



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**DESENVOLVIMENTO E ANÁLISE DE PASSIVAÇÃO COM DIÓXIDO
DE TITÂNIO EM CÉLULAS SOLARES COM CAMPO
RETRODIFUSOR SELETIVO**

JOSÉ CRISTIANO MENGUE MODEL
ENGENHEIRO QUÍMICO

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

Porto Alegre
Janeiro, 2017



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**DESENVOLVIMENTO E ANÁLISE DE PASSIVAÇÃO COM DIÓXIDO
DE TITÂNIO EM CÉLULAS SOLARES COM CAMPO
RETRODIFUSOR SELETIVO**

JOSÉ CRISTIANO MENGUE MODEL

ENGENHEIRO QUÍMICO

ORIENTADOR: Prof. Dr. ADRIANO MOEHLECKE

CO-ORIENTADOR: Prof(a). Dr(a).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 requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Trabalho vinculado ao Projeto: “Desenvolvimento de Processos Industriais para Fabricação de Células Solares com Pasta de Alumínio e Passivação”, convênio Eletrosul nº1110140010

**Porto Alegre
Janeiro, 2017**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO E ANÁLISE DE PASSIVAÇÃO COM DIÓXIDO DE TITÂNIO EM CÉLULAS SOLARES COM CAMPO RETRODIFUSOR SELETIVO

CANDIDATO: JOSÉ CRISTIANO MENGUE MODEL

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.

DR. ADRIANO MOEHLECKE - ORIENTADOR

DRA. IZETE ZANESCO - CO-ORIENTADORA

BANCA EXAMINADORA

DR. ARNO KREZZINGER - DA ESCOLA DE ENGENHARIA - UFRGS

DR. RUBEM MÁRIO FIGUEIRÓ VARGAS - 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.materiais@pucrs.br

www.pucrs.br/feng

“Não confunda derrotas com fracasso nem vitórias com sucesso. Na vida de um campeão sempre haverá algumas derrotas, assim como na vida de um perdedor sempre haverá vitórias. A diferença é que, enquanto os campeões crescem nas derrotas, os perdedores se acomodam nas vitórias.” (Roberto Shinyashiki)

DEDICATÓRIA

Ao meu pai Antônio e minha mãe Lourdes.

Às minhas irmãs Maria Cristina e Cristiele.

Ao meu afilhado João Pedro.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Adriano e à minha co-orientadora Prof.^a Izete pela confiança depositada, pelo apoio e disponibilidade na orientação deste trabalho.

Aos membros da banca avaliadora por terem aceito o convite e terem disponibilizado seu tempo para leitura dessa dissertação de mestrado.

Aos colegas do NT-Solar que compartilharam o conhecimento necessário para o meu desenvolvimento. Em especial ao Sérgio Garcia e ao Moussa Ly que muito contribuíram, principalmente, na operação do equipamento de APCVD.

À Eletrosul pelo apoio financeiro e à PUCRS pela estrutura disponibilizada.

À minha família pelo apoio nas minhas escolhas e incentivo nos momentos de dificuldades.

Aos amigos que sempre estiveram presentes, mesmo que não fisicamente, ao longo desse trajeto.

À Ilva Maria Webber, uma professora e tanto, que foi fundamental na minha educação básica. Pessoa responsável por parte do profissional que sou hoje e que me guiou nos primeiros passos na minha chegada a Porto Alegre.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	5
AGRADECIMENTOS	6
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS.....	12
LISTA DE SÍMBOLOS	13
RESUMO.....	15
ABSTRACT.....	16
1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	21
3. FILMES ANTIRREFLEXO E PASSIVAÇÃO DE SUPERFÍCIES.....	22
3.1. Célula Solar – Princípio de Funcionamento.....	22
3.2. Refletância em Superfícies.....	25
3.3. Passivação de Superfícies	25
3.4. Técnicas de Deposição de Filmes	28
3.4.1. Deposição de TiO ₂ por APCVD	30
3.5. Passivação de Superfície com TiO₂.....	31
3.6. Técnicas de Caracterização	34
3.6.1. Espectrofotometria: Refletância.....	34
3.6.2. Características I-V	35
3.6.3. Resposta Espectral.....	36
3.6.4. Eficiência Quântica Externa.....	38
3.6.5. Eficiência Quântica Interna.....	38
4. MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1. Processo de Fabricação de Células Solares com filmes de TiO₂ depositados por diferentes técnicas.	40
4.2. Métodos de Caracterização	49
5. RESULTADOS E ANÁLISE.....	52
5.1. Resultados e análise da refletância.....	52
5.2. Características Elétricas das Células Solares e Análise	58

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE.....	70
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Crescimento da capacidade global de produção de energia elétrica por meio de sistemas fotovoltaicos entre 1995 e 2017.....	18
Figura 3.1. Estrutura das bandas de energia para (a) condutor, (b) semicondutor e (c) isolante.....	22
Figura 3.2. Formação dos pares elétron-lacuna.....	23
Figura 3.3. Estrutura básica de uma célula de silício.	25
Figura 3.4. Recombinação SRH. (1) captura do elétron, (2) captura da lacuna.....	26
Figura 3.5. Esquema básico de evaporação por feixe de elétrons.....	29
Figura 3.6. Processo de deposição química.....	31
Figura 3.7. Refletância de uma lâmina de silício com filme AR de TiO_2 em uma lâmina texturada, antes e após um processo térmico de queima das pastas metálicas, destacando os parâmetros afetados.....	35
Figura 3.8. Curva característica J-V de uma célula solar de silício com área de $61,58 \text{ cm}^2$	37
Figura 3.9. Resposta espectral de uma célula solar em função do comprimento de onda.	37
Figura 3.10. Eficiência quântica interna de uma célula solar de silício com diferentes características de recombinação: a) variação da recombinação em volume da lâmina, caracterizada por uma variação de τ ; b) variação da recombinação na superfície frontal, caracterizada por S_f	39
Figura 4.1. Etapas do processo de fabricação de células solares do tipo n^+pp^+	40
Figura 4.2. (a) Imagem das micro-pirâmides na superfície de silício obtida por microscópio eletrônico de varredura (MEV) e (b) orientação dos planos cristalinos (100) e (111).....	41
Figura 4.3. Limpeza RCA.	42
Figura 4.4. <i>Spinner</i> para deposição da solução líquida dopante.....	42
Figura 4.5. Fornos de difusão.....	43

Figura 4.6. Equipamentos de deposição de filme de TiO ₂ por (a) APCVD, destacando os borbulhadores e os injetores de vapor e (b) <i>E-Beam</i> , mostrando o cadinho com TiO ₂	44
Figura 4.7. Diagrama simplificado do equipamento de deposição de TiO ₂ a pressão atmosférica Fonte: Adaptado de Serrano, 2001.....	44
Figura 4.8. Estruturas de deposição de filme de TiO ₂ às quais as lâminas foram submetidas.....	46
Figura 4.9. Lâmina com filmes, fino (a) e grosso (b), depositados por APCVD.....	47
Figura 4.10. <i>Screen printer</i> usada para metalização (a) posterior e (b) frontal de lâminas de silício.....	48
Figura 4.11. Forno de esteira utilizado para secagem e queima das pastas de serigrafia sobre as lâminas de silício, em detalhe, a saída das mesmas.....	48
Figura 4.12. Detalhes do contato da malha metálica com o semicondutor.....	48
Figura 4.13. Célula solar cortada a laser no formato pseudo-quadrado.....	49
Figura 4.14. Simulador solar para medida de parâmetros elétricos.....	50
Figura 4.15. Espectrofotômetro utilizado para medir a refletância.....	50
Figura 4.16. Pontos de referência de medida da refletância.....	51
Figura 4.17. Equipamento Bentham – Modelo PVE300.....	51
Figura 5.1. Refletância (a) antes da queima e (b) depois da queima para filmes de TiO ₂ depositados por <i>E-Beam</i> com espessuras de 50 nm a 90 nm.....	52
Figura 5.2. Refletância, antes e depois da queima, do filme de TiO ₂ depositado por <i>E-Beam</i>	54
Figura 5.3. Células solares com filme AR depositado (a) por <i>E-Beam</i> e (b) APCVD.....	54
Figura 5.4. Refletância para os cinco pontos da lâmina de referência para deposição (a) por <i>E-Beam</i> e (b) por APCVD.....	55
Figura 5.5. Refletância (a) antes (AQ) e (b) depois da queima (DQ), comparando o filme AR depositado por <i>E-Beam</i> (80 nm) e por APCVD.....	56
Figura 5.6. Refletância (a) antes e (b) depois da queima, comparando filmes de TiO ₂ depositados por APCVD.....	57

Figura 5.7. Parâmetros elétricos das células solares, (a) J_{sc} , (b) V_{oc} , (c) FF e (d) eficiência, e linhas de tendência em função da espessura do filme de TiO_2 .	59
Figura 5.8. (a) Resposta espectral, (b) refletância, (c) eficiência quântica interna e (d) ampliação da EQI para o intervalo de menores comprimentos de onda das células solares, para diferentes espessuras (50 e 90 nm) de filmes de TiO_2 depositados por <i>E-Beam</i> .	60
Figura 5.9. Curvas de (a) resposta espectral, (b) refletância e (c) EQI comparando as estruturas 1 e 5 com filmes na face frontal, depositados por <i>E-Beam</i> e APCVD.	64
Figura 5.10. Curvas de resposta espectral (a), refletância (b) e EQI (c) comparando os filmes na face posterior entre as estruturas 1, 2, e 3.	66
Figura 5.11. Curvas de (a) resposta espectral, (b) refletância (b) e (c) eficiência quântica interna comparando os filmes na face posterior entre as estruturas 4 FPG, 4 FPF e 5.	67
Figura 5.12. Curva de densidade de corrente (J) <i>versus</i> tensão elétrica (V) para as células solares mais eficientes das estruturas E1 e E5.	68
Figura 5.13. Curva de densidade de corrente (J) <i>versus</i> tensão elétrica (V) para as células solares mais eficientes das estruturas E1, E2 e E3.	69
Figura 5.14. Curva de densidade de corrente (J) <i>versus</i> tensão elétrica (V) para as células solares mais eficientes das estruturas E4 FPG, E4 FPF e E5.	69

LISTA DE TABELAS

- Tabela 5.1. Refletância média ponderada das lâminas medidas no espectrofotômetro, antes e depois da queima, para filmes de TiO_2 depositados por *E-Beam*. d_{TiO_2} é a espessura de filme medida no equipamento de deposição.53
- Tabela 5.2. Espessura do filme de TiO_2 , depositados por APCVD, calculado, a partir valor do comprimento de onda da mínima refletância ($\lambda_{\text{mín}}$), conforme a Equação 3.4.58
- Tabela 5.3. Valor médio dos parâmetros elétricos de quatro células solares com filme de TiO_2 , depositado por evaporação em alto vácuo, para espessuras no intervalo de 50 nm a 90 nm.59
- Tabela 5.4. Características elétricas das células solares mais eficientes com filme de TiO_2 , depositado por evaporação em alto vácuo, para espessuras no intervalo de 50 nm a 90 nm.59
- Tabela 5.5. Parâmetros elétricos de células solares com filme de TiO_2 depositados por APCVD e E-Beam (80 nm) nas faces frontal e posterior, segundo o tipo de estrutura.63

LISTA DE SÍMBOLOS

ALD	<i>Atomic layer deposition</i>	-
AM1,5G	Massa de ar 1,5 global	-
APCVD	<i>Atmospheric pressure chemical vapor deposition</i>	-
AR	Antirreflexo	-
ddp	Diferença de potencial	V
d_{TiO_2}	Espessura do filme de TiO_2	nm
EBPVD	<i>Electron beam physical vapor deposition</i>	-
E_c	Energia da banda de condução	eV
E_f	Energia do nível de Fermi	eV
E_g	Energia do <i>gap</i>	eV
EQE	Eficiência quântica externa	-
EQI	Eficiência quântica interna	-
E_v	Energia da banda de valência	-
F	Fluxo de fótons	$\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
FF	Fator de forma	-
G	Irradiância	W/m^2
I_{sc}	Corrente de curto-circuito	mA
J_{mp}	Densidade de corrente de máxima potência	mA/cm^2
J_{sc}	Densidade de corrente de curto-circuito	mA/cm^2
λ_{min}	Comprimento de onda	nm
η	Eficiência	%
PECVD	<i>Plasma enhanced chemical vapor deposition</i>	-
P_{mp}	Ponto de máxima potência	W
PVD	<i>Physical vapor deposition</i>	-
RCA	Radio Corporation of America	-
RE	Resposta espectral	A/W
RF	Radiofrequência	-
ρ_{min}	Refletância mínima	-
ρ_r	Refletância	-
ρ_w	Refletância média ponderada	-

Si-Cz	Silício Czochralski	-
SRH	<i>Shockley–Read–Hall</i>	-
τ	Tempo de vida dos portadores de carga minoritários	μs
τ_{ef}	Tempo de vida efetivo	μs
TPT	Titânio tetraisopropílico	-
V_{mp}	Tensão de máxima potência	V
V_{oc}	Tensão de curto-circuito	V

RESUMO

MODEL, José Cristiano Mengue. **Desenvolvimento e análise de passivação com dióxido de titânio em células solares com campo retrodifusor seletivo**. Porto Alegre. 2017. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A passivação é uma importante etapa no processo de produção de células solares, pois visa corrigir os defeitos de superfície. Com o objetivo de desenvolver células solares de silício cristalino tipo p, grau solar, com BSF (*back surface field* – campo retrodifusor) seletivo e com passivação da superfície proporcionada por filme de dióxido de titânio, realizou-se deposição química em fase vapor a pressão atmosférica (APCVD) e por canhão de elétrons (*E-Beam*). Para os filmes depositados por *E-Beam*, verificou-se que a espessura de TiO_2 que produziu a célula solar mais eficiente foi de 80 nm. Observou-se que quanto maior a espessura do filme, mais elevada foi a eficiência quântica interna (EQI) para comprimentos de onda curtos, indicando uma passivação de superfície variável com a espessura. As células em que a deposição de filme na face frontal foi realizada via APCVD se mostraram tão eficientes na redução da reflexão quanto as que receberam filme por *E-Beam*, embora a primeira técnica não produziu filmes de elevada homogeneidade no que se refere a espessura. Ao comparar as duas técnicas utilizadas para deposição de filme na face posterior, verificou-se que os melhores resultados foram obtidos com filmes depositados por APCVD. No que se refere a espessura do filme posterior obtido por APCVD, não se observou diferença entre as características elétricas de células solares com filmes finos e espessos. A célula solar mais eficiente produzida neste trabalho utilizou filmes de TiO_2 obtidos por deposição química em fase vapor em ambas as faces, atingindo 15,6 % de eficiência e 34,9 mA/cm² de densidade de corrente de curto-circuito.

Palavras-chave: filmes antirreflexo, dióxido de titânio, BSF seletivo.

ABSTRACT

MODEL, José Cristiano Mengue. **Development and analysis of passivation with titanium dioxide in solar cells with selective back surface field.** Porto Alegre. 2016. Master Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The surface passivation is an important step in solar cell manufacturing since it intends to fix the surface defects. In order to develop p-type crystalline silicon solar cells, solar grade, with surface passivation provided by titanium dioxide film, atmospheric pressure chemical vapor deposition (APCVD) and electron beam deposition (E-Beam) were carried out. For the films deposited by E-Beam, the thickness of TiO_2 , which has produced the most efficient solar cell, was of 80 nm. It was observed that how thicker the film, higher was the internal quantum efficiency (IQE) for short wavelengths, indicating a surface passivation that changes according to the thickness. The cells in which the film deposition on the front face was performed by APCVD were as efficient in to reduce the reflection as those with films deposited by E-Beam, although the first technique did not produce films with high homogeneity with regard to thickness. When the both techniques to deposit films on the back surface were compared, it was observed that the better results were obtained with APCVD films. Regarding the thickness of the films obtained by APCVD, it was not observed difference between the electrical characteristics of solar cells with thin and thick films. The most efficient solar cell produced in this work used TiO_2 films obtained by chemical vapor deposition on both sides, reaching the efficiency of 15.6% and short-circuit current density of 34.9 mA/cm².

Key words: Anti-reflection coating, titanium dioxide, selective BSF.

1. INTRODUÇÃO

O cenário mundial é preocupante quando se trata de fontes de energia, pois há intensa exploração de reservas esgotáveis de combustíveis fósseis assim como são também alarmantes os danos causados ao meio ambiente pelos processos convencionais de obtenção de energia. Nesse contexto é crucial a busca de fontes alternativas de energias renováveis e não poluentes, como a solar e a eólica.

A energia solar é responsável pela origem de grande parte das formas de energia na Terra. A cada ano a radiação solar recebida pelo planeta produz energia equivalente a vários milhares de vezes a quantidade de energia consumida pela humanidade.

Vários países investem nas aplicações da energia solar, analisando desde as características do fluxo de radiação solar que chega à Terra até a tecnologia necessária para viabilizar, em termos técnicos e econômicos, o máximo aproveitamento dessa energia. A carência pode ser suprida por meio de pequenas centrais de produção, como a instalação de módulos fotovoltaicos para o aproveitamento da energia solar. O Brasil possui condições naturais bastante favoráveis relacionadas à radiação solar, fonte de abastecimento para implementação de tal tecnologia. Devido ao desenvolvimento de formas cada vez mais eficientes de conversão, a energia solar torna-se uma fonte inesgotável que pode ser convertida em energia elétrica mesmo em dias nublados (Genergia, 2015).

A tecnologia fotovoltaica tem apresentado um crescimento robusto e contínuo nos últimos anos, aumentando sua fatia no mercado de produção de energia elétrica. Para que esse tipo de energia, limpa e renovável, possa se

difundir cada vez mais é necessário desenvolver materiais e processos de fabricação de células solares que reduzam o preço do kWh, que ainda é mais elevado quando comparado aos processos convencionais de produção de energia elétrica (hidrelétrica, térmica etc.) (Abranches, 2011).

A Figura 1.1 apresenta a evolução da capacidade global de produção de energia elétrica por meio de sistemas fotovoltaicos no período de 1995 a 2017 (2015 a 2017 – previsão), observando-se como a capacidade pode ser aumentada significativamente quando há incentivo por meio de políticas públicas.

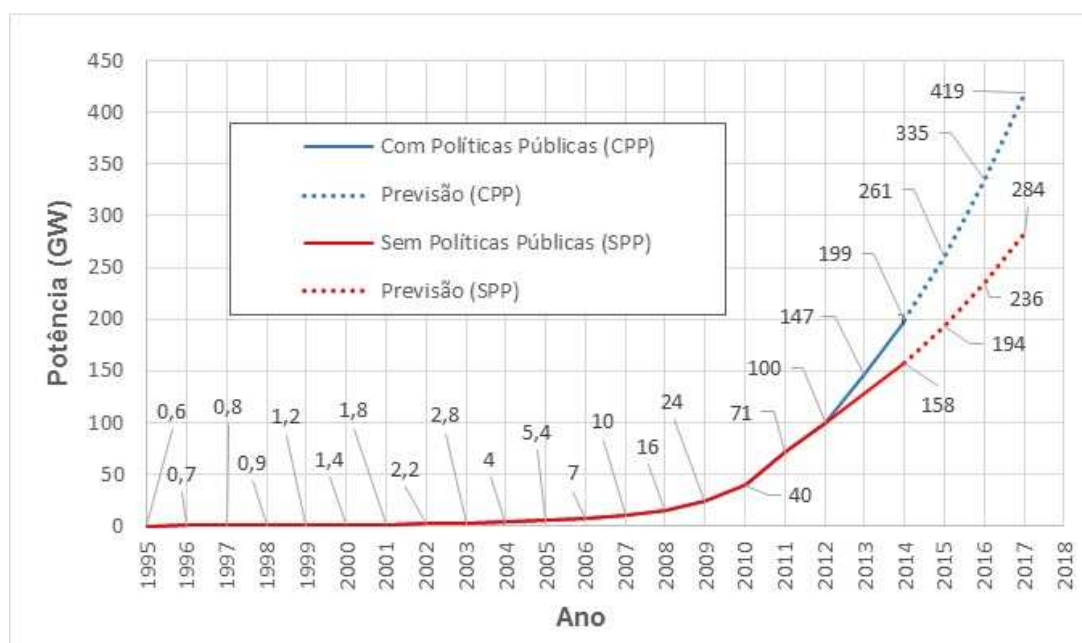


Figura 1.1. Crescimento da capacidade global de produção de energia elétrica por meio de sistemas fotovoltaicos entre 1995 e 2017.

Fonte: Adaptado de MME, 2015.

A cadeia produtiva de sistemas fotovoltaicos no Brasil precisa ser desenvolvida de forma adequada e progressiva. No entanto, sem a geração de demanda para esse método de obtenção de energia, não há como uma cadeia produtiva se desenvolver. Essa demanda precisa ser materializada por meio de políticas públicas de incentivo ao desenvolvimento de fontes alternativas de energia (ABINEE, 2012).

As células solares, por meio do efeito fotovoltaico, são capazes de transformar a energia, proveniente da radiação solar, diretamente em energia elétrica. As células solares podem ser fabricadas em diferentes substratos, como o silício, que é o mais utilizado na indústria de fabricação de módulos fotovoltaicos. Para se obter uma célula solar, a lâmina de silício precisa passar por várias etapas de processamento, tais como limpezas químicas, texturação, difusão de dopantes, deposição de filme antirreflexo e de contatos metálicos. A associação de determinado número dessas células constitui o módulo fotovoltaico (ABNT NBR 11876, 2010).

O mercado desta tecnologia é dominado por células solares fabricadas em silício do tipo p em virtude dos processos de produção dos dispositivos serem mais estabelecidos e dominados que os usados em lâminas do tipo n e, além disso, por serem uma herança do desenvolvimento da era espacial. Ainda, células tipo p possuem elétrons como portadores de carga minoritários e nas células tipo n são as lacunas. Os elétrons têm mobilidade três vezes maior que lacunas, além de apresentarem, para um mesmo valor de tempo de vida, um maior comprimento de difusão (livre caminho médio dos portadores minoritários), variável importante na determinação da corrente elétrica produzida pela radiação solar (Swart, 2015).

A passivação química da superfície é um importante passo para a utilização e o processamento do material na indústria de células solares. O processo de passivação da superfície para o silício é usualmente realizado expondo as lâminas a oxigênio sob alta temperatura (800 – 1000 °C), formando-se assim uma camada de óxido de silício. Esse processo é necessário para garantir, por exemplo, a ausência de ligações pendentes do Si, que podem comprometer o funcionamento do dispositivo.

Filmes de nitreto de silício (SiN_x) são adequados para passivação da superfície frontal de célula solar de substrato tipo p, onde a região frontal é do tipo n^+ dopada com fósforo. O efeito de campo produzido pelas cargas positivas na interface e as propriedades da seção de choque de captura pelos

defeitos dominantes proporcionam excelente passivação da superfície pelo SiN_x (Aberle, 2000).

Todavia, os filmes de nitreto de silício não funcionam como bons passivadores de superfície quando essas são dopadas com boro. Para contornar esse problema se faz necessário realizar o crescimento de uma camada de SiO_2 para que a passivação ocorra de forma efetiva (Thomson e McInstosh, 2011). No entanto, Aquino (2017) verificou que filmes de SiN_x proporcionam passivação de superfícies tipo p^+ .

O dióxido de titânio (TiO_2) possui alto índice de refração e baixo coeficiente de absorção e em virtude disso foi muito aplicado na indústria de módulos fotovoltaicos. Segundo Richards *et al.* (2002), filmes de óxido de titânio também podem ser usados como passivadores, tendo elevada transparência e estabilidade, além da capacidade de ser ajustado o índice de refração do filme pela variação dos parâmetros do processo de deposição.

Filmes finos são extensivamente estudados objetivando melhorar a eficiência das células. Há diversas rotas para realizar a deposição e pode-se optar por uma delas dependendo do objeto de estudo/interesse. Dentre algumas delas pode-se citar as mais utilizadas:

- Pulverização catódica (*sputtering*);
- PECVD (*plasma enhanced chemical vapor deposition*) – deposição química em fase vapor aprimorada por plasma;
- ALD (*atomic layer deposition*) – deposição por camada atômica;
- EBPVD (*electron beam physical vapor deposition* ou *E-Beam*) – deposição por feixe de elétrons;
- APCVD (*atmospheric pressure chemical vapor deposition*) – deposição química em fase vapor a pressão atmosférica.

2. OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho foi desenvolver células solares em lâminas de silício cristalino tipo p, grau solar, com campo retrodifusor seletivo e com passivação da superfície posterior e frontal proporcionada por filme de dióxido de titânio obtido por deposição química em fase vapor a pressão atmosférica (APCVD, *atmospheric pressure chemical vapor deposition*) e deposição por feixe de elétrons. A técnica *E-Beam* proporciona um ajuste fino de espessura de filme, além de ter-se o material (TiO_2) diretamente depositado sobre o substrato. A técnica APCVD é um processo industrial, sem necessidade de alto vácuo e que pode ser inserido numa linha de produção contínua.

Os objetivos específicos são:

- Analisar a influência da espessura de filmes de TiO_2 , depositados pela técnica de canhão de elétrons (*E-Beam*), na passivação das superfícies;
- Analisar a influência da espessura de filmes de TiO_2 depositados por APCVD na passivação da face posterior de células solares;
- Comparar a passivação proporcionada por filmes de TiO_2 depositados por APCVD e por evaporação em alto vácuo com feixe de elétrons.

Como novidade esse trabalho apresenta o uso de filmes de TiO_2 para passivar a superfície posterior, assim como, comparar filmes obtidos por APCVD e *E-Beam* em células n^+pp^+ com campo retrodifusor seletivo.

3. FILMES ANTIRREFLEXO E PASSIVAÇÃO DE SUPERFÍCIES

3.1. Célula Solar – Princípio de Funcionamento

Semicondutores são sólidos que possuem todos os estados disponíveis na banda de valência preenchidos por elétrons (0 K) que ao serem excitados da banda de valência para a banda de condução conferem condutividade ao material. No entanto essa condutividade não é apenas devido ao salto dos elétrons de uma banda para outra, pois os “buracos” (lacunas) deixados pelos elétrons têm contribuição importante e são tratados como partículas com carga positiva.

Na Figura 3.1 é apresentada a estrutura das bandas segundo o tipo de material. A separação entre a banda de condução e a banda de valência é denominada banda proibida (*bandgap* ou *gap*). Quando o valor de E_g (energia do *gap*) for menor que 3 elétron-volt (eV) o material é considerado semicondutor e para E_g acima deste valor assume-se como sendo isolante (Callister, 2002).

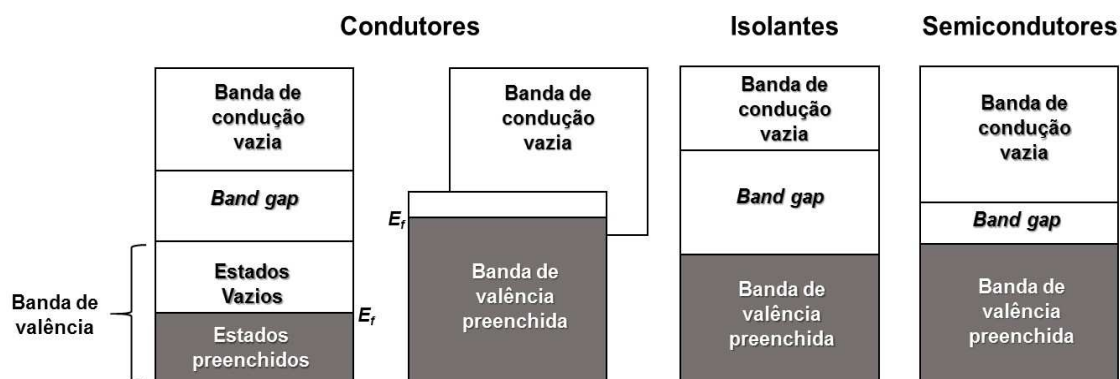


Figura 3.1. Estrutura das bandas de energia para (a) condutor, (b) semicondutor e (c) isolante.

Fonte: Adaptado de Callister, 2002.

Os fótons incidentes no material semiconductor precisam ter energia superior a E_g para gerarem um par elétron-lacuna. Quando essa condição é atendida confere-se a propriedade necessária ao material para que seja usado na fabricação de células solares.

Na Figura 3.2 é apresentado como se formam os pares elétron-lacuna a partir da incidência de fótons sobre o material semiconductor, onde E_c , E_v , E_f e E_g representam o nível inferior da banda de condução, nível superior da banda de valência, nível de Fermi e valor da energia do *gap*, respectivamente.

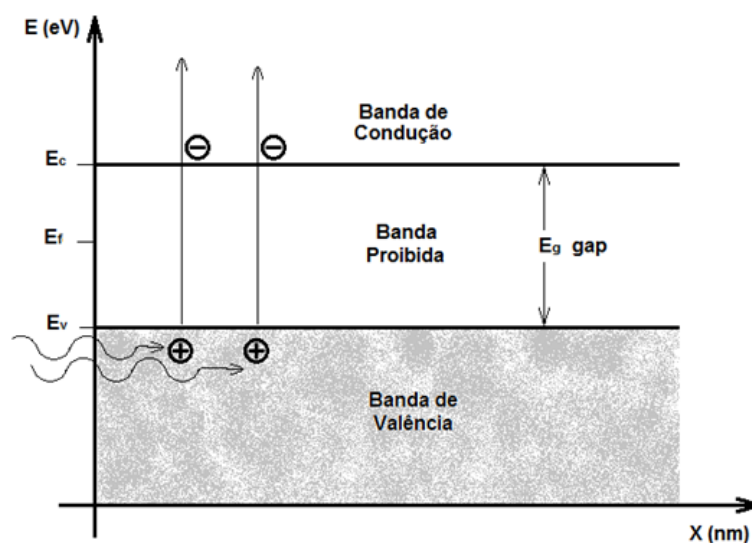


Figura 3.2. Formação dos pares elétron-lacuna.

Fonte: Adaptado de Ossietzky, 1994.

Quando um elétron recebe energia suficiente para ultrapassar a banda proibida saltando para a banda de condução, há a formação de uma lacuna na banda de valência. Como o elétron apresenta carga negativa, logo, assume-se que a lacuna deixada na banda de valência possui carga positiva.

Conseqüentemente, o fluxo de corrente em um semiconductor pode ser considerado como sendo devido à soma do movimento dos elétrons na banda de condução e das lacunas na banda de valência (Green, 1992).

O efeito fotocondutivo provocado pela movimentação dos elétrons e lacunas fotogerados aumenta a condutividade elétrica. Tal efeito é utilizado em sensores de radiação (vulgarmente chamados de fotocélulas), cuja resistência elétrica varia em função da incidência de luminosidade. No entanto é necessário que exista uma junção pn para separar os portadores de carga e ter produção de corrente e tensão elétricas. Impurezas são introduzidas, de forma controlada, no semicondutor para produzir a região pn , ou seja, realizar a dopagem por meio da introdução de pequenas quantidades de outros elementos que mudam as propriedades elétricas do material intrínseco.

Os átomos de silício possuem 4 elétrons de valência e formam ligações covalentes com seus vizinhos. Quando um átomo pentavalente, como o fósforo (dopante tipo n), é introduzido, haverá um elétron fracamente ligado por esse estar em excesso. A energia térmica na temperatura ambiente é suficiente para fazer o elétron saltar para a banda de condução e assim deixando seu átomo de origem com carga positiva. Quando um átomo trivalente, como boro (dopante tipo p), é introduzido haverá a falta de um elétron (lacuna ou buraco) para completar a ligação com o átomo de silício. À temperatura ambiente, a energia térmica de um elétron de uma ligação vizinha é suficiente para fazê-lo passar à essa posição.

Em uma lâmina de silício, se houver uma região p e uma n em sequência, entre as regiões se formará uma junção pn . Na interface entre os dois tipos de dopagem, o excesso de elétrons da região n se difunde para a região p , originando uma região com cargas elétricas positivas no lado n porque os átomos de fósforo perdem um elétron. Os elétrons que passam do lado n para o lado p encontram as lacunas, fazendo com que a região fique com cargas negativas devido aos átomos de boro receberem um elétron. O excesso de cargas positivas e negativas na junção das regiões p e n produz um campo elétrico que impede a passagem de elétrons do lado n para o lado p e a passagem de lacunas da região p para a n , fazendo com que a corrente de difusão de portadores de carga não continue indefinidamente (Green, 1992).

A Figura 3.3 apresenta a estrutura básica de uma célula fotovoltaica de silício. Em (1) tem-se a região tipo n, (2) região tipo p, (3) junção pn, (4) formação do par elétron-lacuna pela incidência do fóton, (5) filme antirreflexo, (6) contatos metálicos.

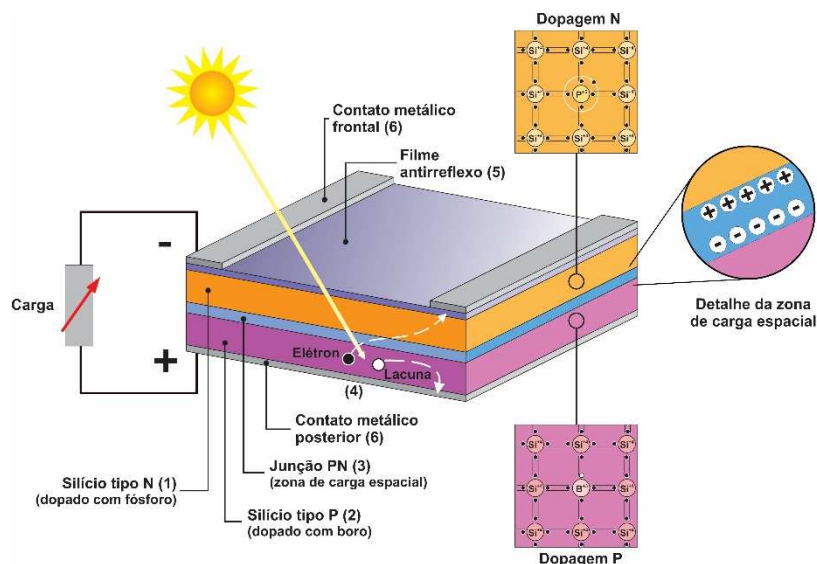


Figura 3.3. Estrutura básica de uma célula de silício.

Fonte: Moehlecke e Zanesco, 2005.

3.2. Refletância em Superfícies

A alta reflexão das superfícies de lâminas polidas de silício cristalino ao receber radiação solar decorre numa baixa eficiência da transformação de energia solar em elétrica (Tobías e Luque, 1995).

Objetivando reduzir a refletância, um ataque químico com hidróxido de sódio ou potássio é realizado resultando na formação de micropirâmides na superfície da lâmina e, assim, reduz-se a refletância de 33% para 11% (Green, 1992). Esse valor pode ser reduzido ainda mais pela deposição de uma camada de filme antirreflexo (AR).

3.3. Passivação de Superfícies

A superfície do silício apresenta grandes distúrbios na rede cristalina e devido a ligações incompletas, há uma quantidade significativa de defeitos. Tais defeitos são altamente propensos a diferentes mecanismos de

recombinação, como a recombinação *Shockley–Read–Hall* (SRH). Na Figura 3.4 apresenta-se um esquema da recombinação do tipo SRH, onde:

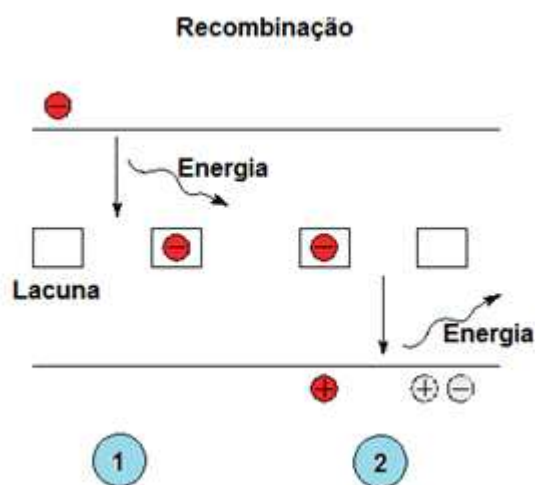


Figura 3.4. Recombinação SRH. (1) captura do elétron, (2) captura da lacuna.

Fonte: Adaptado de Entner (2007).

- 1) Captura do elétron – um elétron proveniente da banda de condução é capturado pela lacuna na zona proibida do semicondutor. O excesso de energia $E_c - E_t$ é transferido para a rede cristalina (emissão de fônons);
- 2) Captura da lacuna – o elétron capturado se move para a banda de valência neutralizando o buraco (lacuna). Um fônon com energia $E_t - E_v$ é gerado (Entner, 2007).

O processo de recombinação reduz o tempo de vida dos portadores de carga minoritários e, conseqüentemente, reduz a capacidade de conversão de energia das células solares. A passivação de superfície tem como finalidade reduzir esse problema (Rahman e Khan, 2012).

A passivação da superfície é um importante passo para a utilização e o processamento do material na indústria fotovoltaica. O processo de passivação da superfície para o silício é usualmente realizado expondo as lâminas a oxigênio sob alta temperatura, formando-se assim uma camada de óxido de

silício. Esse processo é necessário para garantir, por exemplo, a ausência de ligações incompletas do Si, que podem comprometer o funcionamento do dispositivo (Green, 1992).

Outros materiais também utilizados para passivação são: nitreto de silício (SiN_x), óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de silício (SiO_2), dióxido de titânio (TiO_2) etc (Zanenco e Moehlecke, 2015). Seguem as características de alguns desses materiais:

- 1) SiN_x – Superfícies passivadas com SiN_x , pela técnica de PECVD à baixas temperaturas ($<450\text{ }^\circ\text{C}$), apresentam baixa velocidade de recombinação em superfície tanto para células de substrato do tipo n quanto para as do tipo p, também se verifica baixa absorção para radiação ultravioleta (Aberle, 2001).
- 2) Al_2O_3 – o óxido de alumínio possui vantagens sobre o nitreto de silício quando a passivação é realizada em substrato do tipo p, pois o Al_2O_3 apresenta alta densidade de cargas negativas (Pawlik *et al.*, 2014). Uma boa passivação pode ser obtida com camadas de $\text{AlO}_x/\text{SiN}_x$ depositadas por PECVD sendo que 5 nm de espessura para o AlO_x é suficiente (Dutttagupta *et al.*, 2013).
- 3) SiO_2 – o crescimento térmico de óxido de silício é a técnica mais eficiente de passivação de superfície, porém o SiO_2 possui um baixo índice de refração, conseqüentemente, não funciona como um bom filme AR, sendo complementado por uma outra camada de filme dielétrico. Passivação com camadas de $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ via PECVD apresentaram um ganho de 0,5 % na eficiência da célula solar quando comparado com o padrão de SiN_x realizado por PECVD (Ye *et al.*, 2010).
- 4) TiO_2 - Filme AR de TiO_2 apresenta um ótimo desempenho óptico. Filmes estequiométricos de TiO_2 apresentam pouca capacidade de passivação, já os não-estequiométricos apresentam um bom grau de

passivação se for previamente depositada uma camada de SiO_2 sobre o substrato. Enquanto a maioria dos processos utiliza o TiO_2 para cobrir apenas a superfície frontal do substrato de silício como filme AR por apresentar um ótimo desempenho óptico, há processos em que é interessante depositá-lo também no lado posterior, nesse caso atuando como filme passivador (Richards, 2004).

3.4. Técnicas de Deposição de Filmes

O fenômeno denominado pulverização (*sputtering*) ocorre quando a superfície de um material sólido é bombardeada por átomos ou íons com energias de alguns eV, provocando a erosão da mesma, por meio da remoção de alguns átomos superficiais. O material a ser pulverizado é colocado numa câmara de vácuo juntamente com os materiais que se pretende revestir. É utilizado um gás inerte e pesado (geralmente argônio) para realizar o bombardeamento. O gás deve ser inerte para reduzir a possibilidade de reação com íons do plasma e pesados de modo a possuírem um maior momento linear no momento de impacto com o alvo. A ionização dos átomos é realizada por uma descarga elétrica, a baixa pressão, entre o ânodo e o cátodo (Sagás, 2015).

Uma rota possível para deposição de filmes finos é por PECVD (*plasma enhanced chemical vapor deposition*). O filme depositado sobre o substrato é proveniente de uma mistura gasosa que ao sofrer uma descarga elétrica entre dois eletrodos forma o quarto estado da matéria: o plasma. Esse processamento é operado, normalmente, a pressões de apenas alguns militorr e caracteriza-se pela percentagem significativa dos átomos ou moléculas que são ionizadas (Zimmermann *et al.*, 2014).

A deposição por ALD (*atomic layer deposition*) é um método em que o filme cresce sobre um substrato expondo a superfície às espécies gasosas (precursores) de forma alternada. Os precursores não são inseridos simultaneamente no reator e sim de forma sequencial, na forma de pulsos. As moléculas de cada pulso reagem com a superfície do substrato até que todos

os sítios reativos da superfície sejam consumidos. Consequentemente, o máximo de material depositado na superfície depois de uma única exposição a todos os precursores é determinado pela natureza de interação precursor-superfície, completando um ciclo (Puurunen, 2005).

Cada método de deposição possui vantagens e desvantagens, em alguns casos o processo pode tomar muito tempo, exigir aparatos complicados e tornar-se dispendioso (Vallejo *et al.*, 2005). Em virtude disso as técnicas escolhidas para desenvolver esse trabalho foram o APCVD e o EBPVD, apresentadas com maior detalhamento a seguir.

EBPVD (*electron beam physical vapor deposition*) é uma forma de deposição física de vapor no qual um ânodo alvo é bombardeado com um feixe de elétrons emitido por um filamento de tungstênio sob alto vácuo. O feixe de elétrons faz com que o material bombardeado (sólido) transforme-se em vapor na câmara de alto vácuo e em seguida precipite como uma fina camada sobre o substrato (material a receber o filme antirreflexo) em forma sólida, conforme é apresentado na Figura 3.5 (TEMESCAL, 2000).

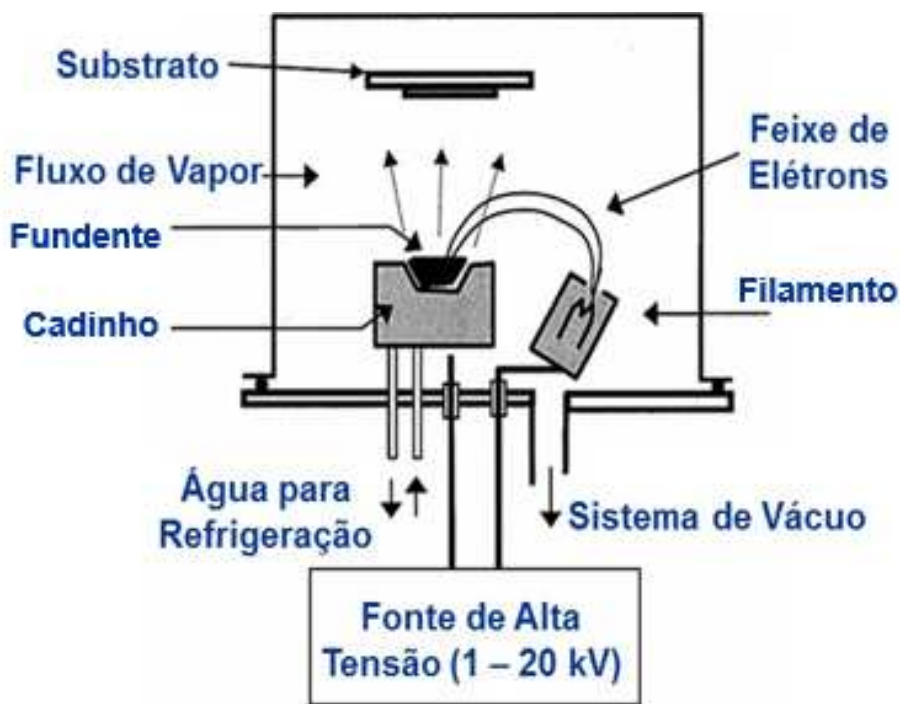


Figura 3.5. Esquema básico de evaporação por feixe de elétrons.

Fonte: Adaptado de Gupta *et al.*, 2013.

A técnica de deposição de filmes por *E-Beam* é muito utilizada, pois além de permitir um ajuste fino no controle da espessura do filme depositado, o feixe de elétrons emitido pela fonte, pode ser focalizado sobre o alvo e, dessa maneira, apenas o material fonte é bombardeado com formação de filmes de alta pureza (Maissel, 1966).

A deposição APCVD é um processo químico frequentemente utilizado na indústria de semicondutores para produzir filmes finos (Vossen e Kern, 1991). A técnica consiste em expor a lâmina (substrato) em uma câmara, à pressão atmosférica, a um ou mais precursores voláteis, que reagem e/ou se decompõem sobre a superfície do substrato para produzir o depósito (filme AR) desejado (Hocine *et al.*, 2010).

3.4.1. Deposição de TiO_2 por APCVD

A deposição do TiO_2 como filme AR pode ser realizada à pressão atmosférica e às baixas temperaturas (≈ 200 °C, Model *et al.*, 2016) utilizando como líquido precursor o titânio tetraisopropílico (TPT) e vapor d'água pela técnica APCVD (Talló e McIntosh, 2009). Dentre algumas vantagens desse processo pode-se citar que, o TPT não é tóxico, possui baixo custo e, o filme AR resultante, possui excelente índice de refração, o processo pode ser contínuo em forma de esteira etc.

A deposição química em fase vapor ocorre numa câmara operada a pressão atmosférica. Uma linha de gás de arraste (N_2) passa pelo *bubbler* (borbulhador) que contém água e outra pelo que contém TPT. Ambos os reservatórios se mantêm sob aquecimento. Os vapores são conduzidos, separadamente, por tubulação até seu respectivo cabeçote que é mantido aquecido e encontra-se no interior da câmara. Os cabeçotes são posicionados próximos um do outro de maneira que ao dispersarem seus respectivos vapores, a reação do vapor d'água com o vapor de TPT forme uma névoa, depositando-se na forma de TiO_2 sobre o substrato. A reação é apresentada de forma mais detalhada na Figura 3.6.

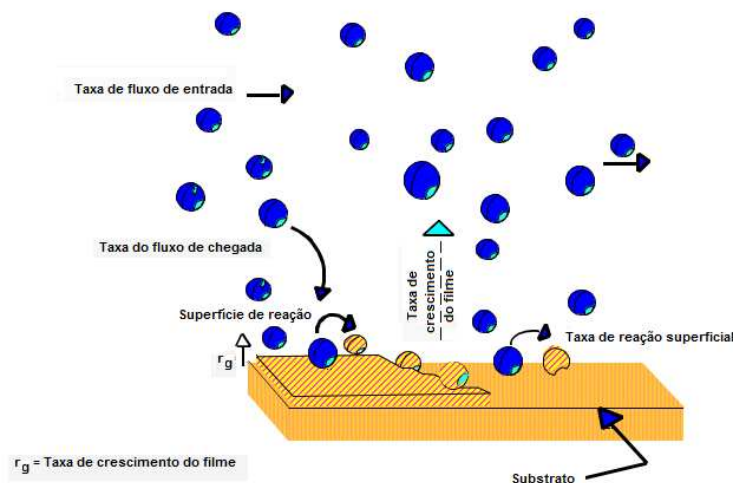
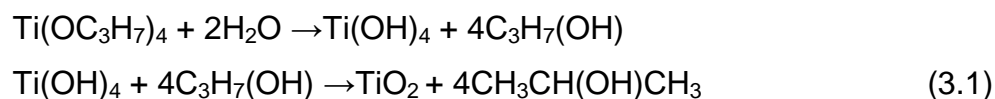


Figura 3.6. Processo de deposição química

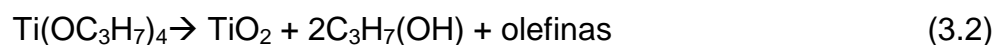
Fonte: Adaptado de Lazell *et al.*, 2000.

O TPT pode reagir via hidrólise, conforme Eq. 3.1, na presença de vapor de água, ou pirólise, segundo Eq. 3.2, na ausência de oxigênio, para formar TiO_2 (Richards *et al.*, 2003).

Portanto, o TPT pode reagir via reação de hidrólise em duas etapas:



ou por pirólise (decomposição por aquecimento):



As lâminas que vão receber o filme AR passam pela câmara por meio de uma esteira que é mantida sob aquecimento e velocidade controlada. A espessura do filme é definida pelos parâmetros de processo (vazão, temperatura etc) e pelo número de passagens pela câmara.

3.5. Passivação de Superfície com TiO_2

Segundo Thomson *et al.* (2010), o TiO_2 pode passivar eficazmente tanto superfícies que são difundidas com boro quanto as que não são. Além de ser

utilizado como filme AR, o TiO_2 foi utilizado como passivador na superfície posterior da célula solar, sendo depositado sobre uma camada de SiO_2 objetivando criar uma região com carga negativa e baixa densidade de defeitos na interface. As amostras foram oxidadas em forno a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ e recozidas a $1050\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de nitrogênio por 30 minutos. A camada de SiO_2 crescida neste processo atingiu a espessura de 82 nm e esta foi reduzida para 60 nm, 40 nm, 20 nm e 0 submergindo as amostras em uma solução de ácido fluorídrico (HF). Em sequência, as amostras receberam filmes de TiO_2 em ambas as faces para permitir a medição do tempo de vida dos portadores de carga minoritários e o cálculo da velocidade de recombinação em superfície. Os resultados demonstraram que é necessária uma interface TiO_2/Si com espessura da camada de SiO_2 de 20 a 80 nm (Thomson *et al.*, 2010). Também foi observado que a passivação é produzida por cargas negativas aprisionadas no filme de TiO_2 , efeito incrementado quando as amostras foram iluminadas (processo denominado de “*light soaking*”).

A passivação com TiO_2 por APCVD em lâminas de silício foi realizada por Thomson *et al.* (2007); o experimento foi realizado com lâminas texturadas e polidas. Observou-se que o dióxido de titânio, quando depositado sobre uma camada de SiO_2 , teve um efeito de reduzir a passivação na interface Si- SiO_2 em ambos os tipos de lâminas. Para as lâminas polidas, constatou-se que um recozimento em “*forming gas*” (95% de N_2 e 5 % de H_2) recuperou a passivação na interface SiO_2 -Si. Por outro lado, em lâminas texturadas, esta recuperação foi somente parcial. A redução na passivação da interface SiO_2 -Si foi atribuída à degradação por umidade durante o processo de deposição do filme de TiO_2 .

Uma boa passivação pode ser realizada pela oxidação térmica para produzir uma camada de SiO_2 (com espessura de 5 – 30 nm) após a deposição de filme AR de TiO_2 (Richards *et al.*, 2002). Segundo os autores, este método apresenta a vantagem de proporcionar uma camada de excelente resistência química (a de TiO_2) o que facilitaria processos químicos subsequentes e a camada de TiO_2 atuaria como barreira para difusão de contaminantes durante os processos térmicos de alta temperatura (por exemplo, da metalização por

serigrafia). Sobre as amostras, previamente dopadas com fósforo (região n^+), com emissor de $175 \Omega/\square$, foi depositado o TiO_2 por *spray* (a partir de titânio tetraisopropílico) em ambas as faces e foi realizada uma oxidação a $800^\circ C$ em atmosfera de $O_2:N_2$ (1:1). Para estimar a densidade de corrente de saturação da região n^+ e da superfície (J_{0e}) das amostras, mediu-se o tempo de vida dos portadores minoritários pela técnica do decaimento da fotocondutividade (PCD). Antes da deposição de TiO_2 as amostras apresentaram J_{0e} de $2,6 \cdot 10^{-13} A/cm^2$. Após a deposição apresentaram uma J_{0e} média de $1,8 \cdot 10^{-12} A/cm^2$, aumento que é devido à baixa capacidade de passivação da superfície por esse óxido. No entanto, após o crescimento da camada de SiO_2 , os valores de J_{0e} caíram para $5,8 \cdot 10^{-14} A/cm^2$.

Liao *et al.* (2014) demonstraram que filmes de TiO_2 depositados por ALD apresentaram um bom nível de passivação de superfície para regiões p^+ dopadas com boro. O filme de 60 nm de TiO_x foi crescido em ambas as faces de lâminas previamente dopadas com boro, sendo que foi usado o $TiCl_4$ como precursor, H_2O como agente oxidante e N_2 como gás transportador e de purga. A qualidade da passivação com TiO_2 foi quantificada pela medida de J_{0e} usando a técnica PCD. Foi observado que a passivação de superfícies é incrementada após um recozimento e que esta passivação permanece estável após um período de um mês em que as amostras permaneceram no escuro. Com regiões p^+ de resistência de folha no intervalo de $80 \Omega/\square$ a $120 \Omega/\square$, foram obtidos J_{0e} da ordem de $3,0 \cdot 10^{-14} A/cm^2$, demonstrando um nível de passivação similar ao proporcionado por filmes depositados por PECVD tais como AlO_x , SiO_x/SiN_x e AlO_x/SiN_x bem como melhor que filmes de SiO_2 crescidos termicamente.

Ao estudar filmes de nitreto de silício e de óxido de titânio, Fagundes *et al.* (2014), verificaram que as células solares p^+nn^+ 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 $1 mA/cm^2$ superior a de células solares com filme de TiO_2 .

Esta diferença foi atribuída não somente a uma menor refletância, mas também a passivação de superfície mais eficaz do filme de SiN_x:H.

3.6. Técnicas de Caracterização

3.6.1. Espectrofotometria: Refletância

Uma das técnicas de caracterização de células solares é medir a refletância espectral das lâminas que são recobertas com filme AR. A medida é realizada em cinco pontos em ambos os lados da lâmina. O intervalo que corresponde a região sensível da célula solar à radiação incidente corresponde ao comprimento de onda de 350 nm a 1200 nm, logo, o cálculo para a refletância média ponderada (ρ_w) foi realizado para esse intervalo com um passo de 10 nm (Zhao e Green, 1991), segundo a Eq. 3.3:

$$\rho_w = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda)\rho_r(\lambda)EQI(\lambda)d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda)EQI(\lambda)d\lambda} \quad (3.3)$$

onde $F(\lambda)$ é o fluxo de fótons correspondente ao espectro solar, $\rho_r(\lambda)$ é a refletância e $EQI(\lambda)$ é a eficiência quântica interna.

Além da refletância média ponderada, as camadas AR de filme único são caracterizadas por um comprimento de onda (λ_{\min}) que corresponde a refletância mínima (ρ_{\min}), conforme mostra a Figura 3.7.

Conhecendo-se o λ_{\min} e o índice de refração (n) do filme AR, a espessura (d) pode ser determinada pela Eq. 3.4:

$$d = \frac{\lambda_{\min}}{4n} \quad (3.4)$$

Para o filme AR TiO₂ é utilizado $n = 2,3$ (Luque, 1989).

Processos térmicos às altas temperaturas podem modificar as características dos filmes AR. Os efeitos de um processo térmico a alta temperatura sobre a refletância de uma lâmina de silício com filme de TiO_2 podem ser observados na Figura 3.7, onde percebe-se o deslocamento espectral ($\Delta\lambda$) do mínimo da refletância para um menor comprimento de onda.

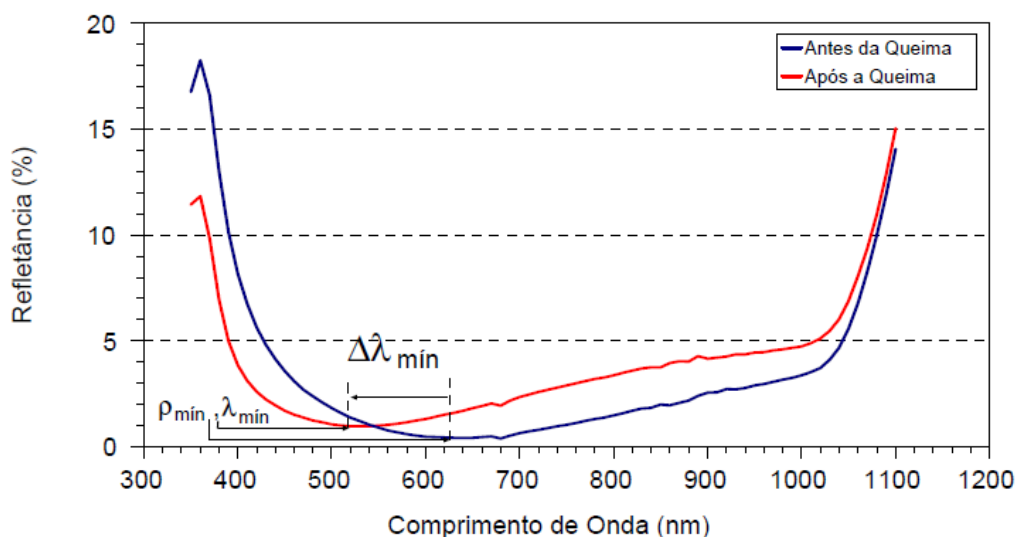


Figura 3.7. Refletância de uma lâmina de silício com filme AR de TiO_2 em uma lâmina texturada, antes e após um processo térmico de queima das pastas metálicas, destacando os parâmetros afetados.

Fonte: Ly *et al.*, 2013.

3.6.2. Características I-V

A característica corrente-tensão de uma célula solar é a superposição da curva corrente – tensão elétrica (I-V) ou densidade de corrente-tensão elétrica (J-V) de um diodo no escuro com a corrente elétrica gerada pela incidência da radiação solar na célula.

Para caracterizar as células solares é medida a curva de corrente elétrica em função da diferença de potencial (ddp) aplicada (I-V) em um simulador solar. Quando uma ddp é aplicada, a corrente elétrica é medida por meio de um sistema automatizado de medição. A célula é exposta às condições padrão de irradiância de 1000 W/m^2 com espectro solar AM1,5G e mantida na temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. É importante que a célula seja refrigerada

durante a medição para remover o calor causado pela irradiância incidente, pois a temperatura é um importante parâmetro na medição da eficiência (Zanesco e Moehlecke, 2012^b).

Os parâmetros elétricos característicos de uma célula solar são determinados a partir da curva I-V ou J-V conforme mostra a Figura 3.8, sendo eles: a) tensão de circuito aberto (V_{OC}), b) corrente de curto-circuito (I_{SC}) e densidade de corrente de curto-circuito (J_{SC}), fator de forma (FF) e eficiência (η). A densidade de corrente é resultante da corrente elétrica, gerada pela célula solar, dividida pela área da mesma. A eficiência pode ser calculada conhecendo a tensão (V_{MP}) e a densidade de corrente (J_{MP}) no ponto de máxima potência (P_{MP}), conforme a Eq. 3.5:

$$\eta = \frac{P_{MP}}{A.G} = \frac{I_{MP}.V_{MP}}{A.G} = \frac{J_{MP}.V_{MP}}{G} \quad (3.5)$$

onde G é a irradiância incidente e A é a área da célula.

A eficiência também pode ser calculada segundo a Eq. 3.6:

$$\eta = \frac{FF.J_{SC}.V_{OC}}{G} \quad (3.6)$$

onde FF é o fator de forma calculado pela Eq. 3.7:

$$FF = \frac{J_{MP}.V_{MP}}{J_{SC}.V_{OC}} \quad (3.7)$$

3.6.3. Resposta Espectral

A resposta espectral monocromática RE (λ) pode ser utilizada como uma medida para auxiliar na caracterização da célula solar. É determinada pelo quociente entre a densidade da corrente elétrica fotogerada (J_L) e a irradiância incidente na célula apresentada na Eq. 3.8:

$$RE(\lambda) = \frac{J_L(\lambda)}{G(\lambda)} = \left[\frac{A}{W} \right] \quad (3.8)$$

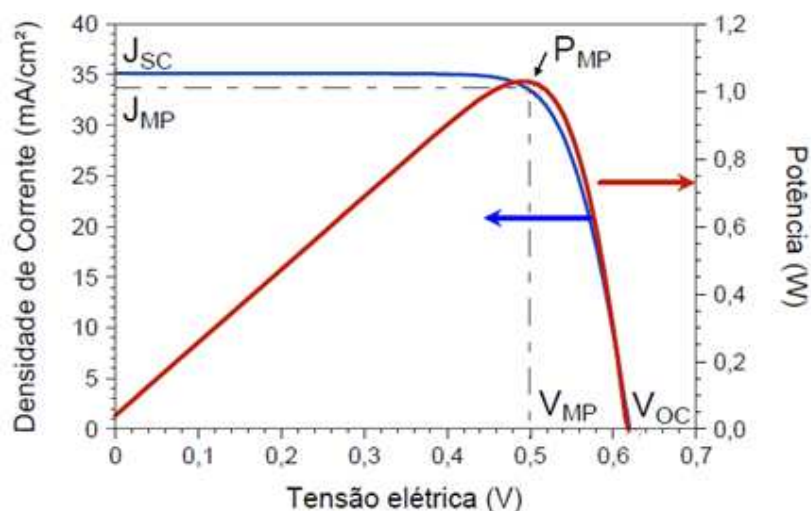


Figura 3.8. Curva característica J-V de uma célula solar de silício com área de 61,58 cm².

Fonte: Moehlecke, 2006.

O intervalo de comprimentos de onda em que a célula solar absorve a radiação para produzir o par elétron-lacuna e a junção *pn* que os coleta pode ser observado na curva típica de resposta espectral conforme é apresentado na Figura 3.9. O limite quântico indica a situação em que para cada fóton seria gerado um par elétron-lacuna e esses portadores seriam capturados pela junção.

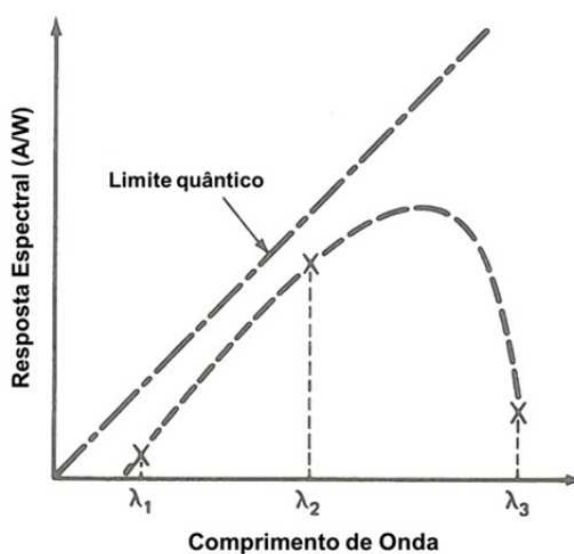


Figura 3.9. Resposta espectral de uma célula solar em função do comprimento de onda.

Fonte: Green, 1992.

3.6.4. Eficiência Quântica Externa

A eficiência quântica externa (EQE) pode ser determinada a partir da resposta espectral, pelo quociente entre o número de pares elétron-lacuna coletados pela junção pn e o número de fótons incididos, conforme a Eq. 3.9:

$$EQE(\lambda) = \frac{h c}{\lambda q} RE(\lambda) = 1,24 \frac{RE(\lambda)}{\lambda(\mu m)} \quad (3.9)$$

onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, λ é o comprimento de onda da radiação incidente e q é a carga do elétron.

3.6.5. Eficiência Quântica Interna

A eficiência quântica interna (EQI) pode ser calculada pela Eq. 3.10 quando a refletância da superfície da célula solar é conhecida, ou seja:

$$EQI(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{1-\rho(\lambda)} \quad (3.10)$$

onde ρ é a refletância da superfície da célula solar.

Se todos os fótons de um determinado comprimento de onda são absorvidos e os portadores minoritários resultantes são coletados, então a eficiência quântica interna é igual à unidade. A EQI pode ser apresentada em valores de 0 a 1 ou de 0 % a 100 %.

A curva de (EQI) é uma importante forma de avaliação da célula solar, pois pode-se analisar a passivação de superfícies, a efetividade da junção pn em coletar portadores, a recombinação no volume do substrato etc.

Quando há uma elevada recombinação na superfície frontal, decorrerá numa EQI reduzida para radiação de comprimentos de onda curtos, pois esses serão absorvidos próximos da superfície frontal e não terão tempo de vida para serem coletados pela junção pn. Para fótons de maiores comprimentos de

onda, que produzem pares elétrons-lacunas no interior do material, uma alta recombinação no volume ou na face posterior degradará a EQI.

A Figura 3.10 mostra a EQI para duas situações de recombinação de portadores de carga minoritários: a) variação na recombinação no volume da lâmina de silício, caracterizada pela mudança no tempo de vida dos portadores de carga minoritários (τ) e b) variação na recombinação na superfície frontal da célula solar, caracterizada pela mudança na velocidade de recombinação em superfície frontal (S_f) (Moehlecke, 2006). Pode-se observar que ao diminuir o τ , a eficiência quântica reduz-se para radiação na faixa do infravermelho. No caso de uma maior recombinação na superfície frontal, caracterizada por uma maior S_f , a eficiência quântica é reduzida no intervalo de menores comprimentos de onda.

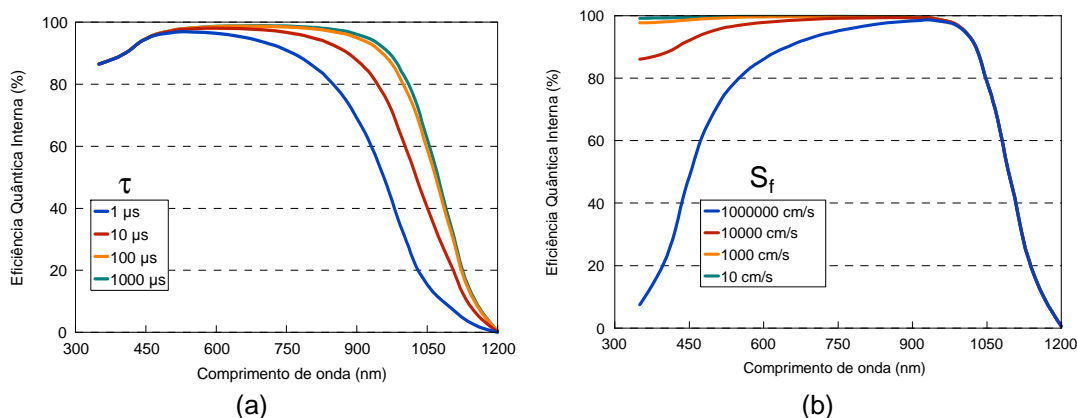


Figura 3.10. Eficiência quântica interna de uma célula solar de silício com diferentes características de recombinação: a) variação da recombinação em volume da lâmina, caracterizada por uma variação de τ ; b) variação da recombinação na superfície frontal, caracterizada por S_f .

Fonte: Moehlecke, 2006.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Processo de Fabricação de Células Solares com filmes de TiO_2 depositados por diferentes técnicas.

Na Figura 4.1 é apresentada a sequência das etapas do processo de fabricação de células solares do tipo n^+pp^+ com campo retrodifusor seletivo de boro e alumínio (Zanesco e Moehlecke, 2012^a). O campo retrodifusor foi otimizado em trabalhos anteriores (Zanesco e Moehlecke, 2016) para desenvolvimento das células solares com lâminas de Si-Cz, grau solar.

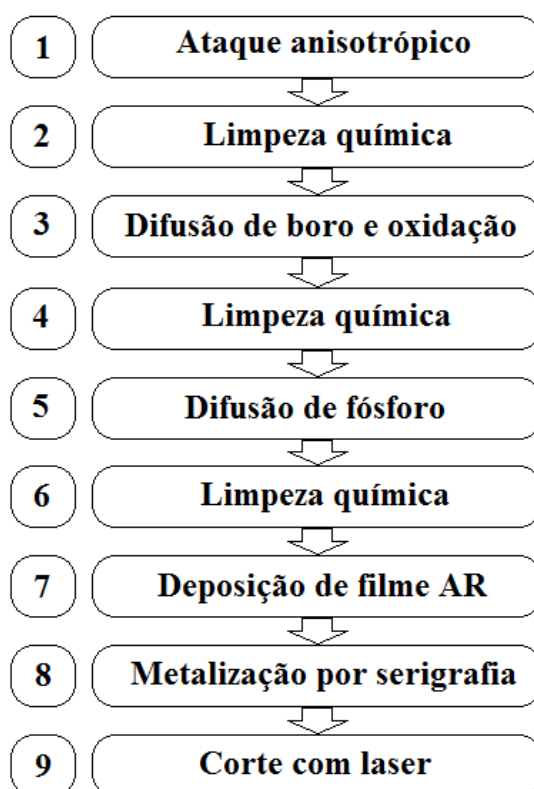
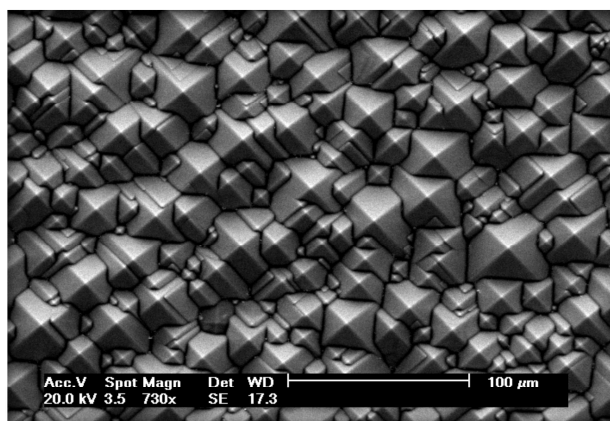


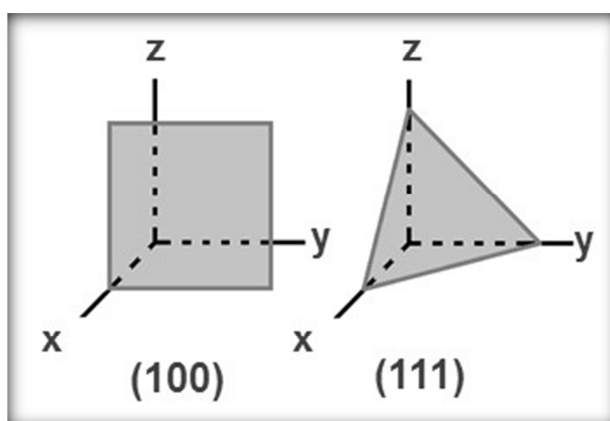
Figura 4.1. Etapas do processo de fabricação de células solares do tipo n^+pp^+

Fonte: Zanesco e Moehlecke, 2012^a.

A texturação (ataque anisotrópico) da superfície de uma lâmina de silício com planos (100) foi obtida pela imersão da célula solar de silício em solução de hidróxido de sódio (KOH). Esse ataque químico tem como objetivo eliminar alguns micrômetros da superfície do material, danificado pelo processo de corte das lâminas, e também formar, na superfície, micro pirâmides de altura em torno de 5 μm a 7 μm , ilustradas na Figura 4.2.a, com superfícies definidas pelos planos (111), com ângulos de $54,7^\circ$ em relação aos planos (100), conforme mostrado na Figura 4.1.b. A solução é composta de água deionizada ($\text{H}_2\text{O}_{\text{di}}$), KOH e álcool isopropílico. A temperatura da solução deve estar entre 80 e 85 $^\circ\text{C}$ (Zanesco e Moehlecke, 2012^a).



(a)



(b)

Figura 4.2. (a) Imagem das micro-pirâmides na superfície de silício obtida por microscópio eletrônico de varredura (MEV) e (b) orientação dos planos cristalinos (100) e (111).

As limpezas foram realizadas com a solução química RCA (*Radio Corporation of America*) composta de $\text{H}_2\text{O}_{\text{di}}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl}$ e na proporção de 5:1:1 (Kern, 1998), à temperatura de aproximadamente 70 – 80 $^\circ\text{C}$ (Zanesco e

Moehlecke, 2012)^b. A Figura 4.3 apresenta os equipamentos usados. As lâminas de silício foram mergulhadas na solução por um período e depois foram lavadas com água deionizada para garantir que nenhum resíduo fique depositado sobre a superfície.



Figura 4.3. Limpeza RCA.

A solução com o dopante boro foi depositada por *spin-on*, em um *spinner* conforme mostra a Figura 4.4, onde uma pequena quantidade de solução líquida do dopante foi colocada no centro do substrato e em seguida a lâmina foi submetida à alta rotação fazendo com que fosse espalhada uniformemente sobre a superfície. Depois, as lâminas foram levadas a uma estufa para evaporação do solvente.



Figura 4.4. *Spinner* para deposição da solução líquida dopante.

Na etapa seguinte, as lâminas foram colocadas num forno de difusão, com temperatura e vazões de gases controladas, para difundir o boro (Zanesco e Moehlecke, 2012^a). Segundo Crestani (2016), 970 °C foi a melhor temperatura para realizar a difusão de boro. Realizou-se o ataque de óxidos, pela imersão das lâminas numa solução de HF, e, em seguida, a limpeza química RCA.

Para produzir a região n⁺, as lâminas foram colocadas num forno de difusão, apresentado na Figura 4.5, com temperatura, vazões de gases e de dopante (oxicloreto de fósforo – POCl₃) controladas, para difundir fósforo. O processo de difusão dos dopantes está baseado na solicitação de patente junto ao INPI (Instituto Nacional de Propriedade Industrial) (Zanesco e Moehlecke, 2012^a) em que a melhor temperatura de difusão de fósforo determinada foi de 845 °C. Depois do processo de difusão, os silicatos de fósforo e boro foram extraídos mediante a imersão das lâminas em solução de HF e realizada uma limpeza química RCA.



Figura 4.5. Fornos de difusão.

Na Figura 4.6 são apresentados os equipamentos para deposição do filme de TiO₂. Na Figura 4.6.a é mostrado o equipamento para deposição por APCVD, destacando os borbulhadores e os injetores de H₂O e TPT e na Figura 4.6.b é apresentado o equipamento de deposição por *E-Beam* onde pode ser visto, em detalhe, o cadinho com TiO₂.



(a)

(b)

Figura 4.6. Equipamentos de deposição de filme de TiO_2 por (a) APCVD, destacando os borbulhadores e os injetores de vapor e (b) *E-Beam*, mostrando o cadinho com TiO_2 .

O diagrama simplificado do funcionamento do APCVD é representado na Figura 4.7.

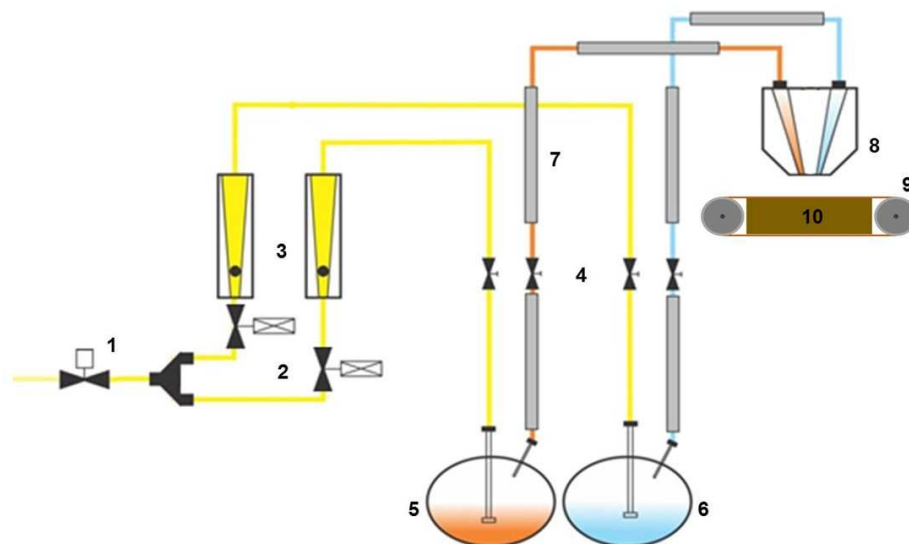


Figura 4.7. Diagrama simplificado do equipamento de deposição de TiO_2 a pressão atmosférica

Fonte: Adaptado de Serrano, 2001.

onde:

- 1- Válvula de abertura da linha de N_2 ;
- 2- Válvulas de abertura das linhas de N_2 ;
- 3- Controladores digitais de vazão;
- 4- Válvulas de abertura dos gases de entrada e saída;
- 5- Borbulhador com TPT com temperatura controlada;

- 6- Borbulhador com H₂O com temperatura controlada;
- 7- Mantas aquecedoras para impedir a condensação nos tubos;
- 8- Injetor de deposição;
- 9- Esteira com velocidade controlada;
- 10-Placa aquecedora com temperatura controlada.

No equipamento para deposição dos filmes de óxido de titânio (ver diagrama conforme Figura 4.7), o TPT foi mantido entre 80 °C e 90 °C num borbulhador (5). O vapor de TPT foi transportado via linhas aquecidas (7) a um injetor de aço inoxidável (8) situado na câmara. Um borbulhador contendo água deionizada (6) foi mantido entre 60 °C a 70 °C e assim, usado como abastecimento de vapor de água que alimenta o outro injetor. As vazões foram controladas pelas válvulas (2), que liberam a passagem de N₂ (gás de arraste), e pelos controladores digitais (3). O substrato de silício foi transportado sob os injetores por meio de uma esteira (9) mantida aquecida (10) a 200 °C.

O filme de TiO₂ foi depositado nas lâminas de silício conforme as estruturas mostradas na Figura 4.8:

- Estrutura 1: o grupo de lâminas recebeu TiO₂, por *E-Beam*, apenas na face frontal¹;
- Estrutura 2: o grupo de lâminas recebeu TiO₂, por *E-Beam*, nas faces frontal¹ e posterior²;
- Estrutura 3: o grupo de lâminas recebeu TiO₂, por *E-Beam*, na face frontal¹ e, por APCVD, na face posterior²;
- Estrutura 4: o grupo de lâminas recebeu TiO₂, por APCVD, nas faces frontal¹ e posterior²;
- Estrutura 5: o grupo de lâminas recebeu TiO₂, por APCVD, apenas na face frontal¹.

¹ O objetivo do filme é de atuar como antirreflexo e passivador

² O objetivo do filme é de atuar como passivador.

Foram fabricadas e caracterizadas, de três a nove células solares para cada estrutura, sendo que o maior número foi em dispositivos com filmes depositados por APCVD.

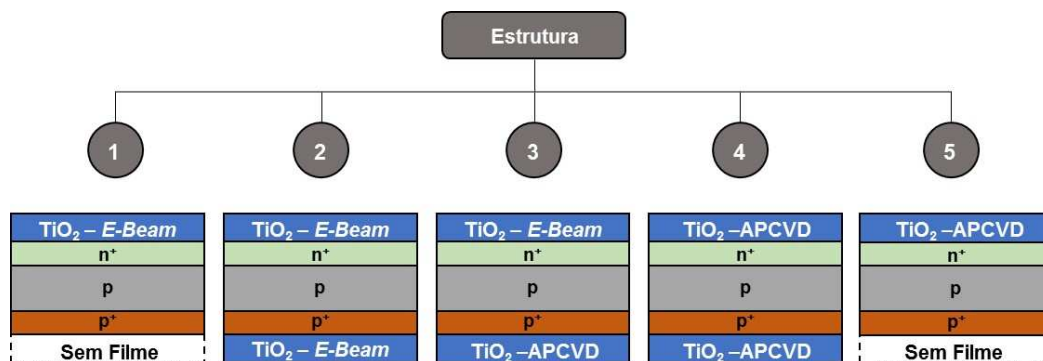


Figura 4.8. Estruturas de deposição de filme de TiO_2 às quais as lâminas foram submetidas.

A espessura do filme de TiO_2 usado na estrutura 1 foi variada de 50 nm a 90 nm, conforme estabelecida no equipamento de deposição, e analisada a influência na eficiência da célula solar.

Para avaliar a passivação na face posterior com filme de TiO_2 depositado por APCVD, foram produzidos dois lotes diferentes com a estrutura 4:

- E4 FPF – grupo de células que recebeu filme fino na face posterior (na ordem de 40 nm), mostrado na Figura 4.9.a;
- E4 FPG – grupo de células que recebeu filme grosso (espesso) na face posterior (cerca de 80 nm), mostrado na Figura 4.9.b.

Para o filme azul foi possível calcular a espessura a partir da medida da refletância espectral segundo a Eq. 3.4. Para o filme marrom não foi possível determinar pela mesma metodologia e usou-se, portanto, uma tabela de espessura em função da cor do filme.

A deposição do filme de TiO_2 na face posterior foi realizada mantendo as vazões dos reagentes em 8 e 2 L/min para o TPT e a água, respectivamente. As lâminas que receberam filme fino passaram uma vez pela câmara de

deposição à uma velocidade de 1,0 m/min, adquirindo um tom de marrom. As lâminas que receberam filme grosso passaram uma segunda vez pela câmara à uma velocidade de 3,0 m/min, apresentando cor azul. Os dois grupos receberam a mesma espessura de filme na face frontal, apresentando o mesmo aspecto azul conforme na Figura 4.9.b.

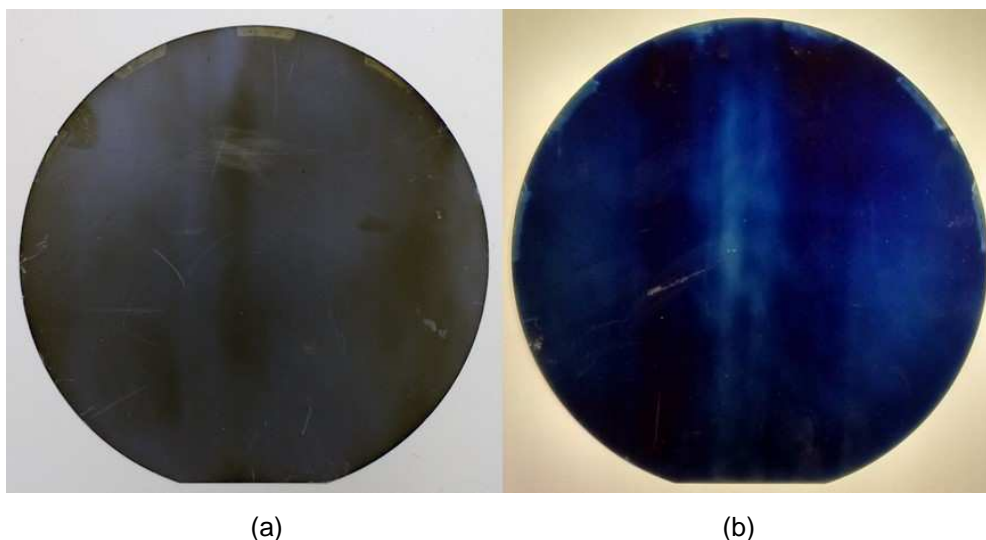


Figura 4.9. Lâmina com filmes, fino (a) e grosso (b), depositados por APCVD.

Inicialmente foram estabelecidas as vazões para água e TPT seguindo a estequiometria da reação conforme Eq. 3.1, porém não foram obtidos filmes de TiO_2 com a espessura (coloração) esperadas/desejadas. Muitos ajustes foram realizados empiricamente, como variação da velocidade de esteira, razão água/TPT e giro de 90° da lâmina a partir da segunda passagem na câmara de deposição, para atingirem-se os resultados mostrados na Figura 4.9.

Os contatos metálicos, posterior (Figura 4.10.a) e frontal (Figura 4.10.b), das lâminas foram feitos pelo processo de serigrafia com deposição das pastas de Al/Ag (PV3N1) e de Ag (PV17F) da Dupont, respectivamente.

Para secagem e posterior queima, as lâminas passaram pelo forno de esteira apresentado na Figura 4.11. Essa queima foi realizada à uma temperatura adequada de 860°C (Crestani *et al.*, 2016) para permitir que a pasta metálica perfurasse o filme de TiO_2 , mas que não seja muito profunda a ponto de atingir a junção pn e causar curto-circuito ou formar baixa resistência

em paralelo na célula solar. A Figura 4.12 apresenta um diagrama com detalhes do contato metálico ilustrando estas situações.

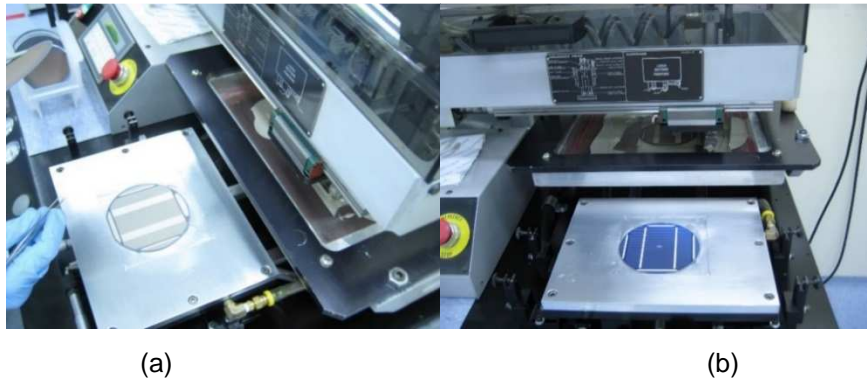


Figura 4.10. *Screen printer* usada para metalização (a) posterior e (b) frontal de lâminas de silício.



Figura 4.11. Forno de esteira utilizado para secagem e queima das pastas de serigrafia sobre as lâminas de silício, em detalhe, a saída das mesmas.

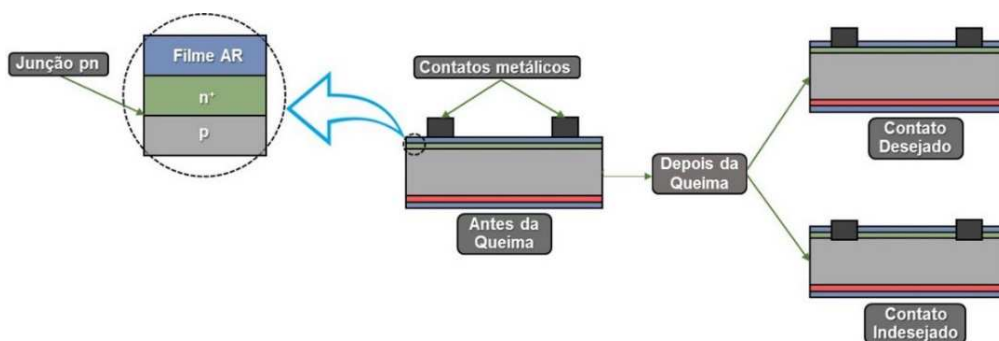


Figura 4.12. Detalhes do contato da malha metálica com o semicondutor.

Para finalizar o processo de fabricação, realizou-se o corte com laser, deixando a célula solar num formato pseudo-quadrado de 80 mm x 80 mm, com área de 61,58 cm², conforme mostra a Figura 4.13.



Figura 4.13. Célula solar cortada a laser no formato pseudo-quadrado.

4.2. Métodos de Caracterização

O simulador solar, modelo CT150AAAA fabricado pela PET INC., mostrado na Figura 4.14, foi utilizado para se obter os seguintes parâmetros das células solares:

- tensão de circuito aberto;
- corrente de curto-circuito;
- tensão no ponto de máxima potência;
- corrente no ponto de máxima potência;
- potência máxima;
- fator de forma;
- eficiência.



Figura 4.14. Simulador solar para medida de parâmetros elétricos.

O espectrofotômetro Lambda 950 fabricado pela PERKIN-ELMER, apresentado na Figura 4.15, foi utilizado para obter as medidas das refletâncias das lâminas.



Figura 4.15. Espectrofotômetro utilizado para medir a refletância.

O equipamento possui fontes estáveis de radiação que permite medir a refletância no comprimento de onda de 190 nm a 3000 nm, correspondendo a região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo. Uma esfera integradora é utilizada para medir a refletância hemisférica de amostras texturadas. A esfera é recoberta por uma camada de sulfato de bário e a amostra a ser

medida reflete a radiação. Sensores, segundo a faixa de espectro, detectam essa irradiância refletida. O sistema de medidas é automatizado, onde o equipamento encontra-se conectado a um computador para receber, armazenar e automatizar a medidas realizadas (PERKIN – ELMER).

As refletâncias das lâminas foram medidas em 5 (cinco) pontos, conforme apresentado na Figura 4.16.

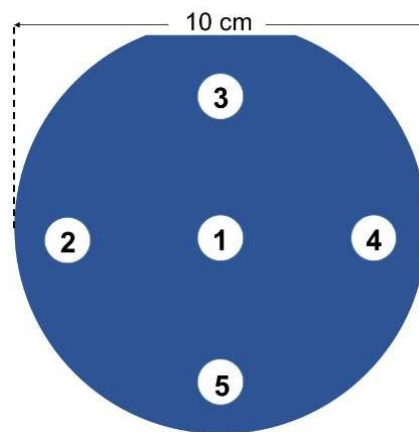


Figura 4.16. Pontos de referência de medida da refletância.

A partir da resposta espectral (RE) e da refletância, obtida com o equipamento PVE300 Photovoltaic Characterization fabricado pela Bentham Instruments, apresentado na Figura 4.17, foi calculada a eficiência quântica interna (EQI) das células.

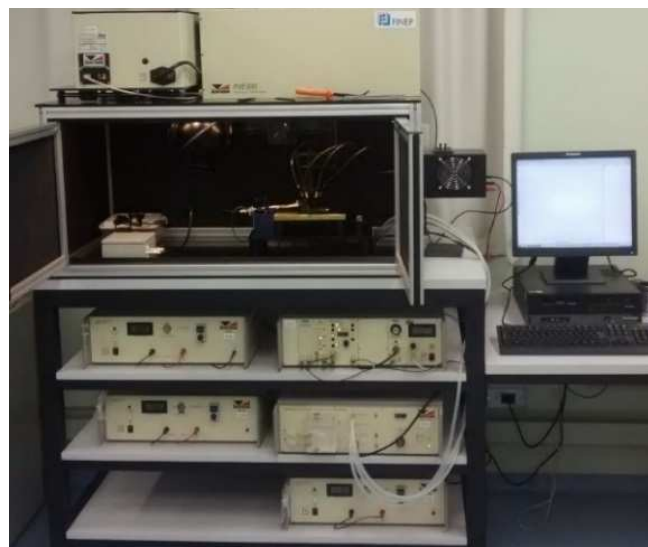


Figura 4.17. Equipamento Bentham – Modelo PVE300.

5. RESULTADOS E ANÁLISE

5.1. Resultados e Análise da Refletância

As curvas de refletância para as diferentes espessuras de filme de TiO_2 , de 50 nm a 90 nm, depositados por *E-Beam*, são apresentadas na Figura 5.1.a para antes da queima e na Figura 5.1.b para depois da queima das pastas de serigrafia.

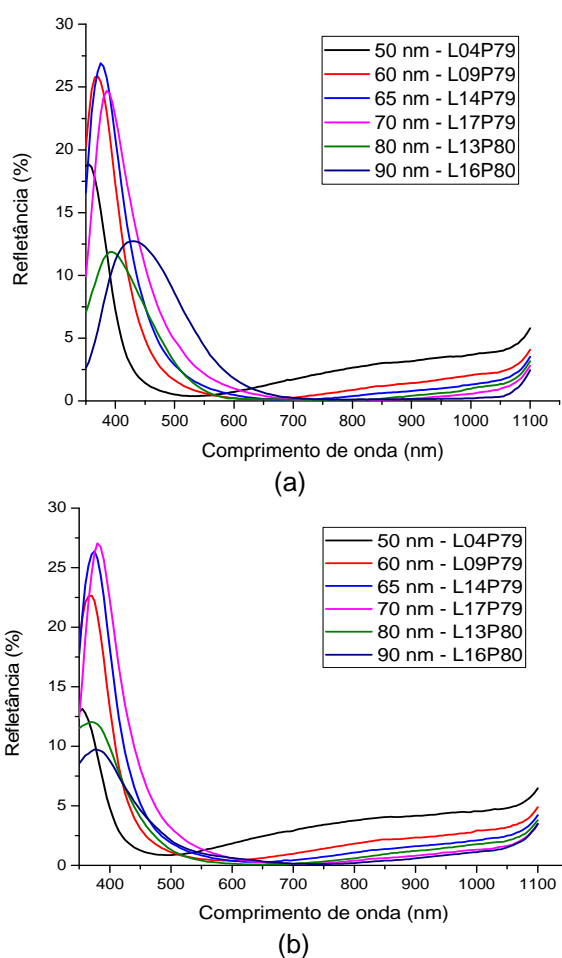


Figura 5.1. Refletância (a) antes da queima e (b) depois da queima para filmes de TiO_2 depositados por *E-Beam* com espessuras de 50 nm a 90 nm.

Verificou-se que após as lâminas serem submetidas ao processamento térmico, há um deslocamento para a esquerda do comprimento de onda que corresponde ao mínimo de refletância ($\lambda_{\text{mín}}$) como resultado da redução da espessura do filme, como previsto por Ly *et al.* (2007).

Na Tabela 5.1 é apresentado o valor médio da refletância média ponderada (ρ_w) e do comprimento de onda para a mínima refletância ($\lambda_{\text{mín}}$) de amostras segundo os pontos indicados na Figura 4.16, para cada espessura de filme na faixa de 50 nm a 90 nm. antes e depois da queima. Verifica-se que o valor para a menor ρ_w , tanto antes quanto depois da queima, foi encontrado para filme de TiO_2 depositado por *E-Beam* com espessura de 80 nm, justificando o seu uso na comparação com a técnica de APCVD. Os números apresentados são valores médios obtidos de cinco medidas conforme desenho de referência apresentado na Figura 4.16.

Tabela 5.1. Refletância média ponderada das lâminas medidas no espectrofotômetro, antes e depois da queima, para filmes de TiO_2 depositados por *E-Beam*. d_{TiO_2} é a espessura de filme medida no equipamento de deposição.

Lâmina	d_{TiO_2} (nm)	Antes da queima		Depois da queima	
		$\lambda_{\text{mín}}$ (nm)	ρ_w (%)	$\lambda_{\text{mín}}$ (nm)	ρ_w (%)
L04P79	50	530 ± 11	2,2 ± 0,1	490 ± 10	3,1 ± 0,2
L09P79	60	635 ± 15	1,7 ± 0,1	580 ± 13	2,0 ± 0,1
L14P79	65	680 ± 23	1,8 ± 0,2	635 ± 18	1,9 ± 0,1
L17P79	70	700 ± 18	2,0 ± 0,2	660 ± 18	1,9 ± 0,1
L13P80	80	690 ± 12	1,2 ± 0,1	670 ± 14	1,3 ± 0,1
L16P80	90	740 ± 11	1,2 ± 0,2	710 ± 30	1,9 ± 0,4

A espessura de filme de TiO_2 , depositado por *E-Beam* com menor refletância foi de 80 nm e, portanto, escolhida para desenvolver os estudos posteriores de comparação com a deposição por APCVD.

As curvas de refletância para antes da queima (AQ) e depois da queima (DQ) estão apresentadas na Figura 5.2 e verifica-se que há um aumento para os valores de refletância na faixa de 700 a 1100 nm em razão da redução da espessura do filme durante o processo de queima das pastas metálicas que

foram depositadas por serigrafia. Esta redução também proporciona o deslocamento espectral do mínimo da refletância.

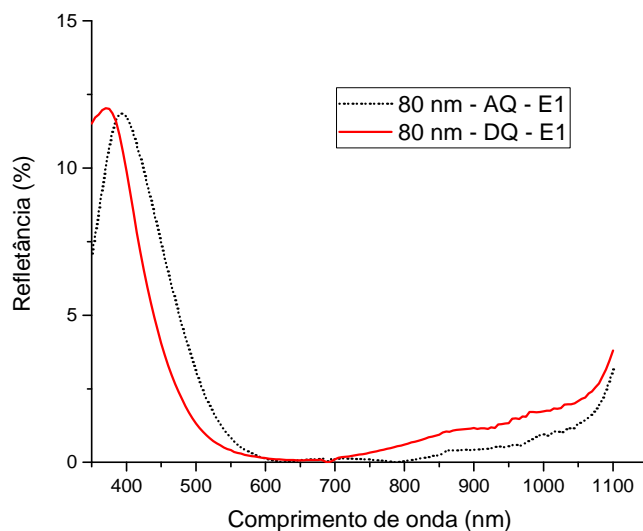


Figura 5.2. Refletância, antes e depois da queima, do filme de TiO_2 depositado por *E-Beam*.

A Figura 5.3 apresenta a fotografia de células solares com filme de TiO_2 depositado por (a) *E-Beam* e (b) APCVD. Embora o filme depositado pela segunda técnica não tenha se apresentado uniforme em toda a superfície da célula, verificou-se que os valores de ρ_w foram menores.

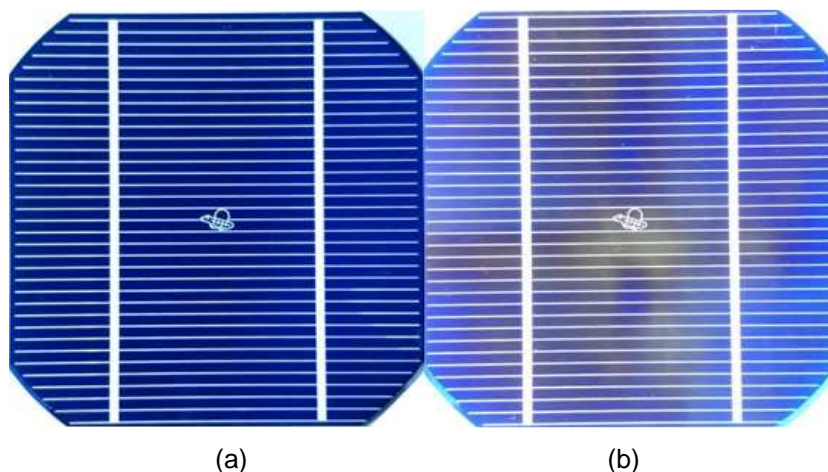
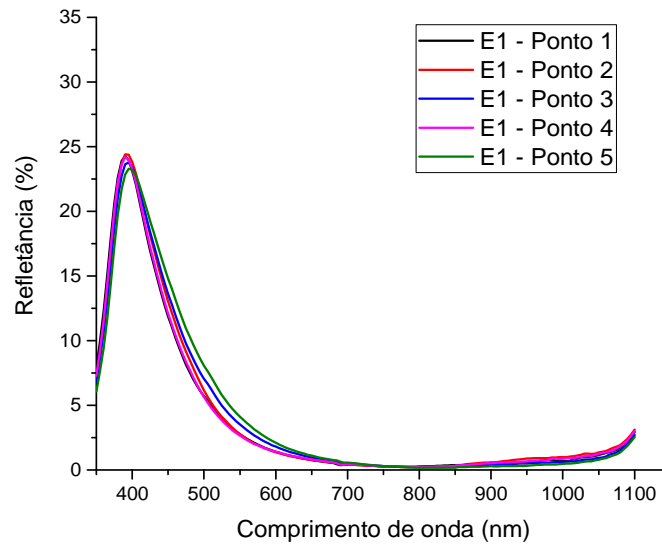


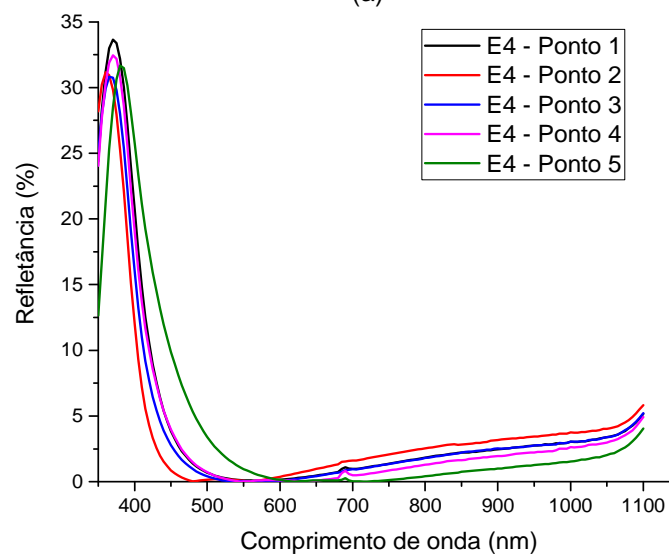
Figura 5.3. Células solares com filme AR depositado (a) por *E-Beam* e (b) APCVD.

As curvas de refletância para os cinco pontos medidos são apresentadas na Figura 5.4 para o filme AR de TiO_2 depositado (a) por *E-Beam* e (b) por APCVD. Foi obtida a refletância média ponderada (ρ_w) para a curva de cada

ponto e, então, calculou-se a refletância média ponderada média ($\rho_{wmédia}$) dos cinco pontos. Para deposição por *E-Beam* obteve-se $(3,02 \pm 0,21)$ % e por APCVD $(2,10 \pm 0,16)$ %.



(a)



(b)

Figura 5.4. Refletância para os cinco pontos da lâmina de referência para deposição (a) por *E-Beam* e (b) por APCVD.

As curvas de refletância para as células que receberam filme de TiO_2 apenas na face frontal, E1 por *E-Beam* e E5 por APCVD, são apresentadas na Figura 5.5. Antes da queima ambas as curvas apresentaram o mesmo comportamento na faixa de interesse (550 a 1100 nm) e após a queima

verifica-se que o λ_{\min} deslocou-se para esquerda devido à redução da espessura do filme.

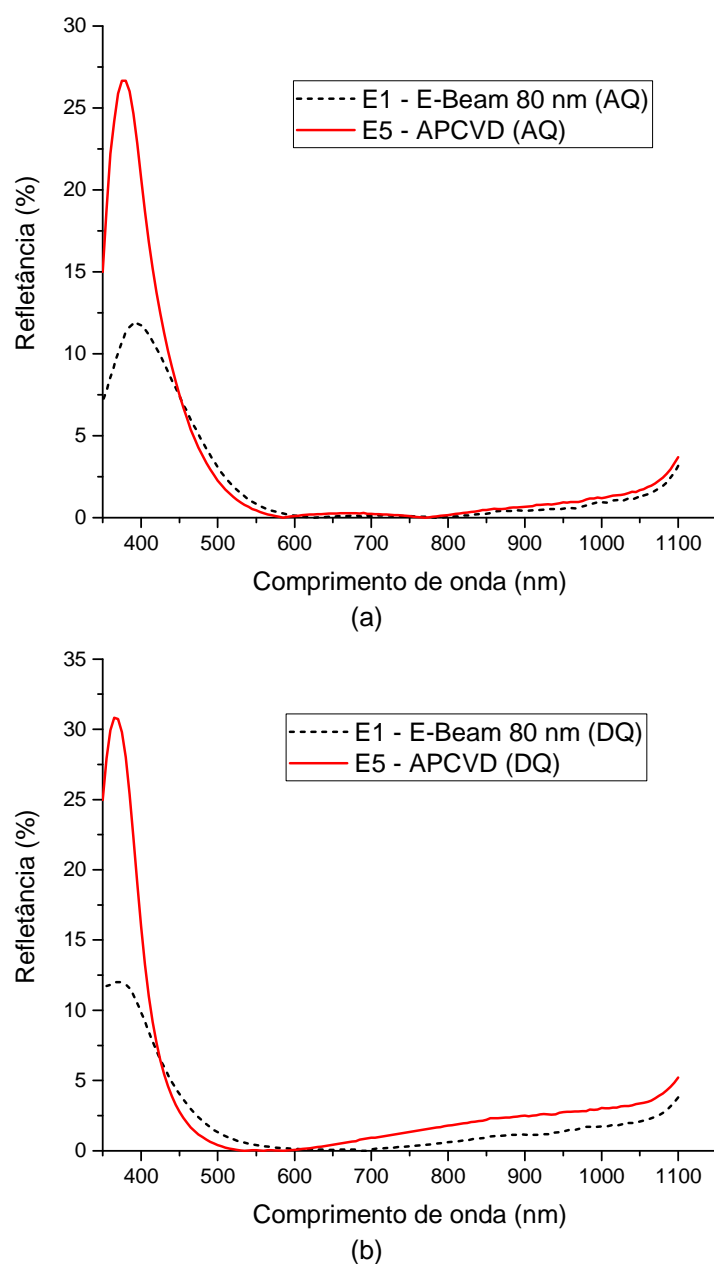
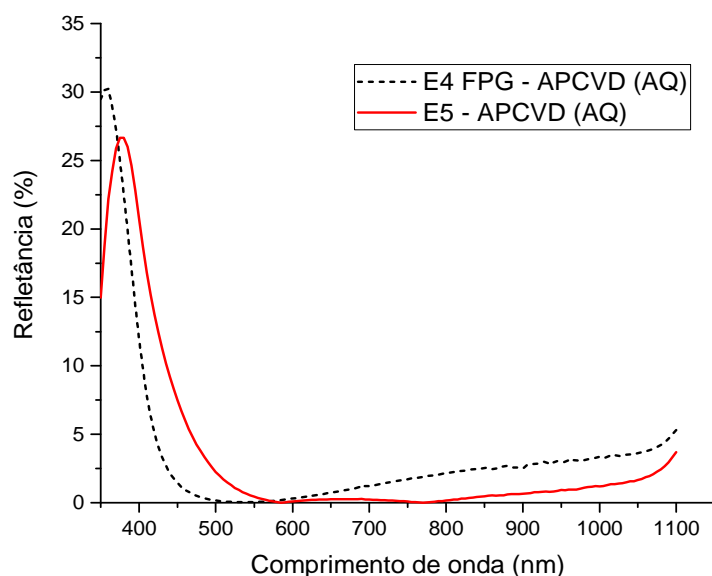


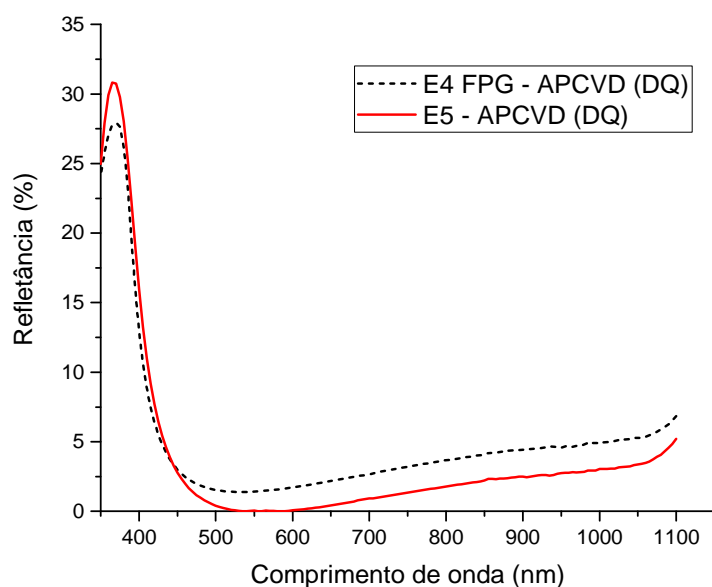
Figura 5.5. Refletância (a) antes (AQ) e (b) depois da queima (DQ), comparando o filme AR depositado por *E-Beam* (80 nm) e por APCVD.

Analisando as curvas de refletância, apresentadas na Figura 5.6.a (antes da queima) e Figura 5.6.b (depois da queima), para duas lâminas que receberam filme AR de TiO_2 por APCVD, verifica-se que a diferença é bem

pequena entre as amostras (E4 e E5), demonstrando que, ao serem mantidas as condições de processo, o filme depositado apresenta a espessura esperada.



(a)



(b)

Figura 5.6. Refletância (a) antes e (b) depois da queima, comparando filmes de TiO₂ depositados por APCVD.

Na Tabela 5.2 são apresentados os valores para as medidas, antes e depois da queima, da refletância média ponderada (ρ_w), da espessura do filme de TiO₂ depositado (d_{TiO_2}) e do comprimento de onda para mínima refletância ($\lambda_{\text{mín}}$). A espessura do filme de TiO₂ foi calculada em função do $\lambda_{\text{mín}}$ usando a

Eq. 3.4. Para L05P84 (E4) obteve-se um filme médio de (75 ± 6) nm e de (59 ± 3) nm para antes e depois da queima, respectivamente. Para L15P85 (E5) obteve-se um filme médio de (74 ± 1) nm (antes da queima) e (61 ± 6) nm (depois da queima). A refletância foi medida em cinco pontos conforme a Figura 4.16. Para a estrutura 4 foram medidos apenas três pontos, pois parte da lâmina de referência se quebrou.

Tabela 5.2. Espessura do filme de TiO_2 , depositados por APCVD, calculado, a partir valor do comprimento de onda da mínima refletância ($\lambda_{\text{mín}}$), conforme a Equação 3.4.

Célula	Antes da Queima			Depois da Queima		
	$\lambda_{\text{mín}}$ (nm)	ρ_w (%)	d_{TiO_2} (nm)	$\lambda_{\text{mín}}$ (nm)	ρ_w (%)	d_{TiO_2} (nm)
L05P84-01	650	2,5	71	525	3,2	57
L05P84-02	660	2,8	72	530	3,6	58
L05P84-03	750	3,1	82	580	3,7	63
<i>Média</i>	687 ± 55	$2,8 \pm 0,3$	75 ± 6	545 ± 30	$3,5 \pm 0,3$	59 ± 3
L15P85-01	665	2,0	72	550	2,2	60
L15P85-02	680	1,6	74	500	2,3	54
L15P85-03	690	1,6	75	550	2,0	60
L15P85-04	670	1,7	73	550	1,9	60
L15P85-05	685	1,8	74	650	2,1	71
<i>Média</i>	678 ± 10	$1,8 \pm 0,2$	74 ± 1	560 ± 55	$2,1 \pm 0,2$	$61 \pm 6,0$

5.2. Características Elétricas das Células Solares e Análise

Para determinar qual a melhor espessura para o filme de TiO_2 depositado por *E-Beam* foram realizadas evaporações variando-se a espessura de 50 nm a 90 nm. Na Tabela 5.3 são apresentados os valores médios dos parâmetros elétricos para cada grupo de células que foi produzido. A Tabela 5.4 resume as características elétricas dos dispositivos mais eficientes e na Figura 5.7 são apresentadas graficamente a J_{SC} (a), V_{OC} (b), FF (c) e η (d) das células solares mais eficientes, assim como o valor médio com o desvio padrão, em função da espessura de filme de TiO_2 depositado por *E-Beam*.

Tabela 5.3. Valor médio dos parâmetros elétricos de quatro células solares, com filme de TiO_2 , depositado por evaporação em alto vácuo, para espessuras no intervalo de 50 nm a 90 nm.

d_{TiO_2} (nm)	J_{SC} (mA/cm^2)	V_{OC} (mV)	FF	η (%)
50	$33,5 \pm 0,6$	$586,2 \pm 3,0$	$0,733 \pm 0,026$	$14,4 \pm 0,6$
60	$34,0 \pm 0,2$	$583,6 \pm 3,8$	$0,719 \pm 0,019$	$14,2 \pm 0,3$
65	$33,9 \pm 0,1$	$586,3 \pm 2,4$	$0,729 \pm 0,007$	$14,5 \pm 0,2$
70	$34,3 \pm 0,2$	$584,8 \pm 3,5$	$0,734 \pm 0,017$	$14,7 \pm 0,3$
80	$34,0 \pm 0,6$	$589,2 \pm 1,3$	$0,744 \pm 0,008$	$14,9 \pm 0,4$
90	$34,1 \pm 0,3$	$589,6 \pm 2,3$	$0,735 \pm 0,022$	$14,8 \pm 0,5$

Tabela 5.4. Características elétricas das células solares mais eficientes com filme de TiO_2 , depositado por evaporação em alto vácuo, para espessuras no intervalo de 50 nm a 90 nm.

d_{TiO_2} (nm)	J_{SC} (mA/cm^2)	V_{OC} (mV)	FF	η (%)
50	33,7	589,6	0,757	15,0
60	33,7	587,0	0,736	14,6
65	33,9	588,2	0,737	14,7
70	34,5	584,1	0,747	15,1
80	34,7	588,9	0,749	15,3
90	34,2	592,0	0,755	15,3

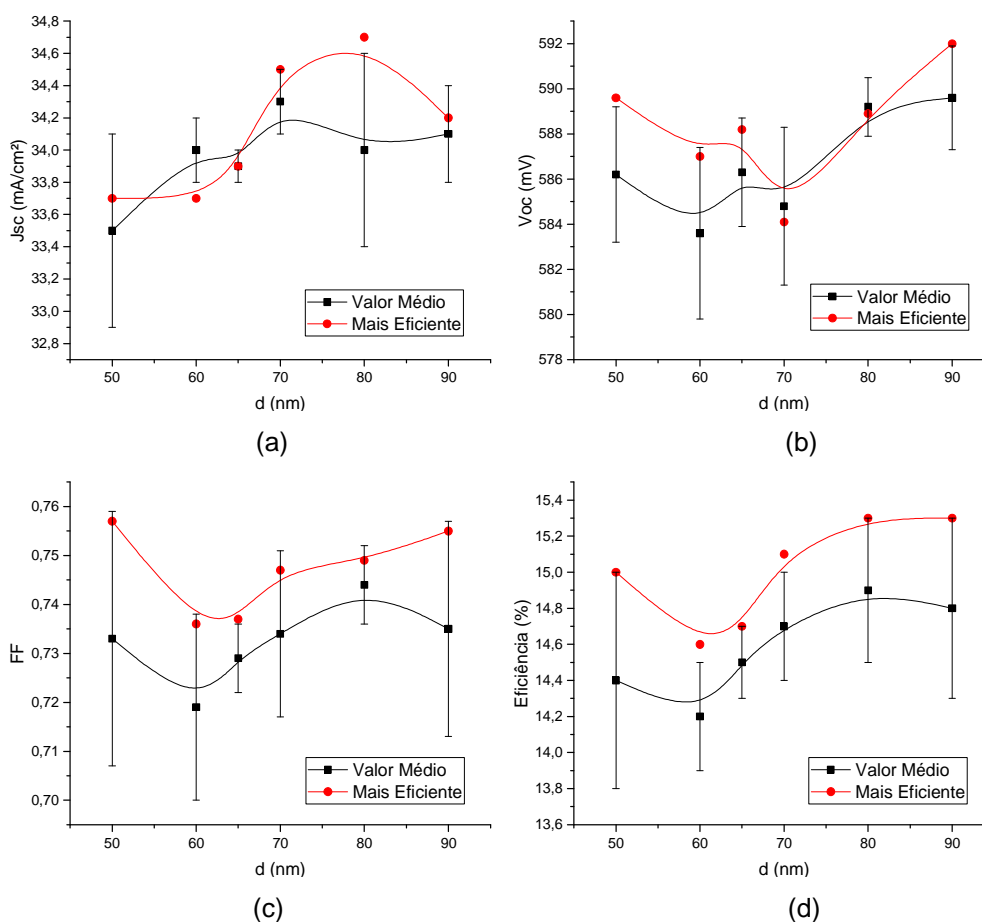


Figura 5.7. Parâmetros elétricos das células solares, (a) J_{SC} , (b) V_{OC} , (c) FF e (d) eficiência, e linhas de tendência em função da espessura do filme de TiO_2 .

As células solares que apresentaram a maior eficiência média foram as que receberam filme AR de 80 nm. Os dispositivos mais eficientes atingiram $\eta = 15,3\%$ e foram os que receberam 80 e 90 nm de filme AR, porém, dentre essas duas espessuras, a que proporcionou maior densidade de corrente de curto-circuito, $34,7\text{ mA/cm}^2$, foi a de 80 nm. Analisando os resultados obtidos, considerou-se a espessura de 80 nm como a melhor para filmes de TiO_2 depositados na face frontal para as células n^+pp^+ com BSF seletivo desenvolvidas neste trabalho.

A Figura 5.8.a, b e c mostra a resposta espectral (RE), a refletância e a eficiência quântica interna (EQI) das células solares mais eficientes produzidas com filmes de TiO_2 depositados por *E-Beam*.

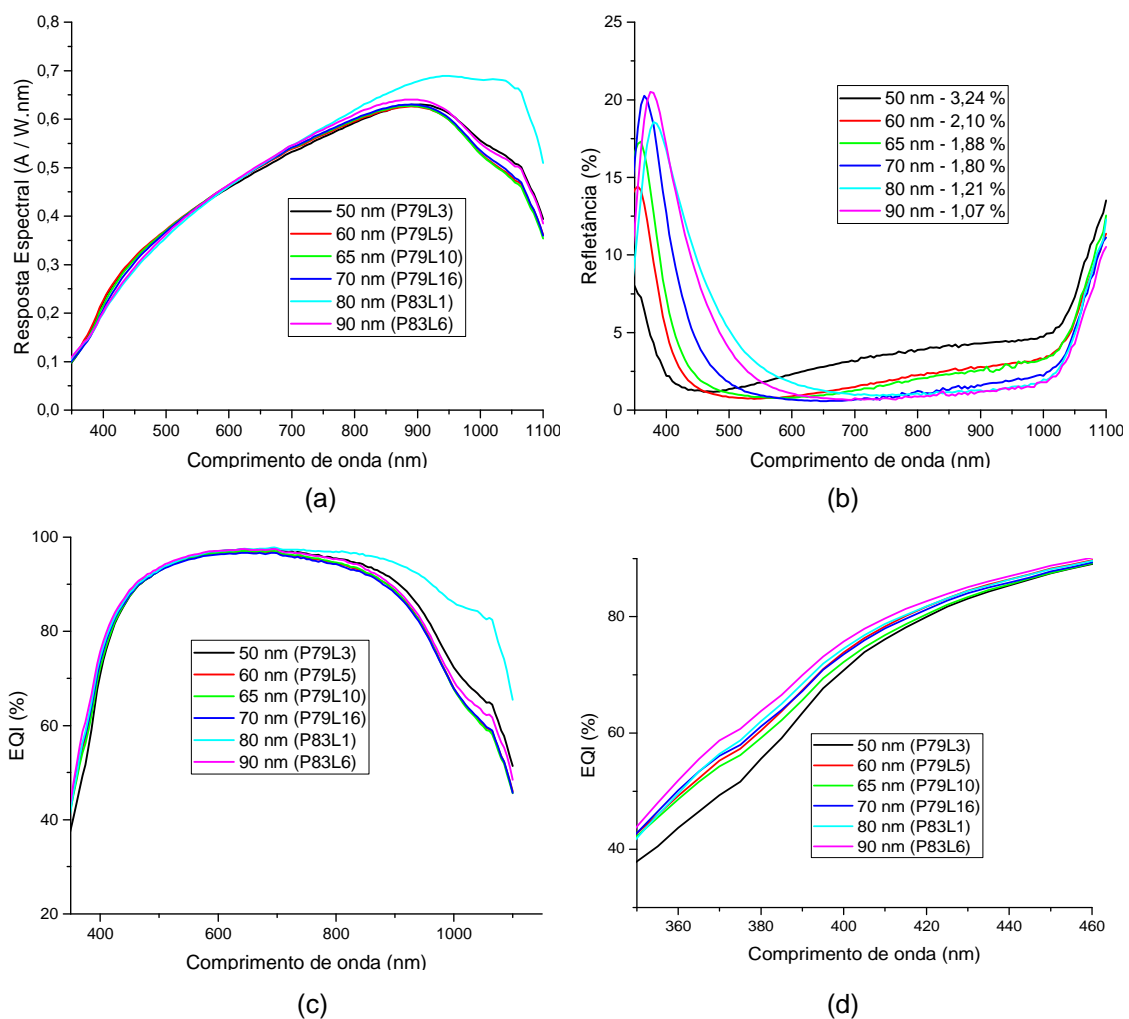


Figura 5.8. (a) Resposta espectral, (b) refletância, (c) eficiência quântica interna e (d) ampliação da EQI para o intervalo de menores comprimentos de onda das células solares, para diferentes espessuras (50 e 90 nm) de filmes de TiO_2 depositados por *E-Beam*.

Em geral as respostas espectrais são similares, exceto para o dispositivo com filme de 80 nm de espessura, para o qual se observa uma elevada resposta na faixa de radiação infravermelha. Todas as células não possuíam filme passivador posterior e esta diferença na RE é atribuída ao tempo de vida dos portadores minoritários, que especificamente nesta célula, foi maior que nas demais. A curva de EQI, onde os efeitos de refletância foram extraídos, corrobora esta afirmação, pois se observa diferença entre os valores de EQI da célula de 80 nm frente as demais, para comprimentos de onda maiores que 800 nm.

Em relação às refletâncias medidas, observa-se que o λ_{\min} se desloca para maiores comprimentos de onda quando a espessura do filme é incrementada. A menor refletância média ponderada, apresentada na Figura 5.8.b, foi atingida para a espessura de 90 nm.

Em geral, as EQI obtidas foram similares, exceto para a espessura de 80 nm na faixa da radiação infravermelha. No entanto, ao ampliar a escala e visualizar somente a região de comprimentos de onda curtos na Figura 5.8.d, observou-se uma correlação direta entre espessura do filme e EQI, verificando-se que nas espessuras de 80 nm e 90 nm foram obtidos os maiores valores. Como foi comentado anteriormente, no Capítulo 3, seção 3.5.4, quanto maior a EQI em comprimentos de onda curtos, melhor é a passivação da superfície.

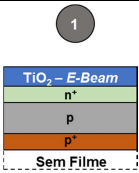
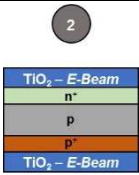
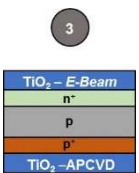
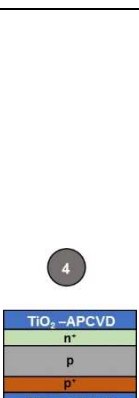

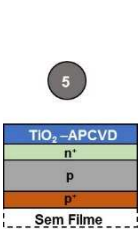
Os experimentos realizados foram distribuídos em cinco estruturas conforme apresentado na Figura 4.8. Os valores para J_{sc} , V_{oc} , FF e η são apresentados na Tabela 5.5. As células mais eficientes de cada estrutura estão destacadas e foram utilizadas para comparar, as eficiências quânticas internas (EQI), a resposta espectral (RE), a refletância (R) e as curvas de densidade de corrente *versus* tensão elétrica (J-V), entre as técnicas de deposição de filme de TiO_2 .

Pode-se concluir a partir dos resultados da Tabela 5.5:

- 1) A deposição de filme de TiO_2 por *E-Beam* na face posterior (estrutura E2) produziu uma diminuição na eficiência dos dispositivos, principalmente pela redução no FF, atribuído a uma maior resistência em série proporcionada pela necessidade de perfuração do filme pela malha de Ag/Al. Não se observou aumento de V_{OC} e de J_{SC} , indicando que o filme de TiO_2 na face posterior da estrutura E2 não promoveu passivação de superfícies.
- 2) O uso de TiO_2 depositado por APCVD na face posterior (estrutura E3) proporcionou a fabricação de células solares com maiores J_{SC} e maiores eficiências, o que poderia ser atribuído a uma melhor passivação. No entanto, a V_{OC} média foi similar a obtida com filme depositado por *E-Beam* - estrutura E2.
- 3) As células solares com filme obtido por APCVD na face frontal (estrutura E5) apresentaram J_{SC} médias similares às obtidas com as estruturas E1 e E2, mas com tensões de circuito aberto menores. Como foi colocado anteriormente, embora a aparência dos filmes destas células não seja visualmente uniforme (pela coloração em determinadas regiões), o filme de TiO_2 produzido por APCVD permite a obtenção de baixa refletância, similar a obtida com filmes depositados por *E-Beam*.
- 4) Na estrutura 4 foram testados os filmes de TiO_2 -APCVD para filme antirreflexo e passivador frontal e passivador posterior. Os valores máximos de J_{SC} , principalmente dos dispositivos do processo 85 (identificado pelo nome de cada célula, C16P85 e C17P85) demonstram que a estrutura 4 permitiu a obtenção de dispositivos similares aos fabricados com a estrutura 3. O dispositivo mais eficiente, que atingiu 15,6 %, foi fabricado com a estrutura 4 e filme posterior espesso.
- 5) A diminuição da espessura dos filmes de TiO_2 -APCVD na face posterior reduziu a eficiência média dos dispositivos de 14,8 % para 14,4 %. O parâmetro elétrico mais importante que produziu esta diminuição foi o fator de forma (FF), mas que não pode ser explicado pela menor espessura

porque justamente neste caso a pasta de Ag/Al teria um filme menos espesso para ser perfurado.

Tabela 5.5. Parâmetros elétricos de células solares com filme de TiO₂ depositados por APCVD e E-Beam (80 nm) nas faces frontal e posterior, segundo o tipo de estrutura.

Estrutura	Célula	Jsc (mA/cm ²)	Voc (mV)	FF	η (%)
	C01P83	34,7	588,9	0,749	15,3
	C02P83	33,8	590,6	0,748	14,9
	C03P83	33,6	588,2	0,734	14,5
	<i>Média/Desvio</i>	<i>34,0 ± 0,6</i>	<i>589,2 ± 1,3</i>	<i>0,744 ± 0,008</i>	<i>14,9 ± 0,4</i>
	C01P84	34,0	588,6	0,744	14,9
	C02P84	33,8	585,4	0,729	14,4
	C03P84	33,7	587,4	0,734	14,5
	<i>Média/Desvio</i>	<i>33,8 ± 0,2</i>	<i>587,2 ± 1,6</i>	<i>0,736 ± 0,008</i>	<i>14,6 ± 0,2</i>
	C06P85	35,0	586,6	0,734	15,1
	C07P85	35,1	588,4	0,710	14,7
	C08P85	34,9	586,8	0,737	15,1
	C09P85	34,9	587,8	0,729	15,0
	<i>Média/Desvio</i>	<i>35,0 ± 0,1</i>	<i>587,4 ± 0,8</i>	<i>0,728 ± 0,012</i>	<i>15,0 ± 0,2</i>
	C15P83	34,4	588,4	0,734	14,8
	C16P83	34,2	585,5	0,725	14,5
	C17P83	34,3	584,9	0,746	15,0
	F* C15P84	34,3	585,9	0,731	14,7
	P C16P84	34,1	584,8	0,718	14,3
	G C17P84	33,3	586,2	0,752	14,7
	C18P84	34,9	589,8	0,759	15,6
	C16P85	35,1	586,0	0,708	14,6
	C17P85	35,1	585,4	0,721	14,8
	<i>Média/Desvio</i>	<i>34,4 ± 0,6</i>	<i>586,3 ± 1,7</i>	<i>0,733 ± 0,017</i>	<i>14,8 ± 0,4</i>
	C10P85	34,9	585,9	0,712	14,5
	F** C11P85	34,8	586,6	0,721	14,7
	P C12P85	34,6	583,7	0,679	13,7
	F C13P83	35,1	585,5	0,695	14,3
	C14P83	34,8	585,6	0,718	14,6
	<i>Média/Desvio</i>	<i>34,8 ± 0,2</i>	<i>585,4 ± 1,1</i>	<i>0,705 ± 0,018</i>	<i>14,4 ± 0,4</i>
	C10P84	34,2	570,9	0,746	14,6
	C11P84	32,9	581,5	0,711	13,6
	C12P84	34,2	575,6	0,750	14,8
	C13P84	33,7	573,1	0,718	13,9
	C10P83	34,0	585,3	0,681	13,6
	C12P83*	34,5	590,2	0,742	15,1
<i>Média/Desvio</i>	<i>33,9 ± 0,6</i>	<i>579,4 ± 7,5</i>	<i>0,725 ± 0,027</i>	<i>14,3 ± 0,7</i>	

* FPG – filme posterior com maior espessura (grosso), na ordem de 80 nm.

** FPF – filme posterior com menor espessura (fino), na ordem de 40 nm.

Para avaliar efeitos de passivação, é importante analisar a eficiência quântica interna das células solares. A Figura 5.9 apresenta a resposta espectral, refletância e eficiência quântica interna de células solares com estrutura E1 e E5.

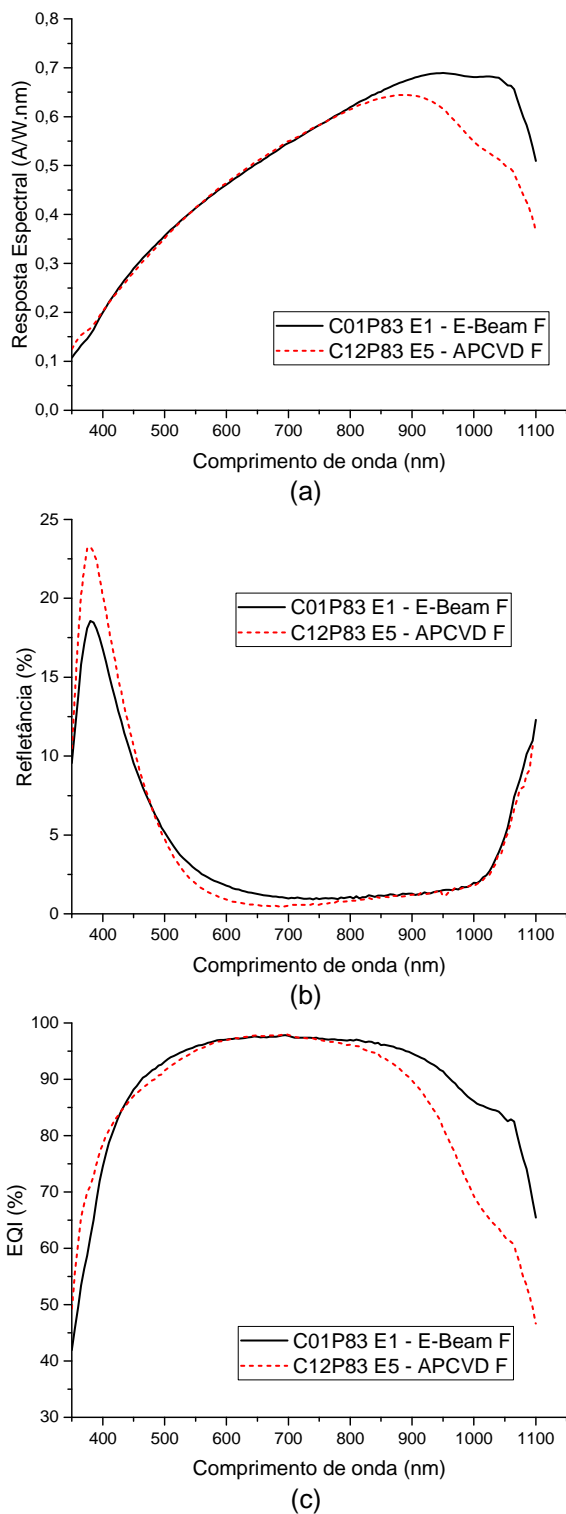


Figura 5.9. Curvas de (a) resposta espectral, (b) refletância e (c) EQI comparando as estruturas 1 e 5 com filmes na face frontal, depositados por *E-Beam* e APCVD.

Observa-se que para comprimentos de onda maiores que 800 nm a curva da resposta espectral, apresentada na Figura 5.9.a, se torna superior para deposição por *E-Beam* (C01P83 E1), o que confere maior densidade de corrente de curto-circuito. Esta diferença não é devida ao filme antirreflexo, como se pode observar na Figura 5.9.b. Na Figura 5.9.c, a curva de EQI mostra que na faixa de infravermelho há maiores valores, mas como não há filme na face posterior, esta diferença é atribuída a um menor tempo de vida dos portadores minoritários na célula C12P83 E5. Para comprimentos de onda curtos, menores que 400 nm, que correspondem aos fótons absorvidos próximos da face frontal, a curva para C12P83 E5 apresentou maior valor de EQI, o que indica uma melhor passivação de superfícies proporcionada pelo filme de TiO₂-APCVD.

As estruturas 1, 2 e 3 receberam filme AR na face frontal via *E-Beam* e na face posterior foi depositado filme por *E-Beam* nas células da E2 e por APCVD nas da E3, com o propósito de avaliar a capacidade de passivação do filme de TiO₂ pelas duas técnicas de deposição. A Figura 5.10.a, b e c, mostra a resposta espectral, refletância e EQI destas células solares.

O que se pode destacar da curva de EQI é que, para comprimentos de onda elevados, os maiores valores foram observados para o dispositivo com filme na face posterior depositado por APCVD, o que indica o efeito de passivação. Isto concorda com os valores de J_{SC} médios apresentados na Tabela 5.5. A baixa EQI da estrutura 2 no infravermelho é atribuída a um baixo tempo de vida dos portadores minoritários.

As estruturas E4 FPF, E4 FPG e E5 foram comparadas com o objetivo de verificar a passivação da face posterior pelo filme de TiO₂ depositado por APCVD. Na face frontal todas elas receberam filme de TiO₂ por APCVD, na face posterior parte das células da estrutura E4 receberam filme fino e outra um filme mais espesso; nas células solares da estrutura E5 não foram depositados filmes na face posterior.

A Figura 5.11 apresenta (a) resposta espectral, (b) refletância e (c) EQI das células solares com as estruturas 4 e 5. Verifica-se que para comprimentos de onda maiores que 850 nm, a EQI é maior para as células solares com filmes posteriores de TiO_2 depositado por APCVD, o que demonstra a capacidade de passivação do filme dielétrico. Isto corrobora a maior J_{sc} observada nas estruturas 4 frente a estrutura 5, conforme visto nos resultados da Tabela 5.5.

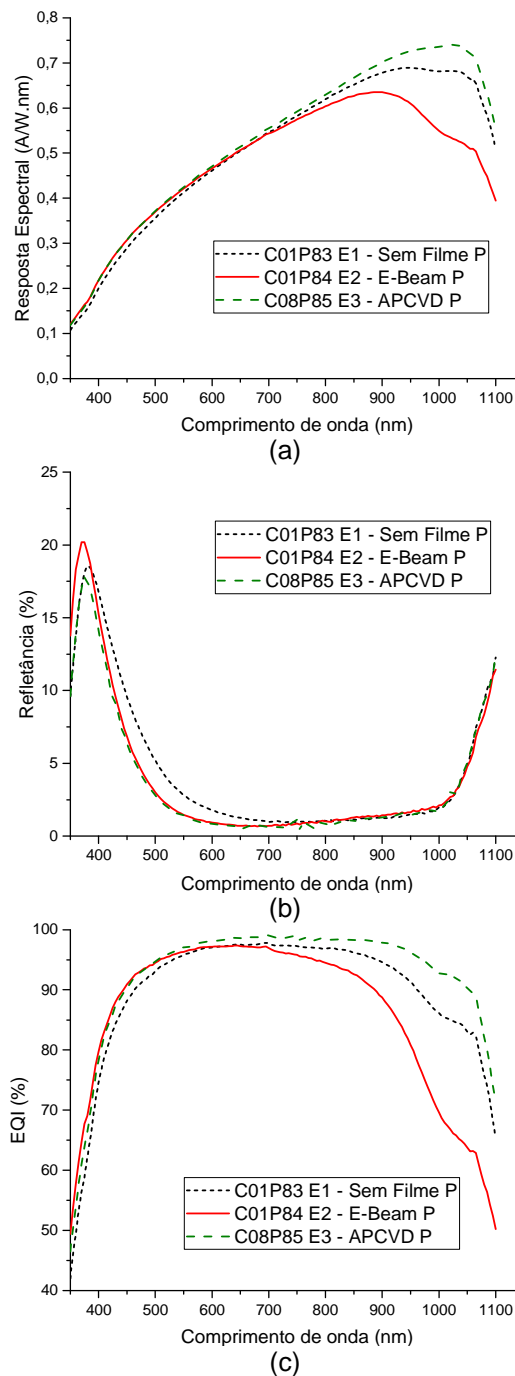
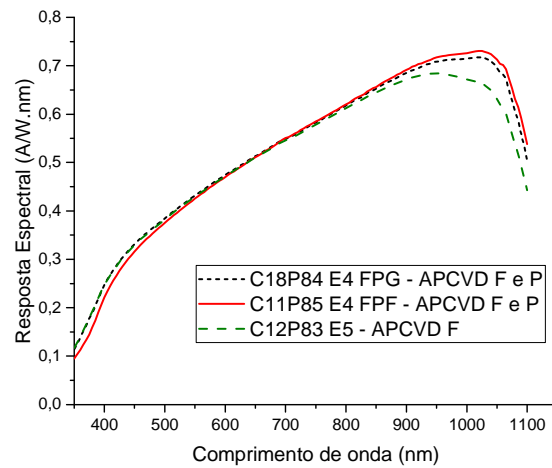
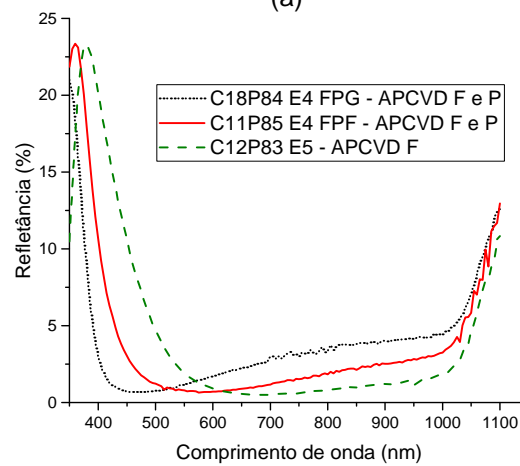


Figura 5.10. Curvas de resposta espectral (a), refletância (b) e EQI (c) comparando os filmes na face posterior entre as estruturas 1, 2, e 3.

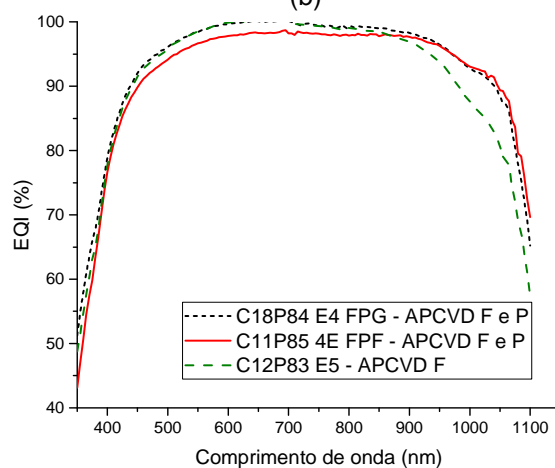
Do ponto de vista de EQI, não há diferença apreciável entre os filmes finos e espessos depositados na face posterior (E4 FPF e E4 FPG).



(a)



(b)



(c)

Figura 5.11. Curvas de (a) resposta espectral, (b) refletância (b) e (c) eficiência quântica interna comparando os filmes na face posterior entre as estruturas 4 FPG, 4 FPF e 5.

Quando avaliada a face frontal, verifica-se que a curva de menor refletância, para a faixa de 550 a 1100 nm, foi para a C11P85 E4 FPF, conforme apresentada na Figura 5.11.b.

As células que receberam filme de TiO_2 na face posterior (E4 FPF e E4 FPG) apresentaram maior EQI frente a célula da E5, o que demonstra a capacidade de passivação do filme de TiO_2 conforme verifica-se na Figura 5.11.c.

A Figura 5.12 mostra as curvas J-V e parâmetros elétricos das células solares mais eficientes para os filmes depositados por *E-Beam* (E1) e por APCVD (E5) na face frontal. Observou-se que ambas as técnicas produzem dispositivos similares, com eficiências de 15,3 % e 15,1 %, respectivamente.

A comparação do uso de filmes de TiO_2 na face posterior nas células solares é apresentado na Figura 5.13, observando-se curvas similares.

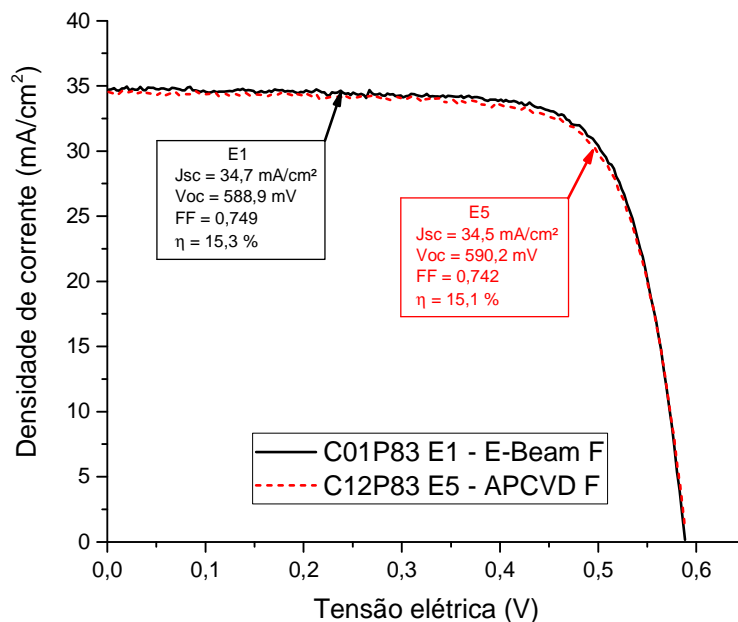


Figura 5.12. Curva de densidade de corrente (J) versus tensão elétrica (V) para as células solares mais eficientes das estruturas E1 e E5.

A combinação de filmes de TiO_2 -APCVD em ambas as faces foi que permitiu a fabricação da célula solar mais eficiente neste trabalho, atingindo

15,6 %, como se pode ver na Figura 5.14. Este valor é próximo dos melhores obtidos com filmes de SiN_x ou SiO_2 em células solares n^+pp^+ com regiões seletivas de boro e alumínio e que chegaram a 16,0 % (Aquino, 2017) e 16,8 % (Razera, 2017), respectivamente, mas que necessitam de equipamentos de alto vácuo e uso de gases silano e amônia ou necessitam de processamento térmico em fornos de alta temperatura, respectivamente, com impacto sobre os custos de processamento.

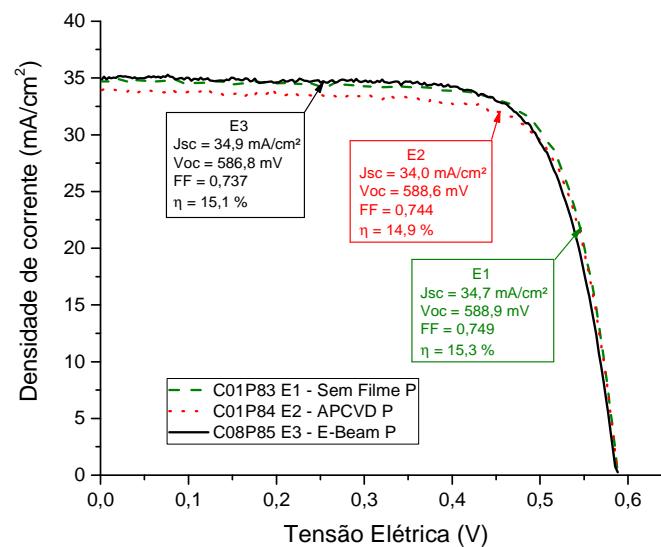


Figura 5.13. Curva de densidade de corrente (J) versus tensão elétrica (V) para as células solares mais eficientes das estruturas E1, E2 e E3.

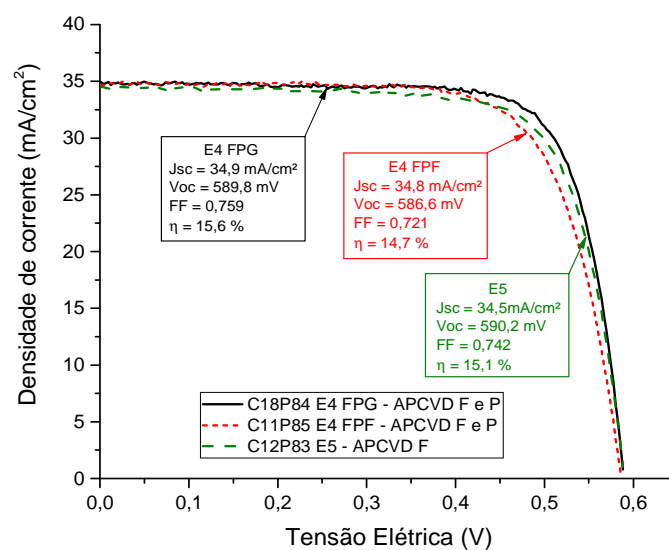


Figura 5.14. Curva de densidade de corrente (J) versus tensão elétrica (V) para as células solares mais eficientes das estruturas E4 FPG, E4 FPF e E5.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE

Foram depositados filmes de TiO_2 pela técnica de canhão de elétrons (*E-Beam*) em células solares n^+pp^+ variando-se a espessura de 50 nm a 90 nm. Analisando-se os parâmetros elétricos e as curvas de refletância, verificou-se que a melhor espessura de filme foi de 80 nm. Observou-se que a EQI na faixa de comprimentos de onda curtos aumentou com a espessura, indicando um crescimento da passivação da superfície.

No que se refere ao uso de filmes de TiO_2 , depositado por *E-Beam* e APCVD, na face posterior, isto é, p^+ (dopada com boro/alumínio), não se observou uma melhora apreciável dos parâmetros elétricos médios das células solares ao comparar células com e sem filme de TiO_2 . No entanto, a eficiência quântica interna dos dispositivos com filme foi em geral mais alta na faixa de comprimentos de onda da radiação infravermelha, indicando efeito de passivação na face posterior. Em relação às espessuras diferentes do filme de TiO_2 obtido por APCVD sobre a face posterior, verificou-se que a eficiência quântica interna foi semelhante bem como os parâmetros elétricos médios V_{OC} e J_{SC} .

Apesar de não se apresentarem visualmente uniformes, os filmes de TiO_2 produzidos por APCVD se mostraram tão eficazes na redução da reflexão quanto os depositados por *E-Beam*, técnica que possui um maior controle na deposição e usa câmaras mantidas sob alto vácuo. A célula solar mais eficiente produzida neste trabalho atingiu a eficiência de 15,6 %, com filme de TiO_2 obtido por APCVD na face frontal e posterior. Do ponto de vista de passivação, observou-se uma maior EQI na faixa de comprimentos de onda curtos para

células solares com TiO_2 -APCVD em comparação com filmes depositados por *E-Beam*.

Como sugestão de continuidade cita-se: a) aprimorar a repetibilidade do processo deposição química em fase vapor; 2) combinar os filmes de TiO_2 com filmes de SiO_2 para passivar as superfícies e 3) fabricar células solares bifaciais e pela avaliação da EQI sob iluminação frontal e posterior (de forma independente), estimar a velocidade de recombinação em superfície e o tempo de vida dos portadores minoritários.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ABERLE, A. G. Overview on SiN surface passivation of crystalline silicon solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. 65, 239-248, 2001.

ABINEE – Propostas para Inserção da Energia Solar Fotovoltaica na Matriz Elétrica Brasileira. Junho de 2012. Disponível em: <http://www.abinee.org.br/informac/arquivos/profotov.pdf>. Acesso em: 29/04/2015.

ABNT NBR 11876 – **Módulos fotovoltaicos — Especificação**, Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2010.

ABRANCHES, S. Disponível em: <http://www.ecopolitica.com.br/2011/09/30/energia-renovavel-cresce-em-2010-apesar-da-crise>. Acesso em: 09/03/2015

AQUINO, J. **Desenvolvimento de Células Solares com Campo Retrodifusor Seletivo: Passivação Frontal e Posterior com Nitreto de Silício**. Porto Alegre. 2017. 105p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais). PGETEMA. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5^a ed. Rio de Janeiro, 2002. 623p.

CRESTANI, T. **Desenvolvimento do Campo Retrodifusor Seletivo de Alumínio e Boro em Células Solares de Silício**. Porto Alegre. 2016. 120p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais). PGETEMA. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

CRESTANI, T.; Zanesco, I.; Moehlecke, A.; Ly, M.; Garcia, S. B.; Aquino, J.; Crestani, T.; Model, J. C. M.; Razera, R. A. Z. Desenvolvimento do campo retrodiusor de alumínio e boro em células solares de silício. **VI Congresso Brasileiro de Energia Solar** – Belo Horizonte, 04 a 07 de abril de 2016.

DUTTAGUPTA, S., Lin, F., Shetty, K. D., Aberle, A. G., Hoex, Bram. Excellent boron emitter passivation for high-efficiency Si wafer solar cells using AlOx/SiNx dielectric stacks deposited in an industrial inline plasma reactor. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**. 21, 760-764. DOI: 10.1002/pip.1259, 2013.

ENTNER, R. **Modeling and Simulation of Negative Bias Temperature Instability**. Technischen Universität Wien Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik. Wien, abril de 2007.

FAGUNDES, R. S.; Moehlecke, A.; Zanesco, I.; Ly, M.; Jimeno, J. C.; Serrano, J. R. G. Comparação de filmes antirreflexo de TiO₂ depositados por diferentes técnicas para células solares de silício. In: **V Congresso Brasileiro de Energia Solar: 2014**. Recife. Anais... p. 1-10.

ENERGIA. Disponível em: <http://www.genergia.com.br/energias-renovaveis>. Acesso em: 15/03/2015.

GREEN, M. **Solar Cells: Operating Principles, Technology and System Applications**. Sydney, UNSW, 1992. 274p.

GUPTA, S. K.; Singh, J.; Anbalagan, K; Kothari, P.; Bhatia, R. R.; Mishra, P. K.;

Manjuladevi, V.; Gupta, R. K.; Akhtar, J. Synthesis, phase to phase deposition and characterization of rutile nanocrystalline titanium dioxide (TiO₂) thin films. **Applied Surface Science**, Vol. 264, p.737-742, 2013

HOCINE, D.; Pasquinelli, M.; Escoubas, L.; Torchio, P.; Moreau, A.; Belkaid, MS. Structural and optical study of titanium dioxide thin films elaborated by APCVD for application in silicon solar cells. European Association for the Development of Renewable Energies, Environment and Power Quality; **International Conference on Renewable Energies and Power Quality**, Granada, Spain, 23, 24, 25 of March, 2010.

KERN, W. **Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology**. New Jersey, Estados Unidos, Noyes Publications, 623p., 1998.

LAZELL, M.; O'Brien, P.; Otway, D. J.; Park, J. K. Single source molecular precursors for the deposition of III/VI chalcogenide semiconductors by MOCVD and related techniques, **Dalton Perspective**, p.4479-4486, 2000.

LIAO, B.; Hoex, B; Aberle, A. G.; Chi, D.; Bhatia, C. S. Excellent c-Si surface passivation by low-temperature atomic layer deposited titanium oxide. **Applied Physics Letters**, Vol. 104, June 2014.

LY, M.; Eberhardt, D.; Filomena, G. Z.; Moehlecke, A.; Zanesco, I. Impact of metal grid firing on antireflection coatings. In: **22th European Photovoltaic Solar Energy Conference**: 2007, Milão, p. 1532-1534.

LY, M. ; Zanesco, I. ; Moehlecke, A. ; Fagundes, R. S. ; Cenci, A. S. ; Lopes, N. F. ; Gonçalves, V. A. ; Silva, D. C. Influência da espessura do filme antirreflexo de TiO₂ nos parâmetros elétricos de células solares com base n. In: **IV Congresso Brasileiro de Energia Solar (IV CBENS) e V Conferência Latino Americana da ISES, 2012, São Paulo. IV Congresso Brasileiro de Energia Solar (IV CBENS) e V Conferência Latino Americana da ISES. 2012. P. 1-8.**

MAISSEL, L. I. The deposition of thin films by cathode sputtering. **Physics of Thin Films**, v. 3, 1966.

MME – Ministério de Minas e Energia. http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial/outras-noticias/-/asset_publisher/32hLrOzMKwWb/content/energia-solar-fotovoltaica-cresceu-quase-30-no-mundo-em-2014. Acesso: 31/12/2015.

MODEL, J. C. M., Moehlecke, A., Zanesco, I., Ly, M., Garcia, S. B., Aquino, J., Crestani, T., Razera, R. A. Z. Comparação das características elétricas de células solares n^+np^+ com filmes antirreflexo de TiO_2 depositados por evaporação e por deposição química em fase vapor. **VI Congresso Brasileiro de Energia Solar** – Belo Horizonte, 04 a 07 de abril de 2016.

MOEHLECKE, A.; Zanesco, I. Mercado, física e processamento de células solares, **Metalurgia e Materiais**, v. 61, n. 557, 2005.

MOEHLECKE, A. Silicon solar cells. Tutorial. In: **22st International Symposium on Microelectronics Technology and Devices**: 2006, Ouro Preto, MG.

OSSIETZKY, C. V., Department of Energy and Semiconductor Research, Postgraduate Programme Renewable Energy, University of Oldenburg, Oldenburg, Germany, 1994. Disponível em: <http://www.uni-oldenburg.de/fileadmin/user_upload/physik-ppre/download/Newsletter/PPRE_Newsletter_0706.pdf>. Acesso em 16/07/2015.

PAWLIK, M., Vilcot, J. P., Halwax, M., Aureau, D., Etcheberry, A., Slaoui, A., Schutz-Kuchly, T., Cabal, R. Electrical and chemical studies on Al_2O_3 passivation activation process. **Energy Procedia**. 60, 85-89. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.12.347, 2014

PERKIN - ELMER. Manual of spectrometer lambda 950, uv/vis, 175nm-3300

nm. 156p.

PUURUNEN, R.; Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process, **Journal of Applied Physics**, vol. 97, 121301, 2005.

RAHMAN, Z. R.; Khan, S. I.; Advances in surface passivation of c-Si solar cells. **Mater Renew Sustain Energy**, DOI 10.1007/s40243-012-0001-y, 2012.

RAZERA, R. A. Z. **Desenvolvimento e Análise da Passivação com Dióxido de Silício de Células Solares com Campo Retrodifusor Seletivo**. Porto Alegre. 2017. 95p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais). PGETEMA. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

RICHARDS, B. S.; Cotter, J. E.; Honsberg, C. B. Enhancing the surface passivation of TiO₂ coated silicon wafers. **Applied Physics Letters**. Vol. 80, February 2002.

RICHARDS, B. S.; Rowlands, S. F.; Honsberg, C. B.; Cotter, J. E. TiO₂ DLAR coatings for planar silicon solar cells. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, Vol. 11, pp. 27-32, 2003.

RICHARDS, B.S. Comparison of TiO₂ and Other Dielectric Coatings for Buried-Contact Solar Cells: A Review. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, Vol. 12, pp. 253-281, 2004

SAGÁS, J. C. **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>>. (consulta em: 10 de julho de 2015)

SERRANO, J.R.G., 2001. **Contribución al Estudio de las Características**

Eléctricas de Metalizaciones de Células Solares Realizadas por Técnicas Serigráficas. Tese de Doutorado. Escuela Superior de Ingenieros de Bilbao Universidad del País Vasco, Bilbao. 301p.

SWART, J. W., **Materiais Elétricos – Cap.03**, Centro de Componentes semicondutores, UNICAMP.Disponível em: <<http://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap03.pdf>>.Acesso em 04/07/2015.

TALLÓ, M.; McIntosh, K. Permeability of TiO₂ Antireflection Coating to DampHeat. In: **24th European Photovoltaic Solar Energy Conference**, 2009, Hamburg. Anais... Hamburg: EU PVSEC, 2009, p. 2037-2040.

TEMESCAL. Manual: system evaporation electron beam and filament. 10 kv, BJD 2000. 150p.

THOMSON, A. F.; Lynn, S. Z.; McIntosh, K. R. Passivation of silicon by negatively charged TiO₂. **25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition /5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**, Valencia, Spain, 6-10 September 2010.

THOMSON, A. F.; McIntosh, K. R.; Richards, B. S. Surface recombination in oxide-passivated Si after the deposition of APCVD TiO₂. **22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference**, Milan, Italy, 3-7 September 2007.

THOMSON, A. F.; McIntoshi, K. Light-enhanced surface passivation of TiO₂-coated silicon. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, Vol. 20, n. 3, pp. 343-349, 2011.

TOBÍAS, J. M. R.; Luque, A. Experimental extraction of light confinement parameters for textured silicon wafers. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, Vol.3, n. 3, pp. 177-187, 1995,

VALLEJO, B.; Mañas, M. G.; López, J. M.; Morales, F.; Caballero, M. A. Characterization of TiO₂ deposited on textured silicon wafers by atmospheric pressure chemical vapour deposition. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v.86, p. 299-308, 2005.

VOSSSEN, J. L.; Kern, W. **Thin Film Process II**, Academic Press, San Diego, CA, 1991.

YE, L.; Harder, N. P.; Brendel, R. Effect of SiO₂ thicknesses in thermal-SiO₂/PECVD-SiN stacks on surface passivation of n-type Cz silicon substrates, 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), Honolulu, June 2010, pp 1207-1209. DOI: 10.1109/PVSC.2010.5614072, 2010.

ZANESCO, I.; Moehlecke, A. Processo de Difusão de Dopantes em Lâminas de Silício para a Fabricação de Células Solares. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: PI12030606, BR 10 2012 030606 9. 30 nov 2012. Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. 2012^a.

ZANESCO, I.; Moehlecke, A. Desenvolvimento de tecnologias industriais de fabricação de células solares e módulos fotovoltaicos. **Relatório Final de Projeto FINEP**. Convênio FINEP 01.080635.00, ref 1359/08, 2012.^b

ZANESCO, I.; Moehlecke, A. Analysis of the Silicon Dioxide Passivation and Forming Gas Annealing in Silicon Solar Cells. **Conference Proceedings, Solar World Congress 2015**. Daegu, Korea, 08 – 12 November 2015.

ZANESCO, I.; Moehlecke, A. Desenvolvimento de Processos Industriais para Fabricação de Células Solares com Pasta de Al e Passivação. **Relatório Final de Projeto**. Convênio ELETROSUL n°1110140010, 2016, 379 p.

ZHAO, J.; Green, M. Optimized antireflection coatings for high-efficiency silicon solar cells. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 38, n. 8, p. 1925-1934, 1991.

ZIMMERMANN, T.; Flikweert, A. J.; Merdzhanova, T.; Wordenweber, J.; Gordijn, A.; Rau, U.; Stahr, F.; Dybek, K.; Bartha, J. W.. Deposition of intrinsic hydrogenated amorphous silicon for thin-film solar cells – a comparative study for layers grown statically by RF-PECVD and dynamically by VHF-PECVD, **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, Vol. 22, 2014.