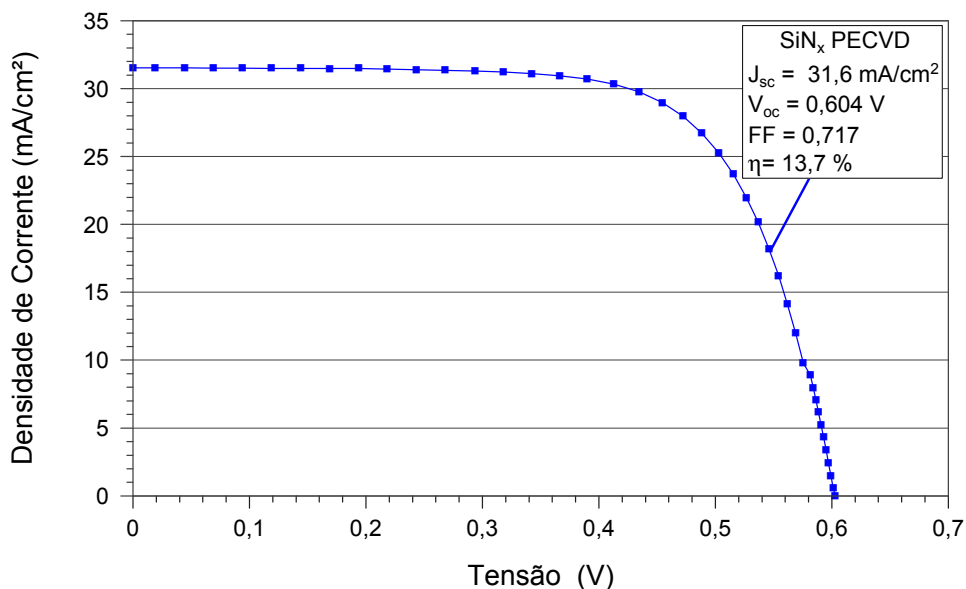


Figura 2.9. Curva da densidade de corrente (J) pela tensão (V) de uma célula solar com filme AR de SiN<sub>x</sub> depositado por PECVD.

### 3. DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES ANTIRREFLEXO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO E DE NITRETO DE SILÍCIO

Neste capítulo são apresentados a metodologia e os resultados da comparação de filmes AR de  $\text{TiO}_2$  depositados por evaporação em alto vácuo e por APCVD e nitreto de silício depositados por *sputtering* reativo e PECVD. A comparação foi realizada pela medição da refletância espectral e pela caracterização elétrica de células solares fabricadas com os diferentes filmes.

#### 3.1. Metodologia

##### 3.1.1. Medição de Refletância

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 [100], circulares de 100 mm de diâmetro. As lâminas passaram por uma solução baseada em KOH para texturar as superfícies. Depois da texturação, as lâminas foram limpas em solução RCA2 [44].

Os filmes de  $\text{TiO}_2$  depositados por evaporação em alto vácuo foram produzidos no NT-Solar/PUCRS com o equipamento Temescal BJD 2000. A Figura 3.1 ilustra este sistema. Para depositar o filme AR, foram usados grânulos de  $\text{TiO}_2$  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  $1\text{\AA}/\text{s}$ . A espessura do filme depositado é determinada por um medidor de espessura capacitivo.



Figura 3.1. Sistema de evaporação Temescal BJD 2000 para deposição de filmes AR.

Os filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  obtidos por *sputtering* reativo foram depositados no Laboratório de Microeletrônica do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Lab $\mu$ E-IF-UFRGS), no equipamento Perkin-Elmer 4450. O vácuo de base foi de  $9,3 \times 10^{-7}$  torr. Durante a deposição, a pressão de  $\text{N}_2$  foi mantida em 6,7 mtorr. A potência de RF (rádio-frequência) foi de 1 kW sobre o alvo de Si circular com 8 polegadas de diâmetro. A tensão de polarização (*bias*) foi de 1,7 kV. A mesa onde as amostras foram colocadas girava com velocidade de 10 rpm. A espessura do filme foi ajustada pelo tempo de processamento. O tempo de deposição foi de 2 h 30 min para serem obtidos filmes de aproximadamente 60 nm.

O óxido de titânio depositado por APCVD e o nitreto de silício depositado por PECVD foram realizados no Instituto de Microeletrônica da Universidade do País Vasco, Espanha (TiM-UPV) segundo processos próprios de deposição. A Figura 3.2 apresenta o sistema PECVD, marca Roth&Rau, modelo AK400, para deposição de filmes de nitreto de silício hidrogenado. Este equipamento processa somente uma lâmina por vez, mas é similar a equipamentos de alta produtividade fornecidos pela Roth&Rau. A espessura do filme é determinada pelo tempo de deposição e pela composição dos gases ( $\text{NH}_3$  e  $\text{SiH}_4$ ) usados. O equipamento CVD para deposição de dióxido de titânio foi desenvolvido pelo TiM-UPV e é baseado em TPT como fonte de

TiO<sub>2</sub> e a espessura do filme é determinada pelo tempo de exposição ao composto TPT + H<sub>2</sub>O.

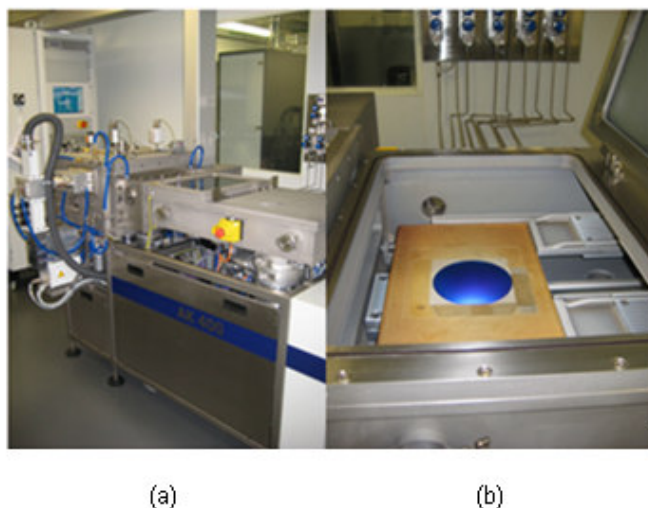


Figura 3.2. Sistema de deposição de SiN<sub>x</sub>:H por PECVD no TiM-UPV, Espanha: (a) câmara de processamento e sistema de controle e (b) detalhe da câmara de carga/descarga com a lâmina de silício recoberta com o filme AR.

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 Figura 3.2. 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 queimas das pastas de Ag e Ag/Al nas temperaturas da ordem de 800 °C a 980 °C. Para avaliar o efeito deste processo térmico sobre a refletância dos filmes AR, as lâminas recobertas com os filmes foram processadas no forno de esteira, marca RTC, modelo LA-309, disponível no NT-Solar/PUCRS, com os seguintes parâmetros: temperatura de 840 °C na terceira zona e velocidade de esteira de 240 cm/min. Estes parâmetros foram otimizados para células solares p<sup>+</sup>nn<sup>+</sup> no projeto FINEP 1359/08, “Desenvolvimento de Tecnologias Industriais de Células Solares e Módulos Fotovoltaicos” [45].

Para cada ponto em que se mediu a refletância espectral, calculou-se a refletância ponderada. Determinou-se o valor de  $\lambda_{\min}$  e calculou-se a espessura do

filme. Foram determinados os valores médios destes parâmetros para cada face e para todas as lâminas recobertas com os diferentes filmes.

### 3.1.2. Fabricação e Caracterização de Células Solares $p^+nn^+$ com Filmes de Dióxido de Titânio e Nitreto de Silício

A Figura 3.3 apresenta um esquema do processo de fabricação de células solares  $p^+nn^+$ , com emissor formado por boro, utilizado nesta dissertação.

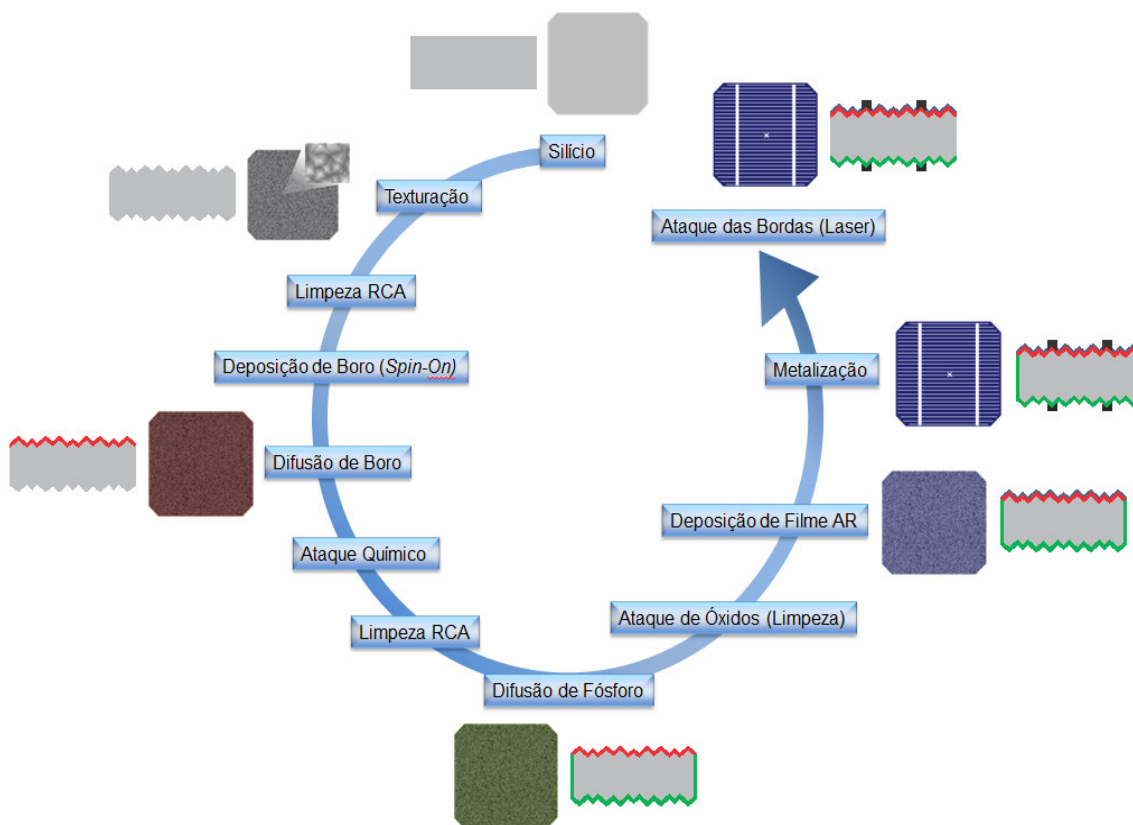


Figura 3.3. Esquema do processo de fabricação de células solares  $p^+nn^+$ .

Para iniciar o processo, realiza-se a texturação, processo onde se formam micropirâmides mediante ataque para que a superfície absorva com mais eficiência a radiação solar incidente. Depois da texturação das lâminas de silício, essas passam por limpeza química.

As lâminas de Si foram submetidas à limpeza química RCA1 e RCA2. Esta limpeza consiste na imersão das lâminas em solução com peróxido de hidrogênio, hidróxido de amônia e água (1:1:5), chamada de RCA1, a 80 °C, removendo contaminantes orgânicos dissolvidos pela ação do hidróxido de amônia e pela ação oxidante do peróxido de hidrogênio em alto pH. O hidróxido de amônia é também um forte agente complexante para alguns metais do grupo 1 e 2, tais como Cu, Ag, Ni, Co e Cd. Depois de uma lavagem com água deionizada (H<sub>2</sub>O D.I.), as lâminas são colocadas em uma solução de peróxido de hidrogênio, ácido clorídrico e água deionizada (1:1:5) a 80 °C. Esta solução, a RCA2, é usada para remover outros contaminantes metálicos, tais como Al, Fe, Mg, Au, Cu, Na, K. [44]. Após a texturação, as lâminas de Si foram submetidas à limpeza RCA2.

Depois da limpeza das lâminas, foram depositadas gotas do dopante sobre uma das superfícies da lâmina com a impureza em alta concentração que se deseja difundir. Para isso, utilizou-se um *spinner*, que coloca essas lâminas em rotação a 3000 rpm por 20 s. Então, as amostras foram colocadas em uma estufa para a secagem de solventes, permanecendo nelas um óxido com boro.

A difusão de boro foi implementada no forno de difusão convencional com tubo de quartzo da marca Bruce, ilustrado na Figura 3.4. O processo de difusão foi realizado em ambiente com N<sub>2</sub> 5.0 (99,999 %) e O<sub>2</sub> 4.0 (99,99 %).

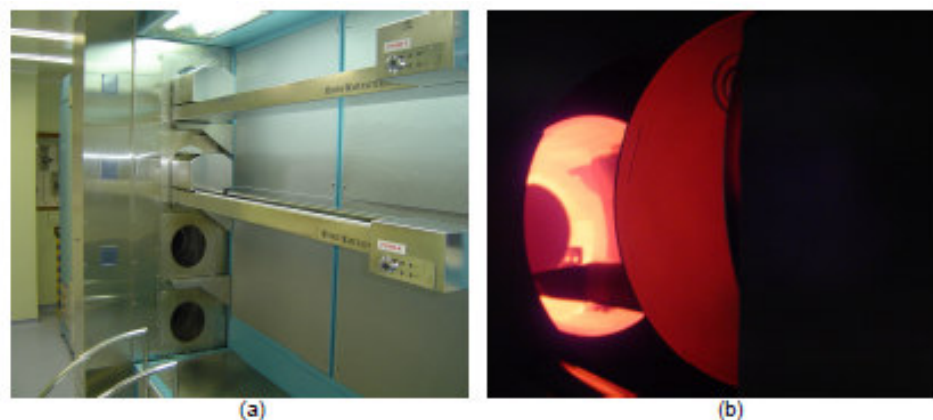


Figura 3.4. Detalhe do forno de difusão da marca Bruce: (a) vista lateral e (b) extração das lâminas de silício do tubo de quartzo.



Depois da difusão de boro, deposita-se uma resina com o auxílio do *spinner*, mostrado na Figura 3.5, na velocidade angular de 1500 rpm por 30 s, na face numerada da lâmina (com boro). Para secagem da resina, as lâminas foram colocadas em uma estufa na temperatura de 85 °C por 10 min. Após, realizou-se a remoção do óxido na outra face mergulhando as lâminas em uma solução de HF tampão (HF + NH<sub>4</sub>F + H<sub>2</sub>O). O tempo de retirada do óxido foi de 2 min, sendo esse tempo determinado após várias experiências realizadas. A solução tampão ataca o óxido de silício a taxas de 800-1500 Å<sup>2</sup>/min e não ataca a resina. Depois da extração do óxido, removeu-se a camada de resina com acetona, propanol e enxaguou-se com H<sub>2</sub>O D.I. [44].



Figura 3.5. *Spinner* utilizado para deposição de líquidos dopantes e resina sobre a lâmina de silício.

Na sequência, as lâminas foram limpas com RCA1 e RCA2 e introduzidas no forno Bruce para a difusão de fósforo, usando POCl<sub>3</sub> como fonte. Depois da extração dos silicatos de boro e fósforo em solução baseada em HF e posterior limpeza com RCA2, as lâminas receberam os filmes AR segundo as técnicas anteriormente comentadas.

Para obter a malha de contato elétrico para a face frontal e posterior das células solares, usou-se a serigrafia. A metalização por serigrafia se caracteriza pela

deposição de uma pasta que contém um material condutor (prata e alumínio) sobre o substrato e logo é seca e queimada em um ambiente controlado a fim de criar o contato elétrico [44]. A técnica pode ser facilmente automatizada, sendo o equipamento de serigrafia robusto e simples. Na Figura 3.6 é apresentado o equipamento de serigrafia (*screen-printer*) utilizado para a deposição das pastas metálicas por serigrafia nas lâminas de silício. Para formar a malha metálica, move-se um rodo com a pasta metálica sobre a tela, onde a malha já foi definida [47]. A tela é confeccionada com fios entrelaçados de diâmetro da ordem de micrômetros mantidos sob tensão, com uma camada de emulsão orgânica que define a área por onde a pasta não irá passar.

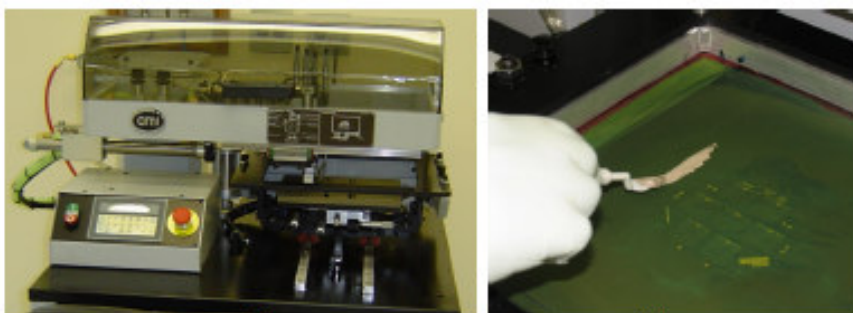


Figura 3.6. (a) *Screen-printer* e (b) detalhe de máscara de metalização.

Depois da deposição da pasta de Ag/Al, PV202, da empresa Dupont, na face frontal e secagem na temperatura de 150 °C, depositou-se a pasta de Ag, PV159, também da Dupont, na face posterior das células  $p^+nn^+$ , realizando-se a secagem na temperatura de 150 °C. Nesta dissertação, o processo de queima foi realizado em forno de esteira marca RTC, modelo LA309, em temperaturas de 830 °C a 860 °C, com velocidade de esteira de 240 cm/min. No processo de queima, os produtos que compõem a pasta de Ag/Al atacam a camada antirreflexo, permitindo que o metal contate a lâmina de silício.

A última etapa na fabricação de células solares é o isolamento das bordas, evitando-se a formação de regiões de curto-circuito entre a face frontal e posterior dos dispositivos. Nesta etapa, as regiões  $n^+$  e  $p^+$  são isoladas com feixe de radiação laser, utilizando o equipamento 4000 Series YAG Laser Systems, da empresa US Laser Corporation.

Células solares foram fabricadas seguindo o processo descrito no item anterior, usando-se lâminas de silício monocristalino Czochralski (Si-CZ), tipo n, dopadas com fósforo, orientação {100}, 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 cm x 8 cm, com área de 61,58 cm<sup>2</sup>. As células solares foram caracterizadas eletricamente sob condições padrão em um simulador solar.

### 3.2. Filmes de Dióxido de Titânio e Nitreto de Silício: Parâmetros Ópticos

As Figuras 3.7 a 3.15 apresentam as refletâncias dos filmes depositados, medidas antes e depois do processamento térmico a 840 °C. A Tabela 3.1 resume os resultados de  $\rho_w$ ,  $\lambda_{\min}$  e espessura. Na Tabela 3.2 são apresentados os valores médios da variação de refletância média ponderada ( $\Delta\rho_w$ ), do deslocamento espectral do mínimo da refletância ( $\Delta\lambda_{\min}$ ) e da variação da espessura ( $\Delta d$ ), proporcionada pelo processo térmico na temperatura de 840 °C.

As principais conclusões obtidas da medição da refletância dos filmes após a deposição antes do processamento térmico a 840 °C são:

- 1) Com os quatro filmes podem ser obtidas baixas refletâncias médias ponderadas, da ordem de 2,3 % a 3,2 %.
- 2) Destaca-se a elevada uniformidade dos filmes depositados por evaporação e PECVD.
- 3) No caso de filmes de nitreto de silício depositados por *sputtering*, uma parte das lâminas apresentou refletâncias ponderadas menores que 1,9 %, mas o valor médio das amostras foi maior devido a que em algumas amostras iniciais foram depositadas espessuras menores que as ótimas.
- 4) No caso do TiO<sub>2</sub> depositado por APCVD, verificou-se que alguns dos filmes depositados no TiM-UPV ficaram muito espessos, com espessura da ordem de 100

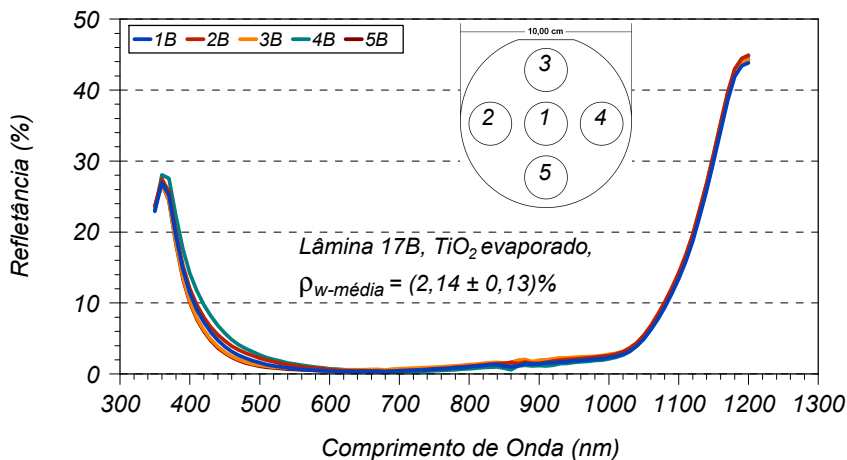
nm porque foram as primeiras amostras em que se depositou o filme e as mesmas foram usadas para ajustar o parâmetros do processo de deposição.

4) Para o caso do  $\text{SiN}_x\text{:H}$  depositado no TiM-UPV, também se observou que as espessuras ficaram maiores que as normalmente usadas (da ordem de 70 nm) para as células solares  $n^+pp^+$ , no entanto se aproximaram dos resultados ótimos sugeridos por Ly et al. [46] para células solares  $p^+nn^+$ .

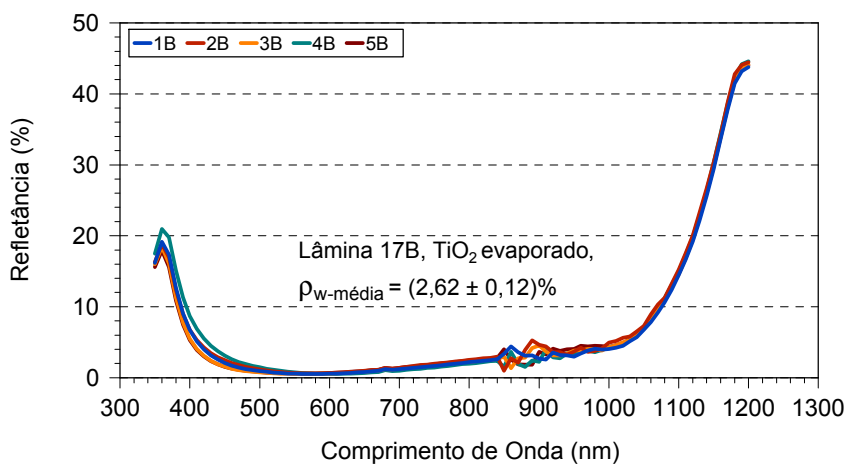
As principais conclusões relativas aos resultados das medições de refletância, após o processamento térmico a 840 °C foram:

- 1) Os filmes de  $\text{TiO}_2$ , depositados por APCVD e evaporação foram os que apresentaram o maior deslocamento espectral do comprimento de onda de mínima refletância e deste modo, foram os que mostraram maior variação de espessura.
- 2) A variação de espessura e da refletância média ponderada foram similares para os filmes de  $\text{TiO}_2$  depositados por evaporação e APCVD.
- 3) Os filmes de nitreto de silício demonstraram ser os menos sensíveis ao processo térmico, com  $\Delta\lambda_{\min}$  de 22 nm a 28 nm, praticamente 1/3 do observado para filmes de  $\text{TiO}_2$  depositado por ambas as técnicas usadas nesta dissertação. Estes resultados concordam com os publicados por Ly et al. para filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  obtidos por evaporação em alto vácuo e processados termicamente a 850 °C [43].
- 4) O filme que apresentou a menor média das refletâncias ponderadas após o processo térmico foi o de  $\text{SiN}_x\text{:H-PECVD}$ .
- 5) Para todos os filmes, o desvio padrão da média relativo a refletância média ponderada é similar para as amostras, antes e após o processo térmico.
- 6) Nos filmes de  $\text{TiO}_2$  depositados por evaporação em alto vácuo, se observou um aumento na incerteza do valor de  $\lambda_{\min}$ , caracterizando um decrescimento da uniformidade com o processo térmico.
- 7) A menor refletância média ponderada e a correspondente espessura estimada para cada filme foi de: a)  $\text{TiO}_2\text{-APCVD}$ , 2,62 %,  $d = 74$  nm; b)  $\text{TiO}_2\text{-Evaporado}$ , 2,62 %,  $d = 62$  nm; c)  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Sputtering}$ , 1,84 %,  $d = 82$  nm; d)  $\text{SiN}_x\text{:H-PECVD}$ , 1,83 %,  $d = 93$  nm.

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



(a)



(b)

Figura 3.7. Refletância espectral de um filme de  $\text{TiO}_2$  depositado por evaporação, (a) antes e (b) depois do processo térmico a  $840^\circ\text{C}$ . Os números indicam a posição na lâmina e a letra a face. A  $\rho_w$  foi calculada para os cinco pontos e depois se determinou a média destas refletâncias, denominada de  $\rho_{w\text{-média}}$ .

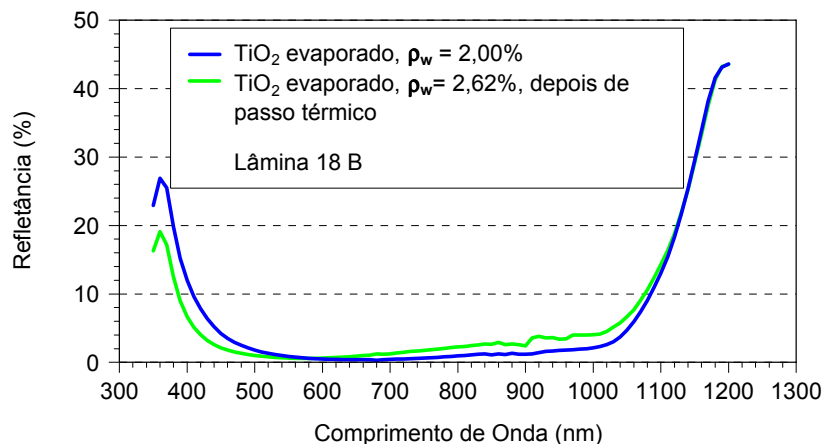
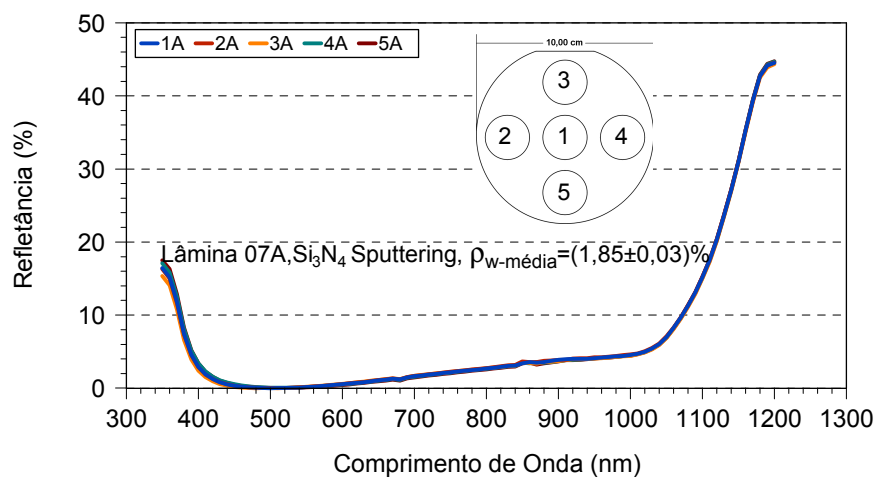
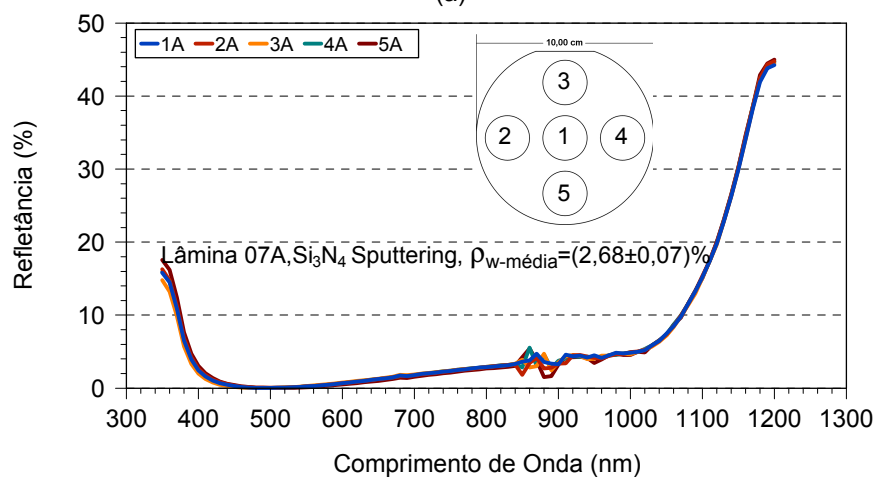


Figura 3.8. Refletância espectral de filme de  $\text{TiO}_2$  depositado por evaporação, antes e depois do processo térmico a  $840\text{ }^\circ\text{C}$ . Medida realizada no ponto central da lâmina (ponto 1).



(a)



(b)

Figura 3.9. Refletância espectral da lâmina de um filme AR de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  depositado por *sputtering*, (a) antes e (b) depois do processo térmico a  $840\text{ }^\circ\text{C}$ .

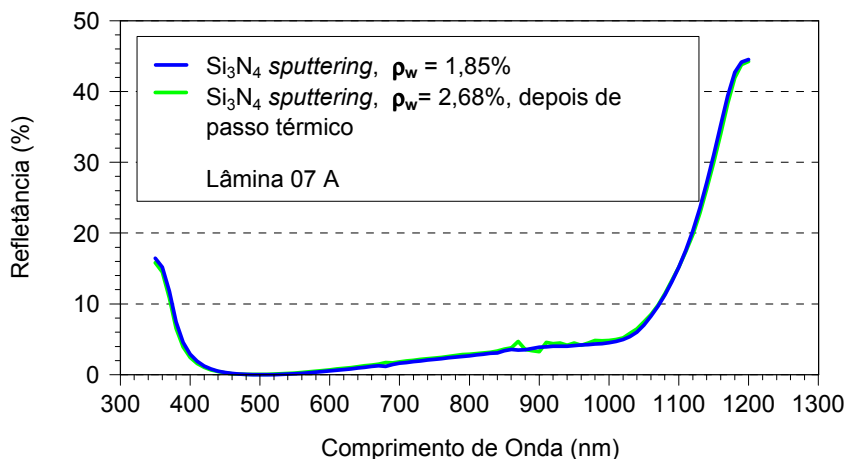
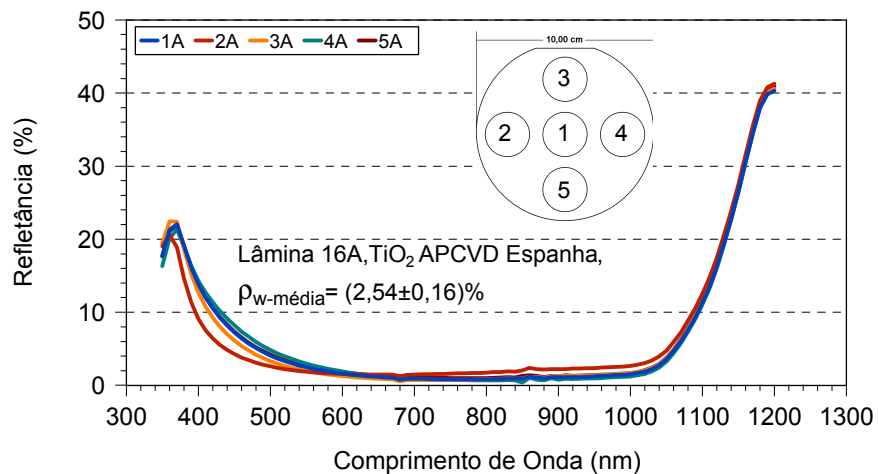
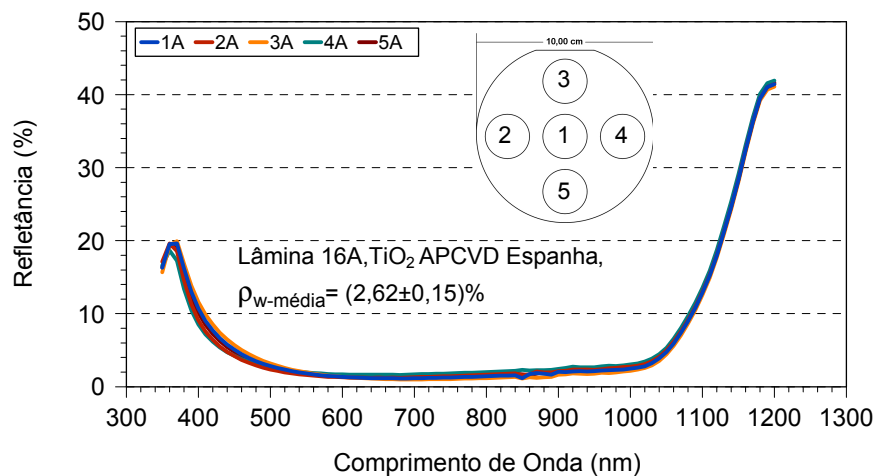


Figura 3.10. Refletância de uma lâmina de silício recoberta com  $\text{Si}_3\text{N}_4$  depositado por *sputtering*, antes e depois do processo térmico a  $840^\circ\text{C}$ . Medida realizada no ponto central da lâmina (ponto 1).



(a)



(b)

Figura 3.11. Refletância espectral da lâmina recoberta com filme AR de  $\text{TiO}_2$  depositado por APCVD, (a) antes e (b) depois do processo térmico a  $840^\circ\text{C}$ .

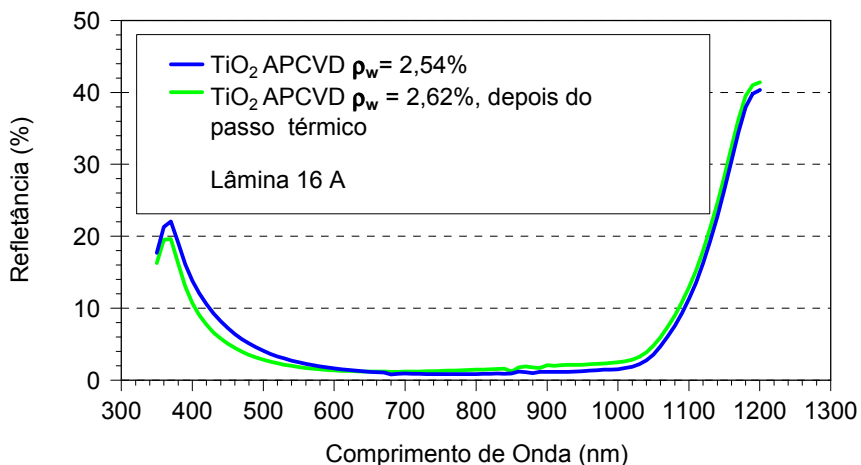
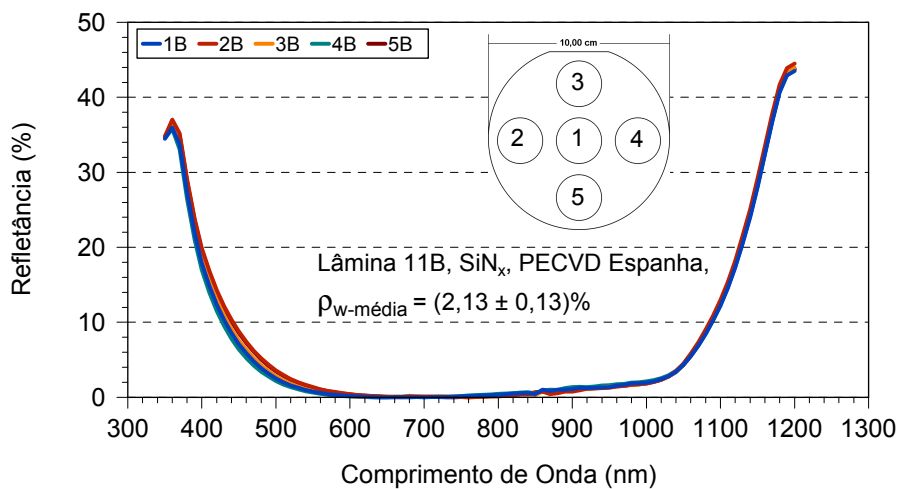
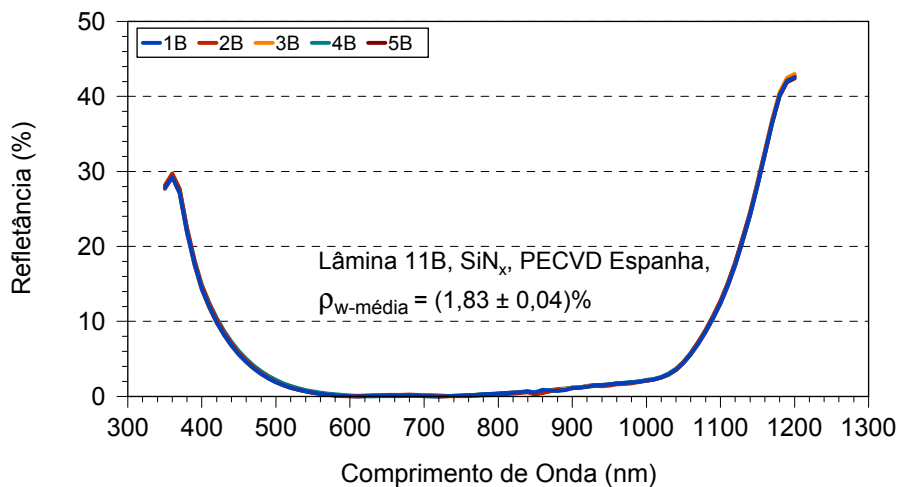


Figura 3.12. Refletância espectral da camada antirreflexo de  $\text{TiO}_2$  depositada por APCVD, antes e depois do processo térmico a  $840^\circ\text{C}$ . Medidas realizadas no ponto 1.



(a)



(b)

Figura 3.13. Refletância espectral de uma lâmina de silício com filme AR de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  depositado por PECVD, (a) antes e (b) após o processo térmico de queima de pastas de serigrafia.



Tabela 3.1. 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 / Lab.	Lâmina	$\rho_w$ (%)		$\lambda_{\text{min-média}}$ (nm)		Espessura (nm)	
		Antes	Após-queima	Antes	Após-queima	Antes	Após-queima
TiO <sub>2</sub> APCVD TiM-UPV	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±0	78±8	74±0
	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
SiN <sub>x</sub> :H PECVD TiM-UPV	13 (A)	2,26±0,12	1,92±0,08	772±63	760±80	102±8	100±10
	13 (B)	2,40±0,11	2,09±0,08	722±15	710±50	95±2	94±6
	11 (A)	2,25±0,22	1,86±0,10	694±17	660±50	91±2	87±7
	11 (B)	2,13±0,13	1,83±0,04	696±59	710±50	92±8	93±6
	Média	2,26±0,15	1,93±0,08	730±45	710±60	95±6	94±7
TiO <sub>2</sub> Evaporação com canhão de elétrons NT-Solar	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	
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Sputtering LabμE-IF- UFRGS	L5 (A)	1,63±0,04	1,84±0,09	645±7	620±5	84±1	82±1
	7(A)	1,85±0,03	2,68±0,07	680±60	500±11	90±7	66±1
	7(B)	1,89±0,05	3,27±0,08	610±60	470±5	80±7	62±1
	3(A)	4,24±0,10	4,28±0,06	440±4	430±5	58,2±0,6	57,0±0,6
	3(B)	4,24±0,08	4,20±0,15	440±0	440±6	58±0	58,0±0,7
	8(A)	4,29±0,18	2,72±0,12	440±5	500±25	47,4±0,6	54±3
	8(B)	4,44±0,28	2,81±0,11	440±7	480±10	47,8±0,8	53±1
Média	3,23±0,18	2,96±0,14	530±40	500±20	66±5	63±3	

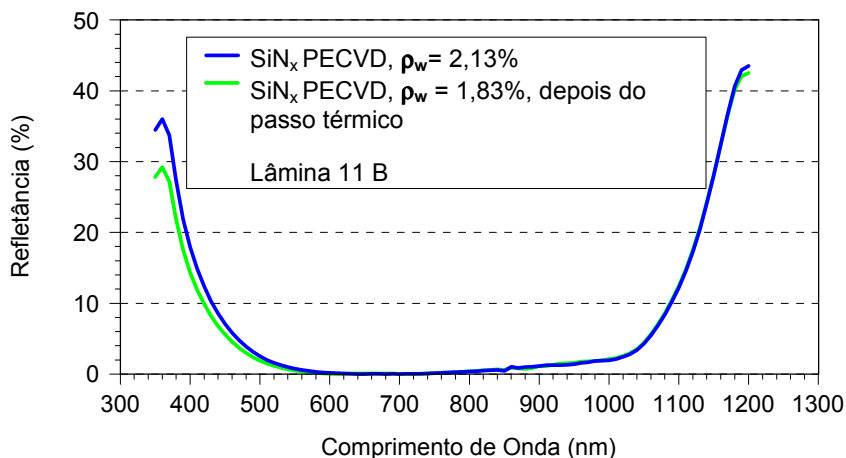


Figura 3.14. Refletância de um filme de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  depositado por PECVD, antes e após o processo térmico a  $840^\circ\text{C}$ . Medidas realizadas no ponto central da lâmina.

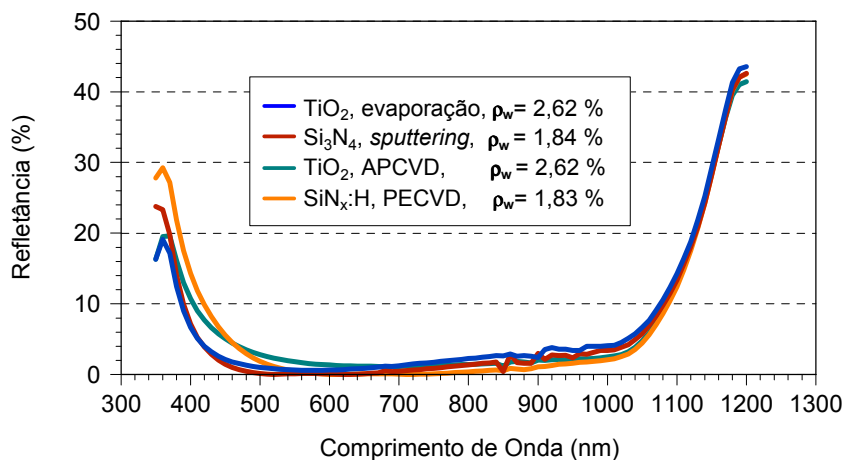


Figura 3.15. Refletâncias das lâminas recobertas com os melhores filmes e após o processamento térmico a  $840^\circ\text{C}$ . Sem óxido de silício previamente depositado. Medidas realizadas no ponto 1.

Tabela 3.2. Valores médios da variação da refletância média ponderada ( $\Delta\rho_w$ ), do deslocamento do comprimento de onda que corresponde ao mínimo da refletância ( $\Delta\lambda_{\min}$ ) e da variação da espessura ( $\Delta d$ ) proporcionadas pelo processo térmico na temperatura de  $840^\circ\text{C}$ .

Filme AR	$\Delta\rho_w(\%)$	$\Delta\lambda_{\min}(\text{nm})$	$\Delta d(\text{nm})$
$\text{TiO}_2$ APCVD TiM-UPV	+ 0,62	- 69	- 7
$\text{SiN}_x\text{:H}$ PECVD TiM-UPV	- 0,33	- 22	- 1
$\text{TiO}_2$ Evaporação NT-Solar/PUCRS	+ 0,56	- 72	- 5
$\text{Si}_3\text{N}_4$ Sputtering LabμE-IF-UFRGS	- 0,27	- 28	- 3

### 3.3. Células Solares $p^+nn^+$ com Filmes de Nitreto de Silício e Dióxido de Titânio: Resultados

Na Tabela 3.3 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. Algumas células passaram por dois processos de queima de pastas, sendo as medidas das características elétricas identificadas por “\_Re”. Na Figura 3.16 são apresentadas as curvas J-V das melhores células solares fabricadas com cada tipo de filme antirreflexo.

Conclusões extraídas dos resultados das células solares com diferentes filmes antirreflexo:

- 1) As células com nitreto de silício apresentaram maior  $J_{SC}$  e  $V_{OC}$  devido principalmente a melhor passivação das superfícies, embora este filme não seja tão efetivo como passivador de superfícies dopadas com boro.
- 2) Os maiores fatores de forma foram obtidos em células com  $SiN_x:H$  que se atribui ao fato das pastas serigráficas atuais serem especialmente projetadas para este tipo de filme.
- 3) Com exceção da célula 17, todas as demais células com  $TiO_2$  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.
- 4) Em células com  $SiN_x:H$  a melhor temperatura para a queima deve estar entre 830 °C e 840 °C, pois a requeima a temperaturas maiores diminuiu todos os parâmetros elétricos das células solares.
- 5) As células com nitreto de silício depositado por *sputtering* apresentaram  $V_{OC}$  média igual das células com nitreto de silício depositado por PECVD, indicando uma passivação de superfície poderia ser equivalente, mesmo sem o a presença de hidrogênio.

Tabela 3.3. Características elétricas de células solares  $p^+nn^+$  com filmes AR de óxido de titânio e de nitreto de silício. As eficiências marcadas em vermelho foram as máximas obtidas. O “Re” após o nome da célula indica que a mesma passou por um segundo processo térmico de queima de pastas.

Filme	Célula	T (°C)	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)
TiO <sub>2</sub> Evaporação	01	840	598,5	31,2	0,695	12,97
	02	840	598,9	29,2	0,675	11,82
	03	840	598,4	31,4	0,681	12,78
	04	840	599,6	31,2	0,705	13,19
	Média		598,8 ± 0,5	30,7 ± 1,0	0,69 ± 0,01	12,7 ± 0,6
TiO <sub>2</sub> APCVD TiM-UPV	12	830	597,1	29,8	0,679	12,09
	16	830	593,8	29,7	0,699	12,35
	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	11,93
	15	840	600,4	29,0	0,616	10,73
	17	840	596,7	30,2	0,714	12,85
	Média		597 ± 3	29,7 ± 0,6	0,67 ± 0,05	11,8 ± 1,1
	14	850	598,3	30,1	0,666	11,98
	13_Re	860	596,2	29,9	0,525	9,36
	17_Re	860	595,9	29,8	0,707	12,53
Média		596,0 ± 0,2	29,8 ± 0,1	0,63 ± 0,13	10,9 ± 2,2	
SiN <sub>x</sub> PECVD TiM-UPV	09	820	603,1	30,8	0,716	13,31
	05	830	600,8	30,8	0,719	13,31
	06	830	604,2	31,6	0,717	13,69
	07	830	603,0	31,6	0,713	13,61
	10	830	603,2	31,0	0,715	13,37
	11	830	604,4	30,7	0,733	13,62
	Média		603,1 ± 1,4	31,1 ± 0,4	0,72 ± 0,01	13,5 ± 0,2
	08	840	600,6	32,3	0,701	13,61
	08_Re	860	598,3	31,4	0,696	13,10
05_Re	840	596,8	29,9	0,705	12,59	
11_Re	840	602,3	31,0	0,727	13,55	
Média		600 ± 4	30,4 ± 0,7	0,72 ± 0,02	13,1 ± 0,7	
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> sputtering UFRGS	13	840	604,1	29,6	0,675	12,06
	14	840	605,5	29,6	0,697	12,50
	15	840	603,7	29,7	0,702	12,59
	16	840	605,3	27,9	0,711	12,02
	17	840	598,4	29,8	0,710	12,67
	Média		603,4 ± 3	29,3 ± 0,8	0,70 ± 0,01	12,4 ± 0,3

6) Por outro lado, a  $J_{SC}$  das células solares com  $Si_3N_4$  depositado por *sputtering* foi menor que a obtida com os outros filmes, diminuição parcialmente explicada pela maior refletância ponderada observada. Por exemplo, usando-se a refletância ponderada de células com  $SiN_x:H$ -PECVD, pode-se estimar a  $J_{SC}$  de células com  $Si_3N_4$ -*sputtering* dividindo-se o valor da  $J_{SC}$  por  $1-\rho_w$  do filme de  $Si_3N_4$ -*sputtering* e multiplicando por  $1-\rho_w$  do filme de  $SiN_x:H$ -PECVD. Assim, o valor médio estimado para a  $J_{SC}$  de células com  $Si_3N_4$ -*sputtering* seria de  $29,8 \text{ mA/cm}^2$ , com um crescimento de  $1,7\%$ , mas ainda  $4,4\%$  abaixo dos valores medidos para células com  $SiN_x:H$ -PECVD. Deste modo, embora as  $V_{OC}$  sejam similares, os resultados de  $J_{SC}$  indicaram uma melhor passivação dos filmes depositados por PECVD.

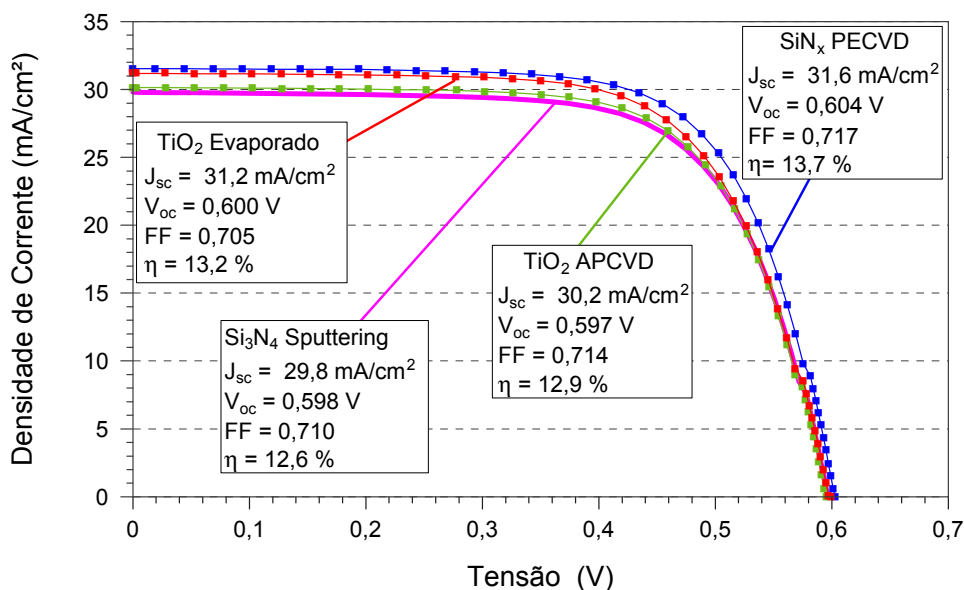


Figura 3.16. Curvas J-V das melhores células  $p^+n^+$  com diferentes filmes AR.

#### 4. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE

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 1,8% para filmes de nitreto de silício e de 2,6 % para filmes de óxido de titânio, não interessando a técnica utilizada. A menor média da refletância ponderada foi encontrada para os filmes de SiN<sub>x</sub>:H depositados por PECVD, com (1,93 ± 0,08) %.

No que se refere a homogeneidade dos filmes, os filmes de nitreto de silício, obtidos pelas técnicas de PECVD e *sputtering* reativo foram os que apresentaram o menor desvio padrão nas médias da refletância ponderada, da ordem de 4 % (relativo). Para os filmes de TiO<sub>2</sub>, este parâmetro variou de 6 % a 10 % (relativo), demonstrando uma menor homogeneidade dos filmes. Esta diferença em homogeneidade deve-se a forma de processamento: os filmes de nitreto são depositados lâmina por lâmina e os de TiO<sub>2</sub> foram processados em grupos de até 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. Para filmes de TiO<sub>2</sub>, observou-se um aumento de 0,56 % a 0,62 % (absoluto) na refletância e para os filmes de nitreto de silício, ocorreu uma diminuição de 0,27 % a 0,33 % absolutos na refletância. O grande deslocamento espectral do comprimento de onda relativo à refletância espectral mínima observado nos filmes de TiO<sub>2</sub> explica o aumento na refletância ponderada após o processamento térmico. O filme de TiO<sub>2</sub> depositado por APCVD poderia ser melhorado no que se refere a uniformidade sobre toda a superfície da célula solar

com um equipamento industrial de maior repetitividade, o que certamente incrementaria a  $J_{SC}$  e o FF.

As células solares  $p^+nn^+$ , dopadas com boro e fósforo e metalizadas por serigrafia que atingiram as maiores eficiências foram as fabricadas com nitreto de silício depositado por PECVD, atingindo a eficiência máxima de 13,7 % e média de  $(13,5 \pm 0,2)$  %, principalmente porque apresentaram uma densidade de corrente de curto-circuito da ordem de  $1 \text{ mA/cm}^2$  superior a àquela das células solares com os demais filmes estudados nesta dissertação. A tensão de circuito aberto, um parâmetro diretamente relacionado com os processos de recombinação foi maior para os filmes de nitreto, atingindo um valor médio de 603 mV, 5 mV acima da  $V_{OC}$  de células com  $TiO_2$ .

Sugere-se como continuidade desta dissertação o estudar detalhadamente as características de passivação de superfícies tipo  $p^+$  (dopadas com boro) com filmes de  $TiO_2$  e  $Si_3N_4$  e  $SiN_x$ , mediante a medição da resposta espectral de células solares o cálculo da eficiência quântica interna, bem como pela medida do tempo de vida dos portadores minoritários em lâminas de silício recobertas com estes filmes.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] RICHARDS, B. S. Comparison of  $\text{TiO}_2$  and other dielectric coatings for buried-contact solar cells: a review. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 12, p. 253-281, 2004.

[2] VALLEJO, B. et alii. Characterization of  $\text{TiO}_2$  deposited on textured silicon wafers by atmospheric pressure chemical vapour deposition. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 86, p. 299-308, 2005.

[3] RICHARDS, B. S.; Cotter, J. E.; Honsberg, C. B. Enhancing the surface passivation of  $\text{TiO}_2$  coated silicon wafers. **Applied Physics Letters**, v. 80, n. 7, p. 1123-1125, 2002.

[4] RICHARDS, B. S. et alii. Potential cost reduction of buried-contact. **Solar Energy**, v. 76, p. 269-276, 2004.

[5] TALLÓ, M.; McIntosh, Keith. Permeability of  $\text{TiO}_2$  antireflection coating to damp heat. In: **24th European Photovoltaic Solar Energy Conference: 2009, Hamburg**. Anais... Hamburg: EU PVSEC, 2009, p. 2037-2040.

[6] LEMITI, M. et alii. Rapid thermal annealing applied to the optimization of titanium oxide arc. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 1, p. 331-334, 1998.

[7] WONG, David et alii. The effect of annealing and oxidation on APCVD  $\text{TiO}_x$  film and its impact on the process of silicon solar cells. In: **1st World Conference on**



**Photovoltaic Energy Conversion:** 1994, Hawaii. Anais... Hawaii: WCPEC, 1994, p. 905-908.

[8] MARQUES, F. C. Sprayed SnO<sub>2</sub> antireflection coating on textured silicon surface for solar cell applications. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 45, n. 7, p. 1619-1622, 1998.

[9] LEPRINCE-WANG, Y.; Yu-Zhang, K. Study of the growth morphology of TiO<sub>2</sub> thin films by AFM and TEM. **Surface and Coatings Technology**, v. 140, p. 155-160, 2001.

[10] ARIMOTO, S. et alli. Simplified mass-production process for 16% efficiency multi-crystalline Si solar cells. In: **28th IEEE PVSC: 2000**, Japan. Anais... Japan: IEEE PVSEC, 2000, p. 188-193.

[11] HABRAKEN, F. et alli. Hydrogen in low-pressure chemical-vapor-deposited silicone (oxy)nitride films. **Journal of Applied Physics**, v. 59, n. 2, p. 447-453, 1986.

[12] EBONG, A. U. et alli. The use of oxynitrides for the fabrication of buried contact silicon solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 40, p. 183-195, 1996.

[13] MOSLEHI, M. M. et alli. Compositional studies of thermally nitrided silicon dioxide (nitroxide). **Solid-State Science and Technology**, v. 132, n. 9, p. 2189-2197, 1985.

[14] ITO, Takashi; Nakamura, Tetsuo; Ishikawa, Hajime. Advantages of thermal nitride and nitroxide gate films in VLSI process. **IEEE Journal of Solid-State Circuits**, v. 17, n. 2, p. 128-132, 1982.

[15] LEE, I. et alli. The effects of a double layer anti-reflection coating for a buried contact solar cell application. **Surface and Coatings Technology**, v. 137, p. 86-91, 2001.

[16] LEE, S. E.; Choi, S. W.; Yi, J. Double-layer anti-reflection coating using MgF<sub>2</sub>

and CeO<sub>2</sub> films on a crystalline silicon substrate. **Thin Solid Films**, v. 376, p. 208-213, 2000.

[17] CHIKYOW, T. et alli. Reaction and regrowth control of CeO<sub>2</sub> on Si(111) surface for the silicon on insulator structure. **Applied Physics Letters**, v. 65, n. 8, p. 1030-1032, 1994.

[18] ZHAO, J.; Green, Martin A. Optimized antireflection coatings for high-efficiency silicon solar cells. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 38, n. 8, 1991.

[19] ZHANG, Feng; Xianghuai, Liu. Effect of O<sub>2</sub> pressure on the preferred orientation of TiO<sub>2</sub> films prepared by filtered arc deposition. **Thin Solid Films**, v. 326, p. 171-174, 1998.

[20] ASHOUR, A.; Affi, H. H.; Mahmoud, S. A. Effect of some spray pyrolysis parameters on electrical and optical of ZnS films. **Thin Solid Films**, v. 248, p. 253-256, 1994.

[21] NAGEL, Henning; Aberle, Armin; Hezel, Rudolf. Optimised antireflection coatings for planar silicon solar cells using remote PECVD silicon nitride and porous silicon dioxide. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 7, p. 245-260, 1999.

[22] GHANDHI, Sorab. **VLSI Fabrication Principles, Silicon and Gallium Arsenide**. 2<sup>a</sup> ed. New York: John Wiley, 1994.432p.

[23] DAO, Vinh Ai et alli. Optimized surface passivation of n and p type silicon wafers using hydrogenated SiN<sub>x</sub> layers. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, p. 2880-2883, 2010.

[24] ABERLE, Armin G. Surface passivation of crystalline silicon solar cells: a review. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 8, p. 473-487, 2000.

[25] THOMSON, Andrew; McIntoshi, Keith. Light-enhanced surface passivation of

TiO<sub>2</sub>-coated silicon. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, doi: 10.1002/pip.1132.

[26] SAGÁS, JULIO CÉSAR. Plasma e filmes finos. Projeto de Extensão Jornal Mundo Físico – Departamento de Física da UDESC – Joinville - SC, ano IV, No. 15 – Jul/Ago 2006. Disponível em: <http://www.mundofisico.joinville.udesc.br/index.php?idSecao=102&idSubSecao=&idTexto=272>. Acesso em: 25 setembro 2012.

[27] PREU, R. et alli. Sputtering – A key technology for thin film deposition in crystalline silicon solar cell production? **16th European Photovoltaic Solar Energy Conference**, p. 1467-1470, 2000.

[28] EDWIN PEREZ. Group Activity 6 Report. University of Maryland, Department of Electrical and Computer Engineering. Disponível em: <http://www.ece.umd.edu/class/enee416.F2009/GroupActivities/Report6.pdf> . Acesso em: 25 setembro 2012.

[29] IOSHIKI DOI. Processo de filmes finos. UNICAMP – Centro de Componentes Semicondutores – Campinas - SP, IE726, Capítulo 3. Disponível em: <http://www.ccs.unicamp.br/cursos/ie726/capitulo3.ppt> . Acesso em: 26 setembro 2012.

[30] BLECH, Michael et alli. Detailed study of PECVD silicon nitride and correlation of various characterization techniques. In: **24th European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2009, Hamburg: EU PVSEC, 2009, p. 21-25.

[31] SPIEGEL, M. et alli. Implementation of hydrogen passivation in an industrial low-cost multicrystalline silicon solar cell process. In: **26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference**: 1997, Anaheim. Anais... Anaheim: 26th IEEE PVSC, 1997, p. 151-154.

[32] SAN VICENTE, G.; Morales, A.; Gutierrez, M. T. Preparation and characterization of sol-gel TiO<sub>2</sub> antireflective coatings for silicon. **Thin Solid Films**, v. 391, p. 133-137, 2001.

[33] TAKEDA, Satoshi et alli. Photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin film deposited onto glass by DC magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 392, p. 338-344, 2001.

[34] CHEM, Zhong-Xin; Derking, Anke. TiO<sub>2</sub> thin films by chemical vapour deposition: control of the deposition process and film characterisation. **Journal Materials Chemistry**, v. 3, n. 11, p. 1137-1140, 1993.

[35] MARTINET, C. et alli. Deposition of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition for antireflection coating. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 216, p. 77-82, 1997.

[36] RICHARDS, B. S. et alli. TiO<sub>2</sub> DLAR coatings for planar silicon solar cells. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 11, p. 27-32, 2003.

[37] PÉREZ-SÁNCHEZ, G. Francisco; Pérez, Maria; Morales-Acevedo, Arturo. Silicon Solar Cells using low cost TiO<sub>2</sub> thin layers prepared by Chemical Spray Pyrolysis. In: **2nd Internacional Conference on Electrical and Eletronics Engineering (ICEEE) and XI Conference on Electrical Engineering (CIE 2005): 2005**, Mexico City. Anais... Mexico City: IEEE, 2005, p. 444-446.

[38] ZHAO, Jianhua; Wang, Aihua; Green, Martin A. Double layer antireflection coating for high-efficiency passivated emitter silicon solar cells. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 41, n. 9, p. 1592-1594, 1994.

[39] RICHARDS, B. S. Single-material TiO<sub>2</sub> double-layer antireflection coatings. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 79, p. 369-390, 2003.

[40] SERRANO, José. **Contribución al Estúdio de las Características Eléctricas de Metalizaciones de Células Solares Realizadas por Técnicas Serigráficas**. Bilbao. 2001. 301p. Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade do País Vasco, Espanha.

- [41] TEMESCAL. **Manual: system evaporation electron beam and filament. 10 kv, BJD 2000.** 150p.
- [42] PERKIN - ELMER. **Manual of spectrometer lambda 950,** uv/vis, 175nm-3300 nm. 156p.
- [43] LY, Moussa et alii. Impact of metal grid firing on antireflection coatings. In: **22th European Photovoltaic Solar Energy Conference: 2007,** Milão, p. 1532-1534.
- [44] KERN, W. **Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology.** New Jersey: Noyes Publications, 1998. 623p.
- [45] ZANESCO, I; Moehlecke, A. Desenvolvimento de tecnologias industriais de fabricação de células solares e módulos fotovoltaicos. Porto Alegre: PUCRS, 2011. 347p (Relatório Final convênio FINEP 1359/08).
- [46] LY, M. et alli. Influência da espessura do filme antirreflexo de  $\text{TiO}_2$  nos parâmetros elétricos de células solares com base. In: **IV Congresso Brasileiro de Energia Solar: 2012,** São Paulo. Anais... São Paulo: IV CBENS, 2012, p. 1-8.
- [47] HILALI, M. **Understanding and Development of Manufactured Screen-printed Contacts on High Sheet-resistance Emitters for Low-cost Silicon Solar Cells.** Georgia. 2005. 319p. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica). Faculdade de Engenharia, Georgia Institute of Technology, Estados Unidos.