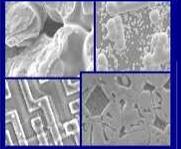




PUCRS

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

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

DESENVOLVIMENTO E ANÁLISE DE FILME ANTI-REFLEXO DE SULFETO DE ZINCO PARA CÉLULAS SOLARES

Moussa Ly

Bacharel em Física

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

PORTO ALEGRE, MAIO DE 2007.



PUCRS

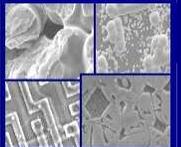
PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia

Faculdade de Física

Faculdade de Química



PGETEMA

DESENVOLVIMENTO E ANÁLISE DE FILME ANTI-REFLEXO DE SULFETO DE ZINCO PARA CÉLULAS SOLARES

Moussa Ly

Bacharel em Física

Orientador: Prof. Dr. Adriano Moehlecke

Co-orientadora: Profa. Dra. Izete ZanESCO

Trabalho realizado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia dos Materiais - PGETEMA, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

PORTO ALEGRE, MAIO DE 2007.

DEDICATÓRIA

**Dieureu-dieuff Khadimo Rassolou, Mame Ibra Fall, Serigne
Fallou M´Backé**

**Dedico esta dissertação a meu filho
Youssef Kauer Ly, a minha esposa Iara
Kauer e a minha família no Senegal.**

AGRADECIMENTO

Agradecer a todos que ajudaram a construir esta dissertação não é tarefa fácil. O maior perigo que se coloca para o agradecimento seletivo não é decidir quem incluir, mas decidir quem não mencionar. Então, os meus amigos e colegas que, de uma forma ou de outra, contribuíram com sua amizade e com sugestões efetivas para a realização deste trabalho, gostaria de expressar minha profunda gratidão.

Se devo ser seletiva, então é melhor começar do início. Meu maior agradecimento é dirigido a meus pais que não se encontram mais, principalmente, a importância da construção e coerência de meus próprios valores, meu filho Youssef e minha esposa Iara Kauer pela paciência, carinho, e amor.

Agradeço em especial a meu orientador e co-orientadora Adriano e Izete de ter me acolhido no grupo de NT - Solar, me dando a oportunidade de crescer. Mas uma vez obrigado pela bolsa, pela confiança e pela dedicação.

Gostaria também de agradecer a todos meus colegas de grupo NT - Solar sem esquecer ninguém.

Meus agradecimentos ao Gabriel Zottis, Juliane, Márcia, Tiago, Eduardo pelas correções e formatações, Silvio, Filipe, Dario e mais uma vez a todos os membros de NT - Solar que me ajudaram de maneira direta ou indireta.

Agradeço os financiadores da planta piloto de produção de módulos fotovoltaicos: Pucrs, CEE, Eletrosul, Petrobras pela bolsa e estagio.

Agradeço também o Centro de Microscopia e Microanálise (CEMM) da PUCRS.

RESUMO

O aproveitamento da energia gerada pelo Sol, renovável e limpa é hoje, uma das alternativas energéticas mais promissoras para enfrentar o desafio energético do mundo. Para se fabricar uma célula solar de alta eficiência, precisa-se reduzir a refletância da superfície. O objetivo deste trabalho é estudar o desenvolvimento e análise de filmes anti-reflexo (AR) de sulfeto de zinco (ZnS) para células solares. Inicialmente, foi implementado e otimizado um processo de deposição por aquecimento resistivo de filme anti-reflexo de ZnS sobre células solares. Foi realizado um estudo teórico e experimental para otimizar o filme de sulfeto de zinco, verificando a uniformidade da deposição por meio da medida da refletância. Para lâminas polidas, a refletância média no intervalo de comprimentos de onda entre 400 nm - 1050 nm foi de $(12,6 \pm 0,3)\%$ e para lâminas texturadas a média foi de $(3,3 \pm 0,2)\%$. A variação da taxa de deposição de ZnS de 0,1 - 0,2 nm/s para 0,6 - 0,7 nm/s, demonstrou ter baixa influência na refletância das lâminas. Células solares mono e bifaciais foram fabricadas verificando-se que um aumento de 12 - 13 % na corrente elétrica gerada pode ser obtido pela deposição de filmes anti-reflexo de ZnS sobre lâminas texturadas. Verificou-se também que células bifaciais com óxido de silício (SiO_2) sob o filme AR, tiveram aumento de densidade de corrente de $2,7 \text{ mA/cm}^2$ para iluminação pela face n^+ e $11,8 \text{ mA/cm}^2$ para iluminação pela face p^+ , em relação às células sem SiO_2 . Foi analisada a influência da espessura do filme ZnS, variando o valor ótimo da espessura do filme de ZnS em ± 5 nm. Os resultados mostraram que a corrente piora de 3% para filmes com espessuras de 5 nm abaixo do ótimo e de 1% para espessuras de 5 nm acima. Células solares com filme de ZnS foram metalizadas por serigrafia e constatou-se que este filme não é adequado para recozimento de pastas serigráficas em temperaturas superiores a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, pois formou-se uma barreira retificadora entre o metal e o semicondutor.

ABSTRACT

The use of the solar energy, renewable and clean, is one of the more promising alternatives to face the world energy challenge. In order to achieve high efficiency in solar cells, the frontal reflectance has to be reduced. The objective of this work is to develop antireflection coatings of zinc sulfide (ZnS) for silicon solar cells. Evaporation of ZnS thin films by resistive heating under high-vacuum conditions was implemented and optimized. A theoretical and experimental study was carried out to optimize the reflectance the films. The uniformity of the deposition was evaluated by the reflectance measurements. For polished wafers, the average reflectance in the wavelength range of 400 nm - 1050 nm was $(12.6 \pm 0.3) \%$ and, for textured wafers, a average reflectance of $(3.3 \pm 0.2) \%$ was found. The deposition rate of ZnS was increased from 0.1-0.2 nm/s to 0.6- 0.7 nm/s and this parameter showed low influence in the reflectance of the wafers. Bifacial and monofacial solar cells were manufactured and an increase of 12- 13% in the generated electric current was observed when ZnS thin films were deposited on textured wafers. It was also observed that the implementation of thermally growth silicon dioxide layers underneath ZnS coating can increase short-circuit current density by $2,7 \text{ mA/cm}^2$, when the cell is illuminated the n^+ doped face and of $11,8 \text{ mA/cm}^2$ for illumination by p^+ face. The influence of the thickness of the ZnS film was analyzed, varying the thickness of the film of ZnS by ± 5 nm around the theoretical optimum. The experimental result showed that the current can decrease by 3% for 5 nm thicker films and 1% for 5 nm thinner ones. Metal grid was deposited by screen-printing and it was verified that a ZnS anti-reflection coating is not suitable for high temperature processes conventionally used to fire metal pastes, because e a rectifying metal-semiconductor barrier was formed.

RESUMÉE

L'exploitation de l'énergie produite par le soleil, inépuisable et propre est aujourd'hui, une des solutions énergétique la plus prometteuse pour affronter le défi d'énergie du monde. Dans l'obtention d'une cellule solaire de rendement très élevée, est nécessaire de contrôler la réflectivité. L'objectif de ce travail est de présenter le développement et l'analyse de l'anti-reflection d'une couche mince de sulfure de zinc (ZnS) pour les cellules solaires. Il a été mis en implantation et l'optimisation d'un processus de déposition par chauffage par résistance du film anti-reflection de ZnS en cellules solaires. Une étude théorique et expérimentale a été exécutée pour optimiser le film de ZnS en vérifiant l'uniformité de déposition, en mesurant la réflectivité. Pour les lames de silicium polies, la réflectivité moyenne pour un intervalle de longueur d'onde de 400 nm - 1050 nm, est de $(12,6 \pm 0,3)\%$ et pour les lames de silicium texturées, la moyenne est de $(3,3 \pm 0,2)\%$. La variation de taux de déposition de ZnS de 0,1 – 0,2 nm/s et 0,6 – 0,7 nm/s, a démontré une faible influence en mesurant la réflectivité des lames. La fabrication des cellules solaires bifaces et monofaces ont montré une augmentation de 12 - 13% pour la production du courant, pouvant être obtenues en déposant une couche mince de ZnS sur les lames texturées. On a vérifié que des cellules bifaces avec une couche mince de ZnS et avec une couche mince de dioxyde de silicium (SiO_2), ont eu une augmentation de la densité du courant de $2,7\text{mA/cm}^2$ quand l'illumination est sur la face n^+ et de $11,8\text{mA/cm}^2$ quand l'illumination est sur la face p^+ en relation avec les cellules sans SiO_2 . L'influence de l'épaisseur du film de ZnS a été analysée, en variant l'épaisseur qui a été optimisée de ± 5 nm. Les résultats ont montré que cela détériore le courant de 3% pour l'épaisseur du film de 5 nm ci-dessous et de 1% pour l'épaisseur 5 nm ci-dessus. Toutefois, avec l'incertitude de l'épaisseur des films déposés, elle était à peu près de 3 nm, ces chutes de 3% ou de 1% seraient les limites supérieures pour la chute du courant. Des cellules solaires avec une couche mince de ZnS ont été métallisées par la méthode de sérigraphie, ont montré que le film de ZnS ne résiste pas à des températures supérieures à 800°C .

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Esquema da reflexão e transmissão da radiação em um filme fino. 19
- Figura 2. Densidade de corrente de curto-circuito, J_{sc} , de células solares simuladas com filmes de ZnS de diferentes espessuras..... 22
- Figura 3. Reflexão e transmissão da radiação solar em multicamadas, onde n_0 é o índice de refração do ar, n_1 é o índice de refração do primeiro filme AR, n_2 é o índice de refração do segundo filme AR, n_m é índice de refração da m -ésima camada e d_m é a espessura da m -ésima camada..... 23
- Figura 4. Reflexão e transmissão em estrutura de camada dupla. Onde n_0 é o índice de refração do ar, n_1 é o índice de refração do primeiro filme AR, n_2 é índice de refração do segundo filme AR, n_3 é o índice de refração do substrato (Si), d_1 é a espessura do primeiro filme AR e d_2 é a espessura do segundo filme AR. 25
- Figura 5. Refletância de um filme simples de ZnS (62 nm de espessura) e de um filme duplo MgF_2 (100 nm de espessura) e ZnS (59 nm de espessura). O valor médio apresentado, $R_{médio}$, foi calculado para o intervalo de comprimentos de onda de 400 nm – 1050 nm. 25
- Figura 6. Superfície de uma lâmina de silício texturada obtida no microscópio eletrônico de varredura da PUCRS: (a) imagem em 2500x e (b) imagem em 4000x. 26
- Figura 7. Reflexão da radiação normal em uma superfície de silício texturada. 27
- Figura 8. Esquema de propagação de radiação em uma célula texturada e revestida com SiO_2 e Si_3N_4 28
- Figura 9. Refletância de uma lâmina de silício polida, texturada e texturada com filme de ZnS. Os valores médios de refletância correspondem ao intervalo 400 – 1050 nm. 29
- Figura 10. Equipamento AUTO 500 para evaporação de filmes anti-reflexo. 35
- Figura 11. Detalhe da câmara identificando os principais componentes..... 36
- Figura 12. Sistema de medição: espectrofotômetro Lambda 950 Perkin-Elmer..... 37
- Figura 13. Amostras de silício polido sobre o suporte de 26 cm de diâmetro, identificando os pontos de medição da refletância em cada amostra. 41

Figura 14. Refletância das lâminas de silício polidas e recobertas com de ZnS. A espessura média do filmes AR na amostra 1 foi de (59 ± 2) nm, na amostra 2 foi de (59 ± 3) nm, amostra 3 foi de (58 ± 3) nm e na amostra 4 foi de (55 ± 4) nm.	42
Figura 15. Refletância das amostras com taxas de deposição de 0,1- 0,2 nm/s e 0,6 - 0,7 nm/s. Comprimento de onda para reflexão mínima para taxa de 0,1- 0,2 nm/s é de 550 nm e comprimento de onda para reflexão mínima para taxa 0,6 - 0,7 nm/s é de 540 nm.	43
Figura 16. Lâminas de silício texturadas de 100 mm de diâmetro, sobre o suporte. As circunferências brancas marcam as regiões de medida da refletância espectral hemisférica (diâmetro de 25 mm).	44
Figura 17. Refletância das lâminas de silício texturadas e recobertas com filme de ZnS. Amostra A, B, C e D	45
Figura 18. Amostra de silício polida com filme de ZnS de 59 nm de espessura e taxa de deposição de 0,1 - 0,2 nm/s.	46
Figura 19. Amostra de silício polida com filme de ZnS de 59 nm de espessura e taxa de deposição de 0,6 - 0,7 nm/s.	47
Figura 20. Amostra polida com filme AR de Zns (59 nm e taxa de deposição de 0,1 - 0,2 nm/s).	48
Figura 21. Amostra polida com filme AR de ZnS (59 nm e taxa de deposição de 0,6 - 0,7 nm/s).	49
Figura 22. Processo de fabricação de células monofaciais e bifaciais.	50
Figura 23. (a) Detalhes do forno utilizado para o processo térmico rápido (RTP) e (b) lâmina de silício na câmara de processamento.	52
Figura 24. Forno convencional para difusão de dopantes e oxidação das lâminas. .	52
Figura 25. Células solares, (a); superfície de silício texturada sem o filme, (b); superfície de silício texturada com filme AR de ZnS.	54
Figura 26. Curva característica I-V de uma célula solar fabricada com elevada resistência série. A densidade de corrente sob a polarização reversa (J_{pr}) é um indicador da densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}).	54
Figura 27. Corrente e tensão de células solares monofaciais dopadas com P/B ou P/Al, antes e depois da deposição de filme AR.	56
Figura 28. Corrente elétrica e tensão de células solares bifaciais com e sem óxido de silício passivador.	58

Figura 29. Incremento na corrente produzida pelas células solares bifaciais após a deposição de filmes de ZnS com a espessura de 30, 35 e 40 nm. Legenda: Fósforo, iluminação pela face n^+ ; Boro, iluminação pela face p^+	59
Figura 30. Células com metalização serigráfica e filme de ZnS: A- Célula não recozida, B- Célula recozida e parcialmente degradada e C- Célula recozida e filme AR degradado.	60

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1. Índice de refração (n) de materiais usados para revestimento anti-reflexo. 21
- Tabela 2. Parâmetros dos filmes AR de ZnS depositados sobre lâminas de silício polidas: λ_0 , comprimento de onda do mínimo de refletância; R_{\min} , Refletância mínima; d_1 , espessura de filme AR; $R_{\text{média}}$, Refletância média no intervalo de comprimento de onda de 400 nm - 1050 nm..... 41
- Tabela 3. Parâmetros dos filmes AR de ZnS depositados sobre lâminas de silício texturadas: λ_0 , comprimento de onda do mínimo de refletância; R_{\min} , Refletância mínima; d_1 , espessura de filme AR; $R_{\text{média}}$, Refletância média no intervalo de comprimento de onda de 400 nm - 1050 nm..... 44
- Tabela 4. Características elétricas de uma célula bifacial; medidas sob iluminação de 1000 W/m^2 , $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 57

LISTA DE SÍMBOLOS

AR	Anti-reflexo
BSG	<i>Boron Silicate Glass</i>
Cz	<i>Czochralski</i>
C_s	Concentração em superfície
CVD	“ <i>Chemical Vapor Depositor</i> ”- Deposição Química em fase de Vapor
EDS	“ <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> ” Espectroscopia por Dispersão de Energia
J_{sc}	Densidade de corrente de curto- circuito
I_{pr}	Corrente elétrica sob polarização reversa
J_{pr}	Densidade de corrente sob polarização reversa
J_{sc}	Densidade de corrente de curto-circuito
J_{pr-p^+}	Densidade de corrente sob polarização reversa com iluminação na face p^+
J_{pr-n^+}	Densidade de corrente sob polarização reversa com iluminação na face n^+
n	índice de refração
MFA	Microscopia de Força Atômica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PVD	“ <i>Physical Vapor Deposition</i> ” -Deposição Física em fase de Vapor
PSG	<i>Phosphosilicate Glass</i>
ρ	Índice da radiação polarizada de forma paralela
$R, R(\omega), R(\lambda, \theta)$	Refletância
R_{min}	Refletância mínima
$R_{média}$	Refletância média calculada entre 400 nm e 1050 nm
$r(\omega)$	Coeficiente de reflexão
$R_s(j), R_p(j)$	Coeficiente de reflexão de Fresnel
RTP	“ <i>Rapid Thermal Processing</i> ”- Processamento Térmico Rápido
R_{\square}	Resistência de folha
S	Velocidade de recombinação em superfície
s	Índice da radiação polarizada de forma perpendicular

TF	“ <i>Tooling factor</i> ”- Fator de calibração
V_{oc}	Tensão de circuito aberto
x_j	Profundidade de junção
ω	Frequência angular da radiação
λ_0	Comprimento de onda que corresponda a refletância mínima
II	Índice do feixe paralelo
\perp	Índice do feixe perpendicular

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS.....	15
2	FILMES ANTI-REFLEXO	18
2.1	Refletância	18
2.2	Filmes Anti-reflexo Interferenciais	19
2.2.1	Camadas Simples	19
2.2.2	Múltiplas Camadas	23
2.3	Filmes Anti-reflexo sobre Superfície Texturada.....	26
3	EVAPORAÇÃO DE FILME ANTI-REFLEXO DE ZNS: TÉCNICA, EQUIPAMENTO E DEPOSIÇÃO.....	30
3.1	Introdução.....	30
3.2	Deposição de Filmes por Evaporação Térmica.....	32
3.3	Equipamentos.....	34
3.3.1	Evaporadora AUTO 500.....	34
3.3.2	Espectrofotômetro Lambda 950	36
3.4	Fator de Calibração da Evaporadora	38
3.5	Análise da Refletância.....	40
3.5.1	Otimização de Espessura de Filme AR de ZnS.....	40
3.5.2	Implementação de Processo de Deposição de Filme AR de ZnS.....	40
3.6	Análise da Superfície de Silício recoberta com ZnS.....	45
3.6.1	Microscopia de Força Atômica.....	45
3.6.2	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	47
4	FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES COM FILME AR DE ZNS.....	50
4.1	Processos de Fabricação	50
4.2	Análise dos Resultados	53
4.2.1	Células Monofaciais e Bifaciais com e sem Filme AR.....	55
4.2.2	Influência do Óxido Passivador	57
4.2.3	Influência da Espessura do Filme de ZnS	58

4.2.4	Metalização Serigráfica Sobre Filme AR de ZnS.....	59
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE.....	61

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

No ritmo atual de consumo, as reservas de petróleo e gás natural poderão se esgotar nas próximas décadas e a humanidade irá ter em mãos uma séria crise energética. A energia solar é uma fonte de energia com potencial suficiente para suprir as necessidades da humanidade, sobretudo por ser uma fonte de energia limpa, renovável e gratuita que a natureza oferece, constituindo-se na forma mais promissora das energias não convencionais.

Com o desenvolvimento do programa espacial, as células fotovoltaicas fabricadas em substratos de silício tiveram um rápido desenvolvimento. Devido à segurança e longa vida útil, tornaram-se a principal escolha para produzir energia elétrica nos satélites. No início dos anos 70, a crise do petróleo fez com que o mundo começasse a investir mais em energias renováveis, em particular a fotovoltaica.

Células fotovoltaicas são dispositivos que convertem a radiação solar em energia elétrica. A energia elétrica produzida, na forma de corrente contínua, pode ser convertida em corrente alternada ou ser armazenada em baterias para uso futuro. Os módulos fotovoltaicos não contêm partes móveis, são ambientalmente corretos e apresentam durabilidade superior a 30 anos, podendo ser usadas em qualquer parte do mundo, mesmo em locais com baixa incidência de radiação solar.

Atualmente diminuir o custo das células solares é um grande desafio para a indústria. O alto custo é o principal empecilho para a difusão dos sistemas fotovoltaicos em larga escala. Contudo a tecnologia fotovoltaica está se tornando cada vez mais competitiva, tanto porque seus custos estão decrescendo, quanto porque a avaliação dos custos das outras formas de geração está se tornando mais real, levando em conta fatores que eram anteriormente ignorados, como a questão dos impactos ambientais [1].

O atendimento de comunidades isoladas tem impulsionado a busca e o desenvolvimento de fontes renováveis de energia. No Brasil, por exemplo, 6% e na África, 40% da população não possuem acesso à energia elétrica. Coincidentemente, esta parcela da população vive em regiões onde o atendimento por meio da expansão do sistema elétrico convencional é economicamente inviável.

No Brasil a produção de energia elétrica por meio da conversão fotovoltaica teve um impulso notável, através de projetos privados e governamentais, atraindo o interesse de fabricantes pelo mercado brasileiro. A quantidade de radiação incidente no Brasil é outro fator muito significativo para o aproveitamento da energia solar.

O problema econômico é o principal entrave para uma grande expansão desta tecnologia e, por isso, necessitam-se mais investimentos nessa área. Conseqüentemente, uma linha de pesquisa seguida é o desenvolvimento de células solares de alta eficiência e/ou baixo custo. Porém, manter essas duas características em um só dispositivo não é tarefa fácil. Até hoje, nenhum material ou tecnologia foi capaz de atingir completamente este objetivo, pois as células de alta eficiência são demasiado caras e as de baixo custo não alcançam rendimentos satisfatórios [1].

Atualmente, o silício é o mais importante material semiconductor usado para fabricar dispositivos de conversão fotovoltaica da energia solar. Este material é obtido a partir do quartzo, matéria-prima utilizada na fabricação do vidro e das fibras óticas. Purificado e transformado em lâminas, ele é o material básico para fabricação de células solares.

Para se obter uma célula solar com alta eficiência e baixo custo, precisam-se otimizar as características elétricas da célula solar, que dependem de vários fatores como: estrutura atômica do material, espessura das regiões dopadas, defeitos na rede cristalina, tempo de vida dos portadores minoritários, baixo nível de recombinação na superfície, filme anti-reflexo etc. A combinação destes parâmetros determina a eficiência da célula solar.

Um fator importante na obtenção de uma célula solar alta eficiência é o controle da refletância da célula, pois sabe-se que uma lâmina de silício polido reflete em média 33% da radiação solar [2], [3]. Para evitar a alta refletância, a célula de silício é texturada, mas também deve ser revestida com filmes finos anti-reflexo. A texturação da superfície de silício tem sido utilizada para diminuir a refletância da célula solar de 33% para 11% [3]. Com um filme anti-reflexo (AR), podem ser obtidas refletâncias de 2%. Estes filmes são produzidos com materiais como TiO_2 , Ta_2O_5 , MgF_2 , Si_3N_4 , ZnS , etc, sendo possível utilizar vários métodos de deposição tais como evaporação em vácuo, deposição em fase de vapor, *sputtering*, etc [3].

O objetivo principal deste trabalho foi de implementar procedimentos de deposição física de filme AR de sulfeto de zinco (ZnS) por evaporação resistiva usando o equipamento: Evaporadora Auto 500 e analisar sua influência na performance de células solares. O filme de ZnS foi escolhido por ser mais fácil para vaporizar, ter índice de refração adequado e ser ideal para combinação com o filme de fluoreto de magnésio (MgF_2) para formar filmes duplos para células de alta eficiência.

Os objetivos específicos resumem-se em:

Análise da refletância das lâminas polidas e texturadas com e sem filme anti-reflexo de ZnS;

Avaliação da homogeneidade das camadas anti-reflexo na lâmina e de lâmina para lâmina.

Análise das características elétricas de células com os filmes anti-reflexo.

O Capítulo 2 resume a teoria dos filmes interferenciais, apresentando as situações de refletância mínima para superfícies polidas e texturadas. Também é analisada a influência dos filmes sobre a eficiência das células solares a partir de simulações com o programa PC-1D.

No Capítulo 3 são apresentados o equipamento utilizado para a deposição de filme anti-reflexo de ZnS, a técnica de calibração e a análise da refletância espectral e hemisférica dos filmes depositados bem como a caracterização dos mesmos.

No Capítulo 4 são apresentadas e analisadas as características elétricas de células solares mono e bifaciais, com e sem filme de ZnS.

O Capítulo 5 apresenta os resultados e conclusões mais relevantes deste trabalho e algumas sugestões de continuidade.

2 FILMES ANTI-REFLEXO

2.1 Refletância

A refletância de uma superfície se define como a fração de energia refletida sobre a fração de energia incidente. A refletância depende da direção do feixe incidente, do comprimento de onda deste feixe e também das características do material, tais com a temperatura, composição química e morfologia, etc. O valor da refletância de uma superfície depende, portanto, das condições particulares do material e também dos fatores que influenciam a irradiância incidente.

Segundo a relação de Kramers-Krönig [4], as medidas ópticas que fornecem mais informações sobre as propriedades eletrônicas de um material são as medidas da intensidade refletida de radiação ar incidindo normalmente em sua superfície. O coeficiente de reflexão $r(\omega)$ de um material é uma função complexa definida como a razão entre as amplitudes dos campos elétricos refletidos (E_{ref}) e incidente (E_{inc}), ou seja

$$r(\omega) \equiv \frac{E_{ref}}{E_{inc}} \equiv \rho(\omega)e^{i\theta(\omega)} \quad (1)$$

onde $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular da radiação e $r(\omega)$ é escrito em termos de sua amplitude $\rho(\omega)$ e a diferença de fase $\theta(\omega)$ após a reflexão.

Para o caso de incidência normal, o índice de refração $n(\omega)$ e o coeficiente de extinção $k(\omega)$ do material são relacionados ao coeficiente de reflexão através da expressão [4]:

$$r(\omega) = \frac{n(\omega) + ik(\omega) - 1}{n(\omega) + ik(\omega) + 1} \quad (2)$$

Convém lembrar que, por definição, $n(\omega)$ e $k(\omega)$ estão relacionados à função dielétrica $\varepsilon(\omega)$ por:

$$\sqrt{\varepsilon(\omega)} = n(\omega) + ik(\omega) \quad (3)$$

Uma grandeza que pode ser medida experimentalmente é a refletância $R(\omega)$, definida com a razão entre as intensidades refletida e incidente, ou seja,

$$R(\omega) = \frac{E_{ref}^* E_{ref}}{E_{inc}^* E_{inc}} = r^* r = \rho^2 \quad (4)$$

onde E^* é o complexo conjugado de E , r^* e o complexo conjugado de r [4].

2.2 Filmes Anti-reflexo Interferenciais

2.2.1 Camadas Simples

A redução da reflexão por filmes finos é baseada na obtenção de interferência destrutiva na interação da radiação com o filme depositado sobre um substrato de maior índice de refração. A Figura 1 esquematiza o processo de reflexão e transmissão da radiação em um filme fino onde n_0 é o índice de refração do ar, n_1 é índice de refração do filme anti-reflexo, n_2 é índice de refração do substrato e d_1 é a espessura do filme AR.

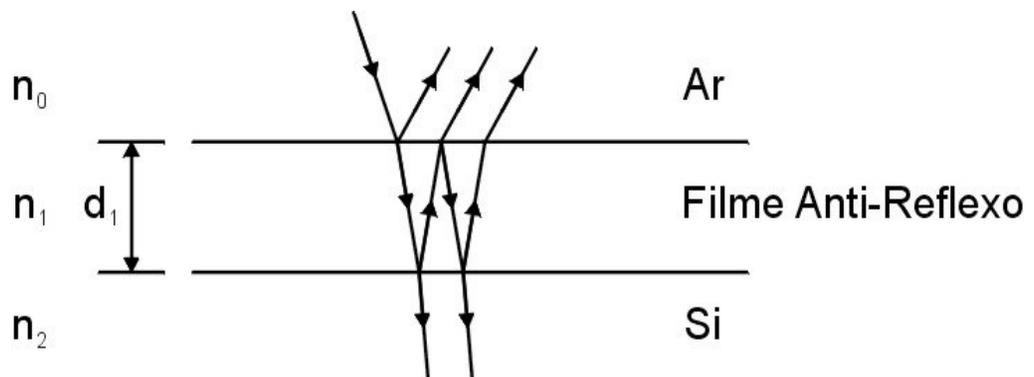


Figura 1. Esquema da reflexão e transmissão da radiação em um filme fino.

Considerando que R seja a fração de radiação refletida na superfície do material revestido por uma camada de espessura d_1 , a mesma pode ser calculada por:

$$R = \frac{R_1^2 + R_1'^2 + 2R_1R_1' \cos 2\theta}{1 + R_1^2R_1'^2 + 2R_1R_1' \cos 2\theta} \quad (5)$$

$$R_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \quad (6)$$

$$R_1 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad (7)$$

onde R_1 é a radiação refletida na primeira interface e R'_1 é a radiação refletida na segunda interface [5].

Para $\theta = 0^\circ$, quando $n_1 d_1 = \lambda_0/4$, onde λ_0 é o comprimento de onda no qual ocorre o mínimo de reflexão, tem-se a condição de refletância mínima que pode ser calculada por:

$$R_{\min} = \left(\frac{n_1^2 - n_0 n_2}{n_1^2 + n_0 n_2} \right)^2 \quad (8)$$

Por exemplo, sabendo-se que o pico do espectro solar AM 1,5G encontra-se em 550 nm e que o índice de refração do silício é 3,8, para um filme de SiO_2 ($n_1 = 1,46$), a espessura ideal do mesmo é de 94 nm, com uma refletância mínima de 8%. Para um filme de ZnS ($n_1 = 2,33$), a espessura ótima é 59 nm e a refletância mínima cai para 3% e para o Ta_2O_5 ($n_1 = 2,2$), $d_1 = 62,5$ nm, com $R_{\min} = 0,1\%$. Cabe comentar que o filme ideal do ponto de vista de refletância, para uma célula solar não encapsulada, deveria ter um índice de refração de 1,9 e absorção desprezível. A Tabela 1 apresenta alguns materiais normalmente usados para revestimento anti-reflexo em células solares de silício [3].

No entanto, as equações anteriormente colocadas apenas indicam um valor aproximado da espessura ideal, pois não são consideradas a distribuição espectral da radiação solar e a resposta espectral da célula solar. Jellison e Wood [6] realizaram um estudo detalhado de diversos filmes AR, utilizando como parâmetro a razão entre a corrente de curto-circuito da célula solar com filme AR pela corrente da célula sem este filme. Assumindo a existência de um óxido de silício nativo de 2 nm, o filme de ZnS deveria ter 61,3 nm e o de Ta_2O_5 deveria ter 71,7 nm. Embora neste trabalho os autores consideraram somente o espectro solar AM 0 nas simulações de células com ZnS, Zhao e Green [7], utilizando o espectro AM 1,5G, obtiveram resultados similares.

Além de produzirem baixas refletâncias pelo fenômeno da interferência, os filmes AR devem absorver pouco na faixa de sensibilidade da célula solar. Por exemplo, Jellison e Wood [6] comentam que filmes de ZnS têm baixa absorvância,

colocando que o coeficiente de absorção no pior caso é de 45 cm^{-1} , produzindo uma absorção de somente 0,03%.

Tabela 1. Índice de refração (n) de materiais usados para revestimento anti-reflexo.

Material	n
MgF ₂	1,3 – 1,4
SiO ₂	1,4 – 1,5
Al ₂ O ₃	1,8 – 1,9
SiO	1,8 – 1,9
Si ₃ N ₄	~ 1,9
TiO ₂	~ 2,3
Ta ₂ O ₅	2,1 – 2,3
ZnS	2,3 – 2,4
SnO ₂	1,8– 1,9

Um ponto importante a considerar é a existência de uma camada de óxido de silício. A função desta é passivar a superfície altamente recombinante das lâminas de silício e sabe-se que a qualidade desta passivação aumenta com a espessura da camada. Por outro lado, uma camada muito espessa inviabiliza o uso de filmes AR de maior índice de refração que o SiO₂. Jellison e Wood [6] também analisaram o efeito desta camada sobre a performance dos filmes AR, mostrando que segundo se aumenta a espessura do óxido de silício, a espessura ótima do filme é reduzida em valores similares. No caso do ZnS, Zhao e Green [7] observaram que $+\Delta d\text{SiO}_2 = -\Delta d\text{ZnS}$, isto é, aumentando-se a espessura da camada de óxido deve-se reduzir do mesmo valor a espessura do filme de ZnS, a fim de obter a mínima reflexão.

A fim de analisar o comportamento das células solares com os filmes anti-reflexo e principalmente verificar a influência de variações na espessura do filme sobre a eficiência da célula solar, foram realizadas simulações com o programa PC-1D [8]. Foram consideradas células com a estrutura n^+pp^+ e as seguintes características: 1) região n^+ , concentração em superfície $C_s = 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$,

profundidade da junção $x_j = 0,7 \mu\text{m}$, resistência de folha $R_\epsilon = 42 \Omega/$, velocidade de recombinação em superfície $S = 10.000 \text{ cm/s}$; 2) região p^+ , $C_S = 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $x_j = 0,6 \mu\text{m}$, $R_\epsilon = 74 \Omega/$, $S = 100.000 \text{ cm/s}$, 3) substrato com tempo de vida de minoritários de $100 \mu\text{s}$, resistividade de $9 \Omega.\text{cm}$, 4) fator de sombra de 6%.

Foram simuladas células com espessuras ótimas de ZnS, Ta_2O_5 , TiO_2 e SnO_2 . Observou-se que existe um intervalo de aproximadamente 4-5 nm em que a corrente de curto-circuito é a máxima e que variações de 10% na espessura produzem reduções de 1% na corrente elétrica e de 0,1% absolutos em eficiência. A Figura 2 apresenta os resultados para filmes de ZnS, onde se observa que o intervalo ótimo é de 63 nm a 67 nm. Deste modo, variações desta ordem em processos industriais seriam admissíveis. Também se simularam células com um filme de SiO_2 sob o filme AR, com espessuras de até 25 nm, observando-se que a camada de óxido de silício desloca o mínimo da refletância para espessuras de filme menores que as previstas por $\lambda_0/4n_1$.

Cabe comentar que o programa PC-1D assume que o índice de refração é constante para todos os comprimentos de onda, o que pode introduzir as diferenças observadas entre os resultados obtidos e os anteriormente publicados no que se refere a espessura ótima de ZnS [8].

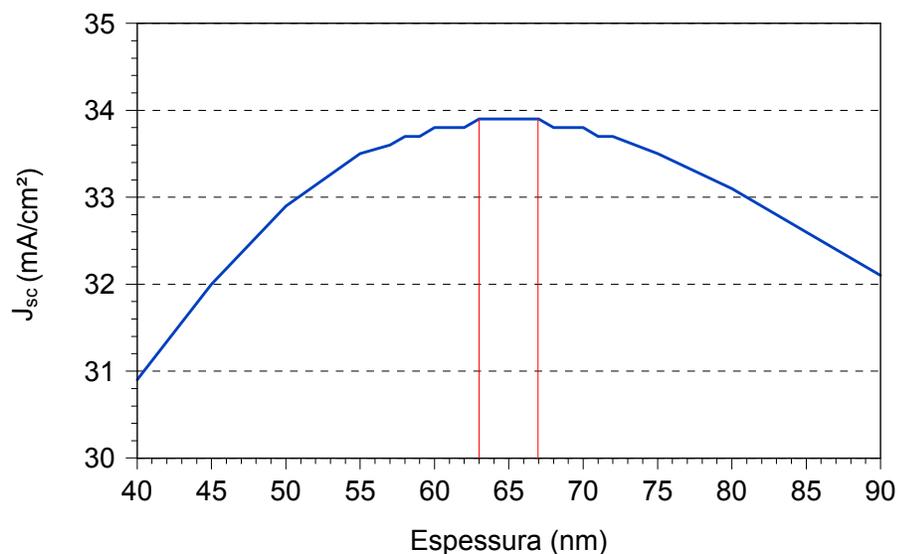


Figura 2. Densidade de corrente de curto-circuito, J_{sc} , de células solares simuladas com filmes de ZnS de diferentes espessuras.

2.2.2 Múltiplas Camadas

Uma forma de reduzir a reflexão para valores menores que os obtidos com uma camada de filme AR é depositar várias camadas de filmes com diferentes índices de refração, como se pode ver na Figura 3.

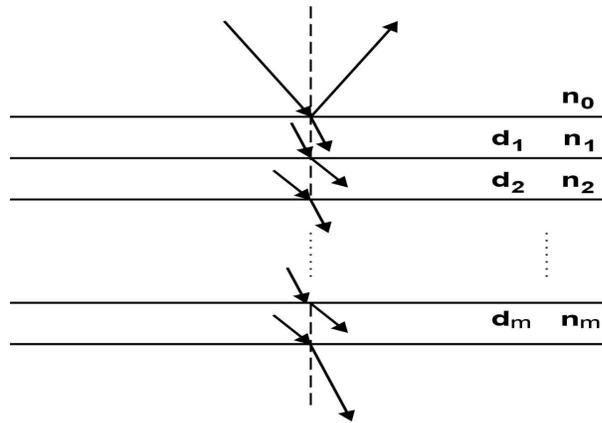


Figura 3. Reflexão e transmissão da radiação solar em multicamadas, onde n_0 é o índice de refração do ar, n_1 é o índice de refração do primeiro filme AR, n_2 é o índice de refração do segundo filme AR, n_m é índice de refração da enésima camada e d_m é a espessura da enésima camada.

O cálculo da refletância para revestimento anti-reflexo em multicamadas é muito complexo, mas pode ser representado pela expressão:

$$R(\lambda, \theta) = f(\theta, \lambda, d_1, \dots, d_j, \dots, d_n, n_1(\lambda), \dots, n_j(\lambda), \dots, n_N(\lambda), \dots, k_j(\lambda), \dots, k_N(\lambda), n_{si}(\lambda), k_{si}(\lambda)) \quad (9)$$

onde n_j , k_j e d_j são o índice de refração, o coeficiente de extinção e a espessura do filme, respectivamente.

Uma forma de calcular a refletância de uma estrutura de N-camadas é utilizar as matrizes características [6]. Um método mais antigo, mas simples, está baseado no estudo da refletância entre camadas sucessivas e este é apresentado a seguir.

Os coeficientes de reflexão de Fresnel para a radiação refletida entre os limites das camadas j e $(j+1)$ são dados por:

$$r_s(j) = \frac{n_j \cos \theta_j - n_{j+1} \cos \theta_{j+1}}{n_j \cos \theta_j + n_{j+1} \cos \theta_{j+1}} \quad (10)$$

$$r_p(j) = \frac{n_{j+1} \cos \theta_j - n_j \cos \theta_{j+1}}{n_{j+1} \cos \theta_j + n_j \cos \theta_{j+1}} \quad (11)$$

Os índices s e p representam a radiação polarizada de forma perpendicular e paralela ao plano de incidência, respectivamente, e o índice de refração complexo para a camada j é:

$$n_j = n_j - ik_j \quad (12)$$

Os ângulos de incidência complexos são determinados pela lei de Snell:

$$n_o \sin \theta_o = n_1 \sin \theta_1 = \dots = n_N \sin \theta_N \quad (13)$$

Para duas interfaces, uma composição do coeficiente de reflexão de Fresnel para cada polarização é dada por:

$$r = \frac{r_1 + r_2 e^{i\delta}}{1 + r_1 r_2 e^{i\delta}} \quad (14)$$

$$\delta = \frac{4\pi n d \cos \theta}{\lambda} \quad (15)$$

onde os parâmetros r_1 e r_2 são os coeficientes de reflexão de Fresnel para a primeira e segunda interface, respectivamente. A camada intermediária é caracterizada pelo índice de refração complexo n e pela espessura d , enquanto que o ângulo de incidência complexo para a segunda interface é θ .

Para a estrutura de superfície complexa que tem N camadas ($N-1$ interfaces), a Equação (9) pode ser aplicada repetidamente, iniciando da inferior para a seguinte interface, para determinar r_s e r_p em cada região. Assim, a refletância R total da estrutura é obtida usando a fórmula seguinte:

$$R = \frac{r_s r_s^* + r_p r_p^*}{2} \quad (16)$$

onde r_s^* e r_p^* são os conjugados complexos de r_s e r_p , respectivamente [6].

Em células solares, a dupla camada é a mais usual, sendo que os ganhos em eficiência (η) com um maior número de camadas são muito pequenos a ponto de justificar seu uso. A Figura 4 mostra a reflexão e a transmissão em uma estrutura de camada dupla.

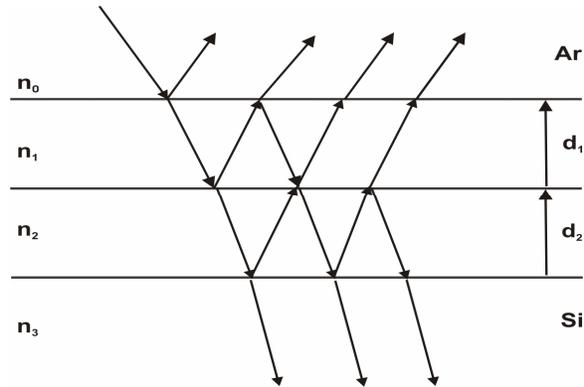


Figura 4. Reflexão e transmissão em estrutura de camada dupla. Onde n_0 é o índice de refração do ar, n_1 é o índice de refração do primeiro filme AR, n_2 é índice de refração do segundo filme AR, n_3 é o índice de refração do substrato (Si), d_1 é a espessura do primeiro filme AR e d_2 é a espessura do segundo filme AR.

Para a estrutura dupla, considerando o mesmo comprimento de onda para ambos filmes, a refletância mínima pode ser calculada por:

$$R_{\min} = \left(\frac{n_1^2 n_3 - n_0 n_2^2}{n_1^2 n_3 + n_0 n_2^2} \right)^2 \quad (17)$$

Esta reflexão mínima ocorre quando:

$$n_1^2 n_3 = n_0 n_2^2 \quad (18)$$

A Figura 5 apresenta a refletância de um filme duplo de ZnS + MgF₂ e de um filme simples de ZnS, evidenciado a menor refletância da estrutura dupla [6], [9]. Estes resultados das refletâncias foram obtidos com o programa PC-1D.

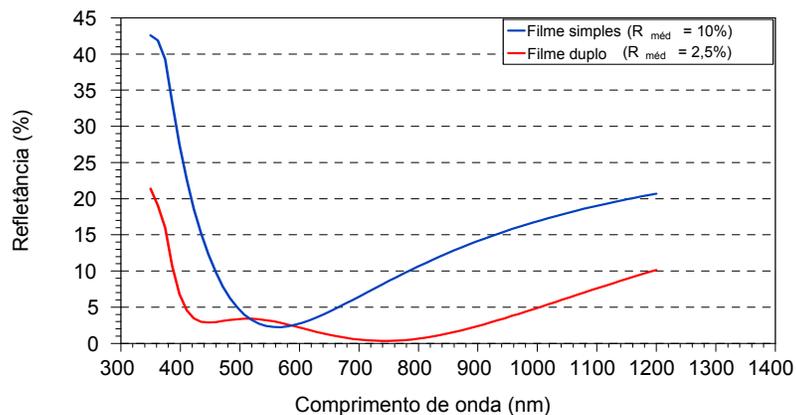


Figura 5. Refletância de um filme simples de ZnS (62 nm de espessura) e de um filme duplo MgF₂ (100 nm de espessura) e ZnS (59 nm de espessura). O valor médio apresentado, $R_{\text{médio}}$, foi calculado para o intervalo de comprimentos de onda de 400 nm – 1050 nm.

2.3 Filmes Anti-reflexo sobre Superfície Texturada

A texturação da superfície de uma lâmina de silício com plano (100) é obtida pela imersão da célula solar de silício em solução de soda cáustica diluída (NaOH) ou em 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 a 7 μm que têm ângulos de $70,4^\circ$ definidos pelas orientações dos planos do cristal (111). A radiação refletida nas faces das pirâmides incide novamente nas outras faces e assim sucessivamente e, por isto, a refletância de uma superfície texturada é igual ao quadrado da refletância de uma superfície polida [10]. Na Figura 6 é apresentada a imagem de uma lâmina de silício texturada com KOH. A Figura 7 mostra um esquema de uma lâmina de silício texturada, na qual incide a radiação perpendicularmente: a radiação reflete em um ângulo de $54,8^\circ$ na parte A e depois é refletida em um ângulo de $16,7^\circ$ na parte B [11].

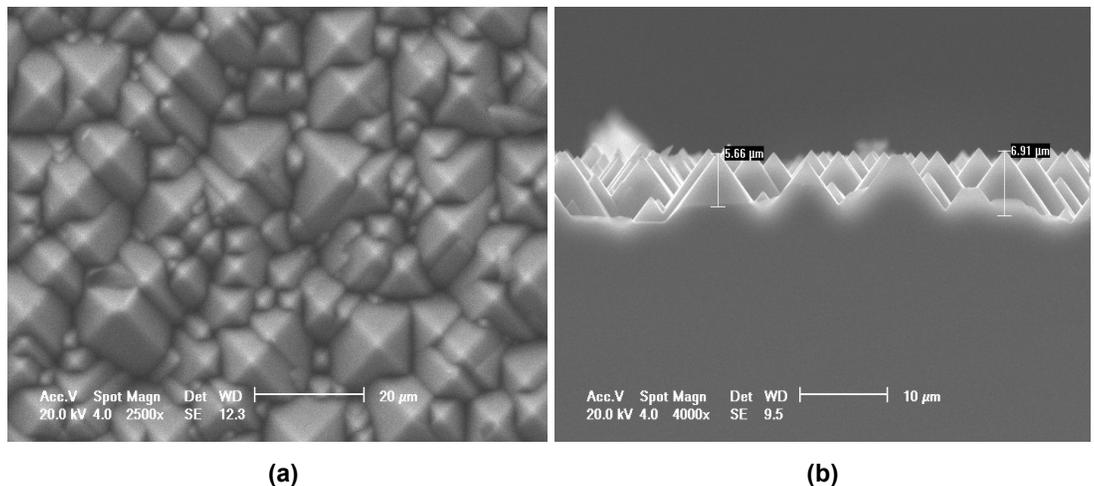


Figura 6. Superfície de uma lâmina de silício texturada obtida no microscópio eletrônico de varredura da PUCRS: (a) imagem em 2500x e (b) imagem em 4000x.

A refletância total da superfície texturada pode ser calculada por:

$$R = R_A R_B \quad (19)$$

onde R_A e R_B são as reflexões das superfícies das partes A e B representadas na Figura 7, respectivamente. Desde que a radiação incidente não é polarizada, a

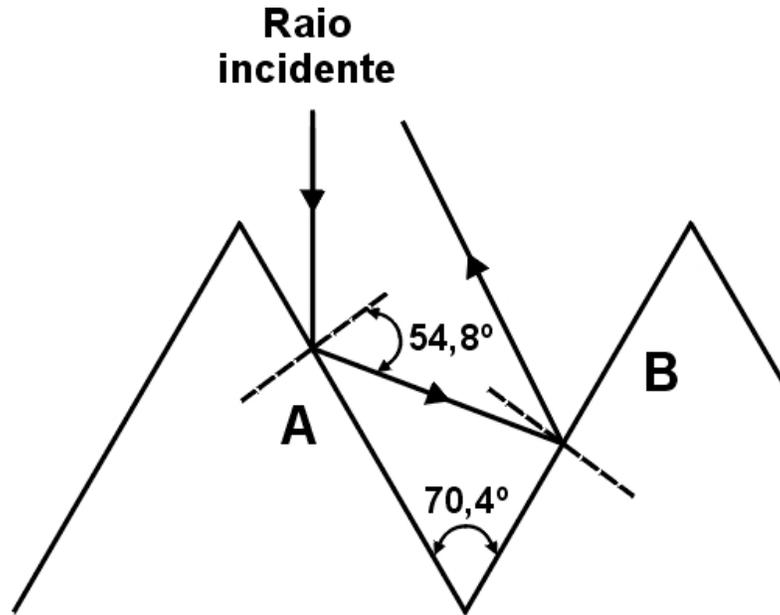


Figura 7. Reflexão da radiação normal em uma superfície de silício texturada.

Equação (19) é aplicada às componentes paralelo e perpendicular da radiação e a refletância é calculada por:

$$R = \frac{R_{\parallel} + R_{\perp}}{2} = \frac{R_{A\parallel}R_{B\parallel} + R_{A\perp}R_{B\perp}}{2} \quad (20)$$

onde os índices \parallel e \perp são referentes aos feixes paralelo e perpendicular, respectivamente. $R_{m\parallel}$ e $R_{m\perp}$ (onde $m=A$ e $m=B$) são dados pelas equações de Fresnel [11]:

$$R_{m\parallel} = \frac{n_3 \cos \theta_{im} - n_0 \cos \theta_{tm}}{n_3 \cos \theta_{im} + n_0 \cos \theta_{tm}} \quad (21)$$

$$R_{m\perp} = \frac{n_0 \cos \theta_{im} - n_3 \cos \theta_{tm}}{n_0 \cos \theta_{im} + n_3 \cos \theta_{tm}} \quad (22)$$

onde os índices i e t referem-se aos feixes incidente e transmitido, respectivamente.

Para incidência normal, os valores dos ângulos nas Equações (21) e (22) são: $\theta_{iA}=54,8^\circ$ e $\theta_{iB}=16,7^\circ$ e n_0 e n_3 são os índices de refração para o ar e o silício, respectivamente.

Para o caso de um filme AR sobre superfície texturada pode-se usar o mesmo método. A Figura 8 apresenta um esquema de uma superfície texturada

coberta com um filme passivador de dióxido de silício (SiO_2) e um filme AR de nitreto de silício (Si_3N_4).

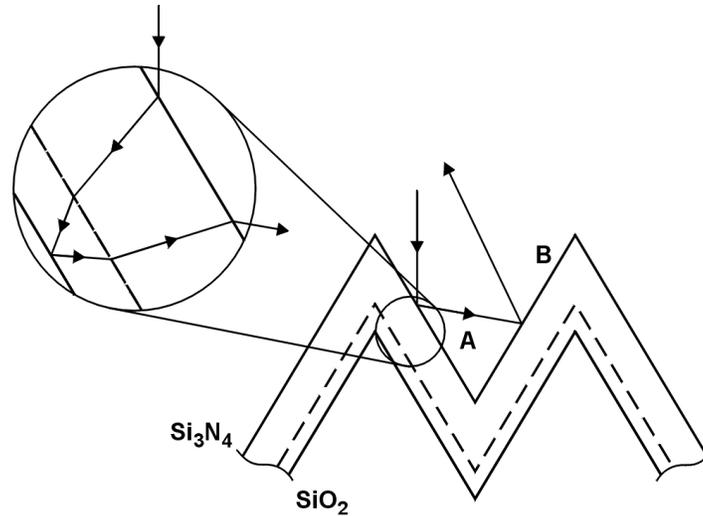


Figura 8. Esquema de propagação de radiação em uma célula texturizada e revestida com SiO_2 e Si_3N_4 .

A refletância R_A na parte A é dada:

$$R_A = \frac{r_1 + A \exp\left\{\left(i4\pi / \lambda\right)n_1 t_1 \cos \theta_1\right\}}{1 + r_1 A \exp\left\{\left(-i4\pi / \lambda\right)n_1 t_1 \cos \theta_1\right\}} \quad (23)$$

onde,

$$A = \frac{r_2 + r_3 \exp\left\{\left(-i4\pi / \lambda\right)n_2 t_2 \cos \theta_2\right\}}{1 + r_2 r_3 \exp\left\{\left(-i4\pi / \lambda\right)n_2 t_2 \cos \theta_2\right\}} \quad (24)$$

e r_1 , r_2 e r_3 são os coeficientes de reflexão de Fresnel para as interfaces n_0/n_1 , n_1/n_2 e n_2/n_3 , respectivamente. Estes coeficientes são calculados por:

$$r_p^\perp = \frac{n_{p-1} \cos \theta_{p-1} - n_p \cos \theta_p}{n_{p-1} \cos \theta_{p-1} + n_p \cos \theta_p} \quad (25)$$

$$r_p^\parallel = \frac{n_{p-1} \cos \theta_p - n_p \cos \theta_{p-1}}{n_{p-1} \cos \theta_p + n_p \cos \theta_{p-1}} \quad (26)$$

onde $p = 1, p = 2, p = 3$ e θ_p é dado para a relação de Snell: $n_p \sin \theta_{p-1} = n_{p-1} \sin \theta_p$. Essas mesmas equações são aplicadas na parte B e a reflexão total é calculada, pela Equação (19) [11].

A Figura 9 apresenta a refletância de amostras de silício polido, texturada e texturada com filme AR de sulfeto de zinco. Observou-se que a refletância média é reduzida de 32,4% para 3,6%.

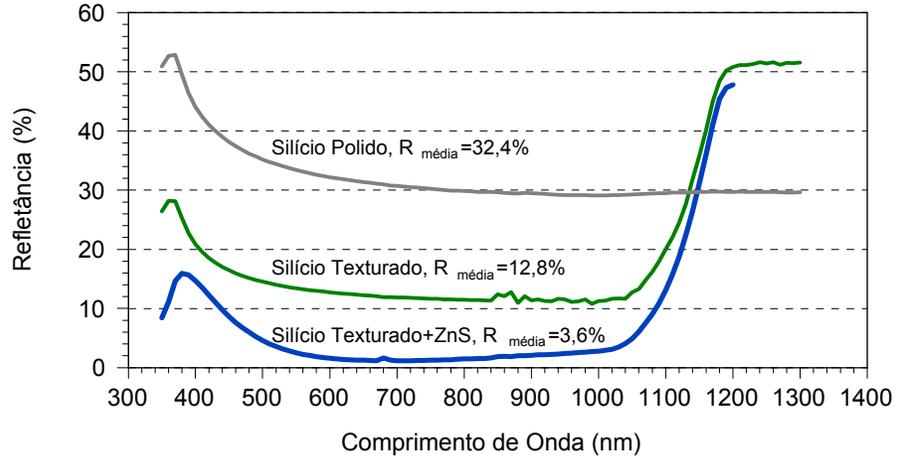


Figura 9. Refletância de uma lâmina de silício polida, texturada e texturada com filme de ZnS. Os valores médios de refletância correspondem ao intervalo 400 – 1050 nm.

As refletâncias de superfícies texturadas com filmes simples são similares as de superfícies polidas com filmes duplos, mas a escolha entre uma ou outra técnica de redução de reflexão depende de outros fatores tais com o aprisionamento da radiação, a recombinação em superfície e inclusive segundo a aplicação.

3 EVAPORAÇÃO DE FILME ANTI-REFLEXO DE ZnS: TÉCNICA, EQUIPAMENTO E DEPOSIÇÃO

3.1 Introdução

A ciência e a tecnologia dos filmes finos têm um papel crucial nas indústrias de alta tecnologia e no mundo moderno em geral.

A evaporação começou a ser utilizada em escala industrial somente nos últimos 40 anos, com o avanço tecnológico dos equipamentos de produção de vácuo. O processo básico é simples e consiste em aquecer o material a ser depositado a uma temperatura na qual a pressão de vapor seja bastante alta, de forma que partículas difundam da fonte para o restante do recipiente onde se encontram confinadas as amostras nos quais o filme fino será depositado. Essa temperatura de evaporação é bastante reduzida pelo fato do sistema estar em uma pressão bem menor do que a atmosférica, geralmente em torno de 10^{-4} a 10^{-5} Pa. A evaporação ocorre com a perda de energia interna do material, sendo suprida continuamente pelo sistema de deposição. Ao encontrar a superfície do substrato com uma temperatura mais baixa, as partículas, desde que haja coeficiente de adesão não-nulo, condensarão e formarão o filme. Em todos os casos, é necessário um bom sistema de vácuo que garanta a pureza do material depositado [12].

Existe, na produção de um filme fino, o problema da reprodutibilidade das diversas características do mesmo, isto é, do conhecimento e do controle dos diversos parâmetros de seu crescimento, que são numerosos e complexos. Cada parâmetro desempenha um papel específico nas características finais do dispositivo obtido. Estas características estruturais dependem de uma série de fatores, sendo os mais importantes: pressão e natureza dos gases residuais na câmara de deposição; taxa de deposição dos átomos ou moléculas sobre o substrato; temperatura do substrato; mobilidade superficial dos átomos depositados e natureza do substrato (amorfo, policristalino, monocristalino).

Para depositar os filmes anti-reflexo, são usadas variadas técnicas de deposição de filmes finos, que serão descritas a seguir.

A técnica de CVD (*Chemical Vapor Deposition*) consiste na deposição de filmes em um substrato a partir de gases precursores. Nessa técnica, o substrato a

ser depositado é colocado no interior de um tubo ou uma câmara, onde a parede do tubo pode ser fria ou quente, e os gases precursores são injetados. A energia necessária para obter a quebra dos gases precursores é fornecida através do aquecimento do porta-substrato, sendo uma das técnicas mais importantes para a obtenção de filmes finos. A deposição pode ocorrer em baixas pressões ou na pressão atmosférica. As razões para a importância desta técnica estão na versatilidade para depositar controladamente uma grande variedade de filmes de alto grau de pureza, utilizando temperaturas na faixa de 400°C até 800°C para a deposição. Outra grande vantagem dessa técnica é a relativa facilidade em obter controladamente materiais com composições diferentes. Esta é uma das técnicas mais usadas para depositar TiO_2 e Si_3N_4 , comumente usados na fabricação de células solares industriais [13].

O PVD (*Physical Vapor Deposition*) ou deposição física em fase de vapor é bastante usado na fabricação de células solares de alta eficiência porque gera um filme com maior adesão, há um maior controle da estrutura do filme, a deposição é realizada a baixas temperaturas e pode-se obter multicamadas com gradiente de composição. A forma através da qual o material é transformado para a fase vapor é o principal ponto de distinção dos processos. Em geral, um processo PVD consiste substancialmente de quatro etapas: a emissão de partículas de uma fonte, o transporte dessas partículas até o substrato, a condensação no substrato e os processos de superfície ativados termicamente. Existem três processos de PVD: evaporação por feixe de elétrons, por *sputtering* e por aquecimento com passagem da corrente elétrica. Os processos funcionam com diferentes temperaturas dependendo do tipo de material a ser depositado.

Na evaporação por feixe de elétrons, conhecida como *electron beam* ou canhão de elétrons, um feixe de elétrons de alta energia (5 a 30 keV), produzido em um cátodo e direcionado por um campo magnético, bombardeia o material a ser evaporado. O feixe de elétrons pode fundir e evaporar qualquer material desde que consiga suprir energia suficiente. Podem-se alcançar taxas de deposição de até 0,5 $\mu\text{m}/\text{min}$. O material fonte é colocado em um cadinho resfriado. Como o feixe de elétrons é focalizado e varrido de maneira controlada sobre o alvo, apenas o material fonte é fundido, permitindo a obtenção de filmes de alta pureza. O grande problema deste tipo de evaporação é a produção de raios-X causada pelo freamento

dos elétrons no alvo. Por exemplo, a radiação pode provocar danos ao óxido de porta dos dispositivos MOS [13].

A técnica de evaporação por feixe de elétrons foi utilizada por Jellison e Wood [6] para depositar filmes anti-reflexo de diversos materiais sobre células solares de silício, em seu trabalho de otimização de filmes AR de camada simples e dupla. Com a mesma técnica de evaporação, Schirone e Califano depositaram filmes de TiO_2 , mostrando que a diferença na eficiência das células com e sem filme AR era de 2% absolutos [14].

O *sputtering* designa o mecanismo de ejeção de material de uma superfície (alvo) pelo bombardeamento de partículas com alta energia. O material ejetado se deposita sobre o substrato e seu suporte, colocados em oposição à superfície bombardeada. Esta técnica permite a deposição de uma grande variedade de materiais. Ela apresenta uma série de vantagens sobre a evaporação: a) permite uma deposição uniforme sobre grandes áreas pela utilização de alvos de diâmetro grande; b) controle preciso da espessura pelo controle dos parâmetros de processo; c) controle das propriedades dos filmes como cobertura de degrau e estrutura de grão; d) limpeza da superfície da amostra por *sputtering* antes da deposição sem exposição ao ambiente; e) deposição de multicamadas com a utilização de alvos múltiplos; f) não produz raios-X.

As desvantagens são: a) alto custo do equipamento; b) a taxa de deposição de alguns materiais pode ser bastante baixa; c) alguns materiais degradam pelo bombardeamento com partículas de alta energia; d) como o processo é efetuado em pressões maiores que as utilizadas em evaporações, pode ocorrer uma incorporação de impurezas ao filme depositado [13].

3.2 Deposição de Filmes por Evaporação Térmica

A deposição de filmes finos pode ser realizada pelo aquecimento do material fonte dos filmes em um ambiente de alto vácuo. O material aquecido se evapora e se deposita nos substratos e nas paredes da câmara de processo. A taxa de evaporação da fonte por unidade de área e por unidade de tempo R pode ser estimada pela expressão:

$$R = 5,83 \cdot 10^4 (M/T)^{1/2} p_e \quad (27)$$

onde M é massa molecular do material evaporado, T é temperatura em K e p_e é a pressão de vapor em torr. A pressão de vapor deve ser maior que 10 mtorr para se conseguir taxas significativas de evaporação. As temperaturas necessárias para se atingir tal pressão de vapor variam de 1200 K para o alumínio até 3230 K para o tungstênio. O processo de evaporação permite altas taxas de deposição (como 0,5 $\mu\text{m}/\text{min}$ para o Al) sem causar danos à superfície do substrato devido à baixa energia das espécies incidentes, contaminação mínima do filme pelo gás residual devido ao alto vácuo e pouco aquecimento do substrato. O aquecimento decorre apenas do calor de condensação do filme e da radiação da fonte [14].

A uniformidade da espessura do filme é obtida distribuindo-se os substratos em um suporte tipo sistema planetário que, durante a evaporação, gira em torno do eixo vertical da câmara de processo enquanto vários suportes giram em torno de um eixo secundário. Normalmente os equipamentos de evaporação possuem um sistema de monitoração da espessura que atua durante o processo (cristal piezelétrico). Podem-se evaporar materiais diretamente ou formá-los durante a deposição pela evaporação simultânea de dois ou mais materiais. De qualquer modo, o controle da composição sempre é difícil pela diferença das taxas de evaporação dos vários materiais. Filmes de multicamadas podem ser obtidos pela evaporação seqüencial dos materiais que compõe no filme [14].

No sistema de evaporação por aquecimento resistivo, coloca-se o material fonte em um “barquinho” metálico ou suspenso por um filamento. Por meio de Efeito Joule (passagem de corrente) provoca-se então o aquecimento do suporte, fundindo o metal fonte. Embora muito simples, a evaporação por aquecimento resistivo apresenta varias restrições:

- a) materiais refratários não podem ser evaporados devido ao seu alto ponto de fusão;
- b) a evaporação do material do filamento pode contaminar o filme;
- c) a composição do material é difícil de controlar.

Contudo, esta é a técnica mais usada para deposição de filmes finos em células solares de alta eficiências porque não há degradação da passivação da superfície. Por exemplo, Jianhua Zhao e Martim A. Green usaram evaporação

térmica para depositar filmes anti-reflexo de ZnS e MgF₂ em células solares e atingiram recordes de eficiência [15].

A otimização da espessura de filmes anti-reflexo de Ta₂O₅ em uma camada e ZnS - MgF₂ em duas camadas, em células solares foi apresentado por Cid e Ramos . Os filmes foram depositados por aquecimento resistivo e por feixe de elétrons. Analisando a densidade de corrente de curto-circuito, observaram que com a camada dupla de ZnS - MgF₂ obteve-se 34,84 mA/cm² e com camada simples 33 mA/cm² [16].

Neste trabalho, para depositar os filmes anti-reflexo (AR) de ZnS, foi usado um equipamento evaporador AUTO 500 de filme equipado com o canhão de elétrons e aquecimento resistivo. Neste trabalho foi utilizada a técnica de aquecimento resistivo para evaporar o ZnS.

3.3 Equipamentos

Para realização deste trabalho os dois equipamentos mais importantes que foram usadas são: a evaporadora marca BOC Edwards, modelo AUTO 500 e o espectrofotômetro Lambda 950, marca Perkin-Elmer instalados no Núcleo Tecnológico de Energia Solar (NT-Solar) da Faculdade de Física da PUCRS.

3.3.1 Evaporadora AUTO 500

A evaporadora AUTO 500 é composta de um sistema de alto vácuo que possibilita obter pressões mínimas de até 8×10^{-6} mbar ($= 8 \times 10^{-4}$ Pa = 6×10^{-6} torr) em aproximadamente uma hora após o fechamento de câmara ou, em menos de 30 minutos, quando o nitrogênio líquido é inserido na armadilha instalada sobre a bomba turbo molecular. O equipamento está constituído por uma câmara de alto vácuo, um sistema de bombeio, um sistema de produção e focalização de feixe de elétrons para o aquecimento do material, dois sistemas de aquecimento resistivos e um sistema para medição de espessura para o controle de diversos parâmetros, como a taxa de deposição, a potência do feixe de elétrons, etc.

O sistema de vácuo é formado por dois tipos de bombas de vácuo: uma bomba mecânica de $14,2 \text{ m}^3/\text{h}$, que permite chegar a um vácuo primário da ordem de 10^{-1} Pa na câmara de deposição e uma bomba turbo molecular, ligada apenas quando já há vácuo primário na câmara. A pressão final do sistema é de 10^{-4} Pa . Montados na câmara há ainda dois medidores de pressão, um do tipo *Pirani* que mede a pressão até o limite de 10^{-1} Pa e um outro do tipo *Penning*, o qual permite o controle das condições de alto vácuo [17]. A Figura 10 apresenta o equipamento AUTO 500 para evaporação de filmes anti-reflexo e na Figura 11 é mostrado o interior da câmara onde é realizado o processo de evaporação.

A taxa de deposição dos filmes é monitorada através de um sensor de quartzo da Leybold, modelo *XTC-Inficom*, sendo totalmente automatizado. De fato, uma vez inseridos os parâmetros físicos relativos ao material que se deseja depositar, a escolha da taxa de deposição se define em função da potência do feixe de elétrons ou da corrente aplicada sobre o material a ser evaporado [17].

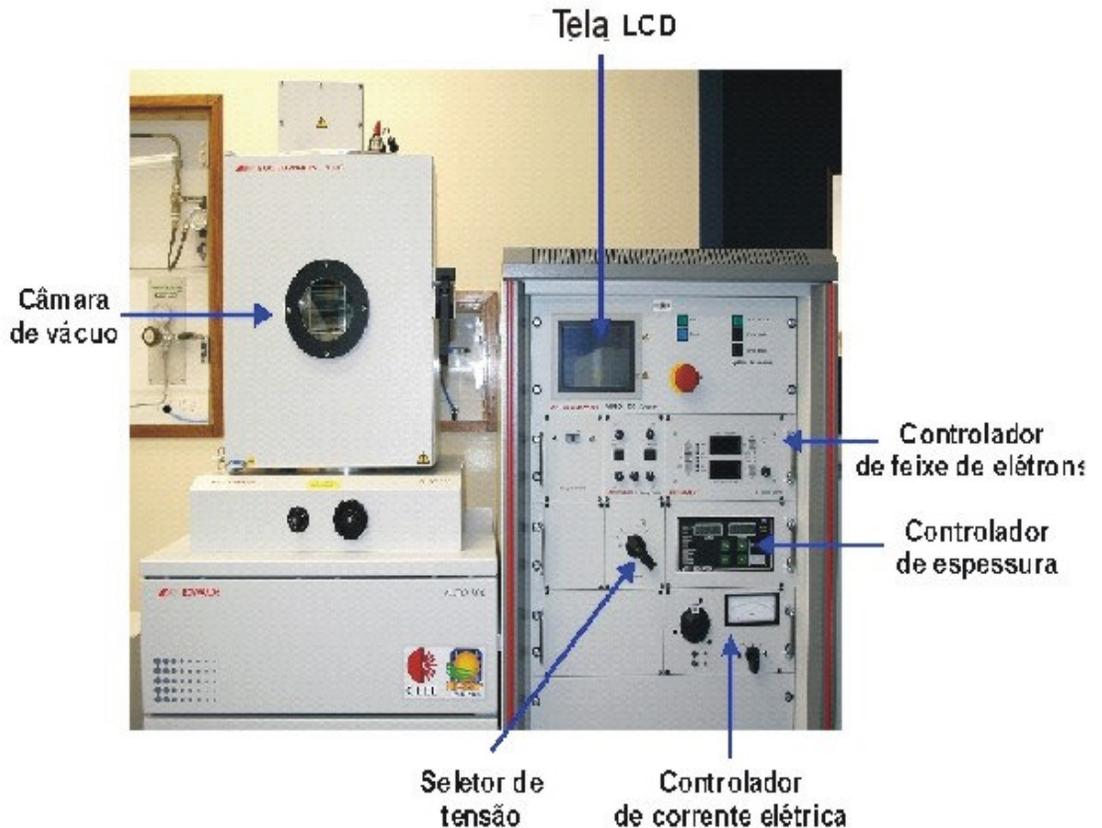


Figura 10. Equipamento AUTO 500 para evaporação de filmes anti-reflexo.

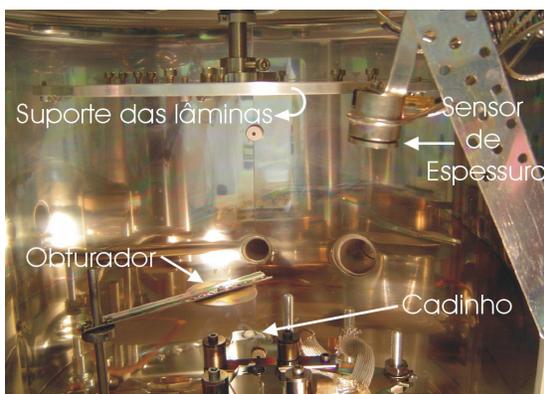


Figura 11. Detalhe da câmara identificando os principais componentes

Neste trabalho foi empregada a evaporação resistiva que consiste em colocar o material a ser evaporado em um cadinho ou por um filamento em geral de molibdênio ou de tungstênio. Por efeito Joule o material fonte é aquecido devido ao aumento da corrente através do controlador de corrente. Desta forma, a temperatura do material aumenta, provocando a sua evaporação e sucessiva deposição em forma de filme fino com uma taxa de deposição que varia em função da corrente aplicada. A taxa de deposição é mantida baixa propositalmente, para evitar um superaquecimento do material no cadinho, o que levaria a problemas de ejeção de fragmentos do mesmo cristal, prejudicando a qualidade e o crescimento do filme.

As principais desvantagens da evaporação resistiva são: a possível contaminação devido ao uso de cadinhos, aquecedores e materiais de suporte, além da limitação de trabalhar com materiais de temperaturas de evaporação relativamente baixas.

Para a deposição dos materiais em questão, deve ser especificada a densidade, a impedância acústica e espessura depositada para cada material.

3.3.2 Espectrofotômetro Lambda 950

Para medir a refletância, foi usado o espectrofotômetro Lambda 950 marca Perkin-Elmer. Trata-se de um equipamento que permite medir a transmitância (ou absorbância) e a refletância nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo para comprimentos de onda que variam de 185 a 3000 nm. Está constituído de uma fonte de radiação que apresenta uma intensidade aproximadamente

constante em toda faixa de comprimentos de onda de operação, pouco ruído e longo período de estabilidade. Em função do fato que um único tipo de lâmpada não satisfaz todas estas condições, o equipamento possui dois tipos de fontes. A fonte que opera na região espectral do ultravioleta e visível é constituída de uma lâmpada de deutério (tempo de vida: 1.000 h). As lâmpadas de tungstênio halógenas (tempo de vida de 10.000 h) são usadas para excitação na região do visível e infravermelho próximo. Normalmente a troca de uma lâmpada por outra ocorre durante a varredura do espectro de modo completamente automático [18]. A Figura 12 apresenta o espectrofotômetro Lambda 950 do NT-Solar.

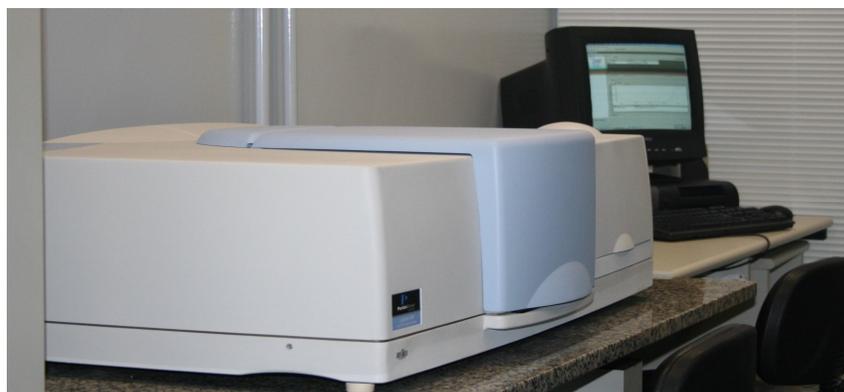


Figura 12. Sistema de medição: espectrofotômetro Lambda 950 Perkin-Elmer.

Este aparelho trabalha com duas redes de difração, que tem a função de decompor a luz policromática em vários intervalos de comprimento de onda, obtendo um feixe de radiação quase monocromática. Esta radiação, após atravessar um compartimento contendo a amostra, atinge o detector, onde o sinal é captado e enviado a um registrador. Este espectrofotômetro está ligado a um microcomputador que armazena os dados dos espectros transmitidos ou refletidos durante a medição [18].

Neste trabalho foram usadas dois acessórios que são: a esfera e integradora URA (“*universal reflectance accessory*”).

Para medir a refletância espectral hemisférica nas lâminas texturadas com filme anti-reflexo de ZnS, utilizou-se a esfera integradora de 150 mm de diâmetro revestida internamente por um material (sulfeto de bário: BaSO₄) que tem refletividade de luz em 99,8%. A radiação incide diretamente sobre a lâmina e se

dispersa dentro da esfera. O detector recebe a radiação de uma zona de esfera com uma intensidade proporcional à reflexão da lâmina.

Com URA pode-se medir a refletância especular para as lâminas polidas com filme de anti-reflexo de ZnS, pois neste acessório um feixe monocromática incide com um determinado ângulo sobre a amostra e é detectada a radiação refletida com o mesmo ângulo.

3.4 Fator de Calibração da Evaporadora

Um parâmetro importante para a correta deposição dos filmes é a determinação do fator de calibração devido ao diferente posicionamento do sensor em relação as amostras, denominado *tooling factor* (TF). O sensor, uma vez fixado, não deve sofrer nenhum movimento. Caso isso aconteça a calibração deve ser refeita para garantir um resultado confiável. A Figura 11 apresenta a posição do suporte das lâminas e do sensor, e pode-se verificar que recebem quantidades diferentes do filme devido a altura e ângulo em relação à fonte.

O *Tooling factor* ou fator de calibração (TF) é definido por:

$$TF = TF_i \frac{T_{in}}{T_m} \quad (28)$$

onde TF_i é o *tooling factor* inicial em geral é igual a 1, T_{in} é o valor da espessura indicada na tela da evaporadora após o término da evaporação e T_m é o valor da espessura medida [17].

O fator de calibração é determinado realizando a razão entre o valor da espessura indicado no medidor da AUTO 500 e o valor real da espessura do filme determinado por medida da refletância especular espectral do filme com o espectrofotômetro Lambda 950, marca Perkin-Elmer.

Para determinar o TF para lâminas polidas, usando a técnica de evaporação por aquecimento resistivo, foi implementada a evaporação em uma lâmina polida de 100 mm de diâmetro, clivada em 4 pedaços.

Antes da deposição de filme AR de ZnS, as lâminas foram submetidas ao processo de limpeza em uma solução de HF e água deionizada. Na primeira deposição realizada para obter o TF, foram considerados os seguintes parâmetros: o índice de refração de ZnS que é de 2,33, a espessura de 59,0 nm, a densidade do ZnS que é de 4,09, a impedância acústica de $8,834 \times 10^5 \text{ g.cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ e fator de calibração inicial igual a um.

Em cada amostra foram realizadas 5 medidas. O valor médio do comprimento de onda para uma refletância mínima foi de 578 nm, a refletância média foi de $(3,25 \pm 0,14)\%$, e a espessura da deposição calculada a partir da refletância mínima, considerando que $n_1 d_1 = \lambda_0/4$ foi de 62 ± 2 nm. Usando o valor da espessura média calculada, determinou-se o valor do fator de calibração com a espessura final indicada na evaporadora no final da deposição que era de 59,7 nm. Após várias experiências foram obtidos fatores de calibração (*tooling factor*) de 1,76 para lâminas polidas.

Para lâminas texturadas, foi necessário obter outro fator de calibração porque os filmes depositados sobre a superfície da lâmina coberta com pirâmides de base quadrada e lateral inclinada de $54,74^\circ$ possuem uma espessura menor que 59 nm, prevista para uma superfície polida. Ou melhor, em uma superfície texturada o filme teria uma espessura de $d \times \cos 54,74^\circ$. No entanto, Zhao e Green [7], a partir de medida da espessura com elipsômetro, observaram que este valor de multiplicação é de $0,70 \pm 0,05$. Deste modo, usando o fator de calibração do equipamento AUTO 500 anteriormente ajustado para filmes depositados em superfícies polidas, no caso de superfícies texturadas seriam obtidos filmes de espessura menor.

Para medir a refletância hemisférica espectral de superfícies texturadas, foi utilizado o espectrofotômetro Lambda 950, com uma esfera integradora. No primeiro conjunto de lâminas texturadas, observou-se um valor médio de λ_0 de 440 nm, indicando uma espessura de filme de ZnS de 47 nm, correspondendo a 0,78 do valor indicado no equipamento de deposição. Assim, fator de correção para filmes depositados em superfícies texturadas foi de $0,78 \times 1,76 = 1,38$. Cabe comentar que este valor somente pode ser utilizado para uma configuração entre fonte-suporte das lâminas-sensor.

3.5 Análise da Refletância

Para otimizar a espessura do filme AR de ZnS e implementar o processo de deposição foram analisadas as refletâncias de lâminas polidas e texturadas. A medição da refletância das amostras foi realizada com o espectrofotômetro Lambda 950.

3.5.1 Otimização de Espessura de Filme AR de ZnS

Um passo importante para melhorar a eficiência da célula solar é a deposição de um filme anti-reflexo. Uma lâmina de silício sem tratamento reflete 33% da radiação solar incidente, pois seu índice de refração é muito elevado, de aproximadamente 3,5. Ao se realizar um ataque químico com NaOH ou KOH, formam-se micro-pirâmides sobre a superfície da lâmina e a refletância é reduzida para, em média, 12%. Se um ou dois filmes finos (da ordem de nanômetros) são depositados sobre as lâminas de tal forma a acoplar o elevado índice de refração do silício em relação ao ar, é possível reduzir a refletância para valores tão baixos como 2%. A Figura 9 do Capítulo 2 apresenta a refletância de amostras de silício polido, texturado e texturado com filme anti-reflexo de sulfeto de zinco. Pode-se observar claramente a redução na refletância proporcionada pelos tratamentos superficiais.

Para o filme anti-reflexo de ZnS, foi calculada a espessura ótima do filme AR, com o índice de refração de 2,33. Sabendo-se que o pico do espectro solar AM1,5G encontra-se em 550 nm, usando a equação $n_1 d_1 = \lambda_0 / 4$, a espessura ótima para ZnS é $d = 59$ nm.

3.5.2 Implementação de Processo de Deposição de Filme AR de ZnS

A fim de analisar a uniformidade dos processos de evaporação de filmes AR no equipamento AUTO 500, realizou-se uma seqüência de deposições de ZnS sobre lâminas de silício polidas e texturadas, todas sem filme de SiO₂. As evaporações foram realizadas por aquecimento térmico em cadinhos de molibdênio,

sob pressões da ordem de 5×10^{-6} mbar, com taxas de deposição de 0,1 - 0,2 nm/s. O valor ótimo de espessura considerado foi de 59 nm.

A Figura 13 ilustra as amostras colocadas no suporte e a Figuras 14 apresenta a refletância espectral das amostras A, B, C e D sob o ângulo de incidência do feixe de 8° , o mínimo possível no espectrofotômetro. A refletância foi medida em cinco pontos (de área de 5 mm x 5 mm) de uma amostra de silício polido de $19,6 \text{ cm}^2$, correspondente a um quarto de um círculo de 100 mm de diâmetro.

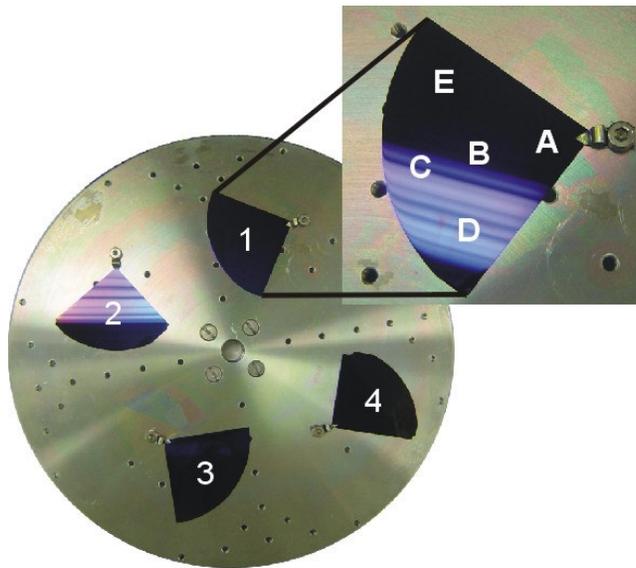


Figura 13. Amostras de silício polido sobre o suporte de 26 cm de diâmetro, identificando os pontos de medição da refletância em cada amostra.

Tabela 2. Parâmetros dos filmes AR de ZnS depositados sobre lâminas de silício polidas: λ_0 , comprimento de onda do mínimo de refletância; R_{\min} , Refletância mínima; d_1 , espessura de filme AR; $R_{\text{média}}$, Refletância média no intervalo de comprimento de onda de 400 nm - 1050 nm.

Amostra	λ_0 (nm)	R_{\min} (%)	d_1 (nm)	$R_{\text{média}}$ (%)
1	$544 \pm 4\%$	$1,3 \pm 0,2$	59 ± 2	$12,5 \pm 0,2$
2	$546 \pm 5\%$	$1,8 \pm 0,2$	59 ± 3	$12,1 \pm 0,2$
3	$534 \pm 6\%$	$1,3 \pm 0,4$	58 ± 3	$12,8 \pm 0,3$
4	$504 \pm 6,5\%$	$1,7 \pm 0,3$	55 ± 4	$13,1 \pm 0,5$
Média	$532 \pm 2\%$	$1,5 \pm 0,3$	58 ± 1	$12,6 \pm 0,2$

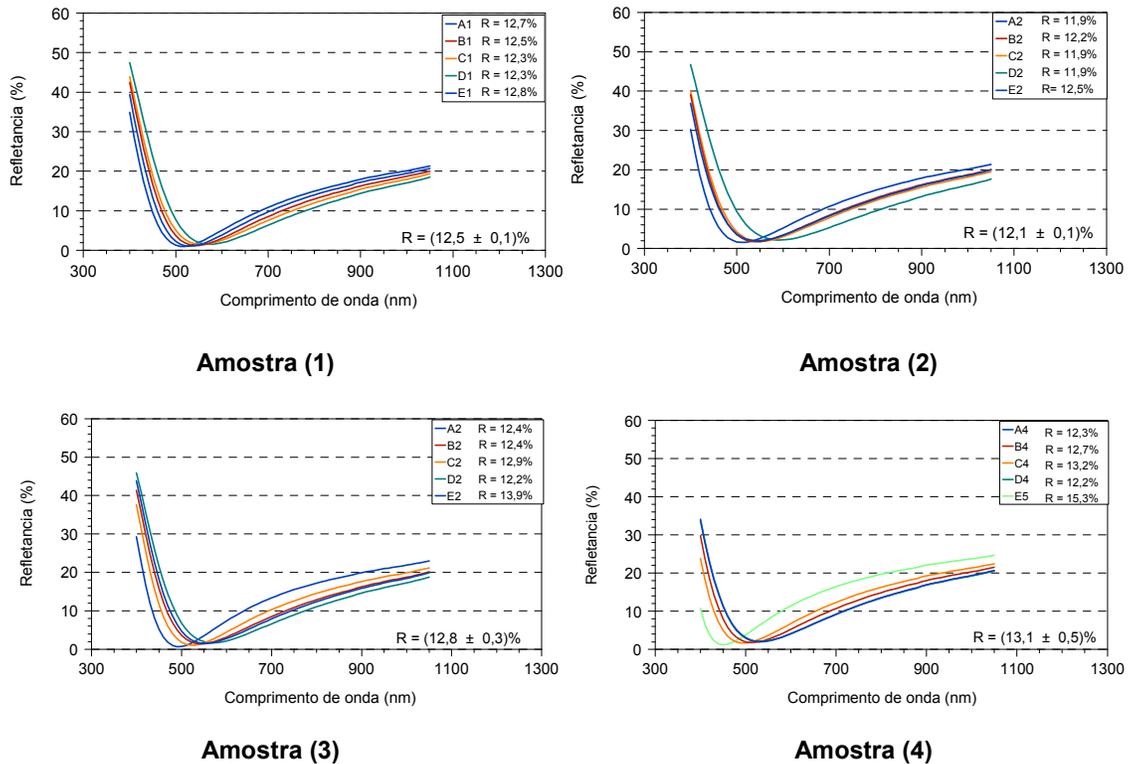


Figura 14. Refletância das lâminas de silício polidas e recobertas com de ZnS. A espessura média do filmes AR na amostra 1 foi de (59 ± 2) nm, na amostra 2 foi de (59 ± 3) nm, amostra 3 foi de (58 ± 3) nm e na amostra 4 foi de (55 ± 4) nm.

A Tabela 2 resume os resultados obtidos em cada lâmina. Pode-se observar que o valor médio foi $d = (58 \pm 1)$ nm. Os valores de espessura do filme foram determinados a partir do valor de λ_0 . A refletância média de todas as amostras, no intervalo de 400 - 1050 nm foi de $(12,6 \pm 0,2)$ % com mínimo médio de $(1,5 \pm 0,3)$ %. Destaca-se a baixa dispersão dos valores médios de refletância e de espessura do filme, indicando que o equipamento satisfaz a necessidade de deposição de filmes com uniformidade melhor que 3% em uma amostra e de amostra para amostra, valores típicos obtidos em equipamentos industriais.

A fim de determinar o valor da espessura do filme por outro método e comparar com os resultados obtidos da medida de refletância, a amostra 1 foi analisada com um medidor de espessuras Nanospec do Laboratório de

Microeletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). O equipamento utilizado incide luz monocromática na amostra e mede a luz refletida, calculando a espessura do filme depositado sobre a lâmina de silício. Foi medida a espessura em oito pontos da amostra, obtendo-se um valor médio de (59 ± 1) nm, igual ao obtido pelo método do mínimo da refletância.

Outro experimento realizado foi a verificação da influência da taxa de deposição na refletância. A Figura 15 apresenta a refletância das amostras recobertas com ZnS evaporado a diferentes taxas de deposição: 0,6 - 0,7 nm/s e de 0,1 - 0,2 nm/s. Como pode-se observar a taxa de deposição tem baixa influência na refletância podendo-se usar taxas maiores se a variável tempo for relevante.

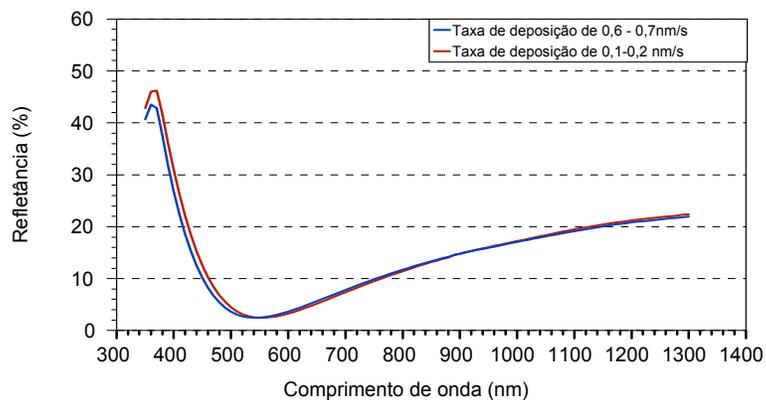


Figura 15. Refletância das amostras com taxas de deposição de 0,1- 0,2 nm/s e 0,6 - 0,7 nm/s. Comprimento de onda para reflexão mínima para taxa de 0,1- 0,2 nm/s é de 550 nm e comprimento de onda para reflexão mínima para taxa 0,6 - 0,7 nm/s é de 540 nm.

Para analisar a uniformidade dos filmes em lâminas texturadas, foram utilizadas quatro lâminas circulares de silício de 100 mm de diâmetro. A Figura 16 mostra o suporte com as quatro lâminas, indicando as regiões circulares de 25 mm de diâmetro, onde foi realizada a medida da refletância hemisférica com esfera integradora. A Figura 17 apresenta a refletância das amostras A, B, C e D e a Tabela 3 resume os resultados obtidos.

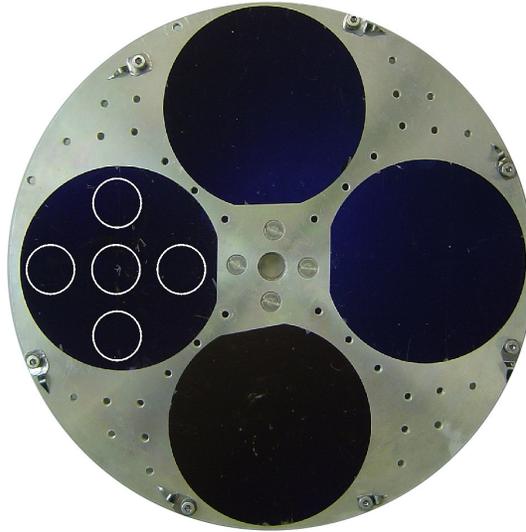
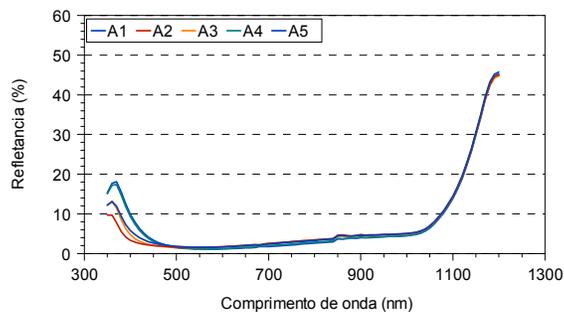


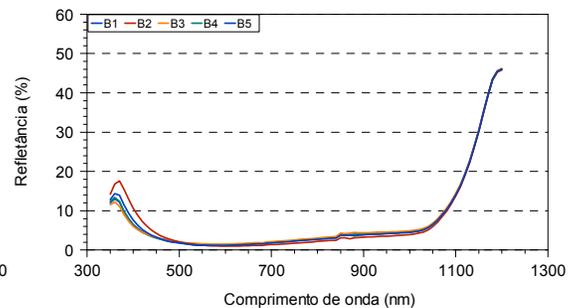
Figura 16. Lâminas de silício texturadas de 100 mm de diâmetro, sobre o suporte. As circunferências brancas marcam as regiões de medida da refletância espectral hemisférica (diâmetro de 25 mm).

Tabela 3. Parâmetros dos filmes AR de ZnS depositados sobre lâminas de silício texturadas: λ_0 , comprimento de onda do mínimo de refletância; R_{\min} , Refletância mínima; d_1 , espessura de filme AR; $R_{\text{média}}$, Refletância média no intervalo de comprimento de onda de 400 nm - 1050 nm.

Amostra	λ_0 (nm)	R_{\min} (%)	d_1 (nm)	$R_{\text{média}}$ (%)
1T	$552 \pm 3\%$	$1,3 \pm 0,2$	59 ± 2	$3,1 \pm 0,1$
2T	$580 \pm 2\%$	$1,2 \pm 0,2$	62 ± 1	$3,0 \pm 0,1$
3T	$554 \pm 5\%$	$1,6 \pm 0,2$	59 ± 3	$3,7 \pm 0,2$
4T	$572 \pm 5\%$	$1,5 \pm 0,2$	61 ± 3	$3,2 \pm 0,1$
Média	$565 \pm 1,2\%$	$1,4 \pm 0,2$	60 ± 1	$3,3 \pm 0,2$



Amostra (A)



Amostra (B)

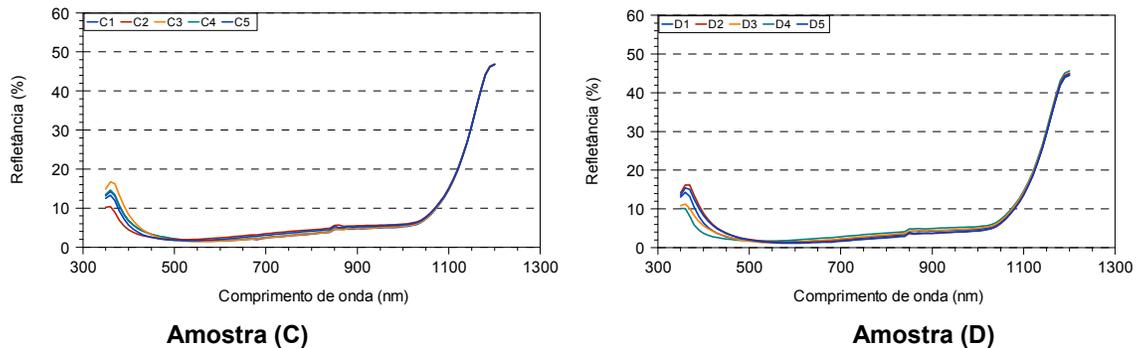


Figura 17. Refletância das lâminas de silício texturadas e recobertas com filme de ZnS. Amostra A, B, C e D

Na Figura 17 nota-se que a dispersão na refletância em uma lâmina é reduzida, com exceção do intervalo de 350 - 450 nm. Neste caso, de tem pequena importância sobre a resposta de uma célula solar de silício, pois nesta faixa de comprimentos de onda, a resposta espectral da célula é reduzida. A elevada refletância a partir de 1050 nm é devida ao fenômeno de aprisionamento da radiação infravermelha e reflexão na parte posterior da lâmina de silício.

3.6 Análise da Superfície de Silício recoberta com ZnS

Vários fenômenos importantes do ponto de vista fundamental e tecnológico ocorrem nas superfícies e seu controle implica na compreensão dos processos físicos e químicos básicos em escala atômica e nanométrica. Nesta dissertação duas técnicas de análise de superfícies foram utilizadas, e são descritas a seguir: Microscopia de Força Atômica (MFA) e a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

3.6.1 Microscopia de Força Atômica

O microscópio de Força Atômica é composto basicamente por uma ponta, que varre a superfície da amostra em estudo. Mede-se a força de interação entre os átomos da ponta e os da superfície e utilizando recursos computacionais, os

resultados são transformados em imagens da superfície da amostra [19]. Para um funcionamento adequado devem-se levar em conta fatores como umidade, temperatura e vibrações externas que podem causar distorções na imagem. A força que a amostra exerce sobre a ponta é determinada através da deflexão de uma haste (*cantilever*), dada pela lei de Hooke:

$$F_N = k.\Delta Z \quad (29)$$

sendo F_N a força normal entre a ponta e a superfície, k a constante de mola do *cantilever* e ΔZ o seu deslocamento na direção z [19].

Nos equipamentos mais comuns, um detector mede essa deflexão através de um sistema óptico composto de um laser de diodo, espelho, e um fotodetector sensível à posição contendo em geral quatro quadrantes. Quando o *cantilever* muda de posição devido as alterações na topografia da amostra, a luz que ele reflete se move sobre o fotodetector. A partir da diferença na intensidade de luz entre os quadrantes do fotodetector, determinam-se as variações verticais e horizontais de posição do *cantilever* [19].

O Microscópio de Força Atômica da Universidade Federal do Rio Grande Sul foi usado neste trabalho para a caracterização da morfologia das amostras com filme de ZnS, depositadas com taxa de 0,1 - 0,2 nm/s e 0,6 - 0,7 nm/s. A Figura 18, mostra a superfície do filme de ZnS depositado com taxa de 0,1 - 0,2 nm/s sobre amostra de silício polida e a Figura 19 apresenta a superfície do filme ZnS depositado com taxa de 0,6 - 0,7 nm/s sobre amostra de silício polida.

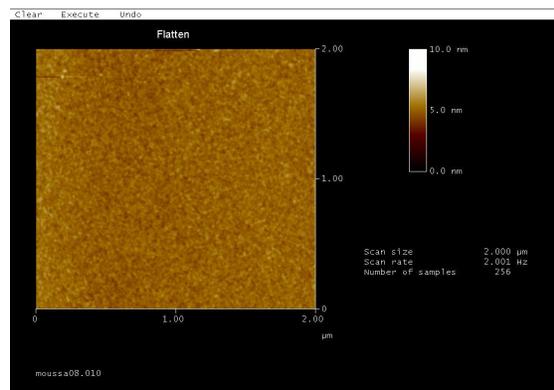


Figura 18. Amostra de silício polida com filme de ZnS de 59 nm de espessura e taxa de deposição de 0,1 - 0,2 nm/s.

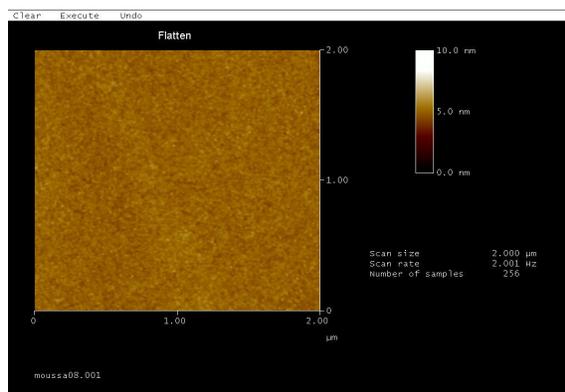


Figura 19. Amostra de silício polida com filme de ZnS de 59 nm de espessura e taxa de deposição de 0,6 - 0,7 nm/s.

Observou-se que as amostras com ZnS depositado com taxas de 0,6 - 0,7 nm/s foram mais uniformes do que as amostras com ZnS depositado com taxas de 0,1 - 0,2 nm/s. Cabe ressaltar também que a uniformidade não está relacionada só com taxa de deposição maior mas com a limpeza que é realizada antes da deposição. A melhor uniformidade foi obtida, com taxa de deposição maior, e com o processo de limpeza baseado em ácido fluorídrico para remover o possível óxido nas amostras, e posterior lavagem com água deionizada antes da deposição. As experiências mostraram que a limpeza com acetona, álcool isopropílico, ácido fluorídrico e água deionizada deixam muitas vezes as lâminas manchadas e filmes AR sem uniformidade.

3.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura, por sua vez, é largamente utilizada na caracterização de materiais do ponto de vista estrutural e estequiométrico, este último devido à técnica de EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy* – Espectroscopia por Dispersão de Energia). Com o MEV, é possível a obtenção de imagens de superfícies polidas ou rugosas, com aumentos de até 9×10^5 vezes, com vista bidimensional.

O princípio de funcionamento do MEV é simples: um feixe de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra, onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletido e coletado por um detector.

A imagem obtida a partir dos elétrons secundários provém de interações inelásticas (perda de energia com pequena mudança de direção) entre os elétrons incidentes e a amostra. Este tipo de imagem é o mais comumente utilizado em medidas no MEV, pois fornece imagens de melhor resolução, com grande profundidade de campo, impressão tridimensional e fácil interpretação [20].

Já a imagem por elétrons retroespalhados provém de colisões elásticas (mudança de direção sem perda de energia - ocorre essencialmente pela interação entre um elétron e um núcleo atômico) entre o feixe e a amostra. A vantagem deste processo é o contraste depende da composição da amostra. No entanto, a resolução da imagem é inferior à imagem por elétrons secundários [20].

As amostras de ZnS foram analisadas no MEV do Centro de Microscopia e Microanálise (CEMM) da PUCRS.

A medida de EDS, por sua vez, é utilizada para a determinação qualitativa e eventualmente quantitativa da composição de uma amostra em determinada região. Neste caso, o que se detectam são os raios-X característicos emitidos através da interação inelástica do feixe eletrônico com os elétrons dos orbitais internos dos átomos do material, permitindo, dessa forma, a identificação do átomo presente no volume de interação [20]. As Figuras 20 e 21 mostram os resultados das amostras de silício polidas com filme de ZnS com 59 nm de espessura e taxa de deposição de 0,1 - 0,2 nm/s e de 0,6 - 0,7 nm/s, obtidas pela técnica EDS.

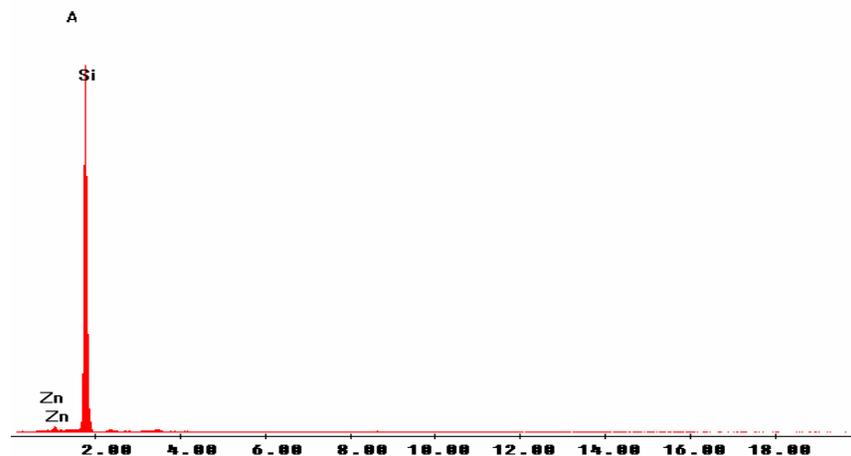


Figura 20. Amostra polida com filme AR de Zns (59 nm e taxa de deposição de 0,1 - 0,2 nm/s).



Figura 21. Amostra polida com filme AR de ZnS (59 nm e taxa de deposição de 0,6 - 0,7 nm/s).

Conforme esperado, a análise por EDS mostra que as lâminas apresentam dois elementos que são Zn e o silício. Não foi detectado o enxofre do ZnS nem possíveis elementos contaminantes do filme.

4 FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES COM FILME AR DE ZnS

A fim de verificar os efeitos do filme AR de ZnS sobre as células desenvolvidas no NT-Solar, foi fabricado um lote de 30 células de 2 cm x 2 cm. Em todos os processos foram utilizadas lâminas de silício de 100 mm de diâmetro, tipo p, dopadas com boro, resistividade de 9 -15 Ω .cm, crescimento *Czochralski Cz*, <100>, com superfícies *as cut* e espessuras de aproximadamente 320 μ m. Após a fabricação, foram analisadas as características elétricas das células com e sem filmes AR de ZnS, a influência de óxido passivador, a influência da espessura de ZnS e da metalização.

4.1 Processos de Fabricação

A Figura 22 mostra um diagrama do processo utilizado para fabricação das células solares.

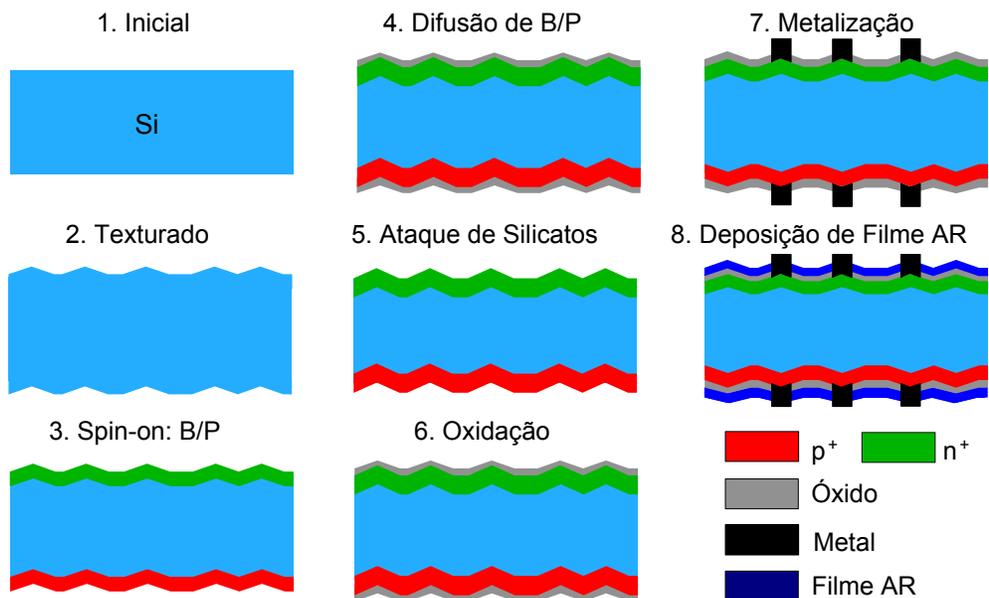


Figura 22. Processo de fabricação de células monofaciais e bifaciais.

Para iniciar o processo, é necessário melhorar a superfície da lâmina, que apresenta irregularidades e defeitos devidos ao corte, pó, etc., mediante

processos de limpeza química. Com a lâmina limpa, inicia-se o processo de texturação da mesma, aproveitando as propriedades cristalinas de silício para obter uma superfície que absorva com mais eficiência a radiação solar incidente. Depois de texturar as superfícies das lâminas de silício, as mesmas passam por uma limpeza RCA e são depositados os líquidos que contém dopante tipo n e tipo p por *spin-on*. Primeiro são colocadas algumas gotas do líquido dopante sobre a amostra e centrifuga-se a mesma a 3000 rpm por 20 s. Então, a amostra é colocada para secagem dos solventes, permanecendo um óxido de boro ou fósforo. Depois as lâminas são levadas ao forno de processamento térmico rápido e convencional para difusão. Em seguida implementou-se o processo de metalização e de deposição de filme AR.

Nos fornos de aquecimento rápido (RTP, *Rapid Thermal Processing*), a radiação emitida por lâmpadas halógenas aumenta a temperatura da lâmina de silício, promovendo a difusão dos dopantes. As lâminas foram difundidas no forno de RTP do NT-Solar da PUCRS, marca Jipelec, modelo JetFirst-100. É constituído de uma câmara de alumínio, dois termopares que podem controlar a temperatura até aproximadamente 1000 °C, um para medir a temperatura da amostra e outro para acionar o sistema de controle de potência, um pirômetro para controlar a temperatura de 400 °C até 1300 °C, um sistema de iluminação com 12 lâmpadas halógenas de 1,2 kW cada, um circuito de potência para acionar as lâmpadas, um computador que faz a interface com o forno, um sistema de arrefecimento baseado em água, para as paredes refletoras (que estão sobre a janela de quartzo) e em ar comprimido, para os terminais das lâmpadas halógenas. O forno permite processar lâminas de até 100 mm de diâmetro com rampas de subida de temperatura de até 200 °C/s e de resfriamento de 40 °C/s (partindo de 1000 °C) e 25 °C/s (partindo de 800 °C) [21]. A Figura 23 ilustra o forno RTP.

Para difundir os dopantes, a lâmina de silício foi colocada sobre pinos de quartzo e, desta forma, as mesmas não tocavam as paredes da câmara que é de alumínio polido. Durante o processamento, introduziu-se N_2+O_2 na câmara com uma vazão de 1 L/min. A temperatura de processamento foi de 850 °C, durante 2 min. Após o processamento propriamente dito, o forno foi resfriado por 3 min, com a passagem de N_2 industrial para purgar o sistema antes da abertura do mesmo [21].

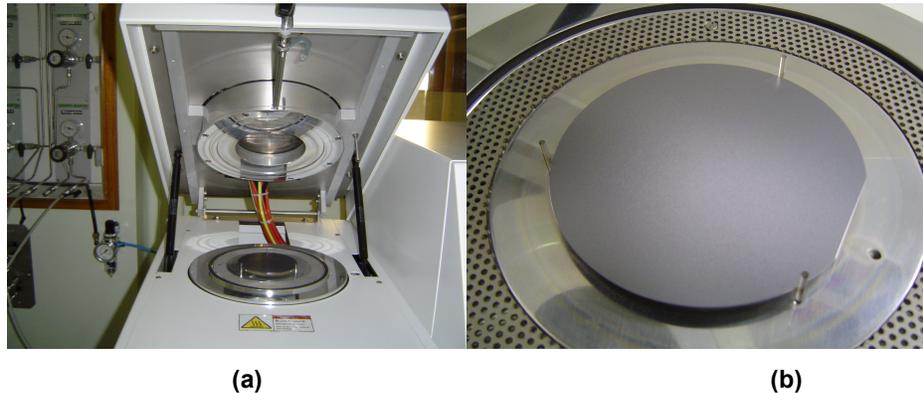


Figura 23. (a) Detalhes do forno utilizado para o processo térmico rápido (RTP) e (b) lâmina de silício na câmara de processamento.

Após o processo de difusão, forma-se em uma das superfícies da lâmina uma camada rica em boro e na outra face forma-se uma camada rica em fósforo, ou seja, um vidro de borosilicato (BSG, *boron silicate glass*) e um vidro de fosfosilicato (PSG, *phosphosilicate glass*). Foi usada uma solução de HF a 1,2% para extração das camadas de silicatos.

Todas as células, bifaciais e monofaciais, passaram por um processo de oxidação final em forno convencional, em ambiente de oxigênio, para produzir uma camada de aproximadamente 24 nm de SiO_2 , para passivar as superfícies das lâminas de silício. A Figura 24 mostra o forno convencional.



Figura 24. Forno convencional para difusão de dopantes e oxidação das lâminas.

Nos fornos convencionais o aquecimento do tubo de quartzo é proporcionado por resistências elétricas. No forno da Figura 24 podem ser

processadas lâminas de até 125 mm de diâmetro, sendo que o mesmo é totalmente automatizado com controles de temperatura, vazão dos gases e velocidade de entrada/saída das lâminas.

Além das células bifaciais, também foram fabricadas células monofaciais com a face posterior totalmente recoberta com metal, sendo que nestas células foram utilizadas dopagens com fósforo na face frontal e dopagens com boro ou alumínio na face posterior, sendo que o fósforo foi difundido em forno de processamento térmico rápido e o boro e alumínio foram difundidos em forno convencional. O alumínio foi depositado por evaporação em vácuo com canhão de elétrons.

Em relação à metalização foram usadas duas técnicas: serigrafia e evaporação em vácuo com canhão de elétrons. A primeira é uma técnica industrial, que está sendo implantada nas células solares bifaciais e a segunda é uma técnica de maior qualidade, utilizada em células solares de alta eficiência. Nesta última, foram usados titânio e prata (Ti/Ag) na face dopada com fósforo e alumínio e prata (Al/Ag) na face dopada com boro. Nas células bifaciais, para reduzir a resistência de contato da malha metálica na face dopada com boro, foi depositada em seqüência alumínio – titânio - prata (Al/Ti/Ag). A malha de metalização por evaporação foi definida por fotolitografia, segundo o processo descrito na referência [22]. A metalização serigráfica seguiu os procedimentos sugeridos na referência [23].

4.2 Análise dos Resultados

A análise dos filmes AR foi implementada comparando:

- as características elétricas de células sem e com filme AR;
- a influência de óxido de passivação sob os filmes AR em células bifaciais e
- o efeito da variação da espessura ótima sobre a corrente gerada pelas células.

Também se descreve a tentativa de deposição de pastas serigráficas sobre filmes de ZnS e os problemas associados ao recozimento em alta temperatura.

A Figura 25 apresenta duas células fabricadas, (a) é uma superfície de silício texturada (cinza) e (b) é uma superfície de silício texturada e recoberta com um filme de sulfeto de zinco.

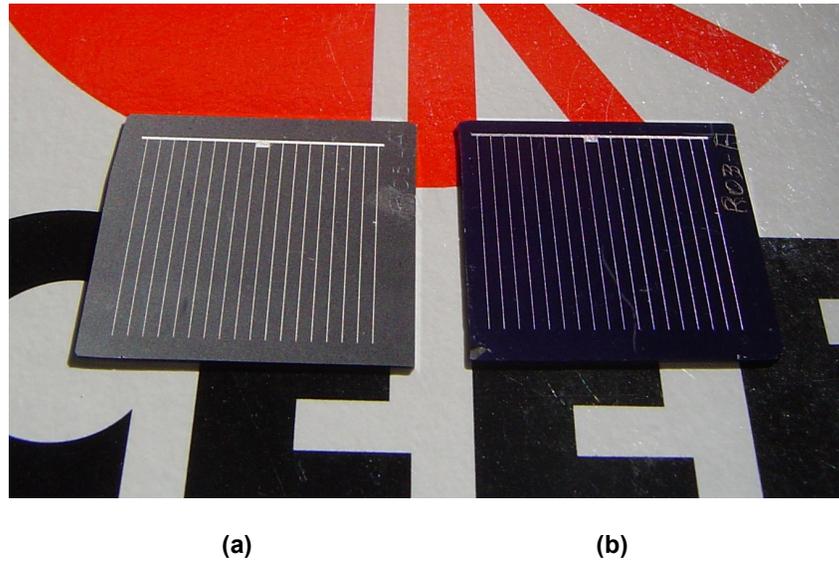


Figura 25. Células solares, (a); superfície de silício texturada sem o filme, (b); superfície de silício texturada com filme AR de ZnS.

Como as células apresentaram uma elevada resistência série, devida a pequena espessura dos dedos metálicos, para estimar a corrente de curto-circuito sem o efeito desta, mediu-se a corrente elétrica sob polarização reversa (I_{pr}) (aproximadamente 2 V). Dividindo o valor encontrado da I_{pr} pela área da célula, determinou-se a densidade de corrente (J_{pr}). A Figura 26 mostra a característica I-V de uma célula fabricada.

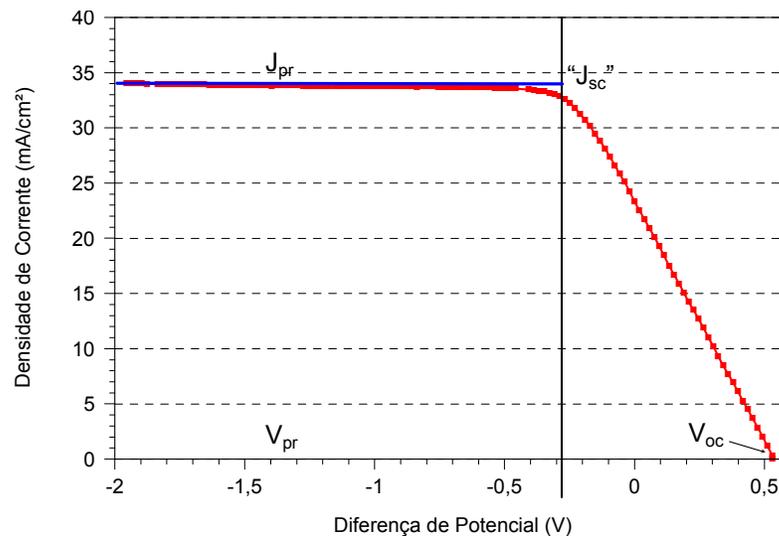


Figura 26. Curva característica I-V de uma célula solar fabricada com elevada resistência série. A densidade de corrente sob a polarização reversa (J_{pr}) é um indicador da densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}).

Em células com elevada resistência série, quando aplicada uma tensão reversa a célula atinge um nível estabilizado de corrente (variações menores que 1%), valor que será igual ao valor da corrente elétrica de curto-circuito para o caso de células com resistência paralela infinita. As células têm malha de metalização com trilhas muito finas, da ordem de 0,5 μm de altura, implementada por deposição de metais por evaporação. Para aumentar a altura das trilhas fez-se necessário um crescimento eletrolítico de prata, que está sendo implantado nos laboratórios do NT-Solar.

4.2.1 Células Monofaciais e Bifaciais com e sem Filme AR

A Figura 27 apresenta o valor médio da tensão de circuito aberto, V_{OC} e J_{pr} de células monofaciais, antes e depois da deposição do filme de ZnS. Considerando a existência de óxido de silício de 24 nm, foi depositada uma camada de 35 nm de ZnS em um lote de treze células para obter o mínimo de refletância em $\lambda_0 = 550 \text{ nm}$.

Como se pode constatar da Figura 27, o filme AR aumenta em 16% e 12% a corrente de células fabricadas com P/B e P/Al, respectivamente. O aumento na tensão elétrica é da ordem de 5 mV nos dois casos. É importante destacar que a dopagem com fósforo é a mesma em ambas as tecnologias e que a difusão de alumínio é a que produz a diferença em corrente e tensão, atribuída a um melhor tempo de vida dos portadores minoritários na base.

Comparando com valores de incremento de corrente publicados, observa-se que os valores encontrados são da mesma ordem dos previstos teoricamente por Tobias et. al.[24], que são de 12,5%, tanto para células de laboratório quanto para células industriais, com menor tempo de vida. Com óxido de cério, aumentos de 11,7% foram publicados e de 14% quando uma camada de MgF_2 é depositada sobre a de CeO_2 [25]. Com Ta_2O_5 , Moehlecke [26] observou melhoras de 17% na corrente elétrica produzida por células p^+nn^+ dopadas com boro/fósforo, e com elevada recombinação na superfície texturizada. Demesmaeker [27] comentou que incrementos de 13% são normalmente obtidos em células de alta eficiência.

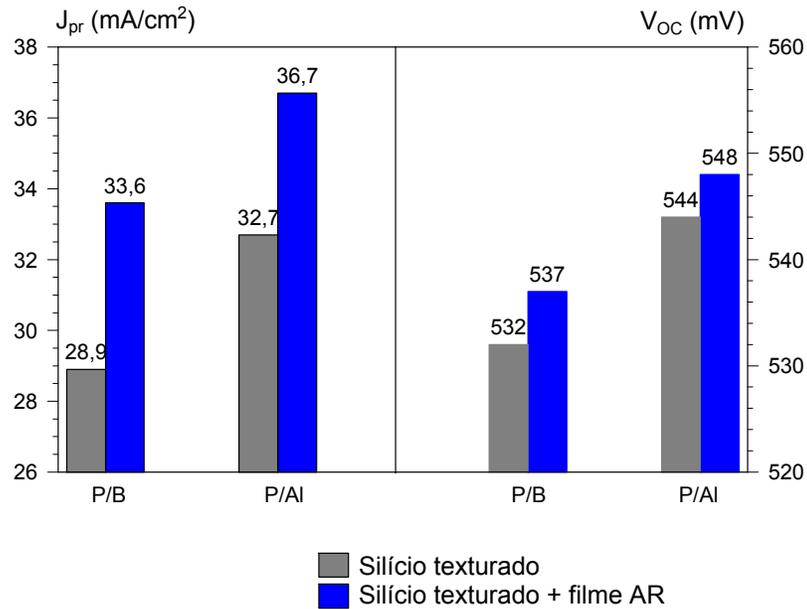


Figura 27. Corrente e tensão de células solares monofaciais dopadas com P/B ou P/Al, antes e depois da deposição de filme AR.

Foram realizadas simulações com o programa PC-1D de células solares com refletância de uma superfície texturada e com refletância de uma superfície com textura e filme de ZnS, ambas refletâncias obtidas experimentalmente. Diversas situações de recombinação em superfície e tempo de vida de minoritários foram utilizadas e a melhora em corrente produzida pelo uso de filmes AR variou de 11% a 13%, maior para o caso de células de elevada qualidade, concordando com os valores obtidos experimentalmente.

Em relação às células bifaciais, a Tabela 4 apresenta as características elétricas médias das células medidas antes e depois da deposição dos filmes AR. Também é apresentado o fator de simetria entre as duas faces das células bifaciais, isto é, a razão entre a corrente gerada pela face posterior, altamente dopada com boro (denominada de p^+) e a corrente gerada com iluminação na face frontal altamente dopada com fósforo (denominada de n^+).

Quando as células são iluminadas pela face n^+ , observa-se que o filme AR incrementa em 13% a corrente elétrica. No entanto, para iluminação pela face p^+ , somente 9% é observado e isto é atribuído a dois fatores: elevada recombinação na face p^+ e um baixo tempo de vida de minoritários. Simulações com o programa PC-

1D indicam que tempos de vida de somente de 10 - 15 μs explicam as tensões observadas. Cabe comentar que a razão entre as correntes sob iluminação n^+ e p^+ para células sem e com filme AR é aproximadamente a mesma, o que colabora com a hipótese que não é o filme AR que reduz o incremento percentual de corrente para iluminação pela face p^+ .

Tabela 4. Características elétricas de uma célula bifacial; medidas sob iluminação de 1000 W/m^2 , 25 °C.

Iluminação pela face n^+			
V_{OC} - sem filme (mV)	V_{OC} - com filme AR (mV)	J_{pr} - sem filme (mA/cm^2)	J_{pr} - com filme (mA/cm^2)
556	558	29,6	33,4
Iluminação pela face p^+			
536	541	13,6	14,8
Simetria (J_{pr-p^+} / J_{pr-n^+})		0,45	0,44

4.2.2 Influência do Óxido Passivador

A superfície de uma lâmina de silício deve ser passivada, ou seja, algum filme deve ser depositado ou crescido sobre a mesma a fim de reduzir a taxa de recombinação de minoritários na superfície. O crescimento de uma camada de SiO_2 é a forma mais eficiente de produzir essa passivação e foi adotada nas células deste trabalho. Como foi comentado anteriormente, foram crescidos termicamente camadas de óxido de 24 nm de espessura e deste modo, a espessura ótima de filme AR de ZnS reduziu-se para 35 nm.

Para verificar a influência deste óxido sobre as células solares bifaciais, o mesmo foi extraído de sete amostras por meio de um ataque químico baseado em HF. Nestas, foi depositado um filme AR de 59 nm de espessura. A Figura 28 resume os resultados das células bifaciais com e sem óxido passivador.

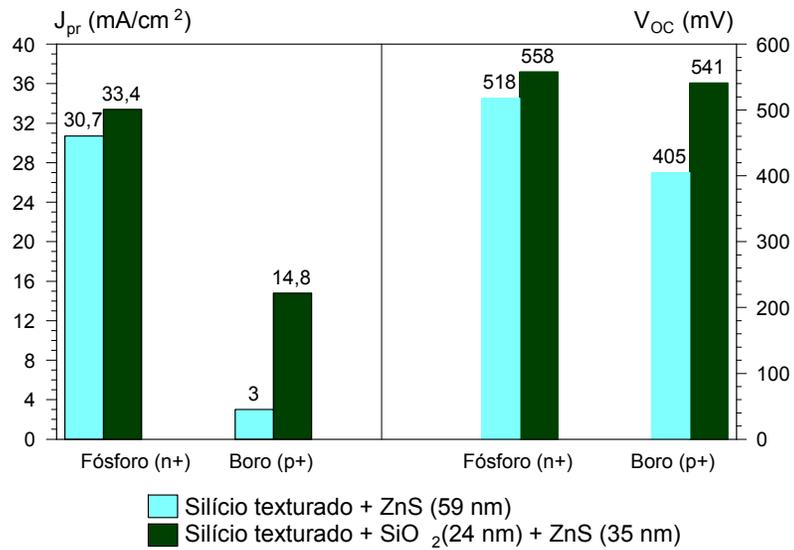


Figura 28. Corrente elétrica e tensão de células solares bifaciais com e sem óxido de silício passivador.

A corrente das células com óxido e iluminadas pela face dopada com fósforo, n⁺, é 2,7 mA/cm² maior (9%) que a correspondente a células sem óxido. Para o caso de iluminação pela face dopada com boro, o efeito é ainda mais importante, chegando a 11,8 mA/cm² (393%). Isto comprova que há uma elevada recombinação na face p⁺, mas também que as regiões n⁺ e p⁺ são transparentes a minoritários, pois no caso de regiões altamente recombinantes, a retirada da camada de óxido afetaria muito pouco as características elétricas dos dispositivos. As tensões de circuito aberto observadas também conduzem a esta conclusão, observando-se diferenças de mais de 100 mV entre células passivadas e não passivadas, quando há iluminação pela face p⁺. Um baixo tempo de vida em base associado a uma alta recombinação na superfície p⁺ explica o reduzido fator de simetria na J_{pr} de 10%, observado para células sem óxido.

É interessante colocar que nas células sem óxido foram observadas melhoras de até 16% na corrente elétrica produzida por células que receberam o filme AR.

4.2.3 Influência da Espessura do Filme de ZnS

Além de analisar experimentalmente a dispersão na espessura dos filmes

depositados, deliberadamente foram depositados filmes com 5 nm de espessura acima ou abaixo do valor ótimo para superfícies recobertas com SiO₂ de 24 nm, sobre ambas superfícies de células bifaciais. Para cada espessura, 30 nm, 35 nm, e 40 nm de filme de ZnS, foram processadas três células, totalizando um lote de 9 células. A Figura 29 apresenta os resultados, destacando que variações de 5 nm para baixo do valor ótimo podem produzir filmes 3% piores que os ótimos e que acima deste, os mesmo valor de 5 nm de “erro” produz 1% de redução na corrente de curto - circuito.

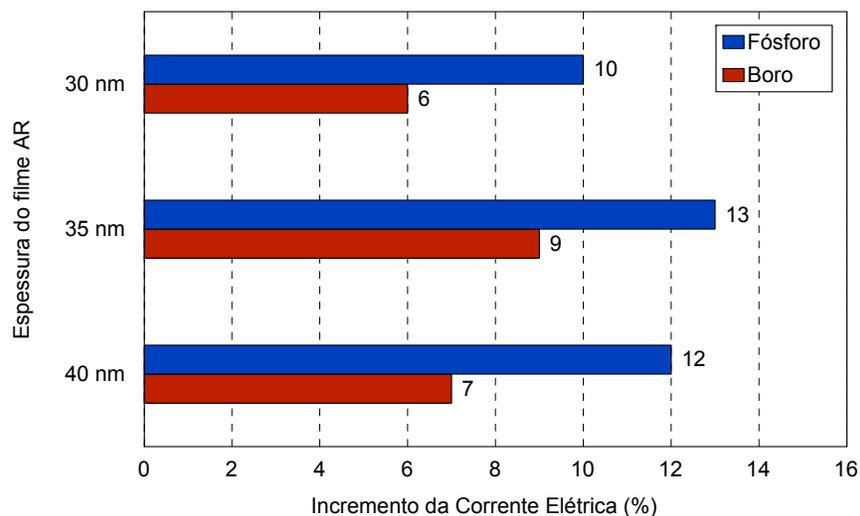


Figura 29. Incremento na corrente produzida pelas células solares bifaciais após a deposição de filmes de ZnS com a espessura de 30, 35 e 40 nm. Legenda: Fósforo, iluminação pela face n⁺; Boro, iluminação pela face p⁺.

4.2.4 Metalização Serigráfica Sobre Filme AR de ZnS

Um dos objetivos deste trabalho foi depositar o filme AR e verificar a possibilidade de metalizar as células solares por serigrafia. Foram fabricadas quatorze células para testar este processo, sendo que o sulfeto de zinco mostrou-se não adequado para o uso com serigrafia, porque ao recozer as células em altas temperaturas (800-900 °C), necessárias para promover a adesão e baixa resistividade de contato entre a pasta de prata e ou prata/alumínio e o silício, parte do filme evapora-se no processo, embora a temperatura de fusão do ZnS seja de 1700 °C. A Figura 30 apresenta a foto de três células produzidas mostrando este efeito: a célula A não passou pelo recozimento, a B foi recozida, mas sua superfície

estava coberta com outra lâmina de silício e a C, com cor completamente distinta, passou pelo processo de recozimento sem nenhuma proteção. Os parâmetros elétricos das células demonstraram elevada resistência de contato, formando-se em realidade uma barreira *Schotcky* entre metal e filme de ZnS. Deste modo, o ZnS não é adequado na fabricação de células solares com serigrafia e óxidos tais como TiO_2 e Ta_2O_5 são mais adequados.

Em um trabalho anterior comparando diversos filmes AR, Richards [28] comenta que o ZnS “provavelmente” é sensível a processamentos em alta temperatura, mas não comenta sobre resultados experimentais anteriores.

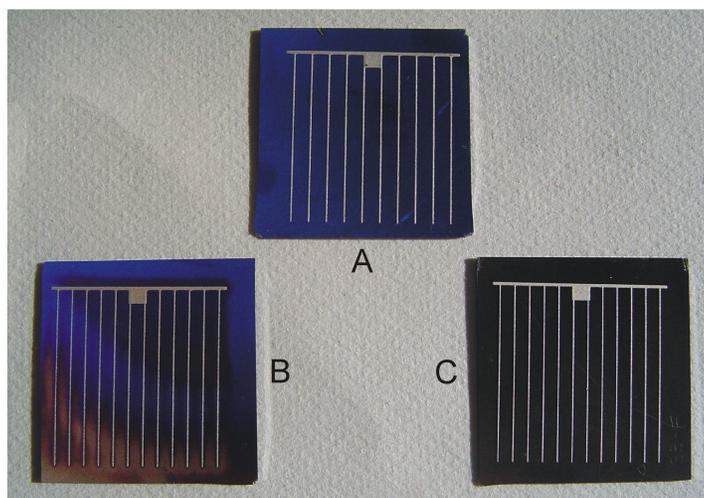


Figura 30. Células com metalização serigráfica e filme de ZnS: A- Célula não recozida, B- Célula recozida e parcialmente degradada e C- Célula recozida e filme AR degradado.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE

O principal objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento e análise de filmes anti-reflexo de sulfeto de zinco para células solares. Realizou-se uma análise da refletância em amostras de lâminas de silício polidas e texturadas com filmes de ZnS, depositados com taxas de 0,1 - 0,2 nm/s e 0,6 - 0,7 nm/s. Estudou-se a deposição de filmes anti-reflexo por evaporação resistiva e caracterizou-se a influência de filmes de ZnS em células solares monofaciais e bifaciais.

Os resultados experimentais demonstraram que é possível obter filmes de ótima uniformidade e baixa refletância. A refletância média de todas as amostras polidas, no intervalo de comprimento de onda de 400 nm - 1050 nm, foi de $(12,6 \pm 0,2)\%$ com mínimo médio de $(1,5 \pm 0,3)\%$. Nas amostras texturadas com filme de ZnS, a refletância média foi de $(3,3 \pm 0,2)\%$ com mínimo médio de $(1,4 \pm 0,2)\%$.

A variação da taxa de deposição de 0,1 - 0,2 nm/s e 0,6 - 0,7 nm/s para formar o filme de ZnS sobre as lâminas de silício não afeta as características das amostras, demonstrado pela análise com auxílio da microscopia de força atômica, da microscopia eletrônica de varredura e da medição da refletância no espectrofotômetro.

A fabricação e caracterização de células solares monofaciais e bifaciais mostrou que é possível melhorar em média 13% a corrente elétrica produzida pelas células ao introduzir um filme AR de sulfeto de zinco. Para as células monofaciais fabricadas com P/B e P/Al, o filme AR de ZnS aumenta em 12% e 16% a corrente respectivamente, sendo que a diferença de 4% é devida ao uso de alumínio difundido, que melhora o tempo de vida de portadores minoritários na base. Para as células bifaciais fabricadas com P/B, o filme AR aumenta a corrente elétrica em 13% quando a célula é iluminada pela face n^+ e 9% quando a mesma é iluminada pela face p^+ , ou seja, uma diferença de 4%. Isto é atribuído a uma alta recombinação em superfície e, conseqüentemente, a um baixo tempo de vida dos portadores minoritários. A comparação entre as correntes produzidas nas faces n^+ e p^+ das células com e sem filme AR de ZnS demonstra que não é o filme AR que reduz o incremento da corrente, mas outros fatores que deverão ser estudados.

Verificou-se que, embora a presença de óxido aumente a refletância das

amostras, as células bifaciais apresentaram melhoras na corrente elétrica produzida ao se depositar o óxido. Células solares com óxido, iluminadas pela face n^+ , atingiram densidades de corrente de $2,7 \text{ mA/cm}^2$ acima do valor de célula sem óxido. Para a iluminação pela face p^+ , a célula oxidada apresentou densidade de corrente $11,8 \text{ mA/cm}^2$ acima de células não oxidadas, mostrando uma alta recombinação na face p^+ das células sem óxido. Isto prova mais uma vez que é necessário usar o óxido passivador nas células.

A análise da influência da espessura do filme de ZnS, com uma variação de 5 nm acima e abaixo do valor ótimo do filme depositado em células recobertas com 24 nm de óxido, mostraram que a variação abaixo de 5 nm do valor ótimo piora a corrente em 3% e em 1% na variação acima de 5 nm. Isto demonstra que podem ocorrer variações de ± 5 nm na deposição de filme ZnS, com pequena influência na corrente elétrica produzida pelas células.

A análise do processo de metalização serigráfica das células solares com filme de ZnS demonstrou que o sulfeto de zinco não é o material mais adequado. Durante o recozimento das células em temperatura de 800 - 900 °C, o filme AR evaporou e, provavelmente, houve uma mudança em seu índice de refração. A caracterização das mesmas mostrou uma formação de barreira *Schotcky* entre metal, filme de ZnS e lâmina de silício. Portanto, filmes com maior resistência a processos térmicos deverão ser estudados.

Como continuidade sugere-se:

- a análise e medições da absorção e a transmitância do filme de ZnS;
- desenvolvimento e avaliação de camadas duplas: ZnS + MgF_2 ;
- a comparação com outros filmes como Ta_2O_5 , TiO_2 , MgF_2 e Si_3N_4 , em camada simples e camadas duplas.

REFERÊNCIAS

- [1] MOEHLECKE, A.; Células solares eficientes e de baixo custo e produção. Brasília: **Prêmio Jovem Cientista e Prêmio Jovem Cientista do Futuro**, p. 15-76, 2002.
- [2] ARAUJO, G. L. La celula solar. In: LORENZO, E. **Electricidad solar: ingenieria de los sistemas fotovoltaicos**. España: Progrenso, 1994. p. 63-89.
- [3] GREEN, M. A. **Solar cells**: Operating principles, technology e system aplications. Sydney: UNSW Photovoltaics, 1992. 274 p.
- [4] FOWLES, R. G. **Introduction to modern optics**. New York: Courier Dover Publications, 1989. 336 p.
- [5] MEAKIN, J. D. Ensaio: Conversão Fotovoltaica. In: SERWAY, R. A. **Física 4: Física Moderna, Relatividade, Física Atômica e Nuclear**. Rio de Janeiro: LTC, 1992. p. 146-149.
- [6] JELLISON, G. E.; WOOD, R. F. Antireflection coating for planar silicon solar cells. **Solar Cells**, v. 18, p. 93-114, ago. 1986.
- [7] ZHAO, J.; GREEN, M. A. Optimized ant reflecting coating for high-efficiency silicon solar cells. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 38, n. 8, p. 1952-1933, 1991.
- [8] BASORE, P. A.; CLUGSTON, D. A. **PC1D Version 5.2**, Universidade de New South Wales, 1998.
- [9] BELGACEM, S.; BENNACEUR, R. Propriétés optiques das couche minces de SnO₂ et CuInS₂ airless spray. **Revue Physiques Appliqués**, n. 25, p. 1245-1258, 1990.
- [10] MARQUES, F. C.; CARTAXO, J. M. Sprayed SnO₂ anti-reflective coating on textured silicon solar cells. In: 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference,

Amsterdam, 1994,. **Proceedings of the twelve European Photovoltaic Solar Energy Conference**, Amsterdam: Bedford, UK. 1994. p. 1014-1017.

[11] SOPORI, B. L. Optimization of antireflection coating thickness for textured polycrystalline silicon solar cells – an experimental study. **Solar Cells**, v. 28, n. 3, p. 253–260, 1990.

[12] CASWELL, H. L. Ultra-high vacuum evaporators and residual gas analysis. **Physics of Thin Films**. Advances in research an development, v. 1, 1963.

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

[14] SCHIRONE, L.; SOTGIU, G.; CALIFANO, F. P. Chemically etched porous silicon as an anti-reflection coating for high efficiency solar cells. **Thin Solar Films**, v. 297, p. 296–298, 1997.

[15] ZHAO, J.; WANG, A.; GREEN, M. A. Double layer antireflecting coating for high-efficiency passivated emitter silicon solar cells. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 41, n. 9, p. 1592-1594, 1994.

[16] CID, M.; STEM, N.; BRUNETTI, C.; BELOTO, A. F.; RAMOS, C. A. S. Improvements in anti – reflection coatings for high - efficiency silicon solar cells. **Surface and Coatings Technology**, v. 106, n. 2, p. 117-120, ago. 1998.

[17] BOC EDWARDS, **Manual: systeme evaporation electron beam and filament**, 5 kv., Auto 500. 50p.

[18] PERKIN - ELMER, **Manual of spectrometer Lambda 950**, uv/vis, 175 nm - 3300 nm. 156p.

[19] R. S. Howland, J Okagaki, In “**Park Scientific Instruments-How to by Scanning Probe Microscope**” 1993.

- [20] BRUNDLE, C. R., EVANZ, JR., C. A, WILSON, S., **Encyclopedia of materials characterization: surface, interfaces, thin films**, Butterworth-Heinemann, Boston 101 p, 1993.
- [21] PAN, A. C. **Processo de fabricação de células solares bifaciais em fornos de aquecimentos rápido**. 2004. 123 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais)-PGETEMA, PUCRS, 2004.
- [22] CANAN, R. **Otimização do emissor n^+ e da metalização por deposição química para células solares industriais**. 2006. 110 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais)-PGETEMA, PUCRS, 2006.
- [23] MALMMAN, A. P. **Metalização serigráfica de células solares bifaciais fabricadas por processos térmicos rápidos**. 2006. 94 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais)-PGETEMA, PUCRS, 2006.
- [24] TOBIÁS, I.; MOUSSAOUI, A.; LUQUE, A.; Colored solar cells with minimal current mismatch. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 46, n. 9, p. 1858-1865, 1999.
- [25] LEE, I.; LIM, D. G.; LEE, S. H.; YI, J. The effects of a double layer anti-reflection coating for a buried contact solar cell application. **Surface and Coatings Technology**, v. 137, p. 86-91, mar. 2001.
- [26] MOEHLECKE, A. **Conceptos avanzados de tecnologia para células solares con emisores p^+ dopados com boro**. 1996. 218 p. Tese (Doutorado em Engenharia)-UPM, Madri, Espanha, set. 1996.
- [27] DEMESMAEKER, T. **Theoretical and experimental study of advanced concepts for high efficiency crystalline silicon solar cells**. 1993. 185 p. Tese (Doutorado em Engenharia)-Katholieke Universiteit Leuven, 1993.
- [28] RICHARDS, B. S. Comparison of TiO_2 and other dielectric coatings for buried-contact solar cells: a review. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 12, n. 4, p. 253–281, mar. 2004.