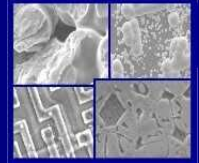




PUCRS

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

**INFLUÊNCIA DO ATAQUE ANISOTRÓPICO E DO PROCESSO DE
QUEIMA DE PASTAS METÁLICAS EM CÉLULAS SOLARES
INDUSTRIAIS**

Moussa Ly

Físico e Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais

**TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

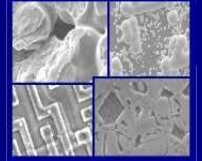
Junho, 2011



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

INFLUÊNCIA DO ATAQUE ANISOTRÓPICO E DO PROCESSO DE QUEIMA DE PASTAS METÁLICAS EM CÉLULAS SOLARES INDUSTRIAIS

Moussa Ly

Físico

ORIENTADOR: Prof. Dr. Adriano Moelhecke

CO-ORIENTADORA: Profa. Dra. Izete Zanesco

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

Trabalho vinculado ao Projeto Planta Piloto de Produção de Módulos Fotovoltaicos com Tecnologia Nacional.

Porto Alegre

Junho, 2011

DEDICATÓRIA

A ALLA ET Á SON PROPHÈTE MOHAMADOU YA RASSOULA (SPL)

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

**Je dédie cette these de doctorat á
mon fils Youssef, a ma femme lara
Kauer ET aussi á ma famille au
Senegal.**

Remerciements

Je dédie cette thèse à:

*A mes très chers parents: mon fils Youssef, ma femme Iara Kauer
e ma famille au Sénégal.*

*Aucune dédicace, ou mot ne pourrait exprimer à leur juste valeur la
gratitude, l'admiration, la tendresse et l'amour que je vous porte.*

*Je mets entre vos mains, le fruit de longues années d'études, de longs
mois de distance de votre amitié, de votre tendresse, et de votre
amour.*

*Loinne de vous, physiquement present ou mentalement absent, votre
soutien et votre encouragement m'ont toujours donné de la force
pour continuer à persévérer et prospérer dans la vie où la
compétition est de plus em plus difficile.*

*Chaque ligne de cette thèse chaque mot et chaque frase exprime ma
reconnaissance, le respect, l'estime , l'amour et le merci d'être mes
parents.*

*A la mémoire de mon père Youssou Ly e
ma Mère Ndéye Marame Sylla*

Que votre âme repose en paix

*Je dédie et remercie mon fils
youssef, ma femme Iara et ma
famille au Senegal.*

Obrigado por tudo

AGRADECIMENTOS

Agradecer a todos que ajudaram a construir esta tese de doutorado 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 seletivo, então é melhor começar do início. Meu maior agradecimento é dirigido a meus pais que não se encontram mais aqui, principalmente, a importância da construção e coerência de meus próprios valores, meu filho Youssef e minha esposa Lara Kauer pela paciência, carinho e amor.

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

Gostaria também de agradecer a todos meus colegas de grupo NT – Solar, sem esquecer de ninguém em especial Sérgio Boscato Garcia pela amizade e companheirismo e coleguismo, ao Filipe (toquinho, sem chance ou B²AP⁴) pela ajuda e coleguismo, a Gaby pela amizade, ajuda e coleguismo.

Meus agradecimentos a Angélica, Natalia, Raquel, Vanessa, Vanessa Osório, Deise, Rodrigo e mais uma vez a todos os membros de NT - Solar que me ajudaram de maneira direta ou indireta.

Agradeço aos financiadores da planta piloto de produção de módulos fotovoltaicos: Pucrs, CEEE, Eletrosul, Petrobras pela bolsa.

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

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	3
AGRADECIMENTOS	5
SUMÁRIO	6
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS.....	10
LISTA DE SÍMBOLOS	11
RESUMO	11
ABSTRACT	12
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	13
2. REDUÇÃO DA REFLEXÃO EM CÉLULAS E METALIZAÇÃO POR SERIGRAFIA	17
2.1. Redução da Reflexão em Células Solares	17
2.1.1 Camada Antirreflexo de Filme Único.....	19
2.1.2. Camada Antirreflexo com Múltiplos Filmes.....	23
2.1.3. Refletância Média e Refletância Média Ponderada	26
2.1.4. Texturação	29
2.1.5. Reflexão e Influência de Superfície Texturada em Células Solares ...	32
2.1.6. Influência do Vidro sobre a Reflexão de uma Célula Solar	35
2.1.5. Absorção da Radiação Solar no Silício.....	37
2.1.6. Aprisionamento da Radiação Solar.....	38
2.1.6.1. Aprisionamento com Superfícies Refletores Lambertianas	39
2.1.6.2. Aprisionamentos com Esquemas Geométricos	40
2.1.6.2.1. Geometria Bidimensional.....	40
2.1.6.2.2. Geometria Tridimensional.....	42
2.2. Metalização de Células Solares e Filmes Antirreflexo	43
2.2.1. Queima de Pastas de Metalização.....	45

2.2.2. Perfuração de Filme AR.....	48
3. INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE QUEIMA DAS PASTAS NAS CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS DE FILMES ANTIRREFLEXO.....	51
3.1. Deposição e Processamento dos Filmes Antirreflexo.....	51
3.2. Parâmetros de Análise da Refletância.....	53
3.3. Resultados Experimentais.....	56
4. CONCLUSÕES	64
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1. Esquema de reflexão da radiação em uma célula solar recoberta com filme AR..... 19
- Figura 2.2. Reflexão e transmissão da radiação solar em multicamadas AR, 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, d_m é a espessura da enésima camada e θ_m é ângulo da enésima reflexão. 23
- Figura 2.3. Reflexão e transmissão em estrutura de camada dupla. 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, d_2 é a espessura do segundo filme AR, θ_0 é o ângulo incidente no ar e θ_1 é o ângulo incidente na camada d_1 25
- Figura 2.4. 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, $\rho_{média}$, foi calculado para o intervalo dos comprimentos de onda de 400 nm a 1050 nm. 26
- Figura 2.5. Densidade de corrente e a refletância ponderada em função da espessura de filme AR [10]. 28
- Figura 2.6. Superfície de uma lâmina de silício texturada. Superfícies obtidas no microscópio eletrônico de varredura da PUCRS: (a) vista superior (2500x) e (b) vista lateral das micropirâmides (4000x)..... 29
- Figura 2.7. Reflexão da radiação solar normal em uma superfície de silício texturada. 29
- Figura 2.8. Esquema da trajetória de um raio solar incidente em uma célula texturada e revestida com SiO_2 e Si_3N_4 31
- Figura 2.9. Refletância de uma lâmina de silício polida, texturada e texturada com filme de TiO_2 . Os valores médios de refletância correspondem ao intervalo 400 nm a 1050 nm. 32
- Figura 2.10. Refletância de lâminas de silício polida não encapsulada (no ar) e encapsulada (sob vidro) [10]. 36
- Figura 2.11. Refletância de uma célula com filme de TiO_2 com dupla camada de TiO_2 no ar e com encapsulamento em função de comprimento de onda [24]. 37

Figura 2.12. Esquemas de aprisionamento da radiação em uma célula solar. (a) Superfície interna posterior com reflexão difusa e (b) geometria para produzir reflexões internas não normais à superfície.	39
Figura 2.13. Esquema bidimensional para aprisionamento da radiação solar.	41
Figura 2.14. Esquema de aprisionamento da radiação solar com uma estrutura de superfície frontal formada com <i>grooves</i> na interseção do plano (111): (a) estrutura simétrica e (b) estrutura ligeiramente inclinada.	41
Figura 2.15. Esquema do caminho dos raios solares em pirâmides regulares.	42
Figura 2.16. Percentagem do aprisionamento da radiação solar em função do número de reflexões numa superfície randomizada, com pirâmides regulares e com pirâmides randomizadas [29].	43
Figura 2.17. Esquema do processo de metalização por serigrafia para deposição da pasta metálica sobre a lâmina de silício.	44
Figura 2.18. Esquema do forno da queima de pastas serigráficas.	47
Figura 2.19. Faixa de temperaturas em cada fase do processo [31], [32].	48
Figura 3.1. Sistema de evaporação utilizado para deposição dos filmes AR.	52
Figura 3.2 Espectrofotômetro Lambda 950 Perkin-Elmer, utilizado por medição da refletância.	54
Figura 3.3. Refletância de um filme de TiO_2 em uma lâmina de silício texturada antes e após a queima a $900\text{ }^\circ\text{C}$ e os parâmetros afetados.	55
Figura 3.4. Efeitos do passo de queima das pastas sobre a refletância de uma lâmina de silício texturada, com e sem SiO_2 , com filme AR de: (a) Ta_2O_5 , (b) TiO_2 e (c) Si_3N_4 . A queima foi realizada a $950\text{ }^\circ\text{C}$ e com velocidade de esteira de 150 cm/min	57
Figura 3.5: Diagramas de $\Delta\rho_{média}$ antes e após a queima em diferentes temperaturas e velocidade de esteira para os filmes de Ta_2O_5 , TiO_2 e Si_3N_4	59
Figura 3.6: Diagramas de $\Delta\lambda_{min}$ antes e após a queima em diferentes temperaturas e velocidade de esteira para os filmes de Ta_2O_5 , TiO_2 e Si_3N_4	60
Figura 3.7: Diagramas de ρ_{min} antes e após a queima em diferentes temperaturas e velocidade de esteira para os filmes de Ta_2O_5 , TiO_2 e Si_3N_4	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Índice de refração (n) de materiais usados para revestimento antirreflexo.	21
Tabela 3.1 Temperaturas, velocidades de esteira e quantidade de lâminas com e sem óxido passivador.....	53

LISTA DE SÍMBOLOS

AR	Antirreflexo
$r(\omega)$	Coefficiente de reflexão
E_{ref}	Amplitude do campo elétrico refletido
E_{inc}	Amplitude do campo elétrica incidente
ω	Frequência angular
$n(\omega)$	Índice de refração
$k(\omega)$	Coefficiente de extinção
$\varepsilon(\omega)$	Constante dielétrica
$R(\omega), \rho$	Refletância
$R_{\text{min}}, \rho_{\text{min}}$	Refletância mínima
λ_{min}	Comprimento de onda correspondente a refletância mínima
C_s	Concentração em superfície
x_j	Profundidade de junção
R_{\square}	Resistência de folha
S	Velocidade de recombinação em superfície
$R(\lambda, \theta)$	Refletância
n_j	Índice de refração
k_j	Coefficiente de extinção
d_j	Espessura de filme
η	Eficiência
IPA	Álcool isopropílico
Cz	Czochralski
Fz	Fusão zonal flutuante
MCz	Czochralski – Magnético
TEAH	Hidróxido tetra-etílico de amônia
Si-Mc	Silício multicristalino
RIE	Ataque de íons reativos
I	Número de fótons não absorvidos
I_0	Número de fótons incidente

α	Coeficiente de absorção
RCA	Limpeza química
RTC	Radiant Technology Corp
T	Temperatura
V_E	Velocidade de esteira
$\rho_{\text{média}}$	Refletância média
$\Delta\rho_{\text{média}}$	Variação de refletância média antes e após a queima
ρ_{min}	Refletância espectral mínima
$\Delta\lambda_{\text{min}}$	Variação de comprimento de onda relativo a refletância mínima
APCVD	Deposição física em fase de vapor a pressão atmosférica
J_{sc}	Densidade de corrente de curto-circuito
V_{oc}	Tensão de circuito aberto
Δd	Variação da espessura do filme AR
ρ_{inicial}	Refletância média inicial
ρ_{final}	Refletância média final
$\lambda_{\text{min-inicial}}$	Comprimento de onda correspondente a refletância mínima inicial
$\lambda_{\text{min-final}}$	Comprimento de onda correspondente a refletância mínima final
FF	fator de forma

RESUMO

LY, Moussa. **Influência do Ataque Anisotrópico e do Processo de Queima das Pastas Metálicas em Células Solares Industriais**. Porto Alegre. 2011. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O objetivo desta tese é analisar a influência do ataque anisotrópico e do processo de queima de pastas metálicas em células solares industriais. Para implementar a malha metálica em células solares por serigrafia é realizado um passo térmico de queima de pastas metálicas. Durante este processo, a pasta de prata deve perfurar o filme antirreflexo para estabelecer o contato elétrico com a lâmina de silício. Porém, este processo pode alterar as propriedades do filme antirreflexo e as características elétricas das células solares. Para analisar o efeito deste passo térmico nos filmes antirreflexo, depositaram-se, por evaporação em alto vácuo com canhão de elétrons, TiO_2 , Ta_2O_5 e Si_3N_4 sobre as lâminas de silício texturadas, com e sem camada passivadora de SiO_2 de 10 nm. As espessuras dos filmes foram definidas considerando a reflexão mínima em 550 nm e variaram-se a temperatura e velocidade da esteira do forno usado na queima de pastas. Observou-se que a refletância média aumentou de 0,5% a 1,5% para os filmes de TiO_2 e Ta_2O_5 e de 1,0% a 2,3% para o filme de Si_3N_4 , deslocando a refletância mínima para comprimentos de ondas menores. Concluiu-se que devem ser depositados filmes de maior espessura para compensar estas mudanças na refletância. Em relação ao processo para formação de micropirâmides nas superfícies, o processo foi otimizado usando a refletância média como parâmetro. Para verificar a influência da espessura do filme de TiO_2 nas características elétricas de células solares, foram fabricados dispositivos com estrutura n^+pn^+ .

Palavras-Chaves: Células solares, texturação, filmes AR, metalização

ABSTRACT

LY, Moussa. **Influence of the Anisotropic Etching and Metal Paste Firing Process on Industrial Solar Cells**. Porto Alegre. 2011. Dissertation Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The objective of this dissertation is to analyze the influence of the texture etching and the metal paste firing process on industrial silicon solar cells. In order to implement the metal grid of solar cells by screen-printing, a thermal step to fire metal paste is carried out. During this process, the paste has to be fired through the antireflecting layer to establish the ohmic contact to the silicon wafer. However, the firing process may change the properties of the antireflection film and the electrical characteristics of the cells. To analyze the impact of this thermal step on antireflecting coatings, TiO_2 , Ta_2O_5 and Si_3N_4 films were deposited, by evaporation at high vacuum with electron beam, on textured silicon wafers, coated and uncoated with a 10 nm thick passivating SiO_2 layer. The thin film thickness was set taking into account the minimum reflectance at 550 nm and temperature and belt speed of the furnace was varied. It was observed that the average reflectance increased from 0.5% to 1.5% to TiO_2 and Ta_2O_5 and, for Si_3N_4 films, from 1.0% to 2.3%, shifting the minimum reflection to smaller wavelengths. Concerning the process to obtain micropylamids on the surfaces, process was optimized taking into account the average reflectance. To check the influence of the antireflection film thickness in the solar cell electric characteristics, n^+pn^+ solar cells were manufactured

Key-words: Solar cells, texture etching, antireflection films, reflection

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A conversão direta de energia solar em elétrica por meio de células solares vem se destacando como uma das alternativas para reduzir os problemas atuais e futuros da demanda de energia. Em países desenvolvidos, elevados investimentos estão sendo realizados para o desenvolvimento de dispositivos mais eficientes e/ou econômicos, bem como para a aplicação destes a fim de reduzir as emissões de gás carbônico. Por exemplo, em 2010, a produção mundial foi de 27,2 GW em módulos fotovoltaicos, com um crescimento de 118 % em relação a 2009 [1].

Sabe-se que a sociedade atual é altamente dependente de energia. De certa forma, a sua evolução está relacionada com o desenvolvimento de tecnologias de conversão de energia com o objetivo de aumentar a qualidade de vida. Atualmente, a produção de energia elétrica não é suficiente e os países industrializados estão preocupados com as fontes não renováveis, que se esgotarão e, também, com os problemas ambientais.

Células fotovoltaicas são dispositivos que convertem a energia solar em energia elétrica. Os módulos fotovoltaicos constituídos de células solares, não contêm partes móveis, são “ambientalmente corretos” e apresentam durabilidade superior a 25 anos, podendo ser usados em qualquer parte do mundo.

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 levando em conta fatores que eram anteriormente ignorados, como a questão dos impactos ambientais [2].

O custo elevado é o principal entrave para uma grande expansão desta tecnologia e, por isso, necessita-se ainda mais de investimentos na área de energia solar fotovoltaica. Neste sentido, 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 que são hoje entorno de 14 a 16%.

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

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

Um fator importante na obtenção de células solares de alta eficiência é o controle da refletância da célula, pois sabe-se que uma lâmina de silício polida reflete em média 33 % da radiação solar [3]. Para evitar a alta refletância da radiação solar, a célula de silício é texturada e revestida com filmes finos de antirreflexo (AR). O ataque anisotrópico ou texturação* da superfície de silício tem sido utilizada para diminuir a refletância da célula solar de silício de 33 % para 11 % [3]. A texturação da superfície é obtida pela imersão da lâmina de silício em solução de soda cáustica diluída (NaOH) ou em KOH, água deionizada e álcool isopropílico (IPA). O processo de texturação pode ter um custo elevado devido a quantidade de produtos químicos utilizada. Por isto, há a necessidade de baixar o custo, mas sem modificar as características ópticas da superfície da lâmina. O ataque químico realizado nas lâminas tem com o objetivo, eliminar de 10 μm a 20 μm da superfície do material danificado pelo processo de corte das lâminas e, principalmente, formar na superfície micropirâmides que têm ângulos definidos pelas orientações dos planos do cristal. Teoricamente, a radiação refletida nas faces das pirâmides incide

* Texturar: é fazer com que o próprio objeto passe a ter uma textura, ele próprio, como que de dentro para fora, intrinsecamente (Dicionário do Porto).

Texturizar: significa aplicar uma textura a um objeto; a textura não é propriedade em si do objeto ou da superfície em causa, é algo posterior a sua criação (Dicionário Michaélis).

as faces das pirâmides vizinhas A refletância de uma superfície texturada é igual ao quadrado da refletância de uma superfície polida [2].

Os trabalhos apresentados nas referências [2], [3] e [4] demonstraram que para obter células de silício de alta eficiência, é usado um filme antirreflexo (AR) sobre superfície texturadas, chegando-se a obter a refletância de 2%. Este revestimento é feito usando materiais com TiO_2 , Si_3N_4 , Ta_2O_5 , etc.

Uma tendência mundial para reduzir o custo de produção de células solares industriais é usar lâminas mais finas com espessuras da ordem de 130 μm , mas isto implica em uma menor absorção da radiação e, conseqüentemente, uma menor corrente de curto-circuito. Para promover uma maior absorção da radiação e aumentar a corrente de curto-circuito, estudos estão sendo realizados para o aprisionamento da radiação solar incidente sobre as células com refletores posteriores ou por meio de diferentes técnicas de texturação [4].

Atualmente, a maioria das células produzidas em escala industrial usa a técnica de serigrafia para depositar a malha metálica. Nesta técnica, uma pasta contendo prata e/ou alumínio é depositada sobre a lâmina de silício usando uma máscara para definir a área metalizada. A malha metálica depositada sobre a lâmina deve atravessar o filme AR na queima para estabelecer o contato com o silício. Contudo, o processo térmico (queima das pastas metálicas) pode alterar as características dos filmes AR e também o óxido passivador pode dificultar a realização de contato entre metal e semicondutor [5].

Considerando o exposto anteriormente, o objetivo geral desta tese é analisar a influência do ataque anisotrópico e do processo de queima de pastas metálicas em células solares industriais.

Neste contexto, encontram-se os aspectos inovadores desta tese que foram: a análise do impacto do processo de queima das pastas metálicas sobre os filmes AR, a verificação da necessidade do uso de IPA com banho prévio na texturação

das lâminas de silício e a verificação da influência do filme AR sobre as mesmas. Além disso, otimizou-se a espessura do filme AR de TiO_2 avaliando os parâmetros elétricos das células solares n^+pn^+ , com texturação com e sem imersão prévia em álcool isopropílico e com e sem SiO_2 .

O Capítulo 2 resume alguns aspectos teóricos da redução da reflexão, do aprisionamento da radiação e a metalização por serigrafia. Também é analisada a influência dos filmes AR sobre a eficiência das células solares a partir de simulações com o programa PC-1D.

No Capítulo 3 é apresentada a análise da influência do processo de queima das pastas nas características ópticas dos filmes AR de TiO_2 , Ta_2O_5 , Si_3N_4 em lâminas de silício texturadas.

No Capítulo 4 são descritas as conclusões mais relevantes deste trabalho e os futuros temas de pesquisa.

2. REDUÇÃO DA REFLEXÃO EM CÉLULAS E METALIZAÇÃO POR SERIGRAFIA

2.1. Redução da Reflexão em Células Solares

A conversão fotovoltaica é baseada na geração de pares elétron - lacuna, gerados pela incidência de radiação solar. Existem dois métodos para aumentar a absorção dos fótons. Em primeiro lugar, diminuindo a refletância da superfície da célula solar, aumenta-se o número de fótons que penetram no volume da mesma. Durante muitos anos, foram realizados muitos avanços, dando lugar a um grande número de estruturas que minimizam as perdas por reflexão (camada antirreflexo, texturação, *etch grooves*,) etc. O segundo aspecto é confinar os fótons menos energéticos dentro do volume da célula solar de tal forma que a probabilidade de absorção seja aumentada [6], [7].

A refletância de uma superfície se define como a fração de energia solar refletida em relação à energia incidente. A refletância depende da direção do feixe incidente, do comprimento de onda deste feixe e também das características do material, tais como a composição química e a morfologia, bem como da temperatura entre outros fatores. O valor da refletância de uma superfície depende, portanto, das condições particulares do material e também dos fatores que influenciam a irradiância incidente [7].

Segundo a relação de Kramers-Krönig [7], as medidas ópticas que fornecem mais informações sobre as propriedades eletrônicas de um material são as medidas da intensidade refletida da radiação solar 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:

$$r(\omega) \equiv \frac{E_{ref}}{E_{inc}} \equiv \rho(\omega)e^{i\theta(\omega)} \quad (2.1)$$

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 por meio da expressão [8]:

$$r(\omega) = \frac{n(\omega) + ik(\omega) - 1}{n(\omega) + ik(\omega) + 1} \quad (2.2)$$

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

$$\sqrt{\varepsilon(\omega)} = n(\omega) + ik(\omega) \quad (2.3)$$

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

$$R(\omega) = \frac{E_{ref}^* E_{ref}}{E_{inc}^* E_{inc}} = r^* r \quad (2.4)$$

onde E^* é o complexo conjugado de E e r^* é o complexo conjugado de r [8].

2.1.1 Camada Antirreflexo de Filme Único

Para compreender o funcionamento do filme antirreflexo, é preciso saber que os materiais possuem diferentes índices de refração, ou seja, oferecem diferentes dificuldades à passagem da radiação. Quando um feixe da radiação incide em um material com índice de refração diferente do meio inicial, uma parte desse feixe atravessa a interface e outra parte é refletida. A quantidade da radiação que é refletida na interface entre os dois materiais depende da diferença entre os índices de refração [3], [4].

A redução da reflexão por filmes finos é baseada na obtenção de interferência destrutiva quando a radiação interage com o filme depositado sobre um substrato de maior índice de refração. A Figura 2.1 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 o índice de refração do filme antirreflexo, n_2 é índice de refração do substrato e d_1 é a espessura do filme AR.

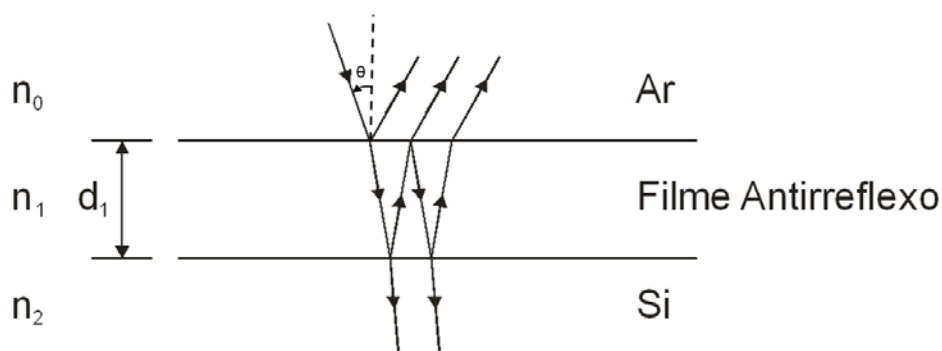


Figura 2.1. Esquema de reflexão da radiação em uma célula solar recoberta com filme AR.

Considerando que R seja a fração da radiação refletida na superfície do material revestido por uma camada de espessura d_1 , esta pode ser calculada por [9]:

$$R = \frac{R_1^2 + R_1'^2 + 2R_1R_1' \cos 2\theta}{1 + R_1^2R_1' + 2R_1R_1' \cos 2\theta} \quad (2.5)$$

onde,

$$R_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \quad (2.6)$$

e

$$R'_1 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad (2.7)$$

R_1 é a radiação refletida na primeira interface e R'_1 é a radiação refletida na segunda interface.

O valor do ângulo θ é:

$$\theta = \frac{2\pi n_1 d_1}{\lambda} \quad (2.8)$$

Quando $n_1 d_1 = \lambda_{\min} / 4$ (onde λ_{\min} é o comprimento de onda correspondente a refletância mínima) a refletância mínima será [9]:

$$R_{\min} = \left(\frac{n_1^2 - n_0 n_2}{n_1^2 + n_0 n_2} \right)^2 \quad (2.9)$$

onde n_0 é o índice de refração do ar, n_1 é o índice de refração do filme antirreflexo, n_2 é o índice de refração do substrato (Si) e d_1 é a espessura do filme antirreflexo.

Por exemplo, sabendo-se que o pico do espectro solar AM1,5G 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 reflexão mínima de 0,1% em 550 nm. 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 2.1 apresenta alguns materiais normalmente usados para revestimento antirreflexo 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 [9] 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 e a 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 Ta₂O₅ deveria ter 71,7 nm. Embora os autores [9] tenham considerado somente o espectro solar AM0 nas simulações de células com ZnS, Zhao e Green [10], utilizando o espectro AM1,5G, obtiveram resultados similares.

Tabela 2.1 Índice de refração (n) de materiais usados para revestimento antirreflexo.

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

Além de produzirem baixa refletância pelo fenômeno da interferência, os filmes AR devem absorver pouco na faixa de sensibilidade da célula solar. Por exemplo, Jellison e Wood [9] comentam que a maioria dos filmes de TiO₂, Ta₂O₅ e Si₃N₄ têm baixa absorptância, colocando que o coeficiente de absorção no pior caso é de 45 cm⁻¹, produzindo uma absorção de somente 0,03 %.

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 [10]. Por outro lado, uma camada muito espessa inviabiliza o uso de filmes AR de maior índice de refração que o SiO_2 . Jellison e Wood [9] 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 [10] 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, para obter a mínima reflexão.

A fim de analisar o comportamento das células solares com os filmes antirreflexo 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 [11]. 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 $x_j = 0,7 \text{ }\mu\text{m}$, resistência de folha $R_{\square} = 42 \text{ }\Omega/\square$, velocidade de recombinação em superfície $S = 10.000 \text{ cm/s}$; 2) região p^+ , $C_S = 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $x_j = 0,6 \text{ }\mu\text{m}$, $R_{\square} = 74 \text{ }\Omega/\square$, $S = 100.000 \text{ cm/s}$, 3) substrato com tempo de vida de minoritários de $100 \text{ }\mu\text{s}$, resistividade de $9 \text{ }\Omega.\text{cm}$, 4) fator de sombra de 6% [12].

Foram simuladas células com espessuras ótimas de ZnS, Ta_2O_5 , TiO_2 e SnO_2 [12]. Os autores observaram [10], [11] que existe um intervalo de aproximadamente 4 nm a 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 $0,1 \%$ absoluto na eficiência.

Deste modo, variações da ordem de 4 nm a 5 nm na espessura do filme podem ser admissíveis em processos de produção de células solares industriais. Também simularam células com um filme de SiO_2 sob o filme AR, com espessuras de até 25 nm , observando que a camada de óxido de silício desloca o mínimo da refletância para espessuras de filme menores que as previstas por $\lambda_{\min}/4n_1$ [12].

2.1.2. Camada Antirreflexo com Múltiplos Filmes

Uma forma de reduzir a reflexão para valores ainda menores que os obtidos com uma camada de filme AR, é depositando várias camadas de filmes finos com diferentes índices de refração, como ilustra a Figura 2.2.

O cálculo da refletância para um filme antirreflexo formado por multicamadas é muito complexo e depende de:

$$R(\lambda, \theta) = f(\theta, \lambda, d_1, \dots, d_j, \dots, d_n, n_1(\lambda), \dots, n_j(\lambda), \dots, n_N(\lambda), \dots, k_j(\lambda), \dots, k_N(\lambda), n_{si}(\lambda), k_{si}(\lambda)) \quad (2.10)$$

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

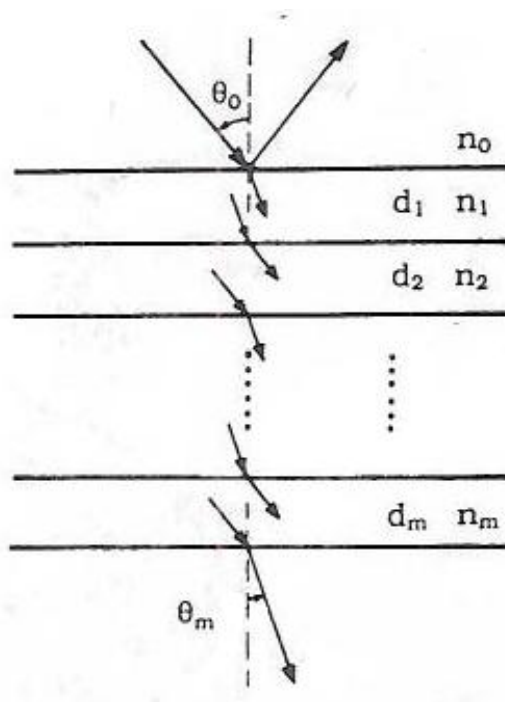


Figura 2.2. Reflexão e transmissão da radiação solar em multicamadas AR, onde n_0 é o índice de refração do ar, n_1 é o índice de refração do primeiro filme AR, n_2 é o índice de refração do segundo filme AR, n_m é índice de refração da m -ésima camada, d_m é a espessura da m -ésima camada e θ_m é ângulo da m -ésima reflexão.

Uma forma de calcular a refletância de uma estrutura de N-camadas é utilizar as matrizes características [9]. Um método 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:

$$r_{\perp}(j) = \frac{n_j \cos \theta_j - n_{j+1} \cos \theta_{j+1}}{n_j \cos \theta_j + n_{j+1} \cos \theta_{j+1}} \quad (2.11)$$

$$r_{\parallel}(j) = \frac{n_{j+1} \cos \theta_j - n_j \cos \theta_{j+1}}{n_{j+1} \cos \theta_j + n_j \cos \theta_{j+1}} \quad (2.12)$$

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

$$n_j = n_j - ik_j \quad (2.13)$$

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

$$n_o \sin \theta_o = n_1 \sin \theta_1 = \dots = n_N \sin \theta_N \quad (2.14)$$

Para duas interfaces, o coeficiente de reflexão de Fresnel composto para cada polarização é dado por:

$$r = \frac{r_1 + r_2 e^{i\delta}}{1 + r_1 r_2 e^{i\delta}} \quad (2.15)$$

onde,

$$\delta = \frac{4\pi n d \cos \theta}{\lambda} \quad (2.16)$$

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 uma estrutura de filmes que tem N camadas ($N-1$ interfaces), a Equação 2.9 pode ser aplicada repetidamente, iniciando da dupla camada inferior para as seguintes, para determinar r_{\perp} e r_{\parallel} em cada região. Assim, a refletância R total da estrutura é obtida usando a equação seguinte:

$$R = \frac{r_{\perp}^* r_{\perp} + r_{\parallel} r_{\parallel}^*}{2} \quad (2.17)$$

onde r_{\perp}^* e r_{\parallel}^* são os conjugados complexos de r_{\perp} e r_{\parallel} respectivamente [9], [10].

Em células solares, a dupla camada é a mais usual, sendo que o aumento em eficiência (η) com um maior número de camadas é muito pequeno a ponto de justificar seu uso. A Figura 2.3 mostra a reflexão e a transmissão em uma estrutura de camada dupla.

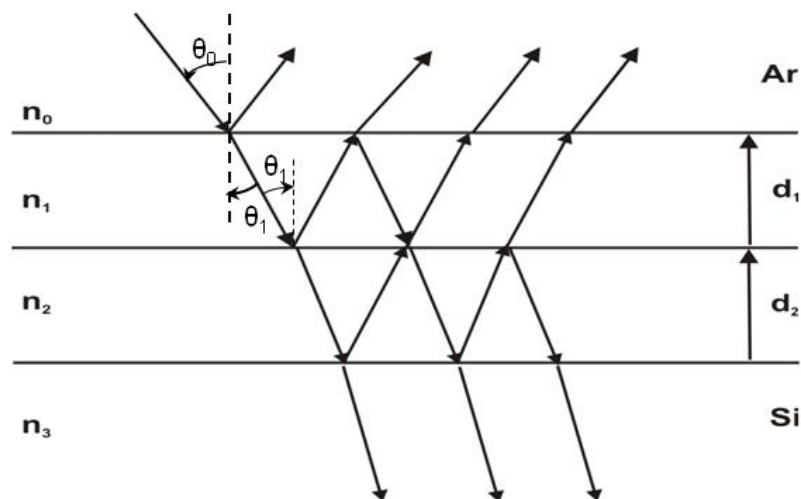


Figura 2.3. Reflexão e transmissão em estrutura de camada dupla. n_0 é o índice de refração do ar, n_1 é o índice de refração do primeiro filme AR, n_2 é índice de refração do segundo filme AR, n_3 é o índice de refração do substrato (Si), d_1 é a espessura do primeiro filme AR, d_2 é a espessura do segundo filme AR, θ_0 é o ângulo incidente no ar e θ_1 é o ângulo incidente na camada d_1 .

Para a estrutura dupla, considerando o mesmo comprimento de onda para ambos filmes, a refletância mínima pode ser calculada por [13], [14].

$$R_{\min} = \left(\frac{n_1^2 n_3 - n_0 n_2^2}{n_1^2 n_3 + n_0 n_2^2} \right)^2 \quad (2.18)$$

Esta reflexão mínima ocorre quando:

$$n_1^2 n_3 = n_0 n_2^2 \quad (2.19)$$

A Figura 2.4 apresenta a refletância de um filme duplo de ZnS + MgF₂ e de um filme simples de ZnS, evidenciando a menor refletância de 2,5 % em média da camada dupla [10], [13]. Estes resultados das refletâncias foram obtidos com o programa PC-1D.

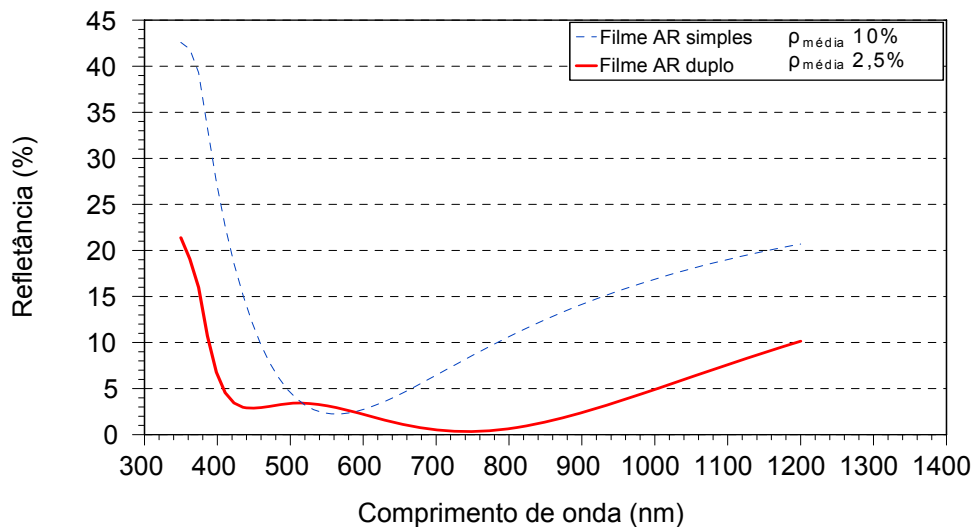


Figura 2.4. Refletância de um filme simples de ZnS (62 nm de espessura) e de um filme duplo MgF₂ (100 nm de espessura) e ZnS (59 nm de espessura). O valor médio apresentado, $\rho_{\text{média}}$, foi calculado para o intervalo dos comprimentos de onda de 400 nm a 1050 nm.

2.1.3. Refletância Média e Refletância Média Ponderada

Como a refletância de uma superfície varia com o comprimento de onda da radiação incidente, muitas vezes se calcula uma refletância média para comparar

diferentes superfícies antirreflexo. Esta refletância pode ser determinada de duas formas: a refletância média ($\rho_{m\acute{e}dia}$) e a refletância média ponderada (ρ_p).

Define-se a refletância média por:

$$\rho_{m\acute{e}dia} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \rho(\lambda) d\lambda / \lambda_2 - \lambda_1 \quad (2.20)$$

Os comprimentos de onda λ_1 e λ_2 definem o intervalo de determinação do valor médio, que pode ser todo o espectro solar ou o intervalo em que a célula solar responde a radiação [10]. No caso de células solares de silício, o intervalo seria de 300 nm a 1200 nm, mas poderia ser reduzido para 400 nm a 1050 nm considerando que resposta espectral é muito baixa fora do segundo intervalo. Além disto, é interessante calcular até 1050 nm, pois em torno deste comprimento de onda começam a aparecer os efeitos de reflexão na face posterior da lâmina, que aumentam a refletância média, mas que não correspondem as características do filme depositado na face frontal.

Embora seja utilizada a faixa de resposta da célula quando se define o intervalo de integração, uma desvantagem de usar este parâmetro é que não se considera a variação da resposta da célula frente à diferentes comprimentos de onda nem o espectro da radiação solar. Como consequência, ao otimizar um filme antirreflexo para células solares de silício, em geral a espessura de filme para obter-se o mínimo da refletância média será levemente diferente da espessura otimizada considerando-se a obtenção da máxima densidade de corrente de curto-circuito, resultado que pode ser observado na Figura 2.5 para o filme de SiO_2 [10].

A refletância média ponderada (ρ_p) considera a resposta espectral da célula solar e o espectro da radiação incidente e pode ser calculada por:

$$\rho_p = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda) \rho(\lambda) EQI(\lambda) d(\lambda) / \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda) EQI(\lambda) d(\lambda) \quad (2.21)$$

onde $F(\lambda)$ é o fluxo de fótons correspondente ao espectro solar e $EQI(\lambda)$ é a eficiência quântica interna da célula solar [10].

A Figura 2.5 apresenta os resultados teóricos da densidade de corrente de curto-circuito e refletância média ponderada de células solares em função da espessura de diferentes filmes AR [10]. Observa-se que a espessura de filme AR que produz o mínimo da refletância ponderada ao mesmo tempo faz com que célula solar tenha a máxima densidade de corrente de curto-circuito, sendo que estes parâmetros são equivalentes para efeitos de otimização de filmes AR quando se considera somente o efeito combinado de reflexão do filme e a resposta espectral da célula solar.

Essa refletancia ponderada poder ser expressada de forma mais simples:

$$\rho_p = 1 - \frac{J_{sc}}{J_{sc}(\rho=0)} \quad (2.22)$$

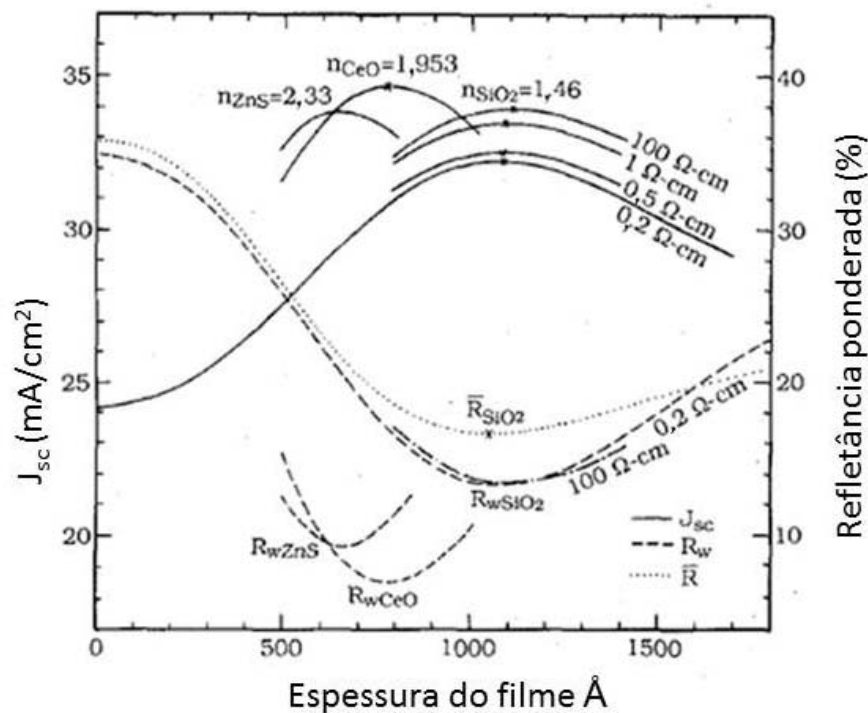


Figura 2.5. Densidade de corrente e a refletância ponderada em função da espessura de filme AR [10].

2.1.4. Texturação

A texturação da superfície de uma lâmina de silício com orientação $\langle 100 \rangle$ é obtida pela imersão da lâmina de silício em solução de NaOH ou em KOH e álcool isopropílico. Esse ataque químico, além de eliminar alguns micrômetros da superfície do material, forma, na superfície, micropirâmides de altura em torno de 5 μm a 7 μm que têm ângulos de $70,4^\circ$ definidos pelas orientações dos planos (111) do cristal [14]. Na Figura 2.6 é apresentada a superfície de uma lâmina de silício texturada com KOH. A Figura 2.7 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.

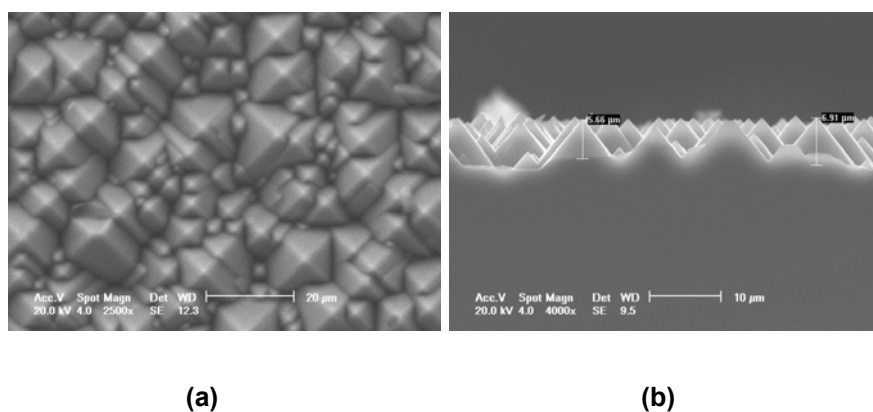


Figura 2.6. Superfície de uma lâmina de silício texturada. Superfícies obtidas no microscópio eletrônico de varredura da PUCRS: (a) vista superior (2500x) e (b) vista lateral das micropirâmides (4000x).

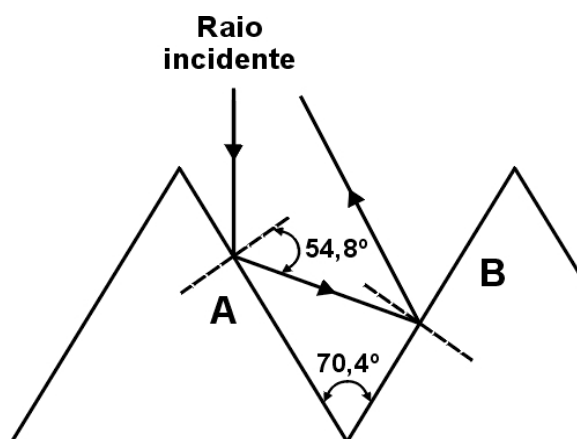


Figura 2.7. Reflexão da radiação solar normal em uma superfície de silício texturada.

A refletância total da superfície texturada pode ser calculada por:

$$R = R_A R_B \quad (2.23)$$

onde R_A e R_B são as reflexões das superfícies das partes A e B representadas na Figura 2.7, respectivamente.

Desde que a radiação incidente não é polarizada, a Equação 2.23 é aplicada às componentes paralela e perpendicular da radiação e a refletância é calculada por:

$$R = \frac{R_{\parallel} + R_{\perp}}{2} = \frac{R_{A\parallel} R_{B\parallel} + R_{A\perp} R_{B\perp}}{2} \quad (2.24)$$

onde os índices \parallel e \perp são referentes às componentes paralela e perpendicular, da radiação polarizada respectivamente. $R_{m\parallel}$ e $R_{m\perp}$ (onde $m = A$ ou $m = B$) são dados pelas equações de Fresnel [9]:

$$R_{m\parallel} = \frac{n_3 \cos \theta_{im} - n_0 \cos \theta_{tm}}{n_3 \cos \theta_{im} + n_0 \cos \theta_{tm}} \quad (2.25)$$

$$R_{m\perp} = \frac{n_0 \cos \theta_{im} - n_3 \cos \theta_{tm}}{n_0 \cos \theta_{im} + n_3 \cos \theta_{tm}} \quad (2.26)$$

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

Para incidência normal, os valores dos ângulos nas Equações 2.25 e 2.26 são: $\theta_{iA} = 54,8^\circ$ e $\theta_{tA} = 16,7^\circ$ 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 2.8 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).

A refletância R_A na parte A esquematizada na Figura 2.8 é dada por [14]:

$$R_A = \frac{r_1 + A \exp\{(i4\pi / \lambda)n_1 t_1 \cos \theta_1\}}{1 + r_1 A \exp\{(-i4\pi / \lambda)n_1 t_1 \cos \theta_1\}} \quad (2.27)$$

onde,

$$A = \frac{r_2 + r_3 \exp\{(-i4\pi / \lambda)n_2 t_2 \cos \theta_2\}}{1 + r_2 r_3 \exp\{(-i4\pi / \lambda)n_2 t_2 \cos \theta_2\}} \quad (2.28)$$

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:

$$r_p^\perp = \frac{n_{p-1} \cos \theta_{p-1} - n_p \cos \theta_p}{n_{p-1} \cos \theta_{p-1} + n_p \cos \theta_p} \quad (2.29)$$

$$r_p^\parallel = \frac{n_{p-1} \cos \theta_p - n_p \cos \theta_{p-1}}{n_{p-1} \cos \theta_p + n_p \cos \theta_{p-1}} \quad (2.30)$$

onde $p = 1, p = 2, p = 3$ e θ_p é dado pelo relação de Snell: $n_p \sin \theta_{p-1} = n_{p-1} \sin \theta_p$. Essas mesmas equações são aplicadas na parte B da Figura 2.8 e a reflexão total é calculada, pela Equação 2.23 [14].

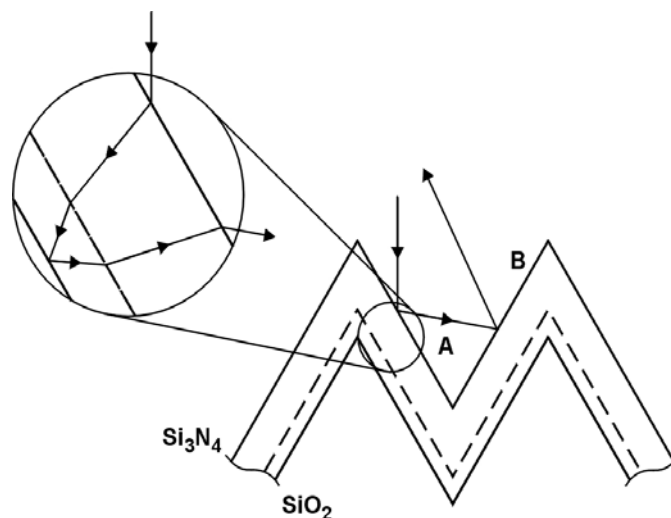


Figura 2.8. Esquema da trajetória de um raio solar incidente em uma célula texturizada e revestida com SiO_2 e Si_3N_4 .

2.1.5. Reflexão e Influência de Superfície Texturada em Células Solares

A Figura 2.9 apresenta a refletância de amostra de silício polida, texturada e texturada com filme AR de sulfeto de zinco. Observa-se que a refletância média é reduzida de 32,4 % para 3,6 %.

Para ter mais homogeneidade nas lâminas e reduzir o custo de produção e a refletância, Sparber e Schultz [15], realizaram um estudo comparativo entre dois métodos de texturação usando lâminas de silício monocristalino e os produtos químicos hidróxido de potássio (KOH), álcool isopropílico (IPA) e bicarbonato de sódio (Na_2CO_3). Os resultados mostraram que a refletância dependia da concentração da solução e do tempo de ataque. A menor refletância obtida foi de 12,5 % usando solução de KOH e de 16,5 % usando solução de Na_2CO_3 .

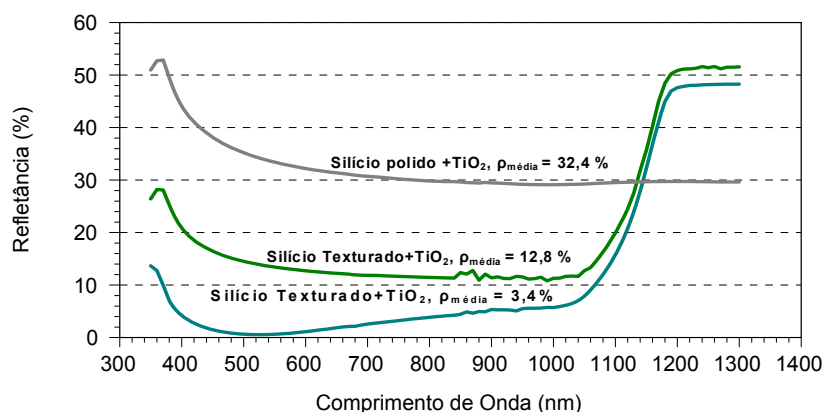


Figura 2.9. Refletância de uma lâmina de silício polida, texturada e texturada com filme de TiO_2 . Os valores médios de refletância correspondem ao intervalo 400 nm a 1050 nm.

Devido ao custo de produção do silício monocristalino, o silício tricristalino foi considerado uma alternativa para substituir o silício monocristalino. A orientação para o tricristal é de (110) que é diferente da orientação (100) de material *Czochralski* (Cz) usado na indústria de módulos fotovoltaicos. Sontag e Hahn [16] produziram células solares usando duas técnicas de texturação em lâminas de silício tricristalino: o mecanismo de *V-groove* e solução de KOH. Comparando as duas técnicas, o processo de *V-groove* produziu células solares com densidade de

corrente de curto-circuito de $38,8 \text{ mA/cm}^2$ ou seja, um ganho de 2,5 % na J_{sc} em relação ao método de texturação com solução de KOH.

King e Buck [17] realizaram um estudo experimental otimizando o processo de texturação com KOH e álcool isopropílico usando a refletância como parâmetro de comparação. Foram usados três tipos de lâminas de silício Cz, MCz (Czochralski-Magnético) e FZ (fusão zonal flutuante) com diferentes resistividades e características superficiais. Este processo de investigação mostrou que as medidas de refletância em lâminas FZ e Cz são similares, em torno de 12 %, mas a refletância entre as lâminas FZ e MCz são ligeiramente diferentes. Otimizando o processo de texturação, descobriu-se que a menor refletância foi obtida usando temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ e 2 % de concentração de KOH e álcool isopropílico.

Com objetivo de implementar um processo de texturação industrial para reduzir a refletância e baixar o custo, Ludemann e Damiani [18] usaram uma solução de ácido nítrico e ácido fluorídrico para formação de microporos. A refletância medida foi de 9 % nas lâminas de silício Cz e após o processo de produção de células com um revestimento AR permitiu a fabricação de células com eficiência de 14,7 %.

Para estudar os efeitos da texturação com a resistência de contato entre o silício e o metal, Coello e Luque [19] fizeram uma comparação da técnica da texturação alcalina composta com uma solução de KOH e ácida composta por HF, HNO_3 e H_2SO_4 . Foi usada a técnica de metalização por serigrafia em lâminas do tipo Cz. Os resultados mostraram que a medida da resistência de contato em lâminas não texturadas foi de $2,85 \times 10^{-3} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$. Para lâminas texturadas com KOH, a resistência de contato foi de $5,54 \times 10^{-5} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ e para lâminas texturadas com ácido, a resistência de contato foi de $3,62 \times 10^{-5} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$. Nesta pesquisa foi concluído que a lâmina não texturada apresenta maior resistência de contato comparada com a técnica da texturação em solução alcalina e da texturação em solução ácida.

Para reduzir o consumo de álcool isopropílico por razões econômicas, a texturação de lâminas de silício monocristalino, usando uma solução aquosa de

hidróxido tetra-etílico de amônia (TEAH) foi investigada como alternativa para o método convencional de texturação baseado em solução de KOH ou NaOH. A influência da concentração de TEAH (2, 5, 10, 15 e 20 em porcentagem de massa), da temperatura (70 °C, 80 °C e 90 °C) e do tempo de ataque (10 min a 3 h) sobre a refletância foram estudados. O melhor resultado obtido foi de 13,7 % de refletância no intervalo do comprimento de onda de 400 nm a 1100 nm, para a massa de TEAH de 5 %, temperatura de 80 °C e tempo de ataque de 20 min [20].

A texturação de lâminas de silício multicristalino (Si-Mc) é um tema de investigação atualmente. O ataque alcalino pode não produzir superfícies uniformemente texturadas devido ao inevitável contorno dos grãos e as diferentes orientações dos mesmos. Existem várias técnicas de texturação, mas a mais usada para lâminas de Si-Mc é a texturação por ataque isotrópico com solução de HF+HNO₃+H₂O e o ataque RIE (ataque de íons reativos). O RIE é um ataque “seco”, sem uso de produtos químicos. A lâmina é submetida a um ambiente de plasma com íons reativos e sob a influência de determinados gases como SF₆ (hexafluoreto de enxofre) e O₂. A superfície é atacada e formam-se cavidades. Essa técnica reduz a refletância das lâminas e ao mesmo tempo deixa as cavidades homogêneas, desde que se controlem os diferentes parâmetros como a pressão e o fluxo de gases.

O método de ataque por íon reativo (RIE) foi usado por Inomata [21], em células multicristalinas para redução da refletância e melhoria do aprisionamento da radiação solar nas células fabricadas. Com essa técnica de RIE, foram obtidas células solares com eficiência de 17,1 % e com o método convencional, células de 16,4 % usando em ambas filme antirreflexo de Si₃N₄.

O mesmo método (RIE) foi também usado por Takahashi [22], em silício monocristalino para analisar os efeitos da texturação, do aprisionamento da radiação solar e da resistência de contato entre o metal evaporado e o silício. A refletância média das lâminas foi de 15 % entre o comprimento de onda de 400 nm a 1000 nm. As células apresentaram eficiência de 13 %, com texturação por RIE e com uma camada antirreflexo de Si₃N₄. A texturação com o método convencional produziu células com eficiência de 11,3 %.

Usando a técnica de RIE, a equipe da *Kyocera Corporation* implementou um processo de produção industrial em lâminas de Si-Mc. Com essa técnica, foram produzidas células solares de 150 mm x 150 mm com eficiência de 17,1 % usando nitreto de silício para formar a camada antirreflexo [23].

Sabendo-se da dificuldade de reduzir a refletância em lâminas de Si-Mc devido a orientação aleatória dos grãos, Panek e Lipinski [24] desenvolveram outra técnica. Nesta as lâminas são atacadas com 30 % de KOH por um tempo de 15 min a uma temperatura de 80 °C para remover a camada danificada. Após, as lâminas são lavadas em água deionizada por 25 min e álcool isopropílico durante 15 min na temperatura de 25 °C e depois as lâminas são texturadas com álcool isopropílico e 40 % de KOH em 15 min a uma temperatura de 80 °C. Com o uso de filme antirreflexo, as células atingiram eficiências de 13,1 % com filme AR de TiO₂ e de 13,7 % com filme AR de Si₃N₄.

2.1.6. Influência do Vidro sobre a Reflexão de uma Célula Solar

Para a proteção das células solares de choques, dos esforços mecânicos externos e dos agentes atmosféricos, as células são encapsuladas entre camadas de vidro temperado como cobertura, acetato de vinila (EVA) e Fluoreto de polivinila (Tedlar).

A utilização do vidro para o encapsulamento das células solares altera a reflexão das mesmas. Para uma célula solar de silício ($n_{Si}=3,8$), o filme AR ótimo deve ter um índice de refração que é a raiz quadrada do índice de refração do silício, ou seja, 1,9. Como o vidro tem um índice de refração de aproximadamente 1,5, o valor ótimo do índice de refração do filme AR cresce para um valor próximo de 2,3 [10]. A Figura 2.10 apresenta a refletância de lâminas de silício polidas não encapsuladas, isto é, “no ar” e encapsuladas, isto é, “sob vidro” [10]. Como se pode ver, com o filme ótimo para ser usado sob vidro, ao se introduzir o encapsulamento a refletância é reduzida para comprimentos de onda acima do valor de mínima refletância. No caso de filmes com índice de refração ótimo para células solares sem

encapsulamento, a colocação do vidro retira a condição de refletância zero do filme interferencial, aumentando a refletância espectral no intervalo de 450 nm a 800 nm.

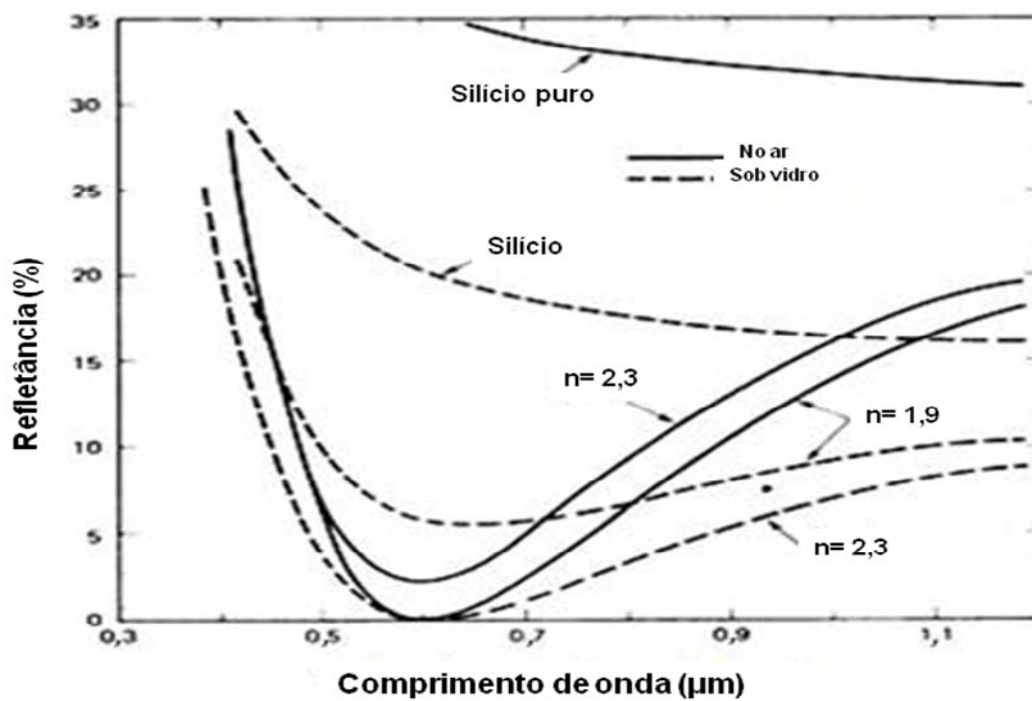


Figura 2.10. Refletância de lâminas de silício polida não encapsulada (no ar) e encapsulada (sob vidro) [10].

A Figura 2.11 mostra a refletância de lâminas de silício recobertas com filme AR de TiO_2 , que tem um índice de refração de aproximadamente 2,3, sob ar e encapsuladas sob vidro [25]. O filme simples de TiO_2 apresentou uma refletância média ponderada de 8,6% (de 350 nm a 1150 nm, não descontando a refletância da face posterior da lâmina de silício) e o duplo, também de TiO_2 (duas camadas depositadas de forma distinta para obter dois índices de refração), de 6,5%. Ao colocar sob vidro, o filme duplo apresentou uma ρ_p de 7,0%, pois a refletância aumentou no intervalo de 500 nm a 1030 nm. Os autores explicaram tal efeito pela não obtenção de filmes ótimos para a camada superior do filme duplo [25].

Em relação a filmes de nitreto de silício (SiN_x), Grunow e Krauter [26] simularam células solares com e sem encapsulamento e concluíram que em células multicristalinas “reais”, isto é, não texturadas, com elevada recombinação na

superfície frontal e baixo tempo de vida dos portadores minoritários, que atingem densidade de corrente de curto-circuito de $31,1 \text{ mA/cm}^2$, mesmo considerando as perdas de absorção no EVA e no vidro e a reflexão na interface ar/vidro, o encapsulamento pode aumentar a corrente elétrica em até 3,4%.

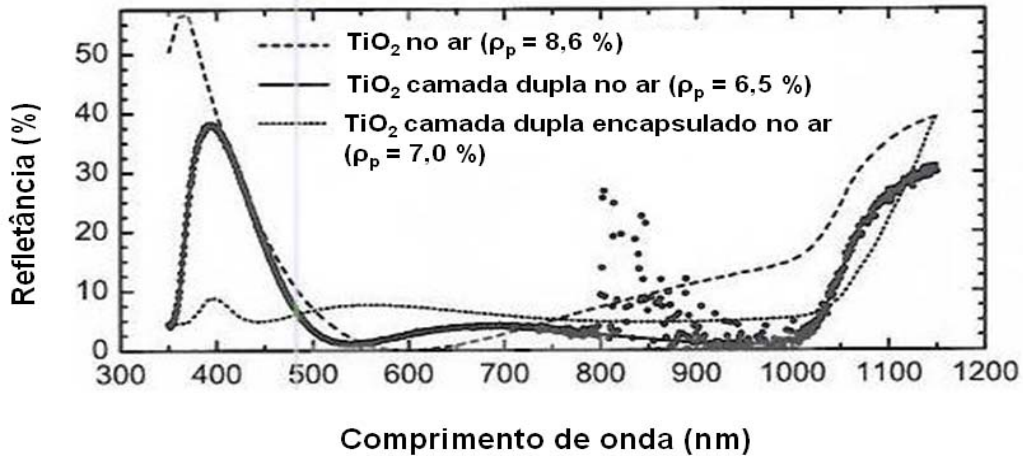


Figura 2.11. Refletância de uma célula com filme de TiO_2 com dupla camada de TiO_2 no ar e com encapsulamento em função de comprimento de onda [24].

2.1.5. Absorção da Radiação Solar no Silício

A absorção da radiação solar em um material está baseada em uma exponencial decrescente em função do coeficiente de absorção e da espessura do material.

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-\alpha(\lambda)x] \quad (2.31)$$

onde I é o número de fótons não absorvidos, I_0 é o número de fótons incidente, α é o coeficiente de absorção para o comprimento de onda e x é a distância percorrida pelos raios solares. Partindo desta equação pode-se definir a função densidade de probabilidade de absorção de um fóton [27]:

$$I_a(\lambda) = \alpha(\lambda) \exp[-\alpha(\lambda)x] \quad (2.32)$$

Esta é uma função de densidade exponencial com a constante da curva dada por $1/\alpha$. Isto significa que para um comprimento de onda dado, o caminho médio

percorrido pelos fótons antes de serem absorvidos é calculado por $\alpha(\lambda) x = 1$. Pode-se definir a partir desta expressão, a probabilidade de absorção de um fóton para um dado comprimento de onda para o caminho a ser percorrido x .

Pode-se calcular a absorção de fótons em silício considerando os valores do coeficiente de absorção publicado pelo M. Green [10]. Para comprimentos de onda de 900 nm obtém-se que o caminho médio percorrido é de 33 μm , com uma probabilidade de absorção de 99,9 %, para a espessura típica de células solares de silício (entre 250 μm e 300 μm). Portanto, pode-se afirmar que os fótons com comprimento de onda inferior a 900 nm não precisam ser aprisionados. Para maiores comprimentos de onda, o caminho que deve ser percorrido por fótons para obter uma percentagem adequada de absorção é maior do que a espessura da célula. Deste modo, estes fótons necessitam de alguma forma de aprisionamento para ter uma alta probabilidade de absorção [27].

2.1.6. Aprisionamento da Radiação Solar

Nos últimos anos, os pesquisadores vêm trabalhando em técnicas para melhorar a eficiência de células solares. Para maximizar a tensão de circuito aberto de uma célula solar, as recombinações devem ser minimizadas em toda a célula e uma forma eficaz de reduzir a quantidade de recombinação é reduzir o volume da célula. No entanto, uma menor espessura implica em menor volume para absorção da radiação solar. Para reduzir os efeitos desta menor absorção, utiliza-se a técnica de aprisionamento da radiação solar.

O aprisionamento da radiação solar é o processo pelo qual os fótons são forçados a percorrer um maior caminho óptico no material. O mesmo termo é também utilizado para às múltiplas reflexões da radiação solar incidente nas superfícies internas da célula com superfície texturada, que reduz a perda global por reflexão. O aprisionamento da radiação solar pode ocorrer mudando a estrutura das células para randomizar a radiação refletida na face posterior do dispositivo ou produzindo uma superfície na face frontal que força a radiação solar a não incidir perpendicularmente à superfície [28].

2.1.6.1. Aprisionamento com Superfícies Refletores Lambertianas

A Figura 2.12 (a e b) mostra dois tipos diferentes de aprisionamento da radiação solar. No primeiro esquema, apresentado na Figura 2.12 - a, para sair do material da lâmina semicondutora, a radiação deverá atingir a superfície externa superior num ângulo em relação à normal igual ao arcosseno de (n_2/n_1) , onde n_1 é o índice de refração do material semicondutor; para caso do ar n_2 igual a 1 e ângulo é de 16° a 17° para o silício. O restante da radiação será refletida na interface superior por reflexão interna total. Isto significa que apenas uma fração da radiação incidente escapará da lâmina semicondutora. No segundo esquema, apresentado na Figura 2.12- b, uma estrutura geométrica regular é formada na lâmina para orientar a maior parte da radiação refletida em relação a normal [28], [29].

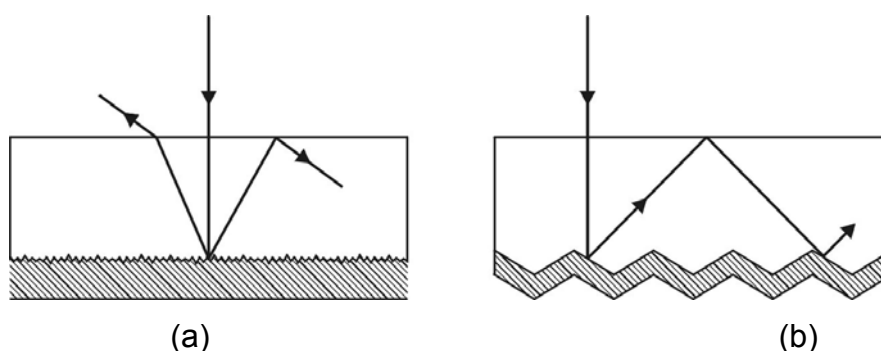


Figura 2.12. Esquemas de aprisionamento da radiação em uma célula solar. (a) Superfície interna posterior com reflexão difusa e (b) geometria para produzir reflexões internas não normais à superfície.

O aprisionamento da radiação pelo esquema de superfícies posteriores lambertianas, como mostra a Figura 2.12 (a e b) pode ser analisado, considerando que o refletor posterior reflete a radiação de forma uniforme em todas as direções, independentemente do ângulo de incidência. A principal característica para esta análise é que, com baixa absorção, uma fração da radiação igual a $1/n_1^2$ será perdida na superfície frontal após cada reflexão a partir da superfície posterior. A radiação solar não perdida é refletida na parte posterior da célula. Em cada passagem da radiação pelo volume da célula, esta percorre uma distância média que é igual a duas vezes a espessura da célula, devido à sua direção ser oblíqua em relação a normal da superfície frontal [29].

2.1.6.2. Aprisionamentos com Esquemas Geométricos

Os níveis de aprisionamento da radiação solar alcançados por esquemas de randomização ou lambertiano limitam as máximas eficiências que podem ser obtidas com células solares. Nestes esquemas, os limites serão impostos para células solares com resposta isotrópica, isto é, células cuja resposta a radiação independe do ângulo de incidência da mesma. Contudo, o ângulo de incidência da radiação solar durante o ano é previsível e uma célula solar ótima deveria aproveitar melhor a radiação incidente de forma normal, que corresponde aos períodos do dia com maior irradiância solar.

A teoria de aprisionamento de radiação por esquema geométrico é mais complicada quando comparada ao esquema de aprisionamento por randomização. Contudo, pode-se usar o traçado de raios para analisar tais esquemas que podem ser bidimensional ou tridimensional.

2.1.6.2.1. Geometria Bidimensional

O esquema apresentado na Figura 2.13 está baseado na reflexão da radiação solar sobre uma superfície posterior oblíqua. Os raios refletidos nesta superfície incidem na superfície frontal e sofrem reflexão interna total. Na pior situação de aprisionamento da radiação, quando ela incide no centro, perpendicularmente a superfície frontal, a reflexão terá apenas quatro passagens em toda a célula, como é ilustrado na Figura 2.13 por meio de linhas tracejadas. Para raios incidentes em outros pontos (linhas contínuas na Figura 2.13), a probabilidade de ter múltiplas reflexões é muito maior, implicando em uma maior absorção.

O aprisionamento da radiação solar depende do ponto de incidência da radiação na superfície. Em algumas geometrias, há áreas que farão que a radiação incidente tenha maior caminho óptico, garantindo uma maior possibilidade de absorver a radiação. No entanto, quanto maior o caminho óptico possível, menor é esta área. Algumas geometrias têm o caminho óptico da radiação incidente aproximadamente infinito sobre uma área muito pequena. O número médio de

reflexões geralmente está em torno de 4 e 15 passos, menor que o obtido com superfícies lambertianas [29].

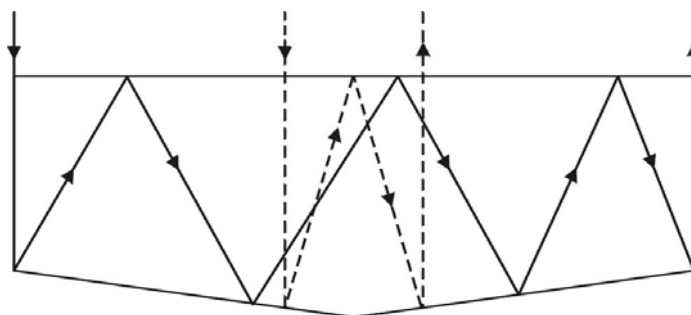


Figura 2.13. Esquema bidimensional para aprisionamento da radiação solar.

Outra geometria bidimensional que recebeu atenção é o caso dos “grooves” sobre a superfície frontal, particularmente quando são formados pela interseção dos planos cristalográficos (111).

Neste tipo de estrutura, a radiação incidente sofrerá duas reflexões em toda célula como é apresentado na Figura 2.14 - a. Os únicos raios que não escapam após a dupla reflexão são aqueles que sofrem reflexão interna total nas paredes internas dos *grooves*. Contudo, se a simetria é destruída, como mostra a Figura 2.14 - b, o aprisionamento é melhorado.

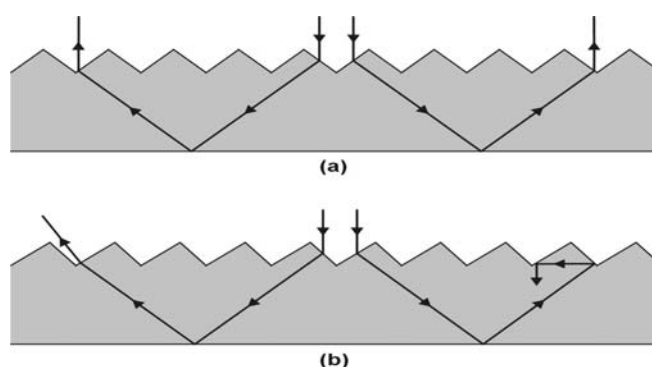


Figura 2.14. Esquema de aprisionamento da radiação solar com uma estrutura de superfície frontal formada com *grooves* na interseção do plano (111): (a) estrutura simétrica e (b) estrutura ligeiramente inclinada.

2.1.6.2.2. Geometria Tridimensional

A introdução de planos adicionais em estruturas bidimensionais como as da Figura 2.14 pode aumentar a eficácia do aprisionamento da radiação. Deste modo, obtêm-se pirâmides em vez de *grooves* e estas pirâmides podem ser formadas por ataques anisotrópicos. Com uma superfície posterior planar, uma imagem desta região pode ser definida descrevendo as áreas onde os raios refletidos pela superfície posterior reemergem internamente na superfície da pirâmide, com ilustra a Figura 2.15. A porção da pirâmide na qual a região desta imagem recai depende da geometria, especificamente, da razão entre o tamanho da pirâmide e a espessura da lâmina [29].

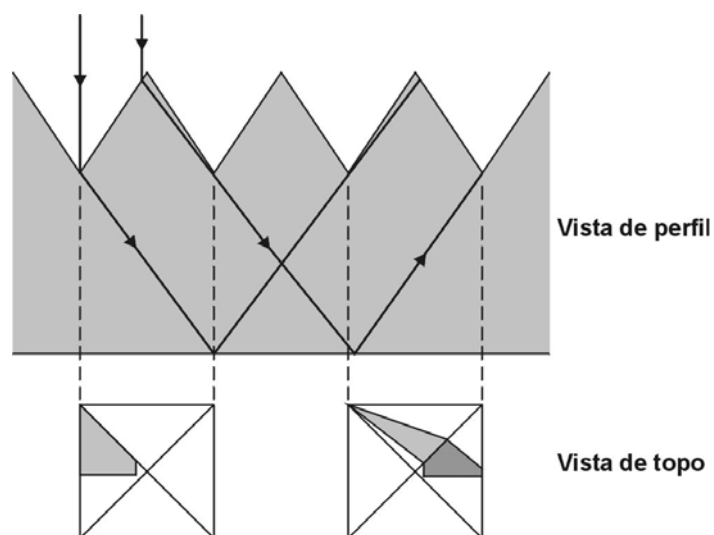


Figura 2.15. Esquema do caminho dos raios solares em pirâmides regulares.

A Figura 2.16 mostra o percentual da radiação aprisionada em função do número de reflexões na célula. O desempenho de uma determinada configuração de pirâmides para aprisionar a radiação depende da geometria destas pirâmides.

O esquema de pirâmides de mesma altura distribuídas aleatoriamente tem o melhor desempenho para o aprisionamento da radiação solar comparado as outras estruturas geométricas. Contudo, na prática, isto se torna muito difícil de realizar, devido às dificuldades em controlar as dimensões das pirâmides. Estruturas com disposição regular das pirâmides são mais repetitivas e Smith e Roghati [30]

demonstraram que as pirâmides invertidas têm um desempenho um pouco melhor quando comparada à estrutura com as pirâmides voltadas para cima.

Três casos diferentes de estruturas com pirâmides têm sido apresentados para melhorar a capacidade de aprisionamento da radiação solar. No primeiro, adiciona-se uma estrutura de reflexão na superfície posterior. No segundo, projeta-se uma configuração de pirâmides de tal forma que a imagem das pirâmides recaia em locais desejados. A terceira forma de melhorar o aprisionamento da radiação é baseada na inclinação da estrutura piramidal frontal [29].

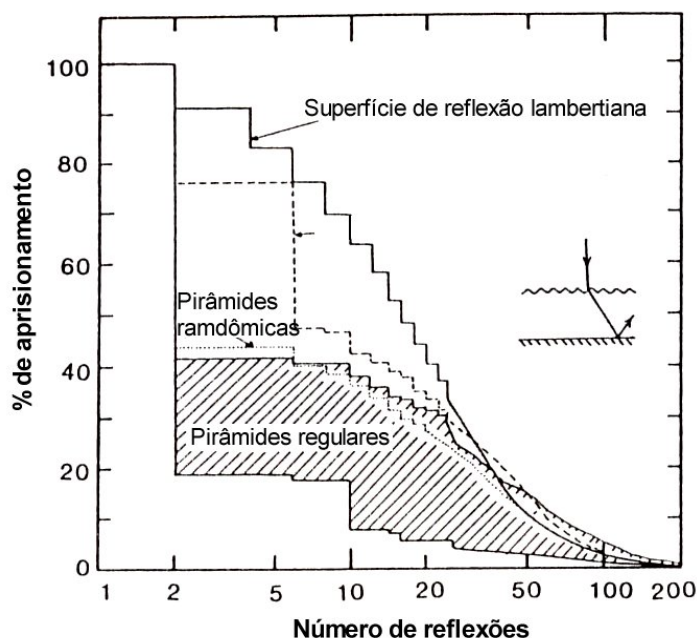


Figura 2.16. Percentagem do aprisionamento da radiação solar em função do número de reflexões numa superfície randomizada, com pirâmides regulares e com pirâmides randomizadas [29].

2.2. Metalização de Células Solares e Filmes Antirreflexo

A serigrafia é considerada a técnica mais econômica para a produção industrial de células solares. A metalização por serigrafia está baseada em dois equipamentos: “screen-printer” e forno de queima das pastas. No primeiro, uma pasta contendo prata ou prata e alumínio é depositada sobre a lâmina de silício formando a malha através do desenho previamente gravado em uma máscara. Depois, as lâminas são colocadas em um forno para secagem da pasta sob

temperatura de ordem de 150 °C a 200 °C. A face posterior das lâminas passa pelo mesmo processo e, logo após, as mesmas retornam ao forno para a queima final das pastas, sob temperaturas entre 700 °C e 1000 °C, estabelecendo o contato elétrico com o silício [5], [31].

Na metalização por serigrafia em células solares, os equipamentos usados são robustos, e a técnica pode ser facilmente automatizada. Neste processo de metalização, um rodo distribui a pasta metálica sobre a tela, com a malha de metalização previamente definida. Os passos do processo estão esquematizados na Figura 2.17.

A tecnologia de impressão da malha de metalização por serigrafia conta com máquinas de impressão automatizadas, que garantem regulagens precisas. A pressão, a inclinação e a velocidade do rodo são constantes. Além disso, possuem sistemas automáticos de registro, estufas, secadoras, etc, fazendo do processo serigráfico uma técnica que permite alta qualidade de reprodução da malha de metalização.

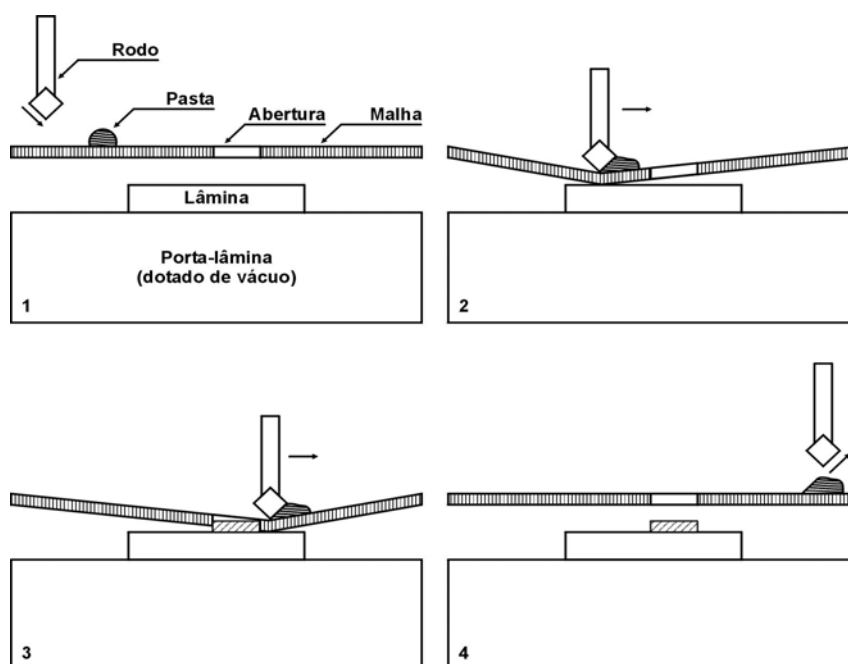


Figura 2.17. Esquema do processo de metalização por serigrafia para deposição da pasta metálica sobre a lâmina de silício.

Os fatores que afetam a qualidade da malha de metalização por serigrafia são: a viscosidade da pasta, a área de serigrafia, a tensão na tela, a velocidade do rodo e a distância entre a lâmina e a tela.

A tela é confeccionada com fios entrelaçados de diâmetro da ordem de micrometros mantidos sob tensão, com uma camada de emulsão orgânica que define a área por onde a pasta não irá passar.

O contato de uma célula solar deve obedecer a certas exigências, tais como ter baixa resistência de contato com o silício, boa resolução da trilha, boa soldabilidade, boa adesão e baixo custo. Uma das desvantagens da serigrafia é o alto custo das pastas metálicas.

2.2.1. Queima de Pastas de Metalização

Seguindo o processo de serigrafia, a pasta metálica é secada e queimada quando, então, interage com o silício. Para realizar esse processo pode-se utilizar um forno de esteira, que oferece como vantagem a obtenção de temperaturas elevadas de 700 °C a 1000 °C e tempo curtos de processamento. Não é conveniente submeter nem a pasta nem a lâmina duas vezes ao processo de queima. Por isto, aplicam-se as pastas sobre as superfícies frontais e posteriores, passando por dois passos de secagem, mas somente um processo de queima final.

A pasta serigráfica constitui-se de uma mistura que contém: uma porção metálica, vidro (óxidos), modificadores, solventes e polímeros não-voláteis ou resinas. Os componentes da pasta tem as seguintes funções [5], [31]:

- Fase funcional, que consiste da porção metálica (prata e/ou alumínio no caso das pastas condutivas para serigrafia); responsável pela condução da corrente elétrica.

- Fase de união, que proporciona a interação da pasta com o substrato durante a queima a altas temperaturas. Também é chamado de *glass frit*, que é uma mistura de óxidos metálicos e dióxido de silício fundida para formar uma parte vítrea

uniforme. Este é o material responsável pelo ataque da camada antirrefletora normalmente depositada sobre a célula solar antes da etapa da metalização.

- Resinas ou ligantes, que atuam como um portador do metal e consistem em solventes voláteis e polímeros não-voláteis. Estas substâncias evaporam durante os passos de secagem e pré-queima, sendo também responsáveis pelo comportamento pseudoplástico e pela adesão da pasta no substrato durante a impressão.

- Modificadores, que são pequenas porções de aditivos específicos de cada fabricante. Estes controlam o comportamento da pasta antes e depois do processamento. Os modificadores incluem combinações de elementos, tais como Ge, Bi, Pb, Li, Cd, In e Zn [5], [31].

Na segunda fase durante a queima sob alta temperatura os vidros dissolvem o óxido e / ou filme AR presente na superfície da lâmina e permitem as interações dos metais com o silício. Assim, as linhas metálicas apresentam alta condutividade e bom contato físico e elétrico com o semicondutor.

A composição da pasta deve ser suficientemente densa para produzir linhas contínuas e a viscosidade deve ser baixa durante a serigrafia. Isto assegura que a pasta seja propriamente transferida para o substrato através das aberturas da tela [29].

Para realizar o processo de secagem pode-se utilizar tanto um forno de esteira quanto uma estufa. O primeiro oferece a vantagem da realização de um processo em menores tempos e com a possibilidade de encadear-se com o passo seguinte de queima [5], [31]. O processo completo segue as seguintes etapas:

- Secagem: é realizada para evaporar todos os solventes contidos na pasta, que podem causar bolhas de gás sob altas temperaturas, resultando no rompimento da metalização. A secagem é realizada em temperaturas da ordem de 150 °C;

- Pré-queima: é realizada em temperaturas entre 300 °C e 400 °C para expulsar os ligantes orgânicos;

- Queima: nesta etapa a prata interage com o substrato de silício. A queima convencional é realizada sob temperaturas entre 700 °C e 950 °C, tendo como objetivos propiciar a combustão dos ligantes, ativar a parte metálica, consolidar o contato elétrico e a aderência mecânica e, no resfriamento, promover a cristalização metálica.

Os fornos de esteira utilizados atualmente são providos de lâmpadas cuja emissão de radiação situa-se no infravermelho e no visível. Estas são agrupadas por zonas controladas de maneira independente. Em um único passo do processo é possível realizar a queima dos ligantes, seguido da fusão dos vidros e da sinterização dos demais componentes, processo que se inicia em 600 °C [31]. A Figura 2.18 apresenta o esquema de um forno de esteira para a queima de pastas e a Figura 2.19 o perfil de temperaturas em cada fase do processo.

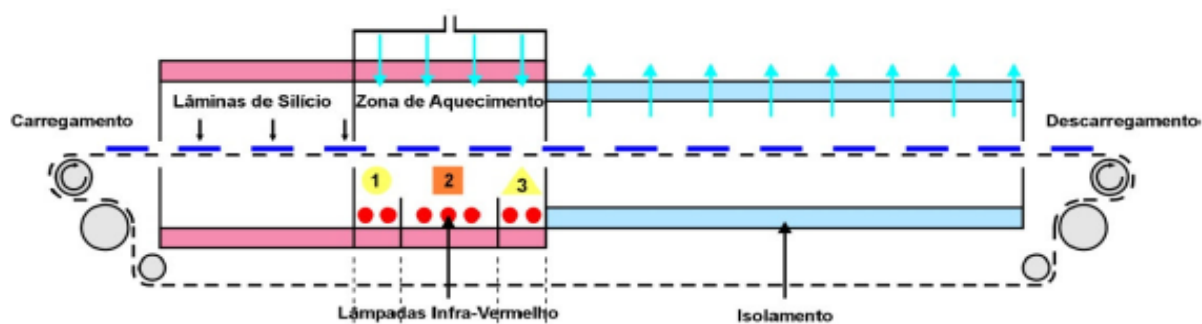


Figura 2.18. Esquema do forno da queima de pastas serigráficas.

Neste tipo de forno é necessário estabelecer um fluxo de ar com o objetivo de criar uma atmosfera adequada para a queima dos ligantes [5], [31]. O sentido que se dá o fluxo de ar é inverso à direção do movimento da esteira, de tal forma que se possam evacuar gases procedentes da combustão e para evitar que estes fluam até a zona de máxima temperatura, já que podem modificar as características finais do contato [5].

Em todo o processo de serigrafia existem dois aspectos básicos a serem considerados: a composição da pasta e as condições da queima. A composição da pasta é fundamental porque determina a viscosidade (e, portanto, influi na

definição), a resistividade do composto metálico final e, juntamente com outros fatores, a resistência de contato.

Esta resistência é bastante variável em função da pasta e do processo da queima. Durante a queima a alta temperatura, os componentes da pasta, na fase líquida, entram em contato com a superfície da lâmina. O óxido, a camada antirreflexo ou outras películas presentes na superfície podem dissolver-se em alguns componentes da pasta, permitindo realizar contato através dos mesmos. Se esta for mais agressiva, pode dissolver inclusive parte do silício, podendo também originar correntes de fuga que devem ser evitadas [5], [31].

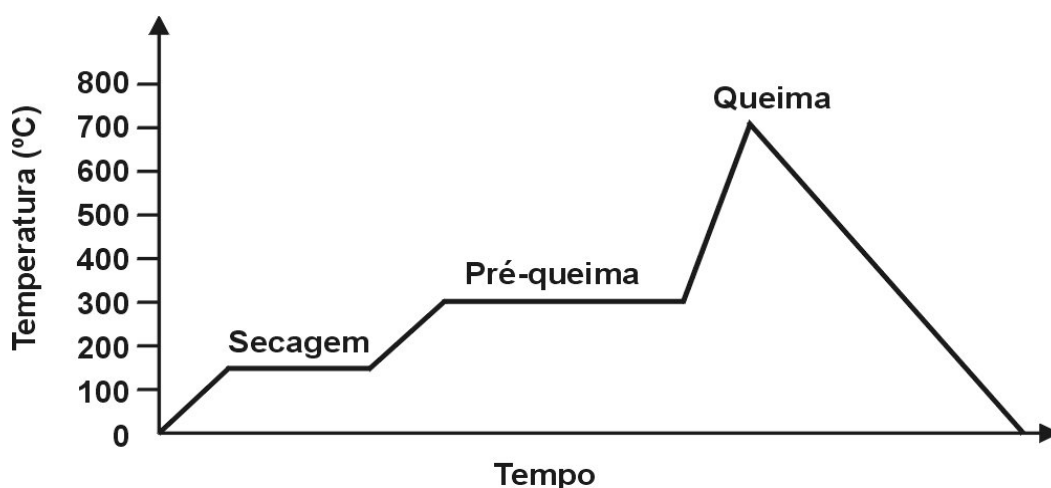


Figura 2.19. Faixa de temperaturas em cada fase do processo [31], [32].

2.2.2. Perfuração de Filme AR

Os contatos formados com a pasta de prata por serigrafia penetram em torno de $0,3 \mu\text{m}$ na lâmina de silício. Conseqüentemente, uma junção de aproximadamente $0,6 \mu\text{m}$ de profundidade é realizada para impedir que a prata alcance esta região. Ao mesmo tempo, é necessária uma concentração superficial de fósforo de 10^{20} átomos/ cm^3 a fim de obter uma baixa resistência de contato e um elevado fator de forma [31].

O *glass frit* ataca a camada antirreflexo e se incorpora no silício. O *glass frit* não é muito importante para controle de resistência de contato, sendo necessário para um bom contato elétrico e mecânico. No entanto, o tipo e a quantidade de *glass*

frit são responsáveis pela queda na tensão de circuito aberto e pela degradação do fator de forma quando a temperatura da queima é muito elevada [31].

A espessura do óxido para passivação da superfície e a espessura da camada antirreflexo influenciam na formação do contato, dificultando a perfuração do óxido e/ou filme antirreflexo. O filme AR na célula solar se comporta como uma barreira no processo de perfuração, impedindo um bom contato entre a pasta e o silício [5].

Se a queima for agressiva, a alta temperatura e por tempos relativamente grandes a pasta pode perfurar a junção, originando correntes de fuga [31]. Sob resfriamento, o excesso do silício contido na pasta cristaliza epitaxialmente, e parte das partículas de Ag dissolvidas na pasta e no silício, que estão incrustadas na superfície do silício, formam o contato direto com o emissor. Em células solares, a pasta de prata tem uma concentração de vidro de cerca 2 % a 10 % e o ataque adequado pelo *glass frit* não pode ultrapassar a profundidade de junção da superfície da célula. A degradação da tensão de circuito aberto pode ocorrer quando não há otimização do *glass frit* dissolvido na superfície do silício, contaminado e recristalizado em grande quantidade na região do emissor. No caso de uma pasta de prata sem o “glass frit”, a célula terá uma baixíssima tensão de circuito aberto devido ao fato que a pasta não realizará um bom contato elétrico e mecânico com o silício. Para obter uma alta tensão de circuito aberto é preciso otimizar a temperatura de queima.

Usando a microscopia eletrônica de transmissão Huljic et al [33] pesquisaram as propriedades microestruturais da espessura de contato da pasta de Ag na célula com filme AR de Si_3N_4 e com a queima na temperatura de 700 °C a 800 °C. Os resultados indicam que a camada *glass frit* está presente entre os cristalitos e os grãos de Ag formando a maior parte do contato.

As propriedades microestruturais do *glass frit* foram estudadas usando a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e a microscopia de força atômica (AFM) [34]. Para microscopia eletrônica de transmissão observou-se que, a interface de contato é composta principalmente de 100 - 500 nm de Ag e que penetram no

silício, em média, até 100 nm de Ag. Os cristais são principalmente epitaxiais em relação ao silício, indicando o seu crescimento a partir do *glass frit* fundido. Pela microscopia de força atômica com acessório para medida de condutividade mostrou-se que os cristalitos na interface formam um contato de baixa resistividade com o emissor o silício. A penetração do *glass frit* no emissor do silício é susceptível de contribuir para a fuga de corrente da junção pn.

Com objetivo de produzir células com redução de custo de produção e de alta eficiência, Alan et al [35] investigaram o contato utilizando a pasta de prata sem Pb e Cd. O contato elétrico é produzido após a fase de ligação de vidro que ataca o filme de nitreto de silício. A pasta de prata interage com o silício para formar uma camada muito fina de vidro eletricamente condutivo na interface Ag/Si. Após a otimização da queima, foram obtidas células com fator de forma de 78 %.

3. INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE QUEIMA DAS PASTAS NAS CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS DE FILMES ANTIRREFLEXO

A técnica de metalização por serigrafia para realização dos contatos de prata e (Ag) é a mais comum usada para a produção de células solares de silício. Durante o processo de queima, as pastas de Ag perfuram o revestimento antirreflexo e a camada de passivação para estabelecer o contato ôhmico com o emissor dopado com fósforo [31], [36], [37]. No entanto, para a realização do contato ôhmico, são utilizadas temperatura e velocidade de esteira elevadas que podem alterar as propriedades dos filmes finos. Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados da análise da influência da temperatura e da velocidade da esteira do forno usado na queima de pastas sobre a refletância de lâminas de silício texturadas revestidas com filmes de TiO_2 (óxido de titânio), Ta_2O_5 (pentóxido de tântalo) e Si_3N_4 (nitreto de silício). Após a deposição dos filmes AR, foram medidas a refletância antes e após a queima em forno de esteira.

3.1. Deposição e Processamento dos Filmes Antirreflexo

Usando a técnica de evaporação por canhão de elétrons, foram depositados três filmes AR: dióxido de titânio, nitreto de silício e pentóxido de tântalo sobre as lâminas de silício texturadas com e sem óxido passivador. Nesta técnica de deposição, um feixe de elétrons de alta energia (10 keV), extraído de um ânodo 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 fornecer a 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 é fundido, permitindo a obtenção de filmes de alta pureza [38], [39] e [40]. A Figura 3.1 apresenta o sistema de evaporação (Temescal BJD 2000), usado para depositar os filmes AR sobre as lâminas de silício texturadas.



Figura 3.1. Sistema de evaporação utilizado para deposição dos filmes AR.

Foram utilizadas lâminas de silício monocristalino com orientação $\langle 100 \rangle$, tipo p, resistividade entre $7 \Omega \cdot \text{cm}$ e $13 \Omega \cdot \text{cm}$, diâmetro de 100 mm e espessura de $(330 \pm 30) \mu\text{m}$. Foram processados dois lotes de 36 lâminas em cada: no primeiro lote foram empregadas lâminas texturadas e sem óxido de silício e no segundo lote, lâminas texturadas com uma camada de óxido crescido termicamente. A Tabela 3.1 apresenta as temperaturas, velocidade de esteira do forno e a quantidade das lâminas. Todas as lâminas foram submetidas a uma limpeza padrão RCA. Usando uma temperatura de 800°C , foi crescida termicamente uma camada de 10 nm de espessura de SiO_2 sobre as lâminas do segundo lote. Os três materiais evaporados foram: Ta_2O_5 com pureza de 99,8%, TiO_2 com pureza de 99,9% e Si_3N_4 com pureza de 99,9%. As deposições foram realizadas sob pressões de 3×10^{-6} a 5×10^{-6} Torr. A espessura de cada filme foi otimizada, considerando que o comprimento de onda em que ocorre a refletância mínima é na faixa de 550-600 nm, ideal para o espectro AM1,5G [9], [10]. Para a otimização teórica da espessura de cada filme segundo a equação $n_1 d_1 = \lambda_{\text{min}}/4$, foram considerados que os índices de refração são constantes e iguais a 2,2, 2,3 e 1,9 para Ta_2O_5 , TiO_2 e Si_3N_4 , respectivamente. As espessuras otimizadas foram: 1) 62,5 nm de Ta_2O_5 sobre as lâminas texturadas sem SiO_2 , e 52,5 nm sobre as lâminas texturadas e com SiO_2 ; 2) 59,8 nm de TiO_2 nas lâminas

texturadas sem SiO₂ e 49,8 nm nas lâminas texturadas e com SiO₂; 3) 72,4 nm de Si₃N₄, nas lâminas texturadas sem SiO₂ e 62,4 nm nas lâminas texturadas e com SiO₂. O óxido de tântalo foi evaporado a uma taxa de 5 Å/s, dióxido de titânio a uma taxa de 0,6 Å/s e o nitreto de silício a uma taxa de 0,2 Å/s.

Tabela 3.1 Temperaturas, velocidades de esteira e quantidade de lâminas com e sem óxido passivador.

Temperatura do forno de esteira (°C)	850			900			950			980		
	Velocidade da esteira (cm/min)	100	150	200	100	150	200	100	150	200	100	150
Quantidade das lâminas sem óxido	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Quantidade das lâminas com óxido	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3

Após a deposição dos filmes AR, as lâminas foram submetidas a um processo de queima em um forno com aquecimento por lâmpadas infravermelho no forno de esteira da marca *Radiant Technology Corp* (RTC), com três zonas de aquecimento, com 19,0 cm do comprimento na zona 1, 38,1 cm do comprimento na zona 2 e 19,0 cm do comprimento na zona 3, totalizando 76,1 cm para as três zonas quentes. As temperaturas de pico (T) foram variadas na zona 3 no intervalo de 850 ° C a 980 ° C e as velocidades (V_E) de 100 cm/min a 200 cm/min. A Figura 2.18 do Capítulo 2 apresenta um esquema do forno de esteira.

3.2. Parâmetros de Análise da Refletância

Para medir a refletância hemisférica de cada lâmina, foi usado o espectrofotômetro Perkin Elmer, Lambda 950, ilustrado na Figura 3.2. Trata-se de um equipamento que permite medir a transmitância e refletância nas faixas

ultravioleta, visível e infravermelho próximo para comprimentos de onda que variam de 180 nm a 3300 nm. Este espectrofotômetro está ligado a um microcomputador para automatizar as medições e gravar os dados dos espectros transmitidos ou refletidos durante a medição ou armazena os dados para posterior processamento.

Este aparelho possui duas redes de difração que têm a função de separar a radiação policromática em diferentes comprimentos de onda, obtendo uma radiação quase monocromática. Esta radiação, após atravessar um compartimento contendo a amostra, atinge o detector [41].



Figura 3.2 Espectrofotômetro Lambda 950 Perkin-Elmer, utilizado por medição da refletância.

O desvio padrão em comprimento de onda para 10 medidas intervalo uv-vis (190 nm a 700 nm) é inferior ou igual a 0,005 nm. Para o infravermelho próximo, este desvio é menor ou igual a 0,020 nm [39].

Para avaliar a incerteza do equipamento na medida de refletância com a esfera integradora, realizou-se um experimento que consistiu em medir este parâmetro cinco vezes de uma mesma lâmina de silício texturada, sem retirar a amostra do equipamento. As medições foram realizadas a cada cinco minutos. Pela análise nos comprimentos de onda de 550 nm e 900 nm, verificou-se que a refletância tem uma incerteza absoluta máxima de 0,01 %. Ao calcular um valor médio da refletância no intervalo de 400 nm a 1050 nm, observou-se que a variação do valor médio calculado para cada medida é de no máximo 0,01%. Deste modo,

considera-se neste trabalho que esta é a incerteza do equipamento na determinação do valor médio da refletância para a faixa espectral analisada.

A fim de analisar o impacto do passo térmico de alta temperatura (queima) sobre a refletância dos três filmes finos, foram usados quatro parâmetros:

- $\rho_{\text{média}}$, refletância média no intervalo de 400 nm a 1050 nm;
- $\Delta\rho_{\text{média}}$, variação de refletância média antes e após a queima;
- ρ_{min} , refletância espectral mínima;
- $\Delta\lambda_{\text{min}}$, variação do comprimento de onda relativo a refletância mínima, antes e após a queima.

A Figura 3.3 ilustra os parâmetros acima citados sobre uma curva de refletância, destacando os efeitos do passo térmico de queima: a refletância média é aumentada e o comprimento de onda correspondente a refletância mínima (λ_{min}) é deslocado para menores comprimentos de onda.

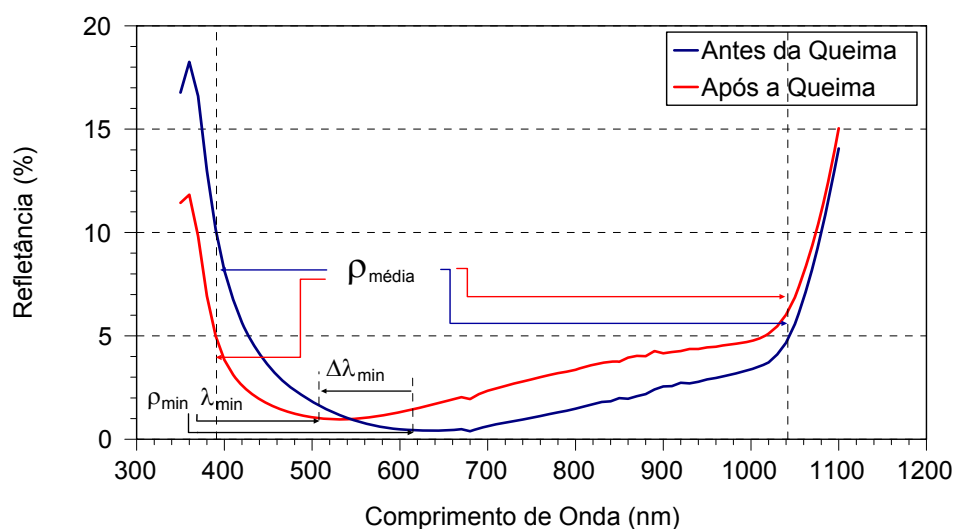


Figura 3.3. Refletância de um filme de TiO_2 em uma lâmina de silício texturizada antes e após a queima a $900\text{ }^\circ\text{C}$ e os parâmetros afetados.

Neste capítulo e no seguinte optou-se por usar os parâmetros anteriormente comentados para demonstrar o efeito do tratamento térmico sobre as características refletoras do filme. Contudo, para encontrar a melhor espessura do filme de TiO_2 ,

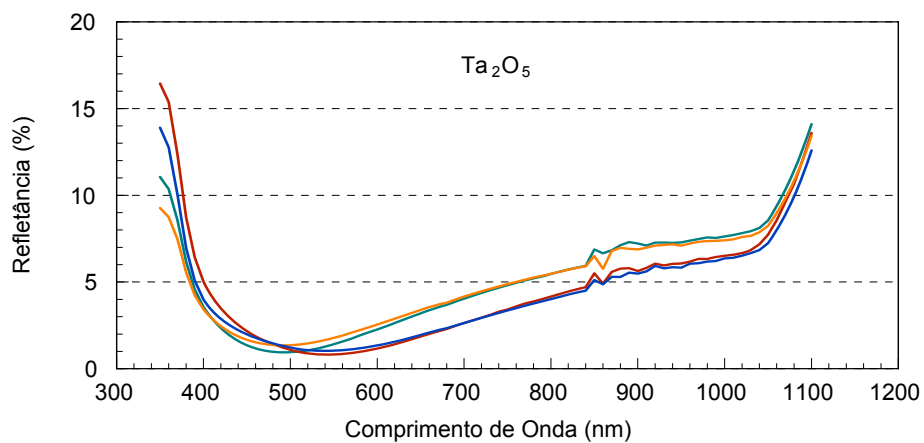
material selecionado para fabricação de células solares, verificou-se que não somente a corrente de curto-circuito pode ser usada para selecionar a espessura ótima de filme e usou-se também a eficiência, tendo em vista os efeitos de resistência série determinados pelo filme AR em células metalizadas por serigrafia. Assim, a seleção da espessura ótima considera os efeitos térmicos da mudança de refletância bem como efeitos resistivos não previstos pela Equação 2.22.

3.3. Resultados Experimentais

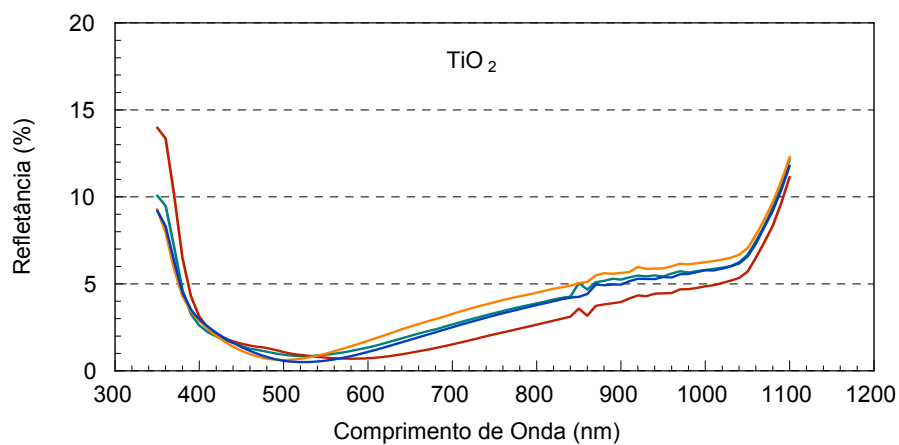
A Figura 3.4 (a), (b) e (c) apresenta a refletância espectral da lâmina de silício texturada com e sem a camada de SiO_2 e também com os filmes AR de Ta_2O_5 , TiO_2 e Si_3N_4 , respectivamente antes e após a queima de pastas. A temperatura de queima foi de $950\text{ }^\circ\text{C}$ com velocidade de esteira de 150 cm/min .

Para as lâminas texturadas com filmes AR de Ta_2O_5 , a refletância aumentou de 1 % com uma $\Delta\lambda_{\text{min}}$ de 50 nm. O filme de TiO_2 depositado nas lâminas texturadas é menos afetado com a queima: para as lâminas texturadas sem óxido, a $\Delta\rho_{\text{média}} = 0,50\%$ com uma $\Delta\lambda_{\text{min}} = 22\text{ nm}$ e para lâminas texturadas com óxido, a $\Delta\rho_{\text{média}} = 0,83\%$, com uma $\Delta\lambda_{\text{min}} = 60\text{ nm}$. Por outro lado, as lâminas texturadas com filme AR de Si_3N_4 são mais afetadas com a queima. A refletância aumenta de 1,5 % e 1,8 % para as lâminas texturadas sem e com óxido, respectivamente. A maior refletância obtida para as lâminas texturadas com filme de Si_3N_4 não foi devido a texturação não homogênea e a medida da refletância média das lâminas texturadas confirma esta hipótese, pois o valor foi de $(12,2 \pm 0,8)\%$.

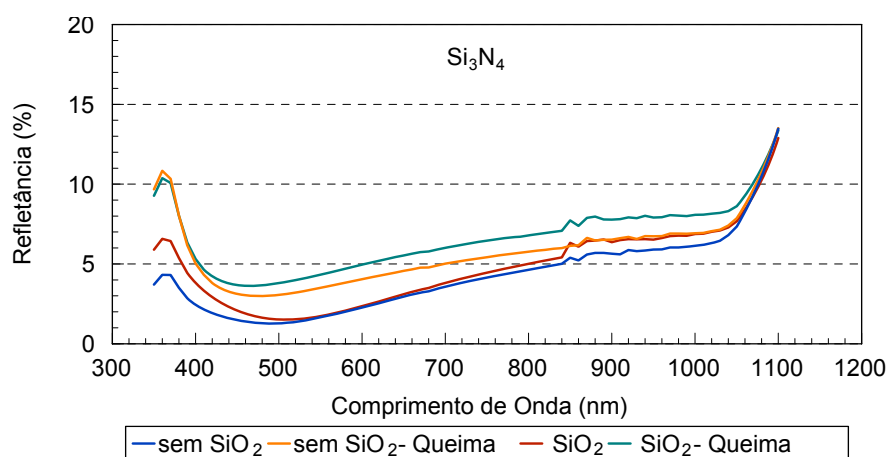
Os resultados experimentais ilustrados na Figura 3.4 foram utilizados para simulação de células solares com o programa PC-1D. A simulação foi realizada com os seguintes dados: tempo de vida dos minoritários de $20\text{ }\mu\text{s}$ e velocidade de recombinação de superfície frontal de 10000 cm/s . Para os piores casos de aumento de refletância, a densidade de corrente de curto-circuito diminuiu de $0,5\text{ mA/cm}^2$ para células solares com Ta_2O_5 , TiO_2 respectivamente e $0,8\text{ mA/cm}^2$ e para células solares com o filme de Si_3N_4 .



(a)



(b)



(c)

Figura 3.4. Efeitos do passo de queima das pastas sobre a refletância de uma lâmina de silício texturada, com e sem SiO_2 , com filme AR de: (a) Ta_2O_5 , (b) TiO_2 e (c) Si_3N_4 . A queima foi realizada a $950\text{ }^\circ\text{C}$ e com velocidade de esteira de 150 cm/min .

As Figuras 3.5, 3.6 e 3.7 apresentam os valores de $\Delta\rho_{\text{média}}$, ρ_{min} , e $\Delta\lambda_{\text{min}}$ das lâminas texturadas com e sem SiO_2 antes e após a queima em diferentes temperaturas e velocidade, para os filmes de Ta_2O_5 , TiO_2 e Si_3N_4 , respectivamente.

Observou-se que, para os filmes de Ta_2O_5 e TiO_2 sobre lâminas texturadas, as refletâncias foram pouco alteradas, mesmo em condição de queima extrema, com uma temperatura muito elevada e menor velocidade na esteira. No entanto, a posição da refletância mínima variou em torno de 20 nm - 50 nm para comprimentos de onda menores. O maior efeito na refletância média foi observado em lâminas texturadas com SiO_2 e com filmes AR. Neste caso, os filmes de TiO_2 e de Ta_2O_5 apresentaram um comportamento diferente: enquanto o filme de Ta_2O_5 apresenta um comportamento esperado de aumentar a refletância em função do aumento da temperatura, o filme TiO_2 é menos afetado em altas temperaturas.

O filme Si_3N_4 apresentou em todos os casos uma variação de refletância mais elevada após o processo térmico. O Si_3N_4 é sensível à velocidade de processo térmico de tal forma, que maiores velocidades afetam menos a $\rho_{\text{média}}$. O λ_{min} é também deslocado para menores comprimentos de onda, da ordem de 40 nm. Da mesma forma que as lâminas texturadas com SiO_2 e com os filmes de TiO_2 e Ta_2O_5 , quando o Si_3N_4 é depositado a variação do comprimento de onda correspondente a refletância mínima foi sempre maior em todos os casos: 30 nm a 90 nm.

Os mecanismos físicos para explicar esta mudança na reflexão envolvem a redução da espessura de filme (d) e / ou o índice de refração (n). Por exemplo, para o filme de TiO_2 depositado por APCVD (*atmosférico pressure chemical vapor deposition*) alguns autores comentaram que um processo térmico pode reduzir a espessura e aumentar o índice de refração, fato explicado por uma transição de fase amorfa para parcialmente cristalina [42]. Para um passo térmico de 810 °C (tempo de processo não foi informado), o índice de refração aumentou de 1,98 para 2,21 e a espessura diminuiu de 12 nm a 13 nm. As variações de n e d produziram $\Delta\lambda_{\text{min}} = 45$ nm, similar aos resultados que foram obtidos neste trabalho com o filme de TiO_2 depositado por feixe de elétrons e com processo térmico a 850 °C.

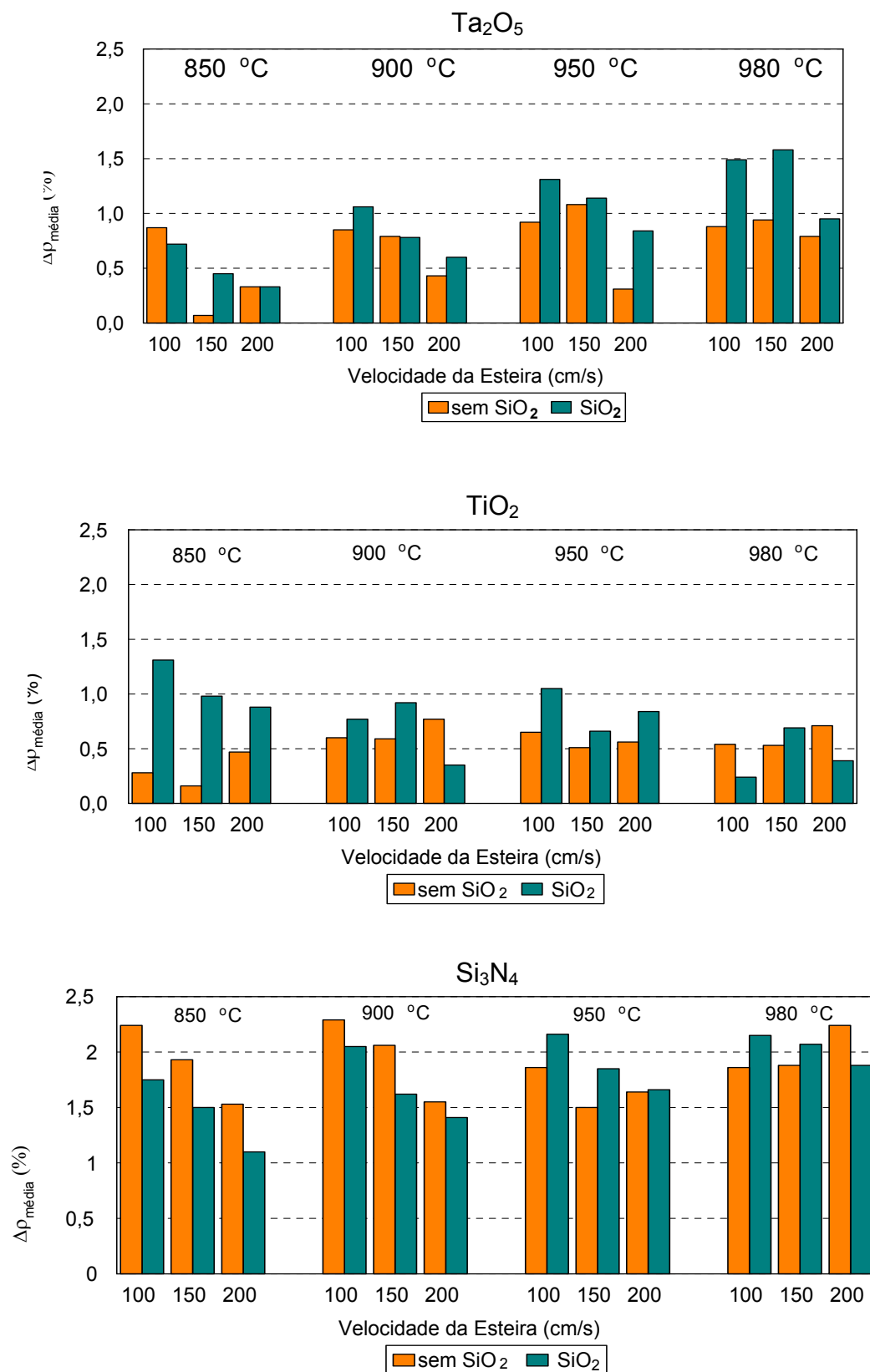


Figura 3.5: Diagramas de $\Delta\rho_{\text{média}}$ antes e após a queima em diferentes temperaturas e velocidade de esteira para os filmes de Ta_2O_5 , TiO_2 e Si_3N_4 .

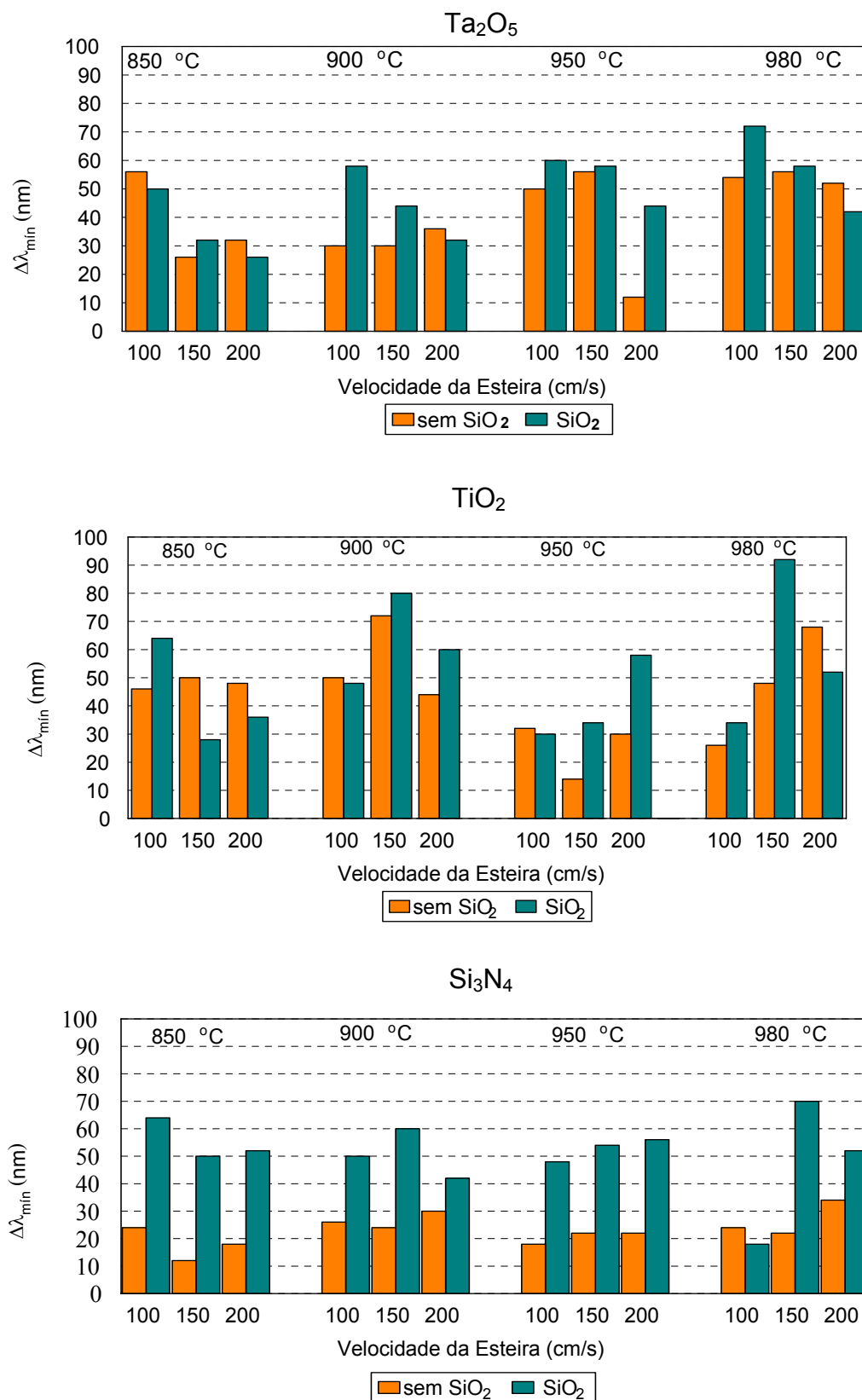


Figura 3.6: Diagramas de $\Delta\lambda_{min}$ antes e após a queima em diferentes temperaturas e velocidade de esteira para os filmes de Ta_2O_5 , TiO_2 e Si_3N_4 .

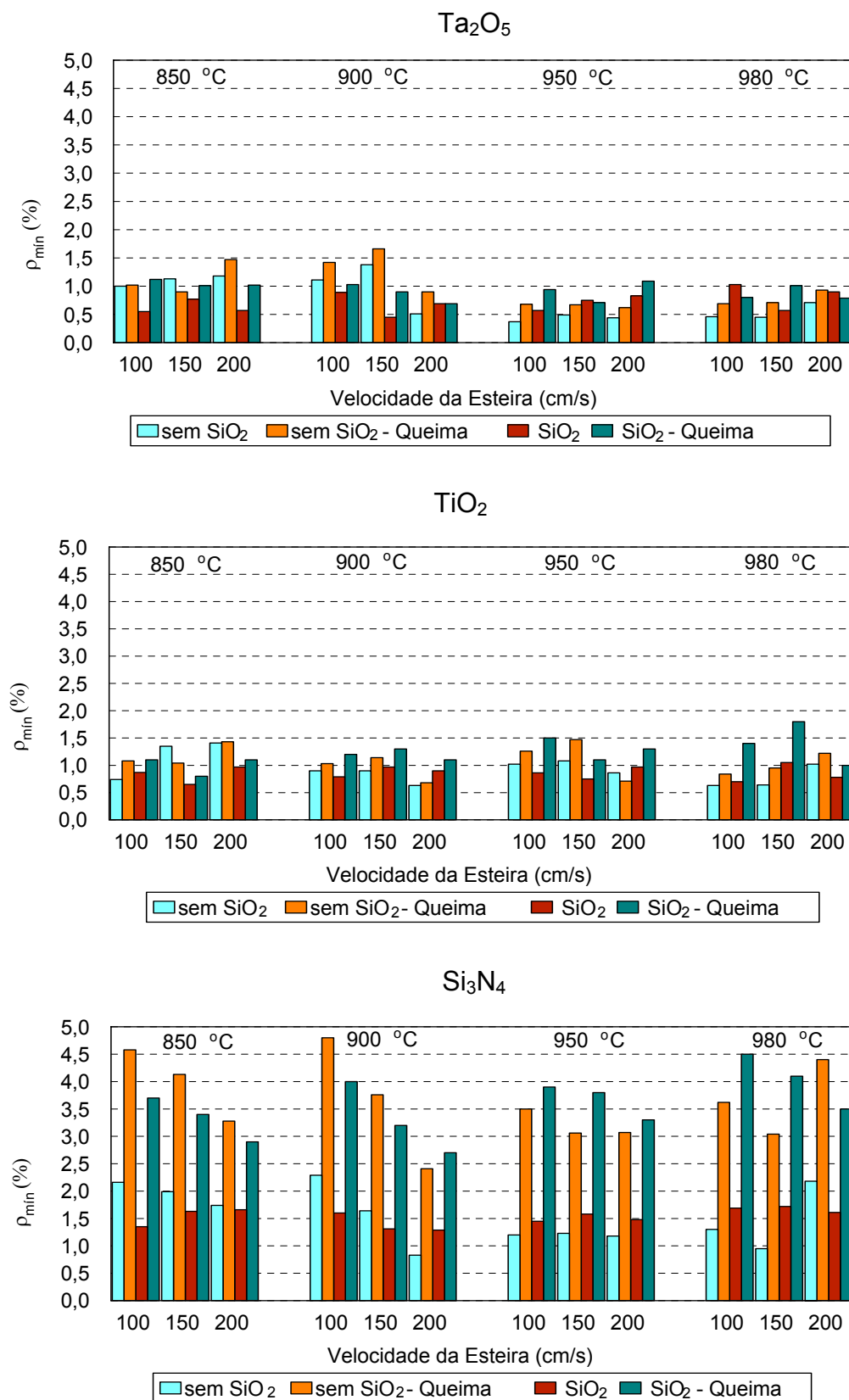


Figura 3.7: Diagramas de ρ_{min} antes e após a queima em diferentes temperaturas e velocidade de esteira para os filmes de Ta_2O_5 , TiO_2 e Si_3N_4 .

Segundo Hugman et al [43], o TiO_2 depositado em células solares sofre modificação do índice de refração após um processo térmico. Para processos realizados com temperatura entre $450\text{ }^\circ\text{C}$ e $700\text{ }^\circ\text{C}$, a fase observada é a anatase, com estrutura tetragonal, índice de refração de 2,49 e densidade de $3,84\text{ g.cm}^{-3}$. Quando a temperatura é maior que $800\text{ }^\circ\text{C}$, os espectros de raios X indicaram a presença da fase rutila, com estrutura tetragonal, índice de refração de 2,903 e uma densidade de $4,26\text{ g.cm}^{-3}$.

No caso dos filmes de Ta_2O_5 , foram publicados resultados de características elétricas e estruturais de filmes obtidos por deposição química em fase de vapor e a baixa pressão a partir de $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ [44]. Observaram que as camadas depositadas são amorfas e que se obtém uma estrutura cristalina hexagonal após um tratamento térmico a $800\text{ }^\circ\text{C}$ em ambiente de O_2 . O índice de refração aumentou de 2,156 para 2,243 e a espessura reduziu em aproximadamente 2,6 % após a cristalização.

No trabalho de Lavras et al [45], os filmes de Ta_2O_5 foram depositados por evaporação em alto vácuo com feixe de elétrons. Os filmes foram caracterizados por elipsometria depois da deposição e após o processo térmico a $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h. O objetivo deste tratamento era de verificar a estequiometria do filme, principalmente no que refere a falta de oxigênio. Por exemplo, em uma das amostras observaram que o índice de refração subiu de 2,0037 para 2,0505 e que a espessura diminuiu de 346 nm para 332,5 nm.

Para filme de $\text{SiN}_x\text{:H}$ depositado por PECVD (*plasma enhanced chemical vapor deposition*), Wei et al [46] observaram que após o processo térmico a espessura diminuiu, e o índice de refração aumentou. Por exemplo, para processo térmico de $950\text{ }^\circ\text{C}$, observaram uma redução de espessura de 3,5 nm e um aumento do índice de refração de 0,25. Considerando estes dados, $\Delta\lambda_{\text{min}}$ seria de 36 nm, mas para maiores comprimentos de onda. Em processo térmico rápido a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 s, a espessura do filme de SiN_x diminuiu mais de 20 % e o índice de refração ficou inalterado.

No entanto, ressalta-se que o impacto produzido no processo térmico de queima pode ser eliminado pela deposição de filme mais espesso do que o ideal calculado, considerando os índices de refração publicados. Esta otimização de espessura depende do filme AR e dos parâmetros do processo de queima.

Na continuidade da análise da influência do filme AR, selecionou-se o óxido de titânio, para depositar em células solares, pois dos materiais usados é o mais facilmente evaporado e de menor custo. Além disto, foi usado na produção de células solares em escala piloto no Núcleo de Tecnologia em Energia Solar (NT-Solar) da PUCRS e por isto foi bastante estudado sua influência nas células solares.

4. CONCLUSÕES

Da análise dos filmes antirreflexo de TiO_2 , Ta_2O_5 e Si_3N_4 após processos térmicos para queima das pastas serigráficas, concluiu-se que a refletância média é incrementada em 0,5 % a 1,5 % para filmes de TiO_2 e Ta_2O_5 e em 1,0 % a 2,3 % para Si_3N_4 . Além disto, há um deslocamento da ordem de 20 nm a 90 nm no comprimento de onda relativo à refletância mínima, dependendo do tipo de filme e condições da queima. Deste modo, deve-se depositar um filme AR mais espesso do que o calculado considerando o pico do espectro solar AM1,5G, que está em 550 nm.

Os resultados referentes a texturação e a fabricação das células solares não foram apresentados tendo em vista que estão sob sigilo.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] HERING, G.; Year of the tiger. Solar cell production for 2010 hits 27,2 GW, an incredible 118-percent increase over 2009. **Photon International**, 2011, p.186-214.

[2] 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.

[3] ARAUJO, G. L. La célula solar. In: LORENZO, E. **Electricidad Solar: Ingeniería de los Sistemas Fotovoltaicos**. España: Progreso, 1994. p. 63-89.

[4] AGRAWAL, M.; PETER, P. Broadband optical absorption enhancement through coherent light trapping in thin-film photovoltaic cells. **Optical Society of America**, v. 16, n. 8, 2008.

[5] HILALI, M. M. **Understanding and Development of Manufacturable Screenprinted Contacts on High Sheet-Resistance Emitters for Low-Cost Silicon Solar Cells**. Atlanta. 2005. 286 p. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica e Computacional), Georgia Institute of Technology, EUA.

[6] GREEN, M. A. **Solar Cells: Operating Principles, Technology e System Applications**. Sydney: UNSW, 1992. 274p.

[7] FOWLES, R. G. **Introduction to Modern Optics**. New York: Courier Dover Publications, 1989. 336 p.

- [8] 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.
- [9] JELLISON, G. E.; WOOD, R. F. Antireflection coating for planar silicon solar cells. **Solar Cells**, v. 18, p. 93-114, ago. 1986.
- [10] 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.
- [11] BASORE, P. A.; CLUGSTON, D. A. **PC1D Version 5.2**, Universidade de New South Wales, 1998.
- [12] LY, M. **Desenvolvimento e Análise de Filme Anti-Reflexo de Sulfeto de Zinco para Células Solares**. Porto Alegre. 2007. 66p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais). PGETEMA, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.
- [13] BELGACEM, S.; BENNACEUR, R. Propriétés optiques das couche minces de SnO_2 et CuInS_2 airless spray. **Revue Physiques Appliqués**, n. 25, p. 1245-1258, 1990.
- [14] MARQUES, F. C.; CARTAXO, J. M. Sprayed SnO_2 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.
- [15] SPARBER, W.; SCHULTZ, D.; BIRO, G.; EMANUEL, R.; PREU, A.; PODDEY, D. Comparison of texturing methods for monocrystalline silicon solar cells using KOH and Na_2CO_3 . In: 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Japão, 2003. **Proceedings of the third World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**, Japão: Osaka. 2003.

[16] SONTAG, D.; HAHN, G.; PATH, P.; BUCHER, E.; KRUEHLER, W. Texturing techniques and resulting solar cell parameters on tri-silicon material. In: 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Japão, 2003. **Proceedings of the Third World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**, Japão: Osaka. 2003.

[17] DAVID, L.; ELAINE, M. Experimental optimization of an anisotropic etching process for random texturization of silicon solar cells. **IEEE Transactions on Electron Devices**. p. 303-307, 1991.

[18] LUDEMANN, R.; DAMIANI, B. M.; ROHATGI, A. Novel processing of solar cells with porous silicon texturing. **IEEE Transactions on Electron Devices**. p. 299-302, 2000.

[19] COELLO, J.; CANIZO, C.; CABALLERO, L. J.; LUQUE, A. Comparison of alkaline and acidic texturing properties on mc-si solar cells. In: 19th Proceedings of the European Photovoltaic Solar Energy Conference, França, 2004. **Proceedings of the Nineteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference**, França: Paris. 2004. p. 1213-1216.

[20] CHAOUI, R.; AHMED, Y. Texturisation of silicon in TEAH. In: 19th Proceedings of the European Photovoltaic Solar Energy Conference, França, 2004. **Proceedings of the Nineteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference**, França: Paris. 2004. p. 1213-1216.

[21] INOMATA, Y.; FUKUI, K.; SHIRASAWA, K. Surface texturing of large area multicrystalline silicon solar cells using reactive ion etching method. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 48. P.

[22] TAKAHASHI, Y.; YAMAMOTO, Y.; URAOKA, Y.; Sub-micron surface texturing of monocrystalline silicon thin film solar cells using reactive ion etching method. In: 19th

Proceedings of the European Photovoltaic Solar Energy Conference, França, 2004.
Proceedings of the Nineteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, França: Paris. 2004. p. 939-942.

[23] INOMATA, Y.; FUKUI, K.; SHIRASAWA, K. Surface texturing of large area multicrystalline silicon solar cells using reactive ion etching method. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 48. p. 237-242, 1997.

[24] PANEK, P.; LIPINSKI, M.; LEHMAN, E.; DRABCZYK, K.; CIACH, R, Industrial technology of multicrystalline silicon solar cells. **Opto-Electronics Review**, v.11, n. 4. p. 269-275, 2003.

[25] RICHARDS, B.S.; Single-materials TiO₂ double-layer antireflection coatings. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v. 79, p. 369-390, 2003.

[26] Grunow, P.; Krauter, S.; Modelling of the encapsulation factors photovoltaic modules. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 57, n. 2, p. 2152 – 2155, 2006.

[27] RIVIEJO, J. A. **Contribución a la Mejora de las Células Solares de Silicio**. Madri. 1998. Tese de doutorado. Universidade Politécnica de Madri, Espanha.

[28] SHENG, P. Optical absorption of thin film on a lambertian reflector substrate. **IEEE Transactions on Electron Devices**. v. 31, n 5, p. 634-636, 1984.

[29] GREEN, M. A. **Silicon solar cells: Advanced Principles and practice**. Sydney: UNSW, 1995. 366p.

[30] SMITH, A. W.; ROHATGI, A.; RAY, A. Tracing analysis of the inverted pyramid texturing geometry for high efficiency silicon solar cells. **Solar Energy Materials and solar cells**. v. 29, p. 37-49, 1993.

[31] MOHAMED, M. HILALI.; SRINIVASAN SRIDRARAN.; CHANDRA. KHADILKAR, AZIZ. SHAIKH.; AJEETE ROHACK.; AND STEVE KIM. Effect of glass frit chemistry on the physical and electrical properties of thick-film Ag contacts for silicon solar cells. **Journal of Electronic Materials**. v. 35, n. 11, p 2041-2047, 2006.

[32] MALLMANN, A. P. **Metalização Serigráfica de Células Solares Bifaciais Fabricadas por Processos Térmicos Rápidos**. Porto Alegre. 2006. 94p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

[33] HULJIC, M.; D.; BALLIF, C.; HESSELER, WYSER, C.; WILLEKE, G.; Microstructural analyses of Ag thick-film contacts on n-type silicon emitters. . In: 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Japão, 2003. **Proceedings of the Third World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**, Japão: Osaka. 2003.

[34] GARY, C.; ROBERT P. MERTENS.; ROGER VAN OVERSTRAETEN, LOUIS FRISSON. **IEEE Transaction on Electron Devices**, v.31 n.5, p 602-609.1984.

[35] ALAN, F. CARROL.; DALE, E. POSER.; RICHARD J.S. YOUNG.; JULIE, RABY.; MICHAEL ROSE.; Advances in pv metalisation technology. In: 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, 2005. **Proceedings of the twenty European Photovoltaic Solar Energy Conference**, Spain: Barcelona, 2005.

[36] J. SZLUFCHIK, S. SIVOTHAMAN, J. F. NIJS, R. MERTENS, Advanced cost-effective crystalline silicon solar cell technologies Proceedings of the **IEEE Transactions on Electron Devices**. p. 204-205 1997.

[37] M.HILALI, A. ROGHATGI, High efficiency screen-printed planar solar cells on single crystalline silicon. **IEEE Transaction on Electron Devices**. p. 51-6 2004.

- [38] TEMESCAL. **Manual: System Evaporation Electron Beam and Filament.** 10 kv, BJD 2000. 150p.
- [39] CASWELL, H. L. Ultra-high vacuum evaporators and residual gas analysis. **Physics of Thin Films.** v. 1, 1963.
- [40] IMAISSEL, L. I. The deposition of thin films by cathode sputtering. **Physics of Thin Films,** v. 3, 1966
- [41] Lambda 650/850/950 – Getting Started Guide. In: **Guía de Introducción de Lambda Lambda 650/850/950** USA: PERKIN - ELMER, 2004. p. 3-48
- [42] B. VALLEJO, M. GONZALEZ-MAÑAS, J. MARTINEZ-LÓPEZ, Characterization of TiO₂ deposited on textured silicon wafers by atmospheric pressure chemical vapor deposition. **Solar Energy Materials** p. 299-308 2005.
- [43] J. HUGMAN.; B.S. RICHARDS.; A. CROSKY.; Phase characterization of the films using micro-raman spectroscopy and clanking angle x-ray diffraction. **IEEE Transactions on Electron Devices.** p.181-184, 2000.
- [44] C. CHANELIERE.; S. FOUR.; J. L. AUTRAN.; R.A.B. DEVINE.; N. P. SANDLER.; Properties of amorphous and crystalline Ta₂O₅ thin films deposited on Si from a Ta(OC₂H₅)₅ precursor.**Journal of Applied Physics.** v. 83 n. 9 P.4823-4829, 1998.
- [45] L. C. LAVRAS.; A.J. DAMIÃO.; N.A.S. RODRIGUES.; Optical Properties of ZrO₂ and Ta₂O₅. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo,** v. 21 n.1 e 2, 2002.
- [46] M.C. Wei, S.J. Chang, C.Y. Tsia, C.H. Liu, S.C.Chen, SiN_x deposited by in-line PECVD for multi-crystalline silicon solar **cells Solar Energy** p. 215-220, 2006.
- [47] LY, M.; EBERHARDT, D.; FILOMENA, G. Z.; MOEHLECKE, A.; ZANESCO, I. . Impact of Metal Grid Firing on Antireflection Coatings. In: **22nd European**

Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 2007, Milan. 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, p.1532-1534.2007.