

**Audrey Roberto Silva**

**“Texturização da Superfície de Silício Monocristalino  
com  $\text{NH}_4\text{OH}$  e Camada Antirrefletora para Aplicações em  
Células Fotovoltaicas compatíveis com tecnologia  
CMOS”**

**“Texturing the surface of monocrystalline silicon with  
 $\text{NH}_4\text{OH}$  and anti-reflective coating for applications in  
photovoltaic cells compatible with CMOS technology”**

**Campinas**

**2012**

**Universidade Estadual de Campinas**  
**Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação**

**Audrey Roberto Silva**

**“Texturização da Superfície de Silício Monocristalino com NH<sub>4</sub>OH e Camada Antirrefletora para Aplicações em Células Fotovoltaicas compatíveis com tecnologia CMOS”**

**“Texturing the surface of monocrystalline silicon with NH<sub>4</sub>OH and anti-reflective coating for applications in photovoltaic cells compatible with CMOS technology”**

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica. Área de concentração: Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica.

Master dissertation presented to the Electrical Engineering Postgraduation Program of the School of Electrical and Computer Engineering of the University of Campinas to obtain the degree of Master in Electrical Engineering, in the concentration area of Electronics, Microelectronics and Optoelectronics.

**Orientador: Prof. Dr. José Alexandre Diniz**

**Tutor: Professor José Alexandre Diniz**

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A VERSAO FINAL DA DISSERTACAO  
DEFENDIDA PELO ALUNO AUDREY ROBERTO SILVA E  
ORIENTADA PELO PROF. DR. JOSÉ ALEXANDRE DINIZ

Campinas  
2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Si38t Silva, Audrey Roberto, 1964-  
Texturização da superfície de silício monocristalino com NH<sub>4</sub>OH e camada antirrefletora para aplicações em células fotovoltaicas compatíveis com tecnologia CMOS / Audrey Roberto Silva. --Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: José Alexandre Diniz.  
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.

1. Células solares. 2. Células fotovoltaicas. 3. Nitreto de silício. 4. Semicondutores complementares de oxido metálico. 5. Microeletrônica. I. Diniz, José Alexandre. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. III. Título.

Título em Inglês: Texturing the surface of monocrystalline silicon with NH<sub>4</sub>OH and anti-reflective coating for applications in photovoltaic cells compatible with CMOS technology

Palavras-chave em Inglês: Solar cell, Photovoltaic cells, Silicon nitride, Complementary metal oxide semiconductors, Microelectronics

Área de concentração: Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica

Titulação: Mestre em Engenharia Elétrica

Banca examinadora: Marina Rodrigues de Aguiar, Ioshiaki Doi

Data da defesa: 24-08-2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Elétrica

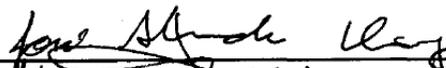
## COMISSÃO JULGADORA - TESE DE MESTRADO

**Candidato:** Audrey Roberto Silva

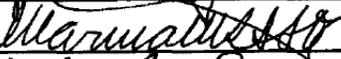
**Data da Defesa:** 24 de agosto de 2012

**Título da Tese:** "Texturização da Superfície de Silício Monocristalino com NH<sub>4</sub>OH e Camada Antirrefletores para Aplicações em Células Fotovoltaicas Compatíveis com Tecnologia CMOS"

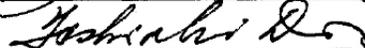
Prof. Dr. José Alexandre Diniz (Presidente):



Profa. Dra. Marina Rodrigues de Aguiar:



Prof. Dr. Ioshiaki Doi:



*Dedico este trabalho à minha  
Esposa Fabiana, à filha Tayla  
Aos meus pais Oswaldo e Elisabete  
E ao meu irmão Bruno  
por terem me dado apoio,  
confiança e incentivo para a sua conclusão.*

# Agradecimentos

- Primeiramente a Deus, o Qual possibilita que a vida aconteça todos os dias para mim. Ele me abençoa, enche-me de dons e faz com que eu tenha a chance de, um dia após o outro, sempre tentar ser uma pessoa melhor àqueles que estão a minha volta.
- Ao meu orientador, Prof. Dr. José Alexandre Diniz, pela orientação, pelo grande apoio e amizade para a realização deste trabalho;
- A Márcia, pelas correções e amizade;
- Ao Godoy, pelas fotograções, recozimentos e pela amizade;
- A Regina pelas limpezas e pela amizade e apoio;
- Aos meus amigos Fabio, Marco, Angélica, Lucas, Frederico, Pedro, Willian pela amizade e companhia durante todo o trabalho;
- A Juliana, por todo o auxílio durante os processos e, principalmente, pela amizade;
- A todos os funcionários do Centro de Componentes Semicondutores (CCS), que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho;
- À Andresa pela colaboração e discussões, medidas e difusão térmica.
- Ao Professor Francisco das Chagas Marques por ter cedido o Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas (LPF) para as medidas no simulador solar.
- A Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação (FEEC/UNICAMP), Departamento de Semicondutores, Instrumentação e Fotônica (DSIF/UNICAMP), Centro de Componentes Semicondutores (CCS/UNICAMP), Instituto de Física “Gleb Wataghin” (IFGW/UNICAMP), Laboratório de Pesquisas em Dispositivos (LPD) e Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas (LPF) por possibilitar a realização deste trabalho;
- A CNPq, pelo apoio financeiro.

# Resumo

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de células fotovoltaicas de junção n+/p em substratos de Si com processos de fabricação totalmente compatíveis com a tecnologia CMOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*). Os processos compatíveis desenvolvidos neste trabalho são as técnicas: i) de texturização da superfície do Si, com reflexão da superfície texturizada de 15% obtida com a formação de micro-pirâmides (alturas entre 3 e 7  $\mu\text{m}$ ), utilizando-se solução alcalina de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (hidróxido de amônia), que é livre da contaminação indesejável por íons de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  quando se utiliza soluções tradicionais de  $\text{NaOH}$  e de  $\text{KOH}$ , respectivamente, e ii) de deposição ECR-CVD (*Electron Cyclotron Resonance - Chemical Vapor Deposition*) da camada antirrefletora (ARC) de  $\text{SiN}_x$  (nitreto de silício), que é executada em temperatura ambiente, portanto pode ser feita após a finalização da célula sem danificar trilhas metálicas e alterar a profundidade da junção n+/p. A caracterização desta camada ARC mostrou que o nitreto tem índice de refração de 1,92 e refletância mínima de 1,03%, o que é um excelente resultado para uso em células solares (ou fotovoltaicas).

Foram fabricadas cinco séries de células fotovoltaicas, utilizando-se a texturização com  $\text{NH}_4\text{OH}$  e a camada antirrefletora de nitreto de Si. Em quatro séries utilizou-se o processo de implantação de íons de fósforo ( $^{31}\text{P}^+$ ), com posterior recozimento, para a formação da região n+, enquanto que na quinta série foi utilizado o processo de difusão térmica. As eficiências máximas para as células fabricadas são de 9% e de 12%, respectivamente, para as células feitas utilizando os processos de implantação e de difusão térmica, indicando que a implantação de íons causa danos na rede cristalina do silício, que o posterior recozimento não consegue corrigir, o que reduz a eficiência da célula.

**Palavras-chave:** *Célula solar, texturização, camada antirrefletora.*

# Abstract

This work presents the development of photovoltaic cells based on n+/p junction in Si substrates, with fully compatible fabrication processes with CMOS technology. The compatible processes, which are developed in this study, are the techniques: i) of Si surface texturing, with the textured surface reflection of 15% obtained by the formation of micro-pyramids (heights between 3 and 7  $\mu\text{m}$ ) using  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ammonium hydroxide) alkaline solution, which is free of undesirable contamination by  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  ions, when  $\text{NaOH}$  and  $\text{KOH}$  traditional solutions are used, respectively, and ii) of the ECR-CVD (Electron Cyclotron Resonance - Chemical Vapor Deposition) deposition of  $\text{SiN}_x$  (silicon nitride) anti-reflective coating (ARC), which is carried out at room temperature and can be performed after the end of cell fabrication without damage on metallic tracks and without variation of n+/p junction depth. The ARC coating characterization presented that the silicon nitride has a refractive index of 1.92 and a minimum reflectance of 1.03%, which is an excellent result for application in solar (or photovoltaic) cells.

Five series of photovoltaic cells were fabricated, using the  $\text{NH}_4\text{OH}$  solution texturing and the silicon nitride antireflective coating. In the first four series, phosphorus ( $^{31}\text{P}^+$ ) ion implantation process, with subsequent annealing to get the region n+, was used, while, in the fifth series was used the thermal diffusion process. The maximum efficiency values are of 9% and 12%, respectively, for cells, which were fabricated using the ion implantation and thermal diffusion processes, indicating that the ion implantation damages the silicon crystal lattice and the subsequent annealing cannot rectify, which reduces the cell efficiency.

**Keywords:** *Solar cells, texturing, antireflective coating.*

# Lista de Figuras

Figura 1: Esquema de um projeto monolítico, com a célula fotovoltaica acoplada ao circuito CMOS no mesmo substrato de Si para alimentá-lo. ....	2
Figura 2: Corrosão anisotrópica de substrato monocristalino de Si com orientação superficial (100) em solução alcalina, resultando em exposição dos planos cristalinos com orientação (111).....	4
Figura 3: Esquema do Sistema ECR-CVD utilizado para obtenção dos filmes ARC de nitreto de Si. <sup>[11]</sup> .....	7
Figura 4: Análise do custo e eficiência das três gerações de dispositivos fotovoltaicos <sup>[4]</sup> .....	10
Figura 5: Desenvolvimento da eficiência de conversão de vários tipos de células, ano da figura 2008 <sup>[4]</sup> .....	12
Figura 6: Sistemas de puxamento de cristais pelo método CZ, com aquecimento a) resistivo b) indutivo <sup>[17]</sup> .....	14
Figura 7: a) detalhe da fusão zonal do Si por corrente induzida pela espira com potência RF, partindo do terminal com a semente; e b) desenho esquemático do tarugo completo com os suportes dos terminais. <sup>[17]</sup> .....	15
Figura 8: Diagrama de bandas de energias para materiais (a) condutor, (b) isolante, (c) semiconductor <sup>[18]</sup> .....	16
Figura 9: Curva da energia (E) versus Distribuição de Fermi – Dirac $f(E)$ com variação na temperatura <sup>[18]</sup> . Para temperatura em 0 K, não existem elétrons acima do nível de energia de Fermi $E_F$ . Para temperaturas maiores que 0 K, já existem elétrons acima do nível $E_F$ .....	17
Figura 10: Esquemas das estruturas de Si dos tipos n e p. <sup>[19]</sup> .....	19
Figura 11: Estrutura de bandas de semicondutores. (a) Intrínseco, (b) Tipo n, (c) Tipo p. <sup>[20]</sup> .....	19
Figura 12: Estrutura física da junção pn e estrutura de bandas da junção pn. <sup>[15]</sup> .....	20
Figura 13: Estrutura de uma célula fotovoltaica. ....	20
Figura 14: Espectro eletromagnético com ênfase na região do visível de comprimentos de ondas 400 a 700 nm <sup>[22]</sup> . 21	21
Figura 15: Espectros solares, mostrando os espectros AM0 e AM1.5 juntamente com a distribuição de radiação de um corpo negro com a temperatura de 6000 K <sup>[18]</sup> .....	22
Figura 16: Coeficiente de absorção de diversos semicondutores. <sup>[21]</sup> .....	23
Figura 17: (a) Estrutura de uma célula fotovoltaica com incidência de fótons mostrando a geração de pares elétrons (vermelho) e lacunas (azul), (b) geração de pares elétrons (vermelho) e lacunas (azul) na estrutura de banda <sup>[21]</sup> .....	24
Figura 18: Parâmetros elétricos de uma célula de junção p-n no escuro e com iluminação <sup>[18]</sup> .....	25
Figura 19: À esquerda, tem-se o circuito com diodo (célula solar) e carga RL; e à direita, o circuito equivalente de uma célula solar (diodo sob iluminação) alimentando a carga $R_L$ . <sup>[21]</sup> .....	26
Figura 20: Microscopia eletrônica de varredura de três processos de texturização diferente. (a) Solução alcalina (b) Solução ácida (c) plasma <sup>[26]</sup> .....	28
Figura 21: Planos cristalinos de lâminas de silício.....	29
Figura 22: (a) Célula fotovoltaica texturizada com pirâmides na superfície. (b) Caminho óptico mostrando a captura da luz para a diminuição da reflexão <sup>[21]</sup> .....	30
Figura 23: Efeito da interferência criada pela camada antirrefletora. <sup>[18]</sup> .....	32
Figura 24: (a) Esquema da montagem utilizada no processo de texturização <sup>[8]</sup> , (b) Imagem da montagem utilizada para o processo de texturização com a solução de $NH_4OH$ . ....	39
Figura 25: Série 1- Esquemas das Lâminas ( lisa e texturizada) utilizadas para a fabricação de células fotovoltaicas. ....	42
Figura 26: Implantador de Íons EATON GA4204 do Centro de Componentes Semicondutores (CCS-Unicamp).....	42
Figura 27: Série 1- Implantação de fósforo ( $^{31}P^+$ ), com energia de extração de 25 keV, dose implantada $1 \times 10^{15} \text{ cm}^2$ com ângulo de implantação de $7^\circ$ nas lâminas lisas e texturizadas.....	43
Figura 28: Série 1- Junção pn criada após o termino do tratamento .....	43
Figura 29: Série 1- Lâminas com aplicação de fotoresista AZ 5214 após o pré-bake de $90^\circ \text{ C}$ por 4 minutos .....	44
Figura 30: Série 1- Lâminas com abertura da fotografação.....	44

Figura 31: Série 1- Lâminas com os contatos elétricos depositados, 250 nm de alumínio nos contatos dianteiros e 500 nm nos contatos traseiros. ....	45
Figura 32: Série 1- Estruturas das células fotovoltaicas da série 1 terminadas. ....	45
Figura 33: Série 2- Lâminas após o processo de oxidação úmida, onde pode se observar uma fina camada de óxido na superfície. ....	47
Figura 34: Série 2- Lâminas com uma camada de óxido aplicação de fotoresiste AZ 5214 após o pré-bake de 90° C por 4 minuto. ....	47
Figura 35: Série 2- Lâminas com uma camada de óxido com fotogração. ....	47
Figura 36: Série 2- Estrutura formada após a corrosão do óxido. ....	48
Figura 37: Série 2- Estrutura com a máscara de óxido. ....	48
Figura 38: Série 2- Lâmina texturizada com máscara de óxido. ....	48
Figura 39: Série 2- Lâmina lisa e texturizada, sendo a lâmina texturizada possui uma superfície plana onde serão depositados os contatos elétricos. ....	49
Figura 40: Série 2- Implantação de fósforo ( $^{31}\text{P}^+$ ), com energia de 20 keV e dose de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^2$ , com ângulo de implantação de 7° nas lâminas lisas. Nas lâminas texturizadas foram executadas quatro implantações com as mesmas condições das lisas, somente sendo modificada a dose, que foi de $2,5 \times 10^{14} \text{ cm}^2$ para cada implantação com rotações de 90° em 90° subsequentes no substrato. Assim, com quatro implantações com dose de $2,5 \times 10^{14} \text{ cm}^2$ obtém-se uma dose total de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^2$ igual as das lâminas lisas. ....	50
Figura 41: Série 2- Formação da junção pn após o processo de recozimento no forno RTP. ....	50
Figura 42: Série 2- Lâminas série 2 com aplicação de fotoresiste AZ 5214 após o pré-bake de 90° C por 4 minutos. ....	51
Figura 43: Série 2- Lâminas da série 2 com abertura dos contatos elétricos. ....	51
Figura 44: Série 2- Lâminas com os contatos elétricos frontais depositados. ....	51
Figura 45: Série 2- Lâminas da série com os contatos elétricos depositados, 250 nm de alumínio nos contatos dianteiros e 500 nm nos contatos traseiros. ....	52
Figura 46: Série 2- Estruturas das células fotovoltaicas da série 2 terminadas. ....	52
Figura 47: Implantação de fósforo ( $^{31}\text{P}^+$ ), com energia de extração de $E = 20 \text{ keV}$ , variando a dose implantada de $5 \times 10^{13}$ até $5 \times 10^{15} \text{ cm}^2$ com ângulo de implantação de 7°. ....	53
Figura 48: Série 3- Formação da junção pn após o processo de recozimento no forno RTP. ....	54
Figura 49: Série 3- Deposição de alumínio para a formação do BSF. ....	54
Figura 50: Série 3- Lâmina com alumínio dopando a parte traseira (BSF). ....	54
Figura 51: Série 3- Célula da série 3 terminada com os contatos elétricos. ....	55
Figura 52: Série 4- Lâminas de 3" tipo p com se sem texturização. ....	55
Figura 53: Série 4- Implantação de fósforo ( $^{31}\text{P}^+$ ), com energia de 20 keV e dose de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^2$ , com ângulo de implantação de 7° nas lâminas lisas. Nas lâminas texturizadas foram executadas quatro implantações com as mesmas condições das lisas, somente sendo modificada a dose, que foi de $1,25 \times 10^{15} \text{ cm}^2$ para cada implantação com rotações de 90° em 90° subsequentes no substrato. Assim, com quatro implantações com dose de $1,25 \times 10^{15} \text{ cm}^2$ obtém-se uma dose total de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^2$ igual as das lâminas lisas. ....	56
Figura 54: Série 4- Formação da junção pn após o processo de recozimento no forno RTP. ....	57
Figura 55: Série 4- Deposição de 1µm de alumínio na parte traseira da lâmina para a formação do BSF. ....	57
Figura 56: Série 4- Recozimento do alumínio em 800° C com fluxo de nitrogênio para a formação do BSF. ....	57
Figura 57: Série 4- Deposição dos contatos elétricos (30 nm Ti, 15 nm Pd e 1 µm Ag) traseiros e dianteiros depositados por evaporação térmica. ....	57
Figura 58: Série 4- Célula solar da série 4 com a camada antirrefletora. ....	58
Figura 59: Série 5- Lâminas de 3" tipo p com se sem texturização. ....	58
Figura 60: Série 5- Difusão de fósforo com $\text{POCl}_3$ à temperatura de 950 °C, durante 20 minutos. ....	59
Figura 61: Série 5- Remoção de uma das camadas n de fósforo. ....	59
Figura 62: Série 5- Deposição de 1µm de alumínio para a formação de BSF. ....	59
Figura 63: Série 5- Recozimento do alumínio em 800°C com fluxo de nitrogênio, formando o BSF. ....	60
Figura 64: Série 5- Deposição dos contatos elétricos traseiros e dianteiros. ....	60
Figura 65: a) Pirâmides formadas sobre o substrato com alturas entre 3 e 7 µm; b) Detalhe de uma pirâmide com altura maior de 7µm; c) Vista aproximada de uma das estruturas piramidais, d) Aglomerado de pirâmides, e) e f) vista panorâmica do substrato, que possibilita observar a distribuição homogênea das pirâmides sobre a lâmina. ....	62
Figura 66: Espectros de refletância (para a faixa de comprimentos de onda de 300 à 800 nm) das quatro amostras texturizadas e de uma lâmina de Si de referência ( <i>background</i> ) sem texturização. As amostras texturizadas foram obtidas com 4 velocidades diferentes de agitação magnética da solução de $\text{NH}_4\text{OH}$ . ....	64

Figura 67: Espectros de refletância na faixa entre 300 e 1200 nm das superfícies de silício com as camadas antirrefletoras de nitreto de Si com três espessuras diferentes e sem a camada antirrefletora (substrato de referência de Si). .....	67
Figura 68: Espectros de refletância na faixa entre 300 e 1200 nm das superfícies de silício oxidadas por plasma ECR de O <sub>2</sub> com as camadas antirrefletoras de nitreto de Si com três espessuras diferentes. Também é apresentado o espectro de refletância do substrato de referência de Si sem a camada antirrefletora.....	68
Figura 69: Sistema do simulador solar utilizado para fazer as medidas elétricas. <sup>[15]</sup> .....	69
Figura 70: Esquema da célula fotovoltaica com superfície texturizada mostrando as hipóteses de mau funcionamento das células por causa da implantação não uniforme, com regiões não implantadas, e dos contatos de Al com baixa cobertura de degrau para acompanhar a estrutura texturizada, obtendo-se regiões vazias sem Al, de mais alta resistência.....	71
Figura 71: Calibração do tempo de processo para forno de processamento térmico rápido (RTP) para a obtenção de uma profundidade de junção $x_j$ de 0,4 $\mu\text{m}$ com os valores de resistência de folha ( $\Omega/\square$ ). .....	72
Figura 72:a) Curvas I x V da amostra 1 (em azul sem iluminação, vermelho sob iluminação), b) Corrente (curva em vermelho) e potência (curva em azul) pela tensão. ....	74
Figura 73: Eletrodos de alumínio da série 3 com pontos de agregados de Si dentro da camada metálica. ....	75
Figura 74: Curva I x V da amostra 3 (Lisa) e amostra 5 (texturizada) com recozimento e ARC, ( em azul sem iluminação, vermelho sob iluminação). ....	77
Figura 75:Parâmetros das amostras lisas, a) $I_{sc}$ , b) $V_{oc}$ , c) $E_{ff}$ e d) FF .....	78
Figura 76: Parâmetros das amostras texturizadas, a) $I_{sc}$ , b) $V_{oc}$ , c) $E_{ff}$ e d) FF .....	78

# Lista de Tabelas

Tabela 1: Índice de refração dos materiais usados para camadas antirrefletoras <sup>[5,18]</sup> .....	33
Tabela 2: Informações das 5 séries fabricadas, mostrando as diferentes etapas do processo.....	41
Tabela 3: Informações da oxidação das amostras da série 2.....	46
Tabela 4: Informações das várias implantações utilizadas na série 3.....	53
Tabela 5: Amostras com diferentes velocidades de agitação magnética ( variação da velocidade de 2 a 5 na placa aquecedora IKA C-MAG HS7) e suas respectivas rugosidades (Å) .....	62
Tabela 6: Espessura e índice de refração das amostras nitreto de Si depositadas .....	65
Tabela 7: Valores de Espessura do SiO <sub>2</sub> extraídos em seis diferentes regiões.....	66
Tabela 8: Resultados dos parâmetros elétricos e de eficiência da série 3. ....	73
Tabela 9: Resultados dos parâmetros elétricos e de eficiência da série 3 após o recozimento RTA.....	74
Tabela 10: Resultados dos parâmetros elétricos e de eficiência da série 4 sem recozimento . ....	75
Tabela 11: Resultados dos parâmetros elétricos e de eficiência da série 4 com recozimento de 2 minutos, em 450 °C, em ambiente de Ar com fluxo de 2 l/min.....	76
Tabela 12: Resultados dos parâmetros elétricos e de eficiência das células da série 4 com recozimento por 2 minutos, em 450 °C, em ambiente de gás Ar com fluxo de 2 l/min e depois da deposição do ARC.....	76
Tabela 13: Resultados dos parâmetros elétricos e de eficiência da série 5 , dopagem da camada n+ feita com o processo de difusão térmica. ....	80
Tabela 14: Melhores resultados obtidos comparados com os resultados da literatura. ....	81

# Lista de Símbolos e Abreviações

CMOS - *Complementary Metal Oxide Semiconductor*

ECR-CVD - *Electron Cyclotron Resonance - Chemical Vapor Deposition*

MOS - *Metal Oxide Semiconductor*

TMAH - *Tetramethyl ammonium hydroxide ((CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH)*

ARC - *Anti-reflective coating*

ALD - *Atomic Layer Deposition*

CVD - *Chemical Vapor Deposition*

PECVD - *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*

APS – *Active Pixel Sensor*

RIE - *Reactive Ion Etching*

CZ- *Czochralski*

FZ - *Fusão Zonal (Floating Zone).*

$E_c$  – *Nível de energia mínimo da banda de condução*

$E_v$  - *Nível de energia máximo da banda de valência*

$E_F$  – *Nível de energia de Fermi*

$E_g$  – *Variação de energia *band gap* entre  $E_c$  e  $E_v$*

$k$  – *Constante de Boltzmann*

$T$  – *Temperatura absoluta medida em Kelvin*

$E$ - *Energia*

$\lambda$  – Comprimento de onda

$h$  – Constante de Planck

$c$  – Velocidade da luz

AM – *Air Mass*

$R_L$  – Resistência de carga

$I_{sc}$  - Corrente curto circuito

$V_{co}$  - Tensão de circuito aberto

$I_{mp}$  – Corrente máxima

$V_{mp}$  – Tensão máxima

FF - Fator de preenchimento

Eff- Eficiência da célula fotovoltaica

CCS – Centro de Componentes Semicondutores

RTP - *Rapid Thermal Processing* – processamento térmico rápido

RTA – *Rapid Thermal Annealing*

BSF - *Back Surface Field*

FIB - *Focused Ion Beam*

LPF -Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas

$x_j$  - Profundidade de junção

# Sumário

LISTA DE FIGURAS.....	XV
LISTA DE TABELAS.....	XIX
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES .....	XXI
<b>CAPÍTULO 1.....</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1 - OBJETIVO.....	1
1.2 - MOTIVAÇÃO .....	2
1.2.1 - Texturização da Superfície da Célula .....	3
1.2.2 – Camada antirrefletora (ARC) .....	5
1.3 – APRESENTAÇÃO DA DISSERTAÇÃO .....	7
<b>CAPÍTULO 2.....</b>	<b>9</b>
<b>CÉLULAS FOTOVOLTAICAS .....</b>	<b>9</b>
2.1-A DESCOBERTA DO EFEITO FOTOVOLTAICO.....	9
2.2-AS GERAÇÕES DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS .....	9
2.3-CÉLULAS FOTOVOLTAICAS DE SILÍCIO CRISTALINO.....	13
2.4-ESPECTRO SOLAR.....	21
2.5-EFEITO FOTOVOLTAICO .....	23
2.6-PARÂMETROS ELÉTRICOS DAS CÉLULAS FOTOVOLTAICAS .....	24
<b>CAPÍTULO 3.....</b>	<b>27</b>
<b>TEXTURIZAÇÃO E CAMADA ANTIRREFLETORA.....</b>	<b>27</b>
3.1- ALTERNATIVAS PARA AUMENTAR A EFICIÊNCIA DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS.....	27
3.1.1- Texturização da superfície de células fotovoltaicas de silício.....	28
3.1.2- Camada Antirrefletora .....	31
<b>CAPÍTULO 4.....</b>	<b>35</b>

<b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>35</b>
4.1-LIMPEZA DAS AMOSTRAS .....	35
4.1.1-Limpeza completa das lâminas de Silício .....	35
4.1.2-Limpeza Orgânica.....	36
4.2-TEXTURIZAÇÃO COM NH <sub>4</sub> OH.....	37
4.3-CAMADA ANTIRREFLETORA DE SiN <sub>x</sub> DEPOSITADA POR ECR-CVD .....	39
4.4 - FABRICAÇÃO DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS. ....	41
4.4.1 - Série 1: Células com implantação de fósforo e recozimento em forno convencional .....	42
4.4.2 - Série 2: Células com implantação de fósforo com rotação e recozimento térmico rápido (RTA) .....	46
4.4.3 - Série 3: Células com implantação de fósforo, com doses variadas, recozimento RTA e dopagem de Al nas costas das lâminas .....	52
4.4.4 - Série 4: Células com implantação de fósforo com rotação, recozimento térmico rápido (RTA) e dopagem de Al nas costas das lâminas .....	55
4.4.5 - Série 5: Células com difusão de fósforo e dopagem de Al nas costas das lâminas .....	58
<b>CAPÍTULO 5.....</b>	<b>61</b>
<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>61</b>
5.1 - SOBRE A TEXTURIZAÇÃO COM A SOLUÇÃO DE NH <sub>4</sub> OH .....	61
5.2 - CAMADA ANTIRREFLETORA DE SiN.....	64
5.3 - CÉLULAS FOTOVOLTAICAS FABRICADAS.....	68
5.3.1 - Série 1: Células com implantação de fósforo e recozimento em forno convencional .....	69
5.3.2 - Série 2: Células com implantação de fósforo com rotação e recozimento térmico rápido (RTA) .....	71
5.3.3 - Série 3: Células com implantação de fósforo, com doses variadas, recozimento RTA e dopagem de Al nas costas das lâminas .....	73
5.3.4 - Série 4: Células com implantação de fósforo com rotação, recozimento térmico rápido (RTA) e dopagem de Al nas costas das lâminas .....	75
5.3.5 - Série 5: Células com difusão de fósforo e dopagem de Al nas costas das lâminas .....	79
<b>CAPÍTULO 6.....</b>	<b>83</b>
<b>CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>83</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>89</b>



# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 - Objetivo

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de células fotovoltaicas de junção n+/p em substratos de Si com processos de fabricação totalmente compatíveis com a tecnologia CMOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*). Os processos compatíveis desenvolvidos neste trabalho são a técnica de texturização da superfície do Si para formação de micropirâmides utilizando solução alcalina de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (hidróxido de amônia), que é livre da contaminação indesejável por íons de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  quando se utiliza soluções tradicionais de  $\text{NaOH}$  e de  $\text{KOH}$ , respectivamente, e a de deposição ECR-CVD (*Electron Cyclotron Resonance - Chemical Vapor Deposition*) da camada antirrefletora de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (nitreto de silício), que é executada em temperatura ambiente, portanto pode ser feita após a finalização da célula sem danificar trilhas metálicas e alterar a profundidade da junção n+/p. Estes processos permitirão em trabalhos futuros o desenvolvimento de um projeto monolítico (Figura 1), com a célula fotovoltaica acoplada ao circuito CMOS no mesmo substrato de Si para alimentá-lo, reduzindo o uso de baterias, o que é uma tendência atual. <sup>[1,2,3]</sup>

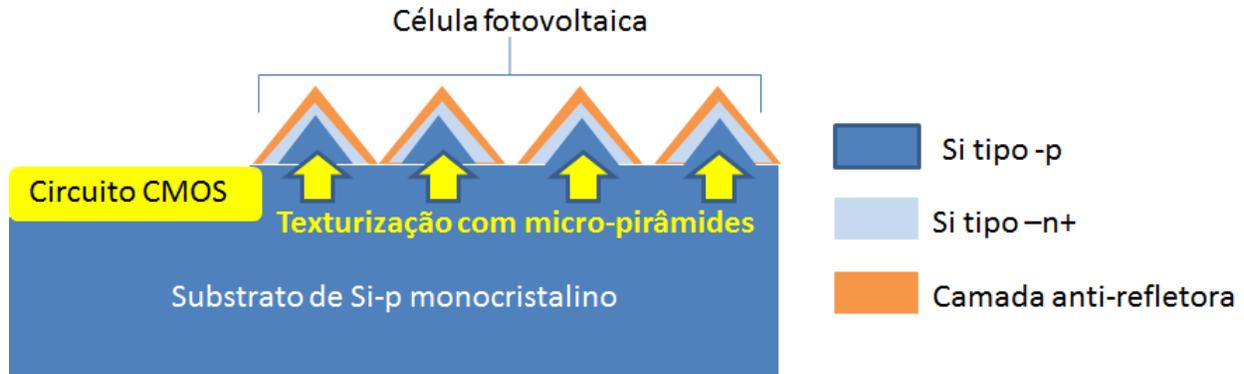


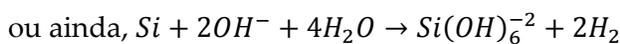
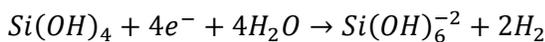
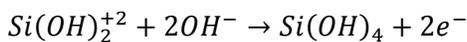
Figura 1: Esquema de um projeto monolítico, com a célula fotovoltaica acoplada ao circuito CMOS no mesmo substrato de Si para alimentá-lo.

## 1.2 - Motivação

A demanda energética mundial atualmente é de 10 TW/ano, e uma estimativa para o ano de 2050 é que essa demanda sofra um aumento significativo passando para 30 TW/ ano.<sup>[4]</sup> Para suprir o aumento de 20 TW/ano será necessário o investimento e o aprimoramento de técnicas de obtenção de energia livre de CO<sub>2</sub>, para não aumentar os danos causados à atmosfera, ou seja, serão necessárias fontes de energias alternativas às fontes de combustíveis fósseis. Uma solução é a utilização de energias renováveis como eólica, geotérmica e solar. A energia solar se destaca das demais por sua grande abundância, pois pode ser utilizada de duas maneiras diferentes: como fonte de calor ou através da conversão direta em energia elétrica por meio do efeito fotovoltaico <sup>[5]</sup>. O dispositivo eletrônico utilizado para captar a radiação solar e fazer a conversão de energia solar em energia elétrica é a célula fotovoltaica. Esses dispositivos possuem baixa eficiência (tipicamente menor que 25%) na conversão da energia solar em energia elétrica. Assim, para o aumento da eficiência são utilizadas algumas técnicas, tais como a texturização da superfície, o que aumenta a área de captação (absorção) da radiação, e a deposição de uma camada antirrefletora, o que aumenta a quantidade de luz absorvida pela célula fotovoltaica.

### 1.2.1 - TEXTURIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA CÉLULA

Normalmente, a técnica de texturização da superfície de uma célula fotovoltaica em lâminas de silício (Figura 1 e Figura 2) consiste em uma corrosão anisotrópica com as soluções alcalinas de NaOH (hidróxido de sódio) ou de KOH (hidróxido de potássio), que expõem os planos cristalinos formando micro pirâmides sobre a superfície. A texturização da superfície também pode ser executada por corrosão por plasma, que necessita de um reator com sistema de vácuo e com fonte de radio-frequência (maior que dezenas de MHz), o que torna o processo extremamente caro, pois o custo de um reator é tipicamente maior que US\$ 100,000.00 (cem mil dólares), e não será escopo deste trabalho. A formação das pirâmides sobre a superfície pela corrosão anisotrópica utilizando as soluções alcalinas de NaOH (hidróxido de sódio) ou de KOH (hidróxido de potássio), que expõem os planos cristalinos, será também discutida posteriormente no capítulo 3 desta dissertação. A corrosão do Si por solução alcalina ocorre devido à presença do íon OH<sup>-</sup> (hidroxila) que reage com o Si, formando uma espécie do tipo Si(OH)<sub>6</sub>, como mostram as reações<sup>[6,7]</sup>:



Assim, quanto mais alcalina for a solução (pH > 10), tais como as formadas por bases de NaOH ou de KOH, mais facilmente ocorrerá a dissociação da molécula da base, resultando em uma maior concentração de OH<sup>-</sup> na solução. Quanto maior a concentração de OH<sup>-</sup>, maior a taxa de corrosão do Si. Ocorre que nos substratos monocristalinos de Si, como será visto no capítulo 3, o plano cristalino (100) apresenta uma menor densidade superficial de átomos do que o plano (111). A diferença de densidades faz com que a taxa de corrosão para o plano (100) seja maior do que para o (111), pois para a superfície com menor densidade é mais fácil penetrar a solução, o que torna mais fácil a reação do Si com a hidroxila (OH<sup>-</sup>). Em um substrato de Si imerso em uma solução alcalina, conforme a corrosão do Si vai ocorrendo, observa-se que primeiro são removidos os átomos de Si posicionados na orientação (100) e depois os átomos posicionados no

plano (111), expondo o plano cristalino (111) e formando as micro-pirâmides, como mostra o esquema da Figura 2.

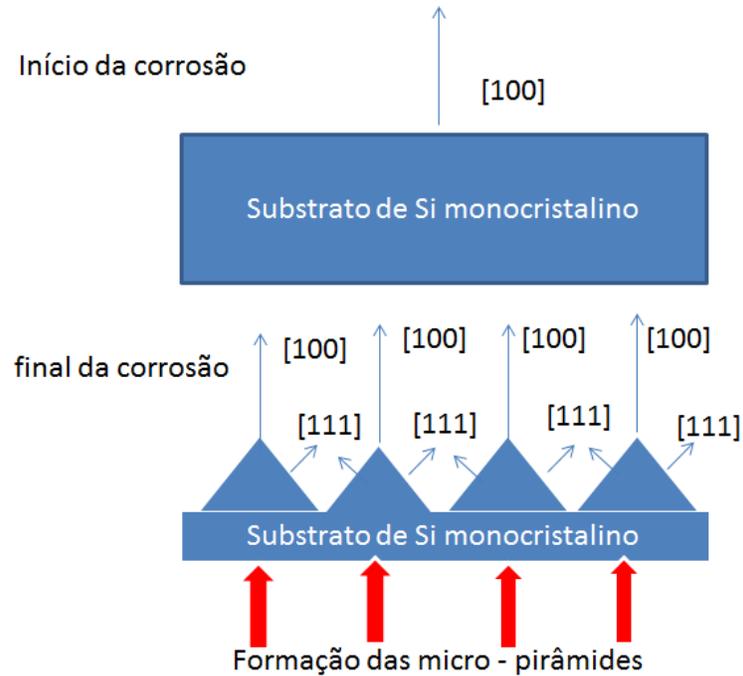


Figura 2: Corrosão anisotrópica de substrato monocristalino de Si com orientação superficial (100) em solução alcalina, resultando em exposição dos planos cristalinos com orientação (111)

Estas soluções são amplamente utilizadas para fabricação de células isoladas, úteis para projetos não monolíticos, com célula e circuito CMOS fabricados em lâminas de Si separadas e acoplados através de fios externos (*wire bonding*) em placa de circuitos impressos [3]. Para um projeto monolítico, com a célula fotovoltaica acoplada ao circuito CMOS no mesmo substrato de Si, as soluções com NaOH ou KOH não podem ser utilizadas, pois podem deixar resíduos dos íons alcalinos  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$  sobre a superfície do substrato de Si. Estes íons são contaminantes para a tecnologia CMOS, resultando em cargas móveis quando incorporados nas camadas de óxido de silício, que são utilizadas como dielétricos de porta dos transistores MOS, de isolamento entre componentes e de isolamento entre níveis de trilhas metálicas. Estas cargas móveis são indesejadas, pois respondem rapidamente e de forma não controlada na presença de campo elétrico, o que prejudica radicalmente no desempenho dos circuitos e dispositivos fabricados com tecnologia CMOS. Assim, a solução alcalina alternativa totalmente compatível com a tecnologia CMOS é a

de TMAH (tetramethyl ammonium hydroxide  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ ), que tem como base o hidróxido de amônia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), que também é usado na limpeza padrão RCA de lâminas de Si, pois não apresenta resíduo de íons alcalinos de  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ . Ocorre que a solução de TMAH é muito mais cara, tipicamente uma ordem de grandeza maior, quando comparada com as soluções de NaOH ou KOH. Entretanto, nesta dissertação serão estudadas as soluções de hidróxido de amônia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) e não as baseadas em TMAH, pois têm os menores preços e será mostrado que podem resultar em texturizações de superfícies similares às provenientes das soluções de NaOH ou KOH [8]. Como as soluções de  $\text{NH}_4\text{OH}$  são muito pouco usadas e estudadas, torna-se um desafio o desenvolvimento da texturização do Si usando esta solução.

### 1.2.2 – CAMADA ANTIRREFLETORA (ARC)

Uma camada antirrefletora (ARC- *anti-reflective coating*) é um filme fino que pode ser depositado por técnicas diferentes (tais como deposição por camada atômica (ALD - *Atomic Layer Deposition*), pulverização catódica reativa (*reactive sputtering*) e deposição química a fase vapor (CVD - *Chemical Vapor Deposition*)) sobre a superfície da célula fotovoltaica, com uma espessura e um índice de refração conhecidos para reduzir a reflexão ao mínimo (tipicamente menor que 4%) para uma faixa desejada de comprimentos de ondas (no caso da célula solar, na faixa do visível entre 400 e 700 nm) desejada. Os materiais mais utilizados para as células fotovoltaicas são  $\text{SnO}_2$  (dióxido de estanho),  $\text{SiO}_2$  (dióxido de silício),  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (pentóxido de tântalo) e  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (nitreto de silício). [9,10]

Os filmes depositados por CVD de  $\text{SiO}_2$  (dióxido de silício) e  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (nitreto de silício) , que empregam baixa temperatura de processamento ( $T \leq 800^\circ\text{C}$ ) e são completamente compatíveis à tecnologia CMOS, podem apresentar excelentes qualidades dielétricas, tais como os valores de índice de refração de 1,46 e 2,0, respectivamente, comparáveis aos filmes obtidos por oxidação e/ou nitreção térmicas convencionais. O processo CVD ocorre a partir da reação de uma mistura de gases (introduzida em um reator), que contêm os elementos que compõe o filme a ser depositado em um substrato. A energia para induzir esta reação, que forma uma camada sólida (filme) sobre o substrato, é proveniente da temperatura (o substrato é aquecido) e

pode ser assistida por plasma (PECVD - *plasma enhanced CVD*), pois o substrato nesta técnica está imerso no plasma. Assim, quando o processo é PECVD, as temperaturas usadas são mais baixas (menores que 500°C) que as exigidas por CVD térmico, que não é auxiliado por plasma. A técnica ECR-CVD é um processo PECVD, com plasma de mais alta densidade (entre  $10^{11}$  e  $10^{12}$   $\text{cm}^{-3}$ , o que representa quase duas ordens de grandeza maior) do que um reator convencional de plasma do tipo planar (placas paralelas) ou barril. A mais alta densidade de plasma é estabelecida pela fonte ECR (*Electron Cyclotron Resonance*), que funciona da seguinte forma: uma excitação por microondas (2,54 GHz) é gerada por uma válvula magnetron e injetada na mistura gasosa dentro da câmara do ECR, através de um guia de onda. Os elétrons livres internos no reator são acelerados pela frequência de micro-ondas, ganhando energia e colidem com as moléculas dos gases da mistura, tornando-as excitadas, dissociadas e ionizadas, gerando o gás ionizado (plasma). A câmara do ECR (veja Figura 3) também contém bobinas magnéticas que fornecem um campo magnético tipicamente de 875 Gauss ao plasma e que faz os elétrons livres do plasma girarem em volta de linhas de campo magnético em trajetórias helicoidais e com frequência que depende da velocidade do campo. A ressonância ocorre quando as frequências de giro (ciclôtrônica), provenientes do campo magnético das bobinas, e as de micro-ondas, provenientes do campo elétrico fornecido pela válvula magnetron, se igualam, fornecendo máxima energia para os elétrons, que por sua vez, colidem com máxima energia contra as moléculas dos gases da mistura, tornando-as mais excitadas, dissociadas e ionizadas, gerando o gás ionizado (plasma) com mais alta densidade. O esquema do sistema ECR-CVD apresentado na Figura 3 mostra que o plasma migra da região onde foi gerado e é injetado na direção do substrato, onde será depositado o filme, por meio do bombeamento executado pelo sistema de vácuo. Portanto, o maior controle do movimento dos elétrons, proveniente dos campos elétrico e magnético, permite a obtenção de um plasma de mais alta densidade, que pode ser estabelecido em baixa pressão (geralmente entre  $10^{-5}$  e  $10^{-2}$  Torr) e a deposição assistida por este plasma pode ser executada em temperatura ambiente (em torno de 20°C). Por exemplo, se a célula fotovoltaica tem o seu eletrodo de alumínio, com ponto de fusão de 660°C, usualmente, a deposição de dielétricos como ARC sobre a trilha metálica deve ser executada em temperaturas menores que 350°C, para evitar a perda do Al. Neste contexto, a técnica ECR-CVD é

perfeitamente adequada. A escolha do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (nitreto de silício) como ARC se deve ao uso tradicional deste filme como camada de proteção (passivação) para dispositivos e circuitos CMOS, e já foi testado em trabalho anterior como ARC sobre sensores de pixel ativo (APS) fabricados no CCS/Unicamp <sup>[10]</sup>.

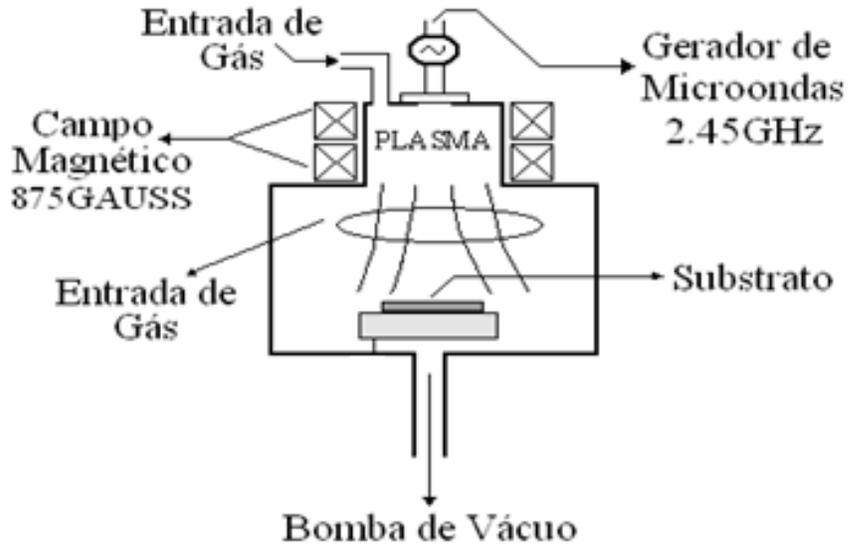


Figura 3: Esquema do Sistema ECR-CVD utilizado para obtenção dos filmes ARC de nitreto de Si.<sup>[11]</sup>

### 1.3 – Apresentação da Dissertação

Como visto, neste primeiro capítulo de introdução foram apresentados o objetivo e a motivação para o desenvolvimento da texturização da superfície de silício monocristalino com  $\text{NH}_4\text{OH}$  e camada antirrefletora para aplicações em células fotovoltaicas compatíveis com tecnologia CMOS. No segundo capítulo, apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre as células fotovoltaicas, com os tipos, a célula em Si monocristalino, a teoria da junção p-n para células, o espectro solar, o efeito fotovoltaico e os parâmetros das células fotovoltaicas. No terceiro capítulo, é apresentado um estudo sobre a texturização do silício e sobre a obtenção de camadas antirrefletoras para células fotovoltaicas. O quarto capítulo trata dos procedimentos experimentais envolvendo o desenvolvimento dos processos de texturização da superfície de silício monocristalino com  $\text{NH}_4\text{OH}$  e da deposição da camada antirrefletora, e finalmente da fabricação das células fotovoltaicas. O quinto capítulo mostra os resultados e discussões sobre os

processos desenvolvidos e as células fabricadas. Para finalizar, o sexto capítulo apresenta as conclusões, com um resumo dos resultados e trabalhos futuros.

# Capítulo 2

## Células fotovoltaicas

### **2.1-A descoberta do Efeito Fotovoltaico**

O efeito fotovoltaico foi descoberto em 1839 pelo francês Alexandre Edmond Becquerel, que estudava a ação da luz sobre células eletrolíticas. Becquerel observou que um eletrólito produzia corrente elétrica <sup>[4]</sup>. Assim o efeito fotovoltaico pode ser definido como a conversão de energia luminosa em energia elétrica, essa conversão é feita através das células fotovoltaicas.

Apenas em 1954 Chapin, Fuller e Pearson conseguiram fabricar uma célula fotovoltaica em silício cristalino com eficiência de 6 % nos laboratórios Bell <sup>[12]</sup>, após esse feito houve um grande desenvolvimento nas pesquisas de dispositivos fotovoltaicos estimulados pelo programa espacial de 1950 e pela crise energética de 1970<sup>[4]</sup>.

### **2.2-As gerações de células fotovoltaicas**

Uma célula fotovoltaica é um dispositivo eletrônico que possibilita a conversão de energia luminosa em energia elétrica. Devido ao grande avanço que houve desde 1954, hoje existem células fotovoltaicas dos mais variados materiais, sempre buscando diminuir o custo de fabricação ou aumento da eficiência. Hoje temos células fotovoltaicas feitas de semicondutores cristalinos, de filmes finos e de corantes sensibilizados<sup>[4]</sup>.

Todo esse desenvolvimento foi dividido em três gerações de células fotovoltaicas. A 1ª geração é baseada em semicondutores cristalinos, que consiste na criação de uma junção p-n através do processo de difusão de dopantes, e nessa junção ocorre a conversão da energia solar em energia elétrica. O principal material utilizado nessa geração é o silício cristalino [13]. As células fotovoltaicas fabricadas com silício cristalino compreendem hoje cerca de 90 % da produção mundial [14,16].

A 2ª geração utiliza filmes finos depositados em substratos de baixo custo como vidro ou plásticos, utilizando silício amorfo ou outros semicondutores como CdTe (telureto de cádmio), CIS (disseleneto de cobre índio), essa geração tem uma eficiência menor que a geração anterior, mas em compensação apresenta um menor custo na sua fabricação [15].

Os dispositivos fotovoltaicos de 3ª geração são baseados em nanoestruturas, as quais permitem a incorporação de novos mecanismos físicos que possibilitam o aumento da eficiência. A terceira geração de células fotovoltaicas busca cada vez mais diminuir o custo e aumentar a eficiência [4].

Na Figura 4 é apresentada as curvas de custo e eficiência da 1ª, 2ª e 3ª gerações, onde pode se observar que a tecnologia que utiliza o c-Si (1ª geração) não será capaz de atingir as metas de baixo custo, enquanto as tecnologias baseadas em filmes finos (2ª geração) e nanoestruturas (3ª geração) podem ser uma boa alternativa para o futuro.

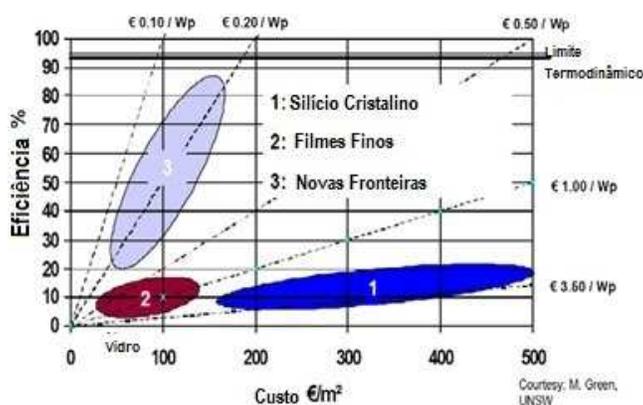


Figura 4: Análise do custo e eficiência das três gerações de dispositivos fotovoltaicos [4].

Os recordes de eficiência das células fotovoltaicas foram encontrados em laboratórios e podem ser divididos em quatro etapas. A primeira etapa foi depois da descoberta do transistor

bipolar em 1948 na “Era do semicondutor”, onde se permitiu o desenvolvimento de células fotovoltaicas com uma eficiência de 15%. Em 1970 ocorreu a segunda etapa com os avanços da microeletrônica, como a fotolitografia, alcançando-se a eficiência de 17%. Os melhores resultados foram obtidos na terceira (1980) e quarta etapas (2000), onde foi atingido a eficiência próxima de 25 %, isto porque nestas etapas houve uma melhor compreensão da passivação da superfície das células e do *light - trapping* (armadilhamento de luz), e melhora dos contatos dianteiros e traseiros. A melhor eficiência de laboratório relatada para uma célula fotovoltaica é de c-Si foi de 24,7%, com tensão de circuito aberto  $V_{oc} = 706$  mV, com densidade de corrente de  $J_{sc} = 42,2$  mA/cm<sup>2</sup>, e fator de preenchimento  $FF = 82,8$  %. As células fotovoltaicas c-Si comercial tem uma eficiência que varia de 15 – 22% dependendo da complexidade da sua fabricação e do custo [4].

As células fotovoltaicas podem ser fabricadas em Si – policristalino (Si - poli) atingindo uma eficiência de laboratório de 19,8 % e comercial de 12-15 %, isso foi possível graças ao processo de texturização no Si - poli com RIE (*Reactive Ion Etching*) que possibilitou o aumento de 40% na absorção de luz. Apesar das vantagens do Si - poli não há nenhuma diferença significativa no custo comparado com as células fotovoltaicas produzidas em c-Si [4].

O processo de fabricação de células fotovoltaicas de filmes finos de Si apresenta algumas vantagens em comparação com as células de silício cristalino, como menor espessura e substrato de baixo custo, mas ainda não é um processo totalmente desenvolvido. As maiores eficiências alcançadas são 8,2% para um filme de c-Si e 13,7% para um filme de a-Si [4].

Na década de 60 foram fabricadas células solares com filmes finos de  $Cu_xS-CdS$ ,  $Cu_xSe-CdSe$ , e  $Cu_xTe-CdTe$ , utilizando uma técnica simples para a deposição dos filmes e imersão de alguns segundos em solução aquosa, atingiu-se uma eficiência para os três tipos de células superior a 10% [16], mas devido a degradação das camadas que possuíam o cobre (difusão de cobre) a pesquisa desse tipo de célula foi abandonada. Na Figura 5 é apresentada a evolução da eficiência de vários tipos e gerações de células fotovoltaicas.

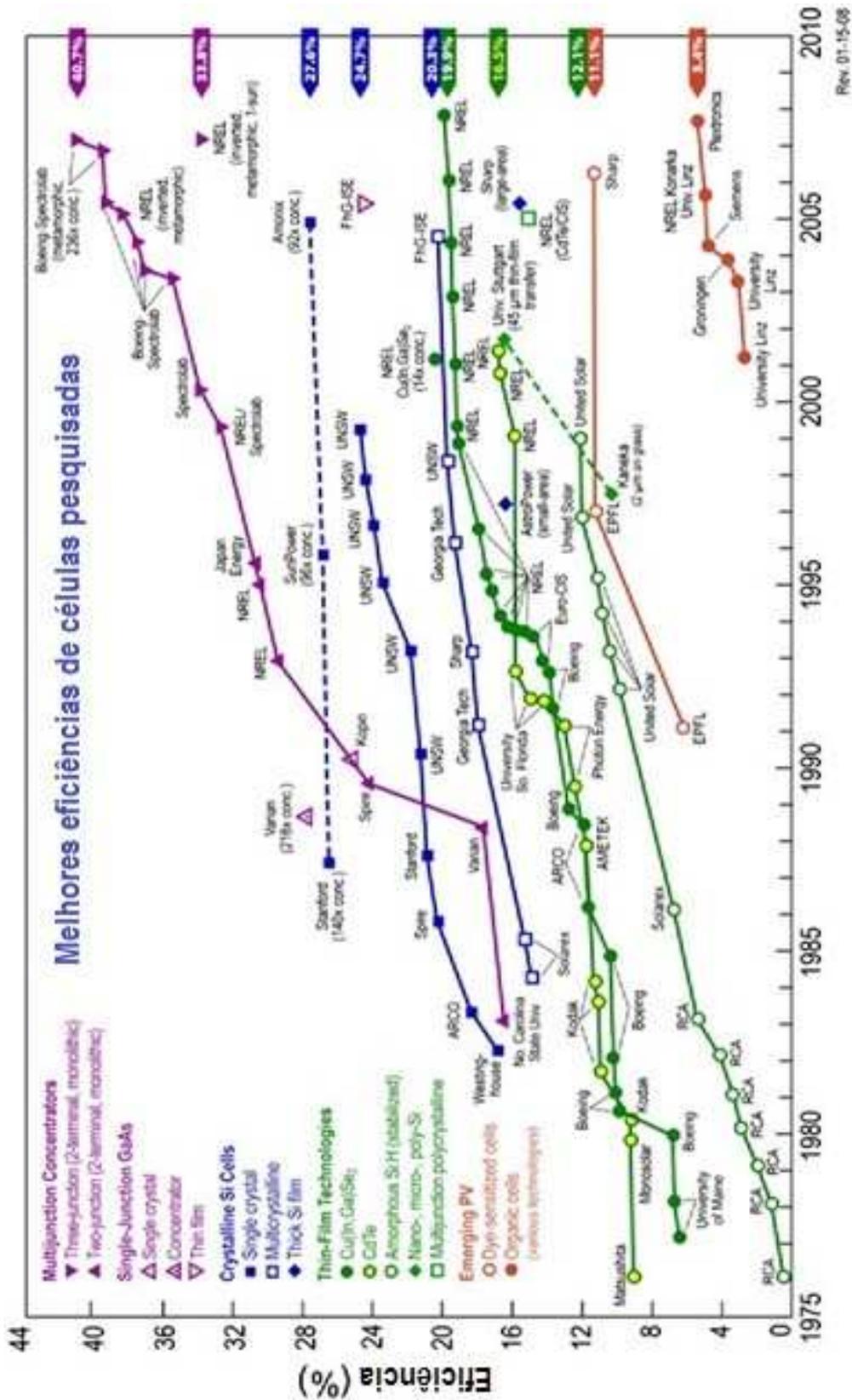


Figura 5: Desenvolvimento da eficiência de conversão de vários tipos de células, ano da figura 2008 [4].

### 2.3-Células fotovoltaicas de silício cristalino

A matéria prima utilizada para a obtenção de silício cristalino são cristais de quartzo que são encontrados na natureza, o Brasil possui uma das maiores jazidas de quartzo e quartizita de alta qualidade do mundo <sup>[17]</sup>.

O quartzo passa por uma redução e se transforma em Si de grau metalúrgico, com pureza em torno de 98%, o Si de grau metalúrgico é transformado em um composto líquido de  $\text{SiHCl}_3$  (tri-cloreto de silício), esse composto líquido passa por destilação fracionada para atingir a pureza de grau eletrônico, através do processo CVD (Chemical Vapor Deposition) há a conversão de  $\text{SiHCl}_3$  em Si - poli <sup>[17]</sup>. Após a obtenção do Si - poli é realizado o crescimento do silício cristalino por um dos dois seguintes processos, o processo Czochralski (CZ) ou o processo de Fusão Zonal (*Floating Zone* (FZ)).

Em 1918, Czochralski inventou um processo de crescimento de cristais que recebeu suas iniciais, e, em 1952, Teal e Buehler aperfeiçoaram esse processo para cristais de silício. Este processo é baseado na fusão do Si - poli em um cadinho de quartzo de alta pureza dentro de um reator, em seguida uma semente de silício cristalino (com orientação cristalina e diâmetro desejados) é presa em uma haste e encostada na superfície líquida do Si - poli, gerando assim um gradiente de temperatura. Ao encostar a semente na superfície líquida, a superfície líquida é resfriada e assim começa o processo de crescimento do cristal na mesma orientação da semente. Para que esse processo seja contínuo e uniforme é necessário movimentos rotacionais da haste da semente e no cadinho (os movimentos devem ocorrer em sentido opostos), em conjunto com o movimento vertical da haste da semente para a formação do tarugo. Para a formação de cristais dopados é acrescentado a impureza juntamente com o Si - poli antes da fusão <sup>[17]</sup>.

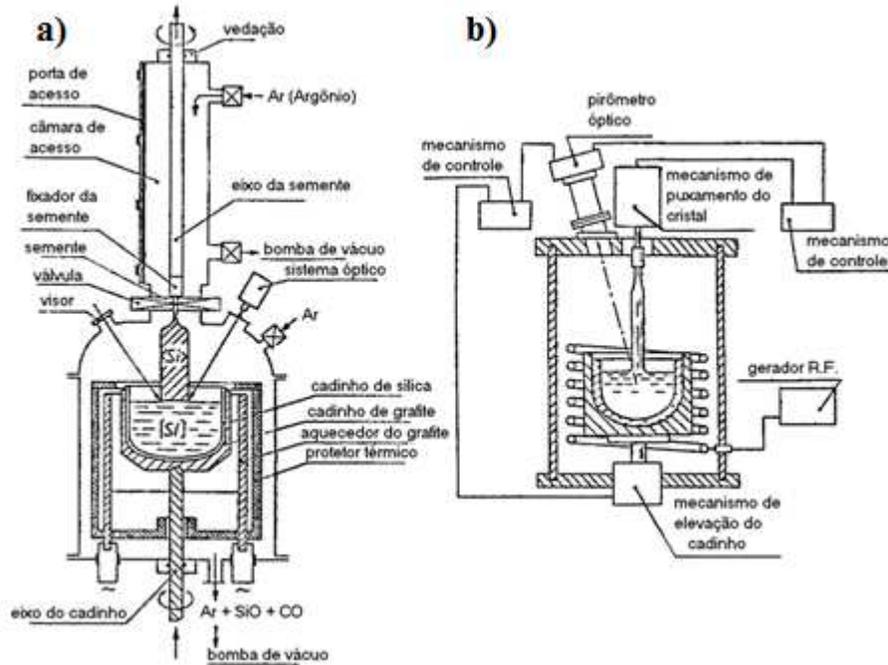


Figura 6: Sistemas de puxamento de cristais pelo método CZ, com aquecimento a) resistivo b) indutivo [17]

Os cristais crescidos pelo método CZ apresentaram a incorporação de oxigênio devido ao uso do cadinho de quartzo, esse oxigênio aumenta a rigidez do cristal de silício evitando deformações plásticas e permitindo o uso do processo de *gettering*. Mas a incorporação de oxigênio apresenta desvantagens, pois pode dar origem a estados doadores dentro do *band gap* ou gerar defeitos cristalinos na célula. [17]

Outro processo de crescimento que produz cristais com um menor nível de impurezas e defeito é o processo de Fusão Zonal Flutuante (*Floating Zone – FZ*). Usina-se uma peça de Si- poli com as dimensões aproximadas do tarugo monocristalino que se deseja, conecta-se a uma das extremidades do tarugo uma semente de silício cristalino com as orientações desejadas. Monta-se um sistema passando a semente por uma espira de RF, ao ligar a fonte de sinal RF ocorre uma corrente induzida no sólido de Si- poli, assim fundindo-o localmente. Puxando-se o tarugo para baixo pela semente, ocorre um deslocamento da região fundida no sólido, ou seja, há uma solidificação do Silício na interface inferior, com a cristalização do Silício seguindo a orientação da semente, e, uma fusão do tarugo na interface superior da região fundida como pode ser visto na Figura 7. [17]

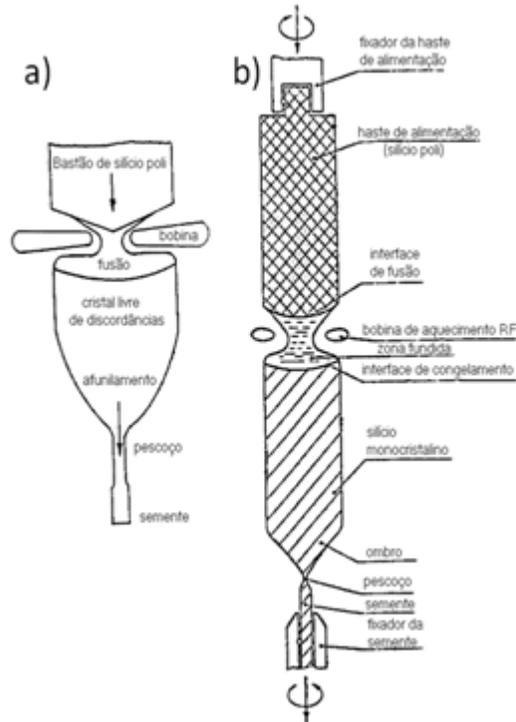


Figura 7: a) detalhe da fusão zonal do Si por corrente induzida pela espira com potência RF, partindo do terminal com a semente; e b) desenho esquemático do tarugo completo com os suportes dos terminais. [17]

O silício fundido é mantido na região entre os dois sólidos através da tensão superficial e da força de levitação magnética. Com movimento circular contínuo e com a corrente induzida no silício, mantém os átomos em coesão em torno desta nuvem eletrônica. O processo de dopagem pode ser feito de duas maneiras diferentes, injetando um fluxo de gás que contenha o dopante dentro do reator, ou por reação nuclear, bombardeando o tarugo de silício com nêutrons. [17]

O método FZ não tem contato com cadinho de quartzo, assim o tarugo de silício monocristalino não tem a incorporação de oxigênio.

Comparando as características dos dois métodos de crescimento de silício monocristalino, tem-se que o método FZ tem um custo mais elevado do que o método CZ, mas permite a produção de um cristal mais puro. O método FZ é preferível para produção de células fotovoltaicas de alta eficiência, pois diminui a recombinação e diminui as perdas. [4]

Após a realização de um dos métodos descritos anteriormente, obtém-se um cristal de silício monocristalino. Os átomos no cristal se unem através de ligações covalentes formando a

estrutura cristalina do tipo diamante. Existem três tipos de materiais quanto a condução elétrica, os condutores, os isolantes e os semicondutores, sendo o cristal de silício um semicondutor. A diferença entre esses materiais é observada na Figura 8.

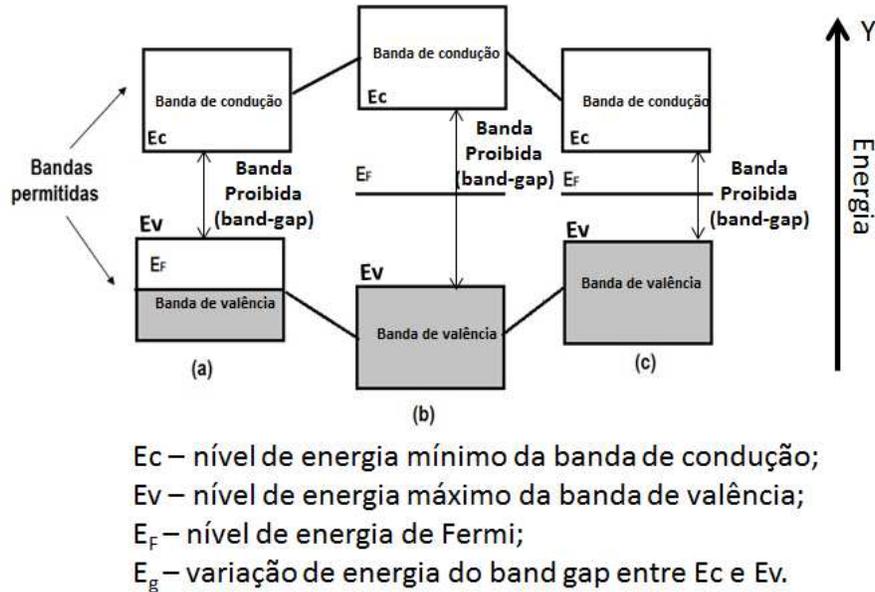


Figura 8: Diagrama de bandas de energias para materiais (a) condutor, (b) isolante, (c) semicondutor <sup>[18]</sup>

No diagrama de bandas de energia (Figura 8) em um cristal, a última banda de energia permitida que é preenchida totalmente (em 0 K, para o caso dos materiais isolantes e semicondutores) ou parcialmente (no caso dos condutores) por elétrons é denominada banda de valência, tendo o nível de energia  $E_v$  como o limite máximo desta banda. A banda de energia permitida acima da banda de valência e que não está preenchida por elétrons em 0K, tem portanto, vários níveis de energia para serem ocupados por elétrons, sendo denominada banda de condução e tendo o nível de energia  $E_c$  como o limite mínimo desta banda.  $E_f$  é a representação do nível de energia de Fermi. A energia da banda proibida de se encontrar elétrons, denominada de *band gap* ( $E_g$ ), é a distância entre os limites mínimo ( $E_c$ ) da banda de condução e máximo ( $E_v$ ) da banda de valência, conhecida como banda proibida para encontrar elétrons. Os isolantes têm a banda de valência completamente preenchida em 0K, e um valor de *band gap* muito grande (tipicamente maior que 3 eV). Os metais apresentam a banda de valência com estados não preenchidos. No semicondutor, a banda de valência está preenchida, mas o *gap* entre as bandas é pequeno (tipicamente menor que 3 eV) e pode ocorrer a ocupação

da banda de condução com o aumento da temperatura. A ocupação de estados acima da energia de Fermi ( $E_F$ ) pode ser observada na distribuição de Fermi – Dirac mostrada na Figura 9 e é expressa pela Equação 1<sup>[18]</sup> mostrada a seguir :

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/kT}} \quad \text{Equação 1}$$

Na Equação 1,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta medida em kelvin. Quando a temperatura  $T$  está próxima do zero absoluto, o semiconductor se comporta como um isolante, mas com o aumento da temperatura, a probabilidade de ocupação dos níveis de energia acima da energia de Fermi ( $E_F$ ) aumenta, e o semiconductor passa a se comportar como um condutor como pode ser visto Figura 9.

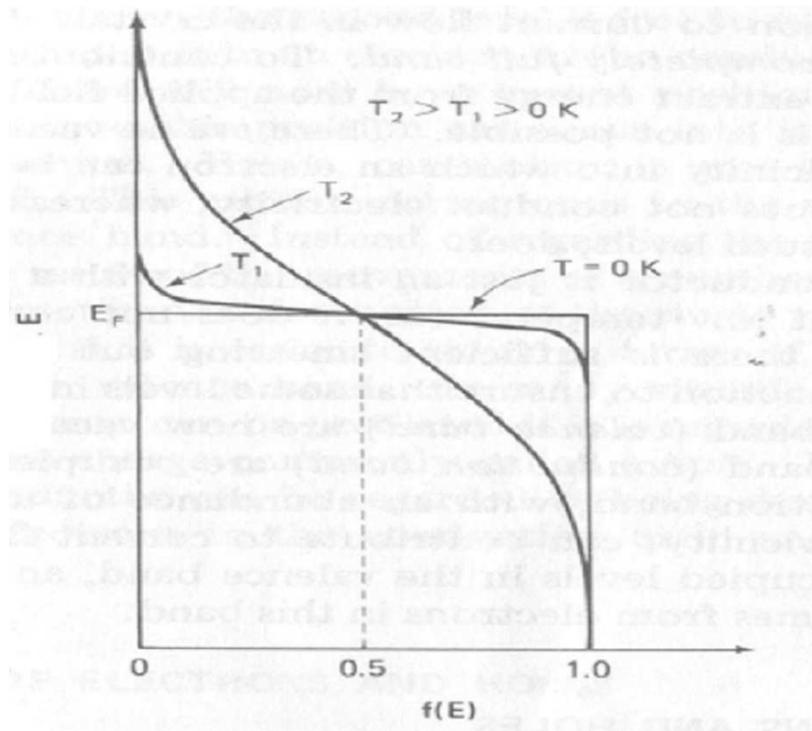


Figura 9: Curva da energia ( $E$ ) versus Distribuição de Fermi – Dirac  $f(E)$  com variação na temperatura <sup>[18]</sup>. Para temperatura em 0 K, não existem elétrons acima do nível de energia de Fermi  $E_F$ . Para temperaturas maiores que 0 K, já existem elétrons acima do nível  $E_F$ .

Átomos dos grupos A3 e A5 da tabela periódica são usados para dopar o silício, com isso aumenta-se a condutividade do material. Para o Si intrínseco (puro, sem dopantes) a condutividade é da ordem de  $10^{-3} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ . Por sua vez, o Si extrínseco (com dopantes) apresenta

valores de condutividade em torno de  $10^{+2} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ . O átomo dopante (do grupo A3 ou A5), quando inserido no substrato, substitui um átomo de Si na rede cristalina, fazendo ligações covalentes com os outros átomos vizinhos de Si. Assim, este átomo dopante em posição substitucional na rede cristalina torna-se ativo eletricamente, pois compartilha os seus elétrons com os outros átomos. Os átomos dos grupos A3 e A5 possuem três e cinco elétrons, respectivamente, na última camada para compartilhar com os átomos de Si, que possuem quatro elétrons. Pela regra do octeto, um átomo torna-se estável quando possui oito elétrons na última camada. Assim, quando o átomo de Si faz ligações covalentes com os átomos dos grupos A3 ou A5, respectivamente, pela regra do octeto, fica faltando ou sobrando um elétron na rede cristalina. Quando falta um elétron é dito que se tem uma lacuna. E esta ausência de elétrons (lacuna) é representada como uma carga positiva. Lâminas de Si dopadas com átomos do grupo A3 apresentam excesso de lacunas (ou de cargas positivas), portanto são substratos de Si tipo-p. Por sua vez, quando sobra um elétron, as lâminas de Si dopadas com átomos do grupo A5 apresentam excesso de elétrons (ou de cargas negativas), portanto são substratos de Si tipo-n. Os átomos normalmente usados como dopantes dos tipos p ou n para substratos de Si são o boro e o fósforo, podendo também ser o átomo de arsênio. Estes três átomos são os mais usados como elementos dopantes do Si, pois apresentam os maiores valores de solubilidades sólidas destes materiais dentro do Si (maior que  $10^{19}$  átomos/cm<sup>3</sup> para temperaturas em torno de 1000 °C). A solubilidade sólida é o parâmetro que diz o quanto um material consegue se dissolver em outro. Na Figura 10, podem ser vistos os esquemas das estruturas de Si dos tipos p e tipo n [19].

Ao se dopar o silício, que é semicondutor, muda-se a concentração de portadores, causando um deslocamento na energia de Fermi ( $E_F$ ). No semicondutor intrínseco (puro, sem dopante), a energia de Fermi ( $E_F$ ) se encontra praticamente no meio (*mid-gap*) entre a banda de valência e a banda de condução, no caso do semicondutor tipo n, a energia de Fermi ( $E_F$ ) sofre um deslocamento na direção da banda de condução, e, no caso do tipo p, a energia de Fermi sofre um deslocamento na direção da banda de valência, na Figura 11 pode ser visto as três estruturas.

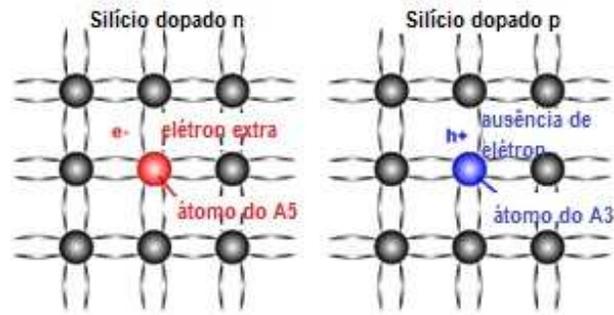


Figura 10: Esquemas das estruturas de Si dos tipos n e p. <sup>[19]</sup>

A junção pn é obtida quando se unem regiões semicondutoras dos tipos n e p, como mostrada na Figura 12. A região do tipo n tem alta concentração de elétrons e a região do tipo p tem alta concentração de lacunas. Após a formação da junção, ocorre a difusão dos elétrons do lado tipo n para o lado tipo p, deixando na borda da junção do lado n sítios expostos de átomos dopantes, que estão fixados na estrutura cristalina, são incapazes de se mover e que são íons fixos positivos. Este processo inicia a formação de uma região depleta de elétrons no lado n. O mesmo ocorre do lado tipo p, as lacunas vão por difusão do lado tipo p para o lado tipo n, deixando na borda da junção do lado p sítios expostos de átomos dopantes os quais são íons fixos negativos, iniciando a formação de uma região depleta de lacunas no lado p. Este processo de difusão continua até se atingir o equilíbrio na concentração de elétrons e lacunas nos dois lados, igualando-se os níveis de energia de Fermi ( $E_F$ ), como mostra a Figura 12, e, nos lados tipos n e p, os íons fixos positivos e negativos estão expostos na região da junção depletada de elétrons e lacunas, respectivamente, formando-se um campo elétrico  $E$ . Este campo elétrico interrompe a difusão de portadores através da junção, com consequente formação de uma barreira de potencial. Esta região é denominada de camada de depleção. <sup>[19]</sup>

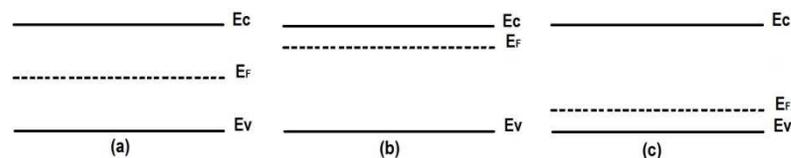


Figura 11: Estrutura de bandas de semicondutores. (a) Intrínseco, (b) Tipo n, (c) Tipo p. <sup>[20]</sup>

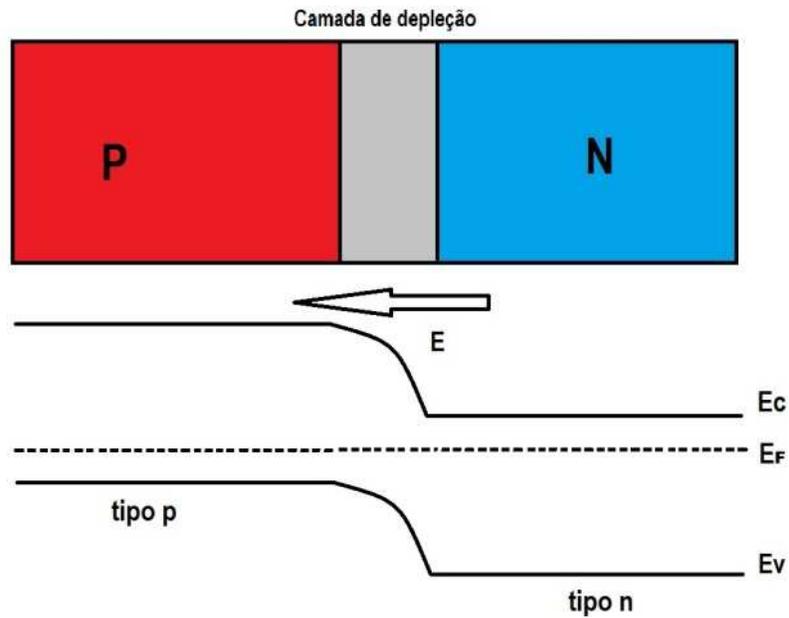


Figura 12: Estrutura física da junção pn e estrutura de bandas da junção pn.<sup>[15]</sup>

A junção pn é a base para a fabricação de uma célula fotovoltaica de homojunção (junção formada pelo mesmo semicondutor). A estrutura completa de uma célula fotovoltaica pode ser vista na Figura 13, onde se tem a junção pn, os contatos traseiros e dianteiros, e uma camada antirrefletora. O funcionamento de uma célula fotovoltaica será apresentado a seguir após a apresentação do espectro solar.

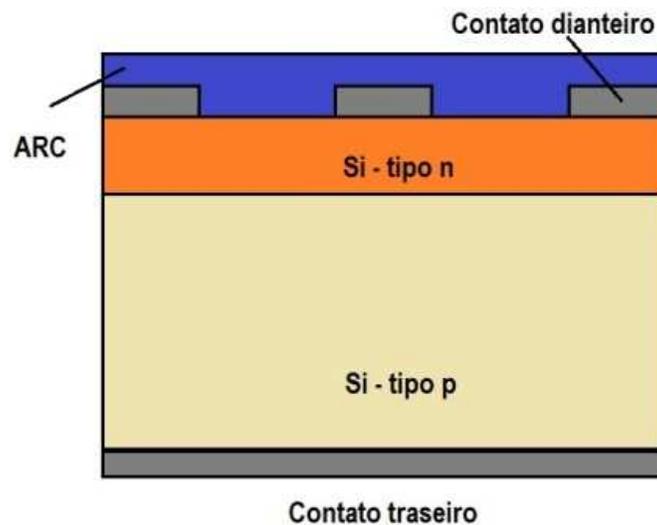


Figura 13: Estrutura de uma célula fotovoltaica.

## 2.4-Espectro solar

Dentro do núcleo do Sol ocorrem milhares de reações nucleares, a principal é a fusão de  $H_2$  em He, quando ocorre a fusão o Sol libera uma grande quantidade de energia em forma de radiação eletromagnética (luz) que abrange desde ultravioleta até o infravermelho. [21] Na Figura 14, pode ser visto todo o espectro eletromagnético. Devido à dualidade onda-partícula, a luz pode ser tratada como uma onda ou uma partícula, essa partícula é chamada de fóton e sua energia é dada por:

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda(nm)} \quad \text{Equação 2}$$

A Equação 2 será importante quando se for tratar o efeito fotovoltaico ocorrendo dentro da célula solar.

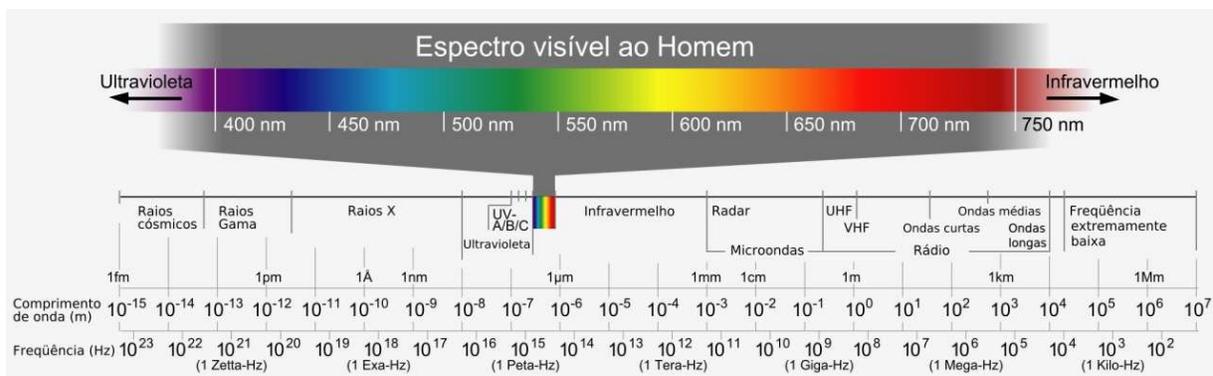


Figura 14: Espectro eletromagnético com ênfase na região do visível de comprimentos de ondas 400 a 700 nm [22].

A radiação solar em uma distancia média da Terra terá uma intensidade típica de  $1353 \text{ W/m}^2$ , ao atingir a atmosfera a intensidade da radiação solar é atenuada, principalmente, por causa das absorções do vapor de água e do ozônio nas faixas do infravermelho e do ultravioleta, respectivamente, e dos espalhamentos por poeiras e aerossóis. Assim, cerca de 30% da intensidade da radiação solar será perdida na passagem pela atmosfera. [18,21] O grau de atenuação é muito variável e o mais importante parâmetro para determinar a potência da radiação solar incidente é o comprimento do caminho percorrido pela luz na atmosfera, o *Air Mass* (Massa de ar). O AM0 representa o espectro solar no espaço antes de chegar na atmosfera,

o AM1 representa o espectro solar na superfície da Terra, quando o sol está com incidência normal à superfície. O AM2 representa o espectro solar quando o sol faz um ângulo de  $60^\circ$  com o horizonte. O espectro padrão usado para células solares terrestre é o AM1.5, que representa o espectro solar fazendo um ângulo de  $45^\circ$  com horizonte e tem a intensidade de  $1000 \text{ W/m}^2$  [18,19,21]. Na Figura 15, apresenta-se o espectro solar com temperatura de 6000 K, que é a temperatura da superfície do Sol, juntamente com os espectros AM0 e AM1.5.

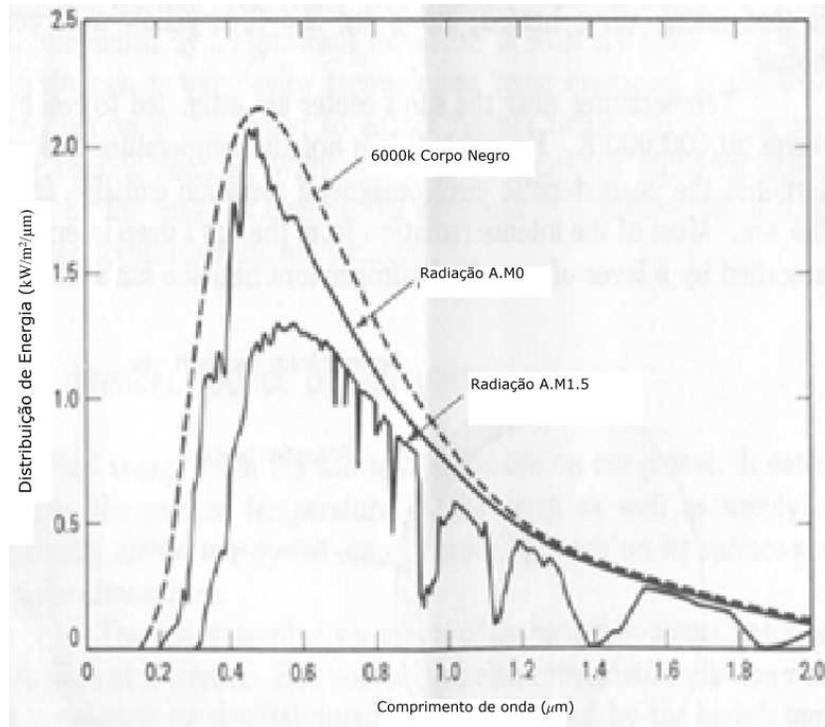


Figura 15: Espectros solares, mostrando os espectros AM0 e AM1.5 juntamente com a distribuição de radiação de um corpo negro com a temperatura de 6000 K [18].

Uma célula fotovoltaica simples, de uma única junção pn, que tem apenas um *band gap* com energia  $E_g$ , quando é exposta ao espectro solar com fótons com energias menores do que a energia  $E_g$  não aumentará a sua corrente elétrica, pois os elétrons da camada de valência que absorveram a energia destes fótons não têm energia suficiente para transpor a região proibida de energia  $E_g$  e alcançar a camada de condução. Assim, é dito que estes fótons interagem fracamente com a célula fotovoltaica, passando por ela como se fossem transparentes. Quando a célula é exposta ao espectro solar com fótons com energias maiores do que a energia  $E_g$ , aumentará a sua corrente elétrica, pois os elétrons da camada de valência que absorveram a

energia destes fótons apresentam energia suficiente para transpor a região proibida de energia  $E_g$  e alcançar a camada de condução, deixando uma lacuna na camada de valência. Este processo é conhecido como geração de par elétron-lacuna. Assim, é dito que estes fótons interagem fortemente com a célula fotovoltaica, pois a energia proveniente da corrente elétrica resultante da geração do par elétron-lacuna será transformada em calor. Neste contexto, o coeficiente de absorção trata da quantidade de luz de um determinado comprimento de onda que pode penetrar em um material antes que a luz seja absorvida e gerar par elétron-lacuna. Em um material com baixo coeficiente de absorção, a luz apresenta baixa absorção, e se este material é fino o suficiente, ele será transparente para este determinado comprimento de onda. O coeficiente de absorção depende do material e também do comprimento de onda da luz que está sendo absorvida [19]. O coeficiente de absorção de vários materiais semicondutores é mostrado na Figura 16 a seguir.

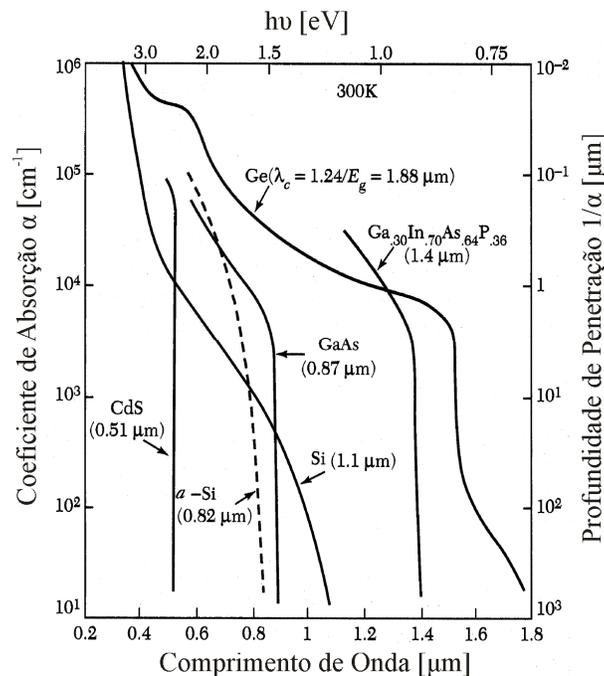


Figura 16: Coeficiente de absorção de diversos semicondutores.[21]

## 2.5-Efeito fotovoltaico

A geração de pares de elétrons – lacunas livres, devido à absorção de radiação eletromagnética (fótons), e a separação física desses portadores (com cargas negativa e positiva,

respectivamente) através de um campo elétrico presente no dispositivo é chamado de efeito fotovoltaico [20,21,23].

Ao incidir luz sobre uma célula fotovoltaica, os fótons com energia maior do que a energia do *band gap*  $E_g$  serão absorvidos, com conseqüente geração de pares elétrons-lacunas em todas as regiões, os quais serão separados pelo campo elétrico da camada de depleção. Assim obtém-se uma diferença de potencial nos terminais da célula fotovoltaica. Ao se ligar uma carga com resistência  $R_L$ , como representado na Figura 19, haverá um fluxo de corrente  $I_L$  que passará pelo circuito fechado [23].

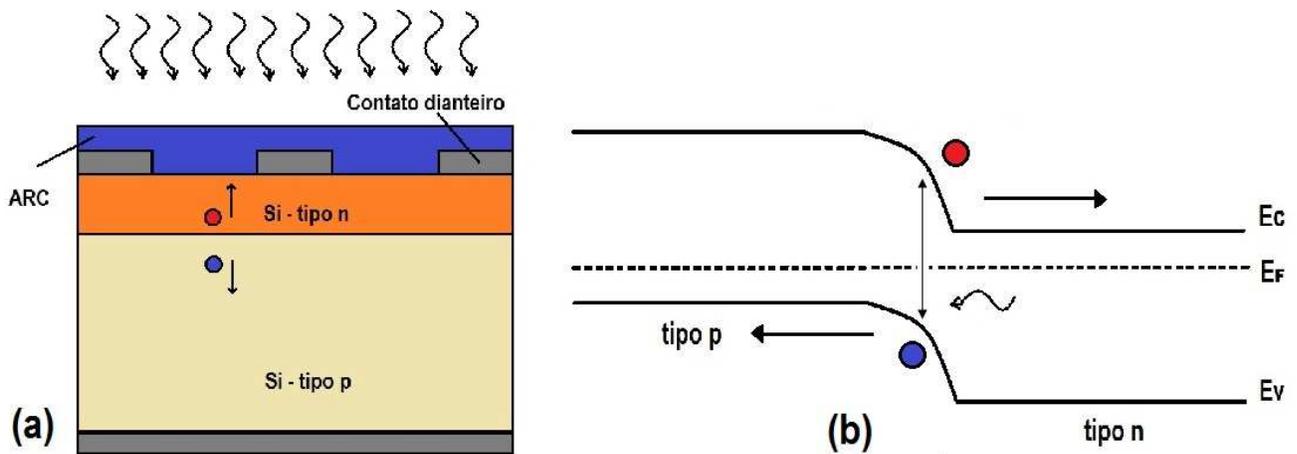


Figura 17: (a) Estrutura de uma célula fotovoltaica com incidência de fótons mostrando a geração de pares elétrons (vermelho) e lacunas (azul), (b) geração de pares elétrons (vermelho) e lacunas (azul) na estrutura de banda [21].

## 2.6-Parâmetros elétricos das células fotovoltaicas

Os principais parâmetros elétricos usados para a caracterização de células fotovoltaicas são  $I_{sc}$  (corrente curto circuito),  $V_{co}$  (tensão de circuito aberto), e corrente e tensão de potência máxima ( $I_{mp}$  e  $V_{mp}$ , respectivamente) e são apresentados na curva de corrente-tensão (I-V) na Figura 18. A curva tracejada corresponde à resposta da célula quando está em ambiente escuro e se comporta como um diodo de junção p-n convencional. Ao incidir luz sobre a superfície de uma célula fotovoltaica, em seus terminais pode ser medida uma tensão, essa é a tensão de circuito aberto. Se os terminais da célula forem colocados em curto, aparecerá uma

corrente, essa é a corrente de curto circuito. Para obter a potência máxima ( $P_{\max}$ ) utiliza-se a seguinte equação:

$$P_{\max} = I_{mp} \times V_{mp} \quad \text{Equação 3}$$

O FF (fator de preenchimento) é definido como a razão entre a potência máxima da célula fotovoltaica pelo produto  $I_{sc}$  por  $V_{oc}$ . Graficamente o FF é uma medida da “quadratura” da célula e é também a área do maior retângulo que se encaixa na curva I-V.

$$FF = \frac{V_{mp} \times I_{mp}}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad \text{Equação 4}$$

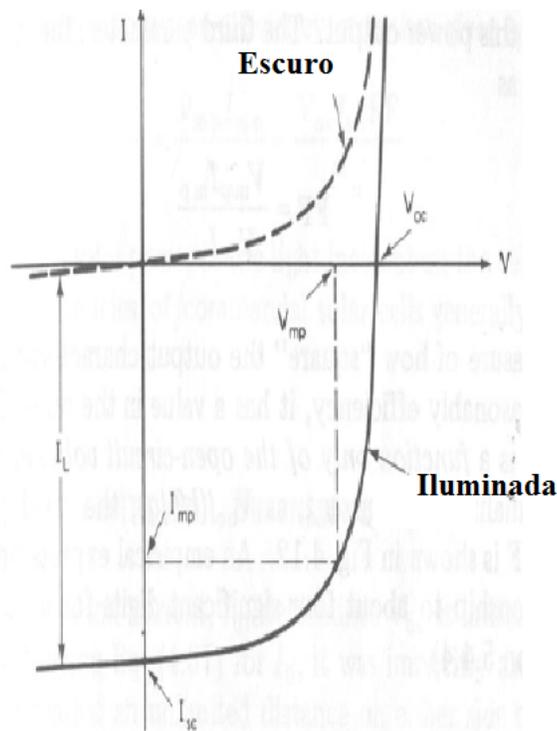


Figura 18: Parâmetros elétricos de uma célula de junção p-n no escuro e com iluminação <sup>[18]</sup>

A eficiência da célula fotovoltaica é determinada como sendo a fração da potência da luz incidente que é convertida em eletricidade e é dada por:

$$E_{FF} = \frac{V_{mp} \times I_{mp}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \times I_{sc}}{P_{in}} \times FF \quad \text{Equação 5}$$

Onde  $P_{in}$  é a potência incidente.

Na Figura 19 é apresentado o circuito equivalente de uma célula fotovoltaica sob iluminação.

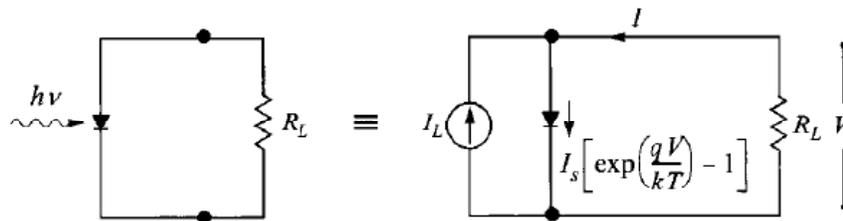


Figura 19: À esquerda, tem-se o circuito com diodo (célula solar) e carga  $R_L$ ; e à direita, o circuito equivalente de uma célula solar (diodo sob iluminação) alimentando a carga  $R_L$ . [21]

No próximo capítulo será apresentado o estudo sobre a corrosão anisotrópica com soluções aquosas alcalinas, e também o estudo de filmes finos usados como camadas antirrefletoras para células fotovoltaicas.

# Capítulo 3

## Texturização e Camada Antirrefletora

### 3.1- Alternativas para aumentar a eficiência de células fotovoltaicas

A eficiência de uma célula fotovoltaica está diretamente ligada ao processo de fabricação do dispositivo e do material utilizado [8,24]. O rendimento de uma célula fotovoltaica é reduzido devido à recombinação na superfície e no interior do semicondutor, às resistências em séries e à dificuldade de captar a luz de forma eficiente para o interior do semicondutor. Para aumentar a eficiência de conversão de uma célula fotovoltaica em silício cristalino, foram desenvolvidas algumas técnicas, tais como o uso da texturização da superfície, de multijunções, de concentradores de luz e de camada antirrefletora. Assim<sup>[25]</sup>:

- A texturização é a técnica que muda o perfil da superfície do substrato da célula fotovoltaica, criando na superfície micro-estruturada que possibilita uma melhor absorção da luz incidente.
- A técnica de multijunções consiste na criação de mais de uma junção de materiais semicondutores diferentes e colocados empilhados em ordem decrescente de energia de *band gap* , de modo que a célula fotovoltaica consegue absorver uma ampla faixa de fótons.
- A eficiência das células também é aumentada quando se usa concentradores de luz, pois com o uso destes concentradores aumenta-se a potência luminosa

incidente, aumentando a fotogeração. Entretanto, é necessária a utilização de um mecanismo para o resfriamento da célula.

- A deposição de uma camada antirrefletora consiste na deposição de um filme fino com uma espessura pré-definida, que através do princípio do quarto do comprimento de onda diminui a reflexão na superfície da célula fotovoltaica.

Neste trabalho de mestrado aborda-se a texturização de superfície e a deposição de uma camada antirrefletora como alternativas para aumentar a eficiência das células fotovoltaicas. Tanto a texturização quanto a deposição devem ser totalmente compatíveis com a tecnologia CMOS para que possam ser fabricados projetos monolíticos, como visto no capítulo 1.

### 3.1.1- TEXTURIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS DE SILÍCIO

Como visto no capítulo 1, a técnica de texturização da superfície consiste em criar microestruturas, tais como as micro-pirâmides, na superfície do substrato. Isto pode ser feito através de corrosões úmidas, que são alcalinas ou ácidas, e corrosões secas, usando plasma ou laser. Na Figura 20, pode ser visto imagens de microscopia eletrônica de varredura de um substrato de silício texturizado por três processos diferentes.

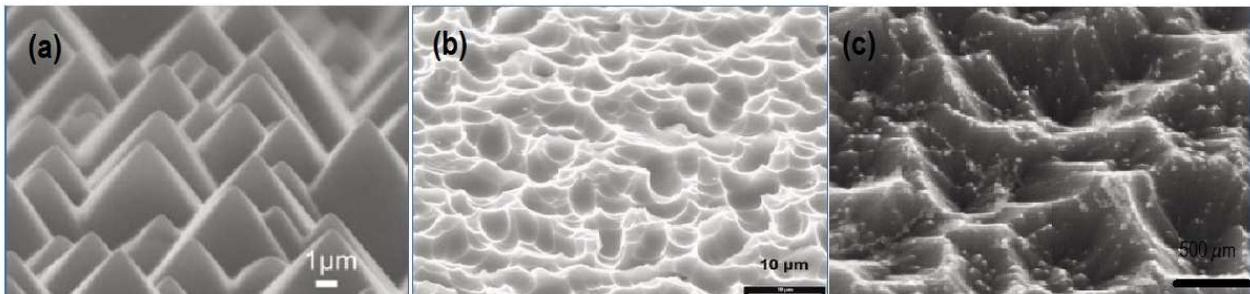


Figura 20: Microscopia eletrônica de varredura de três processos de texturização diferente. (a) Solução alcalina (b) Solução ácida (c) plasma<sup>[26]</sup>.

O tipo de texturização abordada nesta Dissertação é obtida por corrosão com solução alcalina, como já visto no capítulo 1. As soluções alcalinas mais utilizadas no mercado são o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH) <sup>[24]</sup>, pois essas formam sobre a

superfície do substrato de silício micro pirâmides que diminuem a reflexão de luz. As micro pirâmides recebem o nome de *hillocks*.

A formação das micro-pirâmides ocorre devido à corrosão do substrato cristalino com solução alcalina. Este tipo de corrosão é anisotrópica, ou seja, é uma corrosão que tem uma taxa diferente para cada plano cristalino. Quando se utiliza como substrato Si (1 0 0), os planos cristalinos (1 0 0) e (1 1 0) terão uma taxa de corrosão maior que o plano cristalino (1 1 1), como já visto no capítulo 1, devido à densidade superficial de átomos. Isto leva a exposição dos planos cristalinos (1 1 1). Cada um destes planos forma as faces da micro-pirâmide. Na Figura 21, podem ser observados os três planos cristalinos que as lâminas de Si são obtidas. Pode ser visto que os planos (1 1 1) formam realmente uma das faces da pirâmide por ser um plano inclinado.

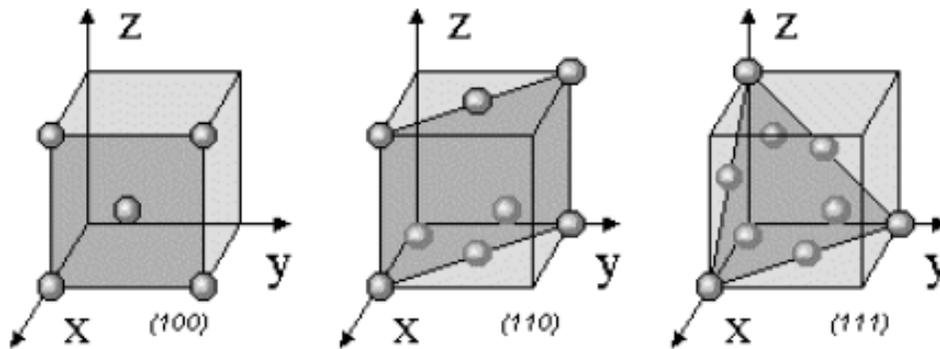


Figura 21: Planos cristalinos de lâminas de silício.

A concentração das soluções alcalinas e a temperatura da corrosão têm uma grande influência na densidade de *hillocks*<sup>[8,24]</sup>. Para células monocristalinas, os *hillocks* tem sido uma solução para melhorar o a eficiência.

A célula fotovoltaica, com texturização piramidal na superfície, tem a sua reflexão diminuída devido ao efeito *trapping lighth* (armadilhamento de luz), que consiste nas reflexões sucessivas da luz, aumentando a probabilidade de absorção. Na Figura 22, são observados um substrato texturizado e o efeito *trapping lighth*.

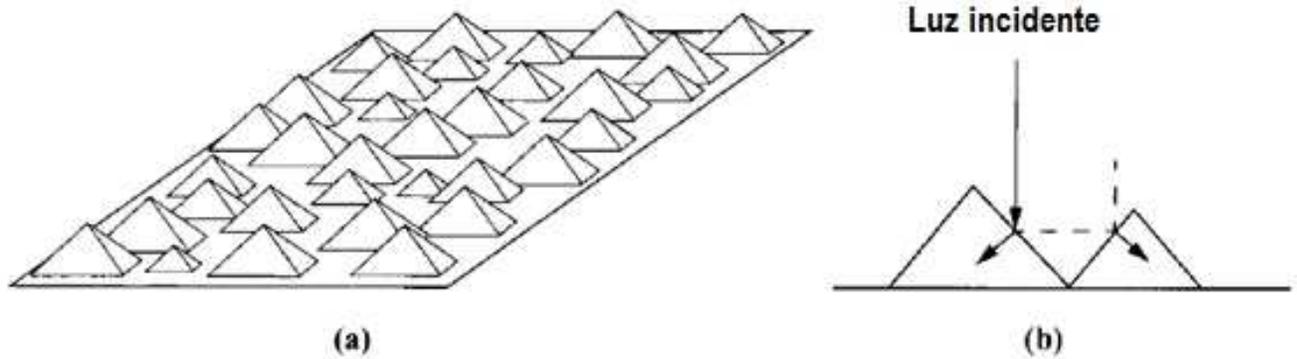


Figura 22: (a) Célula fotovoltaica texturizada com pirâmides na superfície. (b) Caminho óptico mostrando a captura da luz para a diminuição da reflexão<sup>[21]</sup>.

O substrato com a superfície frontal texturizada geralmente tem um melhor desempenho devido aos seguintes fatores:

- alguns fótons são refletidos de um ângulo da superfície texturizada para outro dessa mesma superfície, o que aumenta a probabilidade de absorção<sup>[27]</sup>.
- os fótons refratados no substrato de Si com superfície texturizada se propagam de forma a terem uma absorção mais próxima da junção, diferentemente do que ocorre com substratos com a superfície plana<sup>[27]</sup>.

Como visto resumidamente no primeiro capítulo desta dissertação, quando se utilizam as soluções alcalinas de hidróxido de potássio (KOH) e hidróxido de sódio (NaOH) para obter as corrosões anisotrópicas, as mesmas apresentam a desvantagem de liberação de íons  $K^+$  e  $Na^+$  na solução aquosa e contaminam o substrato de Si. Esses íons são cargas móveis na estrutura MOS (Metal-Óxido-Semicondutor), assim estas soluções não são compatíveis para ser usado com a tecnologia CMOS (*Complementary Metal-Oxide-Semiconductor*), por este motivo neste trabalho é proposto à utilização de corrosão anisotrópica com a solução alcalina de hidróxido de amônia ( $NH_4OH$ )<sup>[8,17]</sup>.

As corrosões anisotrópicas com solução de hidróxido de amônia ( $NH_4OH$ ) permitem a formação de micro pirâmides na superfície do substrato e ainda é totalmente compatível com a tecnologia CMOS.<sup>[8]</sup> O processo de texturização com a solução de hidróxido de amônia ( $NH_4OH$ ) não necessita de máscara, mas necessita de apenas de uma placa aquecedora que controla a

temperatura da solução. Além disso, se for usado a camada óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) como máscara, e que ainda isola e passiva a região de um circuito CMOS em um projeto monolítico (veja no capítulo 1 o item que trata do objetivo da dissertação), a solução de hidróxido de amônia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) não corrói o óxido, preservando a eletrônica do circuito. As outras soluções corroem o  $\text{SiO}_2$ , portanto, trata-se de mais um motivo de incompatibilidade com a tecnologia CMOS, além da contaminação com os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ .

### 3.1.2- CAMADA ANTIRREFLETORA

A superfície do silício reflete cerca de 35% da luz incidente para os comprimentos de onda entre 300 e 1200 nm. A camada antirrefletora é utilizada como um meio de reduzir esta reflexão.<sup>[28]</sup> Esta camada antirrefletora é um filme fino depositado sobre o substrato com uma espessura e índice de refração pré-estabelecidos. A camada antirrefletora é baseada no princípio de um quarto do comprimento de onda, que é dado pela Equação 6:

$$\frac{\lambda}{4} = n_1 d_1 \quad \text{Equação 6}$$

Onde:  $n_1$  é o índice de refração,  $d_1$  é a espessura do filme depositado e  $\lambda$  é o comprimento de onda que se deseja minimizar a reflexão. A luz incidente será refletida na interface filme-fino/silício chegando à interface ar/filme fino com uma defasagem de  $180^\circ$ , causando uma interferência destrutiva, minimizando a reflexão<sup>[18]</sup>. Na Figura 23 é apresentada a estrutura da interface de uma célula fotovoltaica com camada antirrefletora.

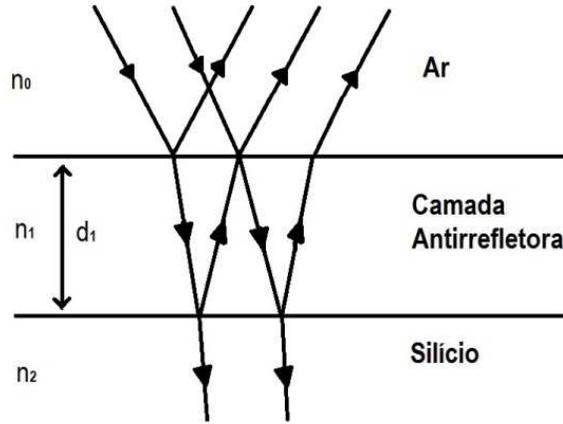


Figura 23: Efeito da interferência criada pela camada antirrefletora. <sup>[18]</sup>

A refletância  $R$  na superfície da célula solar é dado por <sup>[18]</sup>:

$$R = \frac{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1r_2 \cos 2\theta}{1 + r_1^2r_2^2 + 2r_1r_2 \cos 2\theta} \quad \text{Equação 7}$$

Onde  $r_1$  e  $r_2$  são dados por <sup>[18]</sup>:

$$r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \quad r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad \text{Equação 8}$$

Onde  $n_i$  representa o índice de refração das diferentes camadas, e  $\theta$  é dado <sup>[18]</sup> por:

$$\theta = \frac{2\pi n_1 d_1}{\lambda} \quad \text{Equação 9}$$

Usando o  $\lambda$  extraído da equação 6, a refletância é minimizada <sup>[18]</sup>

$$R_{\min} = \left( \frac{n_1^2 - n_0 n_2}{n_1^2 + n_0 n_2} \right) \quad \text{Equação 10}$$

A refletância será nula se o índice de refração da camada antirrefletora for igual a média geométrica dos índices de refração dos outros meios, ou seja,  $n_1^2 = n_0 n_2$ , assim para uma célula solar de silício ( $n_{\text{si}} \approx 3,8$ ) <sup>[18]</sup>, tem-se que o índice de refração da camada antirrefletora deve ser  $n_1 \approx 1,9$ . A espessura  $d_1$  é calculada para que o mínimo de refletância seja para o comprimento de onda de 600 nm, pois nessa faixa haverá a maior incidência de fótons e está no meio do espectro da luz visível entre 400 e 700 nm. <sup>[18]</sup>

Existe uma grande variedade de filmes finos que podem ser usados como camada antirrefletora. Na Tabela 1 podem ser visto os vários materiais e seus respectivos índices de refração usados comercialmente como camadas antirrefletoras.

Tabela 1: Índice de refração dos materiais usados para camadas antirrefletoras <sup>[5,18]</sup>.

Material	Índice de refração
MgF	1,3 -1,4
SiO <sub>2</sub>	1,4-1,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,8-1,9
SiO	1,8-1,9
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	~1,9
TiO <sub>2</sub>	~2,3
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,1-2,3
ZnS	2,3-2,4
SnO <sub>2</sub>	~2,0

O material utilizado como camada antirrefletora (ARC) neste trabalho é o nitreto de silício Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, que pode ser depositado tradicionalmente pela técnica de CVD (Chemical Vapor Deposition) térmico com a temperatura maior que 500°C. Esta alta temperatura pode causar dano nos eletrodos da célula, como já visto anteriormente no primeiro capítulo. Mas a técnica adotada, já discutida no capítulo 1, é a ECR-CVD (*Electron Cyclotron Resonance-Chemical Vapor Deposition*) que deposita o nitreto de silício em temperatura ambiente, com excelente uniformidade (maior que 90%) de composição e de espessura do filme, tendo a vantagem da deposição desta camada ARC poder ser executada após a deposição dos contatos elétricos.<sup>[10,28]</sup>



# Capítulo 4

## Procedimentos Experimentais

Neste capítulo, serão apresentados os procedimentos experimentais para o desenvolvimento dos processos de texturização da superfície dos substratos de Si monocristalinos com orientação (100), usando diferentes soluções de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , e de deposição do nitreto de silício por ECR-CVD, que é utilizado como camada antirrefletora. Além disso, apresenta a fabricação das células fotovoltaicas e como foram caracterizados todos os processos usados e as células fabricadas.

### 4.1-Limpeza das amostras

#### 4.1.1-LIMPEZA COMPLETA DAS LÂMINAS DE SILÍCIO

Todas as amostras antes de passarem por quaisquer etapas de processo passaram pela etapa de limpeza completa, que consiste na imersão das lâminas de silício nas quatro etapas descritas abaixo:

1. **Imersão das amostras em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  (4:1) em 80°C (temperatura da solução) por 10 min (solução "piranha")** <sup>[29,30]</sup> ;

Esta solução denominada "piranha" (formada por ácido sulfúrico e água oxigenada) é utilizada para remover compostos orgânicos e é uma reação exotérmica. A água oxigenada ( $H_2O_2$ ) oxida o silício, deixando expostos os compostos que são removidos pelo  $H_2SO_4$ . Um efeito colateral é a oxidação química da lâmina de Si.

**2. Imersão das amostras em solução de HF/ $H_2O$  (1:10) em temperatura ambiente por 10s <sup>[1,2]</sup>;**

Nesta etapa de limpeza, remove-se o óxido de Si ( $SiO_2$ ) químico, resultante da limpeza "piranha", na superfície com o ácido fluorídrico.

**3. Imersão das amostras em solução de  $NH_4OH/H_2O_2/H_2O$  (1:1:5) em 80°C (temperatura da solução) por 10 min; (hidróxido de amônia) <sup>[29,30]</sup>;**

Nesta etapa são removidos os compostos orgânicos e metais do grupo IB e IIIB (Cu, Ag, Zn, Cd), devido à capacidade de reação do  $NH_4OH$  com os metais listados acima e com as substâncias orgânicas. A água oxigenada ( $H_2O_2$ ) oxida o silício e expõe os particulados metálicos; o amoníaco  $NH_4OH$  remove estes particulados.

**4. Imersão das amostras em solução de  $HCl/H_2O_2/H_2O$  (1:1:5) em 80°C (temperatura da solução) por 10 min; (ácido clorídrico) <sup>[29,30]</sup>;**

Nesta etapa são retirados os íons alcalinos e hidróxidos de  $Fe^{+3}$ ,  $Al^{+3}$ ,  $Mg^{+3}$  da superfície, ou seja, remove-se qualquer tipo de metal ainda remanescente na lâmina. A água oxigenada cria uma camada de óxido e expõe os particulados; o ácido clorídrico  $HCl$  remove estes particulados;

As etapas 3 e 4 são conhecidas como limpeza RCA padrão. Entre uma etapa e outra, as lâminas são enxaguadas em água deionizada (DI) (com a resistividade de  $18M\Omega.cm$ ) corrente por pelo menos 3 minutos para remoção total dos resíduos que ainda possam persistir sobre as lâminas.

As amostras foram secas com jato de nitrogênio. Todos os reagentes químicos que foram utilizados possuem grau de pureza CMOS (99,999% de pureza).

#### 4.1.2-LIMPEZA ORGÂNICA

A limpeza orgânica é usada nas amostras que já têm os eletrodos metálicos formados, ou para as que passaram pelo processo de fotografação, em que foi depositado fotoresiste

(polímero, que é um composto orgânico) sobre as amostras. Esta limpeza tem este nome pois consiste em duas etapas:

1. **Imersão das amostras em solução de  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$  (acetona) em  $80^\circ\text{C}$  (temperatura ajustada na placa quente) por 10 min;**

Remove-se os resíduos orgânicos das amostras.

2. **Imersão das amostras em solução de  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  (isopropanol) em  $80^\circ\text{C}$  (temperatura ajustada na placa quente) por 10 min;**

Remove-se a acetona

Após as duas etapas as amostras foram enxaguadas com água deionizada (DI) para a remoção dos resíduos do isopropanol, e secas com jato de nitrogênio.

#### 4.2-Texturização com $\text{NH}_4\text{OH}$

No processo de texturização foram utilizadas lâminas de Si monocristalino, com diâmetros de 2" (espessura de  $300\ \mu\text{m}$ ) e 3" (espessura de  $350\ \mu\text{m}$ ), com uma face polida, do tipo p, com orientação cristalina [1 0 0] e resistividade entre 1 e  $10\ \Omega\cdot\text{cm}$ .

Para se obter a texturização da superfície de silício desejada foram necessários vários testes no processo de texturização (com variação da temperatura, com variação na concentração de reagentes, com o uso de agitação magnética, e com variação das rotações das lâminas imersas nas soluções durante o processo). Abaixo será descrito cada uma das etapas realizadas.

- **Imersão das amostras em solução com 9% do peso de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , temperatura  $80^\circ\text{C}$  (temperatura da solução), sem agitação magnética.**

Em um béquer foi colocado a solução de 9% do peso de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , junto com uma lâmina de Si (1 0 0) solta dentro do béquer, e utilizando uma placa aquecedora. A solução foi aquecida até a temperatura de  $80 \pm 5^\circ\text{C}$ , durante 30 minutos. Observou-se que houve corrosão na superfície do silício, mas a amostra apresentou várias regiões com manchas, indicando que várias partes da superfície do substrato ainda estavam sem sofrer a corrosão. Isto pode ter ocorrido devido à formação de um óxido nativo, que não foi removido previamente, e também devido ao micro-

mascamamento causado pelas bolhas formadas na ebulição da solução, que ficam sobre algumas regiões do substrato, o que dificulta a chegada da substância alcalina para ocorrer a corrosão do silício. Assim, ficou evidente que a agitação da solução é primordial para que as bolhas fossem retiradas da superfície da amostra e uniformizar a texturização. Para tentar otimizar a uniformidade de texturização por toda a lâmina, foi proposta a próxima etapa com agitação da solução, utilizando um peixinho magnético, que será descrito a seguir.

- **Imersão das amostras em solução com 9% do peso de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , temperatura  $80^\circ\text{C}$  (temperatura da solução), com agitação magnética.**

Para retirar o óxido nativo da lâmina de silício, antes de ser iniciada a corrosão em solução alcalina, é executado um mergulho da lâmina em solução de  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$  (1:10), por 3 segundos. Para reduzir o micro-mascaramento provocado pelas bolhas formadas na ebulição, foi acionada a agitação da solução, que é executada por um imã revestido de teflon (denominado de peixinho magnético, que fica imerso na solução junto da lâmina). O acionamento da agitação da solução também é controlado pela placa aquecedora do modelo IKA C-Mag HS7 onde as velocidades de agitação variaram de 2 a 5. A placa aquecedora tem uma bobina sob a placa que fornece um campo magnético variável que faz girar o peixinho, que está dentro da solução em um béquer sobre a placa aquecedora. Vale salientar que a placa aquecedora fornece o aquecimento para a solução, com controle de temperatura. Devido a esta agitação magnética, a lâmina de silício deve ser colocada em um suporte de teflon para não permitir o contato com o peixinho magnético. Com essa configuração, foi realizado o processo de texturização de 30 minutos para quatro diferentes velocidades de agitação magnética. A uniformidade do processo foi melhor do que o anterior, pois em uma parte da lâmina (15% da área total) não ocorreu a texturização. Portanto, a lâmina ficou menos “manchada”. Entretanto, observou-se que a solução saturava com 15 minutos de corrosão, ou seja, o processo de texturização parava. Para otimizar mais ainda a uniformidade de texturização por toda a lâmina, foi proposta a próxima etapa.

- **Imersão das amostras em solução com 9% do peso de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , temperatura  $80^\circ\text{C}$  (temperatura da solução), com agitação magnética e troca de solução.**

Nesta etapa foram preparados três béqueres com a mesma solução com 9% do peso de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Foi executado o mesmo procedimento descrito na etapa anterior, com a ressalva que

após 10 minutos de corrosão, o béquer era trocado contendo solução nova e a lâmina era novamente imersa na solução. Este procedimento de troca por um béquer com solução nova foi repetido após 20 minutos de corrosão, finalizando o processo após 10 minutos adicionais de corrosão. O processo realizado nesta etapa apresentou uma uniformidade de texturização (maior que 85%) sobre o substrato, o que é um resultado melhor que os apresentados nos dois procedimentos anteriores. Para otimizar a uniformidade, foi feita a rotação das lâminas de silício 90° sobre o suporte de teflon a cada troca de solução..

- **Imersão das amostras em solução com Solução 9% do peso de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , temperatura 80 ° C, com agitação magnética, troca de solução e rotação da lâmina de Si no suporte de teflon.**

Idêntico ao procedimento descrito anteriormente com uma simples mudança, a cada troca de solução, de dez em dez minutos, a lâmina de silício é rotacionada de 90° no sentido horário no suporte de teflon. O processo apresentou a maior uniformidade obtida (maior que 90%), e este é o processo utilizado na fabricação das células fotovoltaicas deste trabalho.

Na Figura 24 é mostrada a montagem para o processo de texturização de uma lâmina de Si com a solução de 9% do peso de  $\text{NH}_4\text{OH}$  em 80° C com agitação magnética.

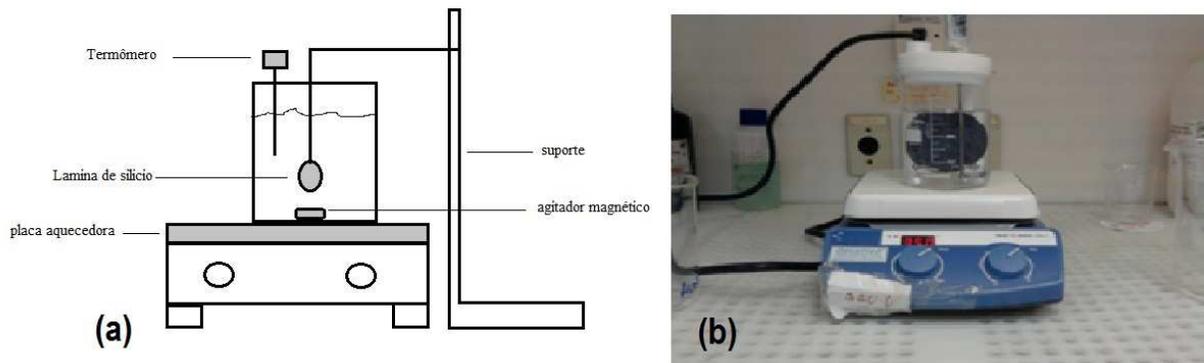


Figura 24: (a) Esquema da montagem utilizada no processo de texturização <sup>[8]</sup>, (b) Imagem da montagem utilizada para o processo de texturização com a solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

### 4.3-Camada antirrefletora de $\text{SiN}_x$ depositada por ECR-CVD

A camada antirrefletora usada neste trabalho foi um filme fino de nitreto de silício depositado por ECR-CVD. Antes de cada deposição, as lâminas de Si foram limpas com a etapa

descrita no item limpeza completa, e depois colocadas individualmente no porta amostra dentro da anti-câmara do sistema ECR-CVD para o processo de deposição. Nestas lâminas não foram fabricadas as células, pois foram usadas para a caracterização estrutural do nitreto de Si. Assim, em três lâminas foram executadas deposições com tempos diferentes de 10, 15 e 20 minutos, sendo fixados os seguintes parâmetros: fluxos de 2.5sccm de  $N_2$  / 5sccm de Ar / 125sccm de  $SiH_4$ , temperatura do substrato de 20°C, potência da fonte ECR de 250 W e pressão de processo de 3mTorr. As deposições com tempos diferentes permitem a formação de filmes de nitreto de Si com espessuras diferentes. A razão entre a espessura pelo tempo de deposição se obtém a taxa de deposição. A espessura e o índice de refração dos filmes são extraídos utilizando-se um elipsômetro (com comprimento de onda incidente sobre a amostra de 633 nm e ângulo de incidência de 70°). A refletância dos filmes foi extraída utilizando-se um espectrômetro com variação de comprimento de onda que compreende a região do espectro visível.

Outro lote de deposições de nitreto de Si com também três lâminas foi processado. Entretanto, neste lote, antes de ser depositado o nitreto, era executada a oxidação por plasma da superfície do substrato de Si no mesmo sistema ECR. Imediatamente após a oxidação era executada a deposição do nitreto sem a retirada da lâmina do sistema ECR. Esta oxidação por plasma de  $O_2$  permite a obtenção de filmes ultra-finos com espessura em torno de 5 nm, o que não atrapalha na funcionalidade da camada ARC de nitreto de Si, e serve para passivar melhor os defeitos de superfícies, tais como as ligações incompletas (*dangling bonds*) dos átomos de Si superficiais, pois é tradicionalmente conhecido que o óxido de Si apresenta uma interface com o substrato de Si com menor densidades de defeitos do que da interface entre nitreto de Si e Si. A oxidação foi feita tendo como parâmetros: fluxos de 10 sccm de  $O_2$  / 20 sccm de Ar, pressão de processo de 4 mTorr, temperatura do substrato de 20°C e potência da fonte ECR de 500 W. As deposições de nitreto de Si (sobre os óxidos obtidos por oxidação por plasma de  $O_2$ ) para este lote foram executadas com os mesmos parâmetros do primeiro lote. E as características estruturais dos filmes, tais como espessura, índice de refração e refletância, também foram extraídas para este segundo lote de lâminas.

#### 4.4 - Fabricação de células fotovoltaicas.

Para a fabricação de células fotovoltaicas foram utilizadas lâminas de Si, com diâmetros de 2" e 3", crescidas pelo método Czochralski (CZ), com orientação cristalina [1 0 0] com e sem texturização. Foram obtidos 5 séries com etapas de fabricação diferentes com o intuito de se obter a maior eficiência possível. Na Tabela 2 é apresentado um resumo das etapas de fabricação de cada uma das séries fabricadas.

Tabela 2: Informações das 5 séries fabricadas, mostrando as diferentes etapas do processo.

Série	Dopagem de fósforo para obtenção da região n+	Parâmetros da Implantação: Dose e Energia	Recozimento térmico para ativação dos dopantes e reestruturação da camada implantada	Eletrodos	ARC
1	Implantação de íons	$1 \times 10^{15} \text{ cm}^2$ ; E=25 keV Sem rotação	Executado em forno convencional	Alumínio (Al)	Nitreto de Silício $\text{Si}_x\text{N}_y$
2	Implantação de íons	$1 \times 10^{15} \text{ cm}^2$ ; E=20 keV Com rotação da amostra de $90^\circ$ em $90^\circ$	Executado em forno de processamento térmico rápido (RTP)	Alumínio (Al)	Nitreto de Silício $\text{Si}_x\text{N}_y$ sobre uma camada ultra-fina de óxido de Si
3	Implantação de íons	$1 \times 10^{13}$ - $5 \times 10^{15} \text{ cm}^2$ ; E=20keV	Executado em forno de processamento térmico rápido (RTP)	Alumínio (Al)	Nitreto de Silício $\text{Si}_x\text{N}_y$ sobre uma camada ultra-fina de óxido de Si
4	Implantação de íons	$5 \times 10^{15} \text{ cm}^2$ ; E=20 keV Com rotação da amostra de $90^\circ$ em $90^\circ$	Executado em forno de processamento térmico rápido (RTP)	Titânio (Ti) Paládio (Pd) Prata (Ag)	Nitreto de Silício $\text{Si}_x\text{N}_y$ sobre uma camada ultra-fina de óxido de Si
5	Difusão térmica	-	-	Titânio (Ti) Paládio (Pd) Prata (Ag)	-

#### 4.4.1 - SÉRIE 1: CÉLULAS COM IMPLANTAÇÃO DE FÓSFORO E RECOZIMENTO EM FORNO CONVENCIONAL

Esta é a primeira série de células solares desenvolvidas neste trabalho. Primeiramente foram utilizadas lâminas Si [1 0 0] de 2" tipo p, resistividade entre 1 e 10  $\Omega$ .cm, devidamente limpas com a limpeza completa. Foi feito o processo de texturização com  $\text{NH}_4\text{OH}$  descrito anteriormente em algumas das amostras.

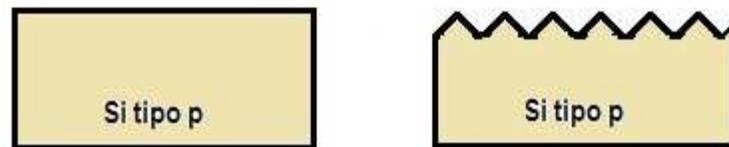


Figura 25: Série 1- Esquemas das Lâminas ( lisa e texturizada) utilizadas para a fabricação de células fotovoltaicas.

Para se criar a junção pn nas amostras com e sem texturização, utilizou-se o Implantador de Íons EATON GA4204 do Centro de Componentes Semicondutores (CCS-Unicamp) que é mostrado na Figura 26.



Figura 26: Implantador de Íons EATON GA4204 do Centro de Componentes Semicondutores (CCS-Unicamp)

As amostras foram implantadas com íon de fósforo ( $^{31}\text{P}^+$ ), com energia de extração de 25 keV, com a dose implantada de  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , com ângulo de implantação de  $7^\circ$  como é representado na Figura 27.

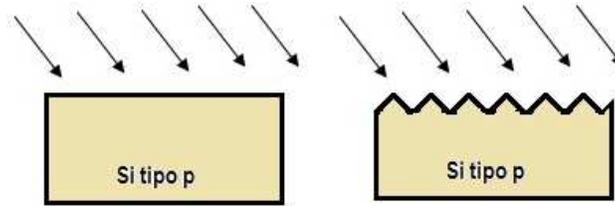


Figura 27: Série 1- Implantação de fósforo ( $^{31}\text{P}^+$ ), com energia de extração de 25 keV, dose implantada  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^2$  com ângulo de implantação de  $7^\circ$  nas lâminas lisas e texturizadas.

Após a implantação de íons, se faz necessário o recozimento térmico para a ativação dos dopantes implantados, para que esses se alojem em posições substitucionais na rede cristalina, tornando-se ativos eletricamente, e para a reconstrução da rede cristalina, que foi danificada por causa do bombardeamento de íons. Assim, as amostras foram colocadas em um forno convencional de quartzo, onde foi feito o recozimento, utilizando o gás  $\text{N}_2$  com um fluxo de 1 l/min com a temperatura de  $900^\circ \text{C}$  durante o tempo de 30 minutos.

Ao termino do tratamento térmico, é criada a junção pn como é mostrado na Figura 28,

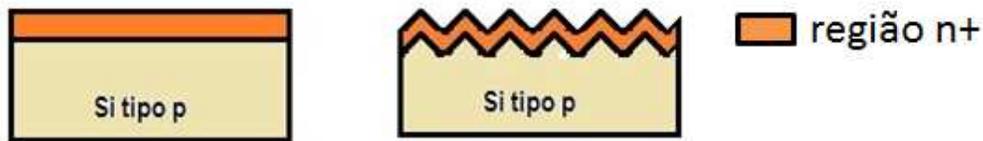


Figura 28: Série 1- Junção pn criada após o termino do tratamento

Com a junção pn pronta, a próxima etapa é a deposição dos contatos elétricos, mas antes é necessário fazer a fotogração para o processo de *lift-off*. A lâmina é colocado no porta-amostra do centrifugador, denominado *spinner*. Sobre a amostra é gotejado o fotoresiste AZ 5214, acionando-se imediatamente o *spinner* com a velocidade de rotação de 4000 rpm por um tempo de 40 segundos, para a obtenção de uma espessura em torno de  $1,4 \mu\text{m}$  do fotoresiste. Continuando o processo, a lâmina com o fotoresiste depositado é colocada sobre um placa aquecedora com temperatura em  $90^\circ \text{C}$  por 4 minutos para evaporar o solvente da camada de fotoresiste. Este processo densifica o fotoresiste e é conhecido em inglês como *pre-bake*. A Figura 29 mostra as amostras após o *pre-bake*.



Figura 29: Série 1- Lâminas com aplicação de fotoresiste AZ 5214 após o pré-bake de 90° C por 4 minutos

Depois do *pre-bake*, é iniciado o processo de fotolitografia, que consiste na transferência do padrão contido na máscara (para a definição dos contatos elétricos) para a lâmina com o fotoresiste através da exposição da mesma à luz ultravioleta (usando um sistema de fotolitografia denominada de fotoalinhadora de máscaras) através das aberturas da máscara, sensibilizando o fotoresiste nestas regiões abertas. Para isto foi primeiramente feita na fotoalinhadora uma exposição da lâmina com fotoresiste à luz ultravioleta de 1 segundo sem a máscara, seguida por uma densificação (*bake*) adicional de 1 minuto e 45 segundos em temperatura da placa aquecedora em 110°C, seguida de uma exposição à luz ultravioleta (a lâmina volta para a fotoalinhadora) com a máscara por 40 segundos. Terminado essa etapa as lâminas passaram pela revelação com AZ 300 MIF como é mostrado na Figura 30.



Figura 30: Série 1- Lâminas com abertura da fotogração

Terminado o processo de fotogração para a definição das regiões onde serão depositados os contatos elétricos frontais, foram depositados 250 nm de alumínio por toda a superfície das lâminas através do processo de pulverização catódica (*sputtering*) do alvo de Al (com pureza de 99,99%), usando fluxo de 80 sccm de Ar, pressão de processo de 50 mTorr e potência de 1000 W. Assim que as amostras são retiradas da câmara de deposição do sistema *sputtering*, elas são colocadas imersas em um béquer com acetona. O recipiente é lacrado por película plástica PVC para que não ocorra a evaporação da acetona. Após um período maior que duas horas, as amostras são retiradas da solução e se percebe que uma boa parte da camada de

alumínio foi removida da lâmina, e que o alumínio que ficou sobre a lâmina é aquele que foi depositado nas regiões que estavam abertas no fotoresiste. Esse processo é conhecido por *lift-off*.

As amostras estão com os contatos frontais prontos. Seguindo, é realizada a limpeza orgânica, para a remoção dos resíduos orgânicos do fotoresiste. Após a limpeza é depositado 500 nm de alumínio nas costas das lâminas pelo processo de *sputtering* para a formação dos contatos traseiros. Na Figura 31 pode ser visto as lâminas com os contatos traseiros e dianteiros.



Figura 31: Série 1- Lâminas com os contatos elétricos depositados, 250 nm de alumínio nos contatos dianteiros e 500 nm nos contatos traseiros.

Para melhorar os contatos elétricos foi feito a sinterização em forno convencional em ambiente com mistura gasosa de  $N_2(92\%)+H_2(8\%)$ , com o fluxo de 1 l/min, com a temperatura de 450° C, durante 30 minutos.

Depois dessas etapas a célula fotovoltaica esta praticamente pronta. Entretanto, para se conseguir uma maior eficiência é feita a deposição da camada antirrefletora de nitreto de Si pela técnica ECR-CVD usando a seguinte receita: fluxos de 2.5sccm de  $N_2$  / 5sccm de Ar /125sccm de  $SiH_4$ , temperatura do substrato de 20°C, potência da fonte ECR de 250 W e pressão de processo de 3 mTorr.



Figura 32: Série 1- Estruturas das células fotovoltaicas da série 1 terminadas.

#### 4.4.2 - SÉRIE 2: CÉLULAS COM IMPLANTAÇÃO DE FÓSFORO COM ROTAÇÃO E RECOZIMENTO TÉRMICO RÁPIDO (RTA)

Na série 2 de amostras foram utilizadas lâminas Si [1 0 0], com diâmetro de 2", tipo p, resistividade entre 1 e 10  $\Omega$ .cm, e que foram limpas com a limpeza completo. Todas as amostras passaram por um processo de oxidação térmica úmida em forno convencional para a formação de uma camada de óxido de silício, que funcionará como proteção em parte do substrato de Si contra o processo de texturização. Na Tabela 3 é apresentado as informações do processo de oxidação úmida.

Tabela 3: Informações da oxidação das amostras da série 2.

<i>Gás</i>	<i>Fluxo (l/min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Etapa</i>
N <sub>2</sub>	1	1000	10	Entrada da lâmina e estabilização térmica.
O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O(v)	1	1000	50	Oxidação úmida para o crescimento do óxido de Si sobre o substrato de Si.
N <sub>2</sub>	1	1000	10	Recozimento do óxido formado para a sua densificação e saída da lâmina.

As lâminas foram colocadas dentro de um forno convencional de quartzo, onde se tem um fluxo de gás contínuo e grande precisão no controle da temperatura. Após o término do processo, foi crescido uma camada de óxido sobre a superfície de silício de aproximadamente 390 nm, como pode ser visto na Figura 33.

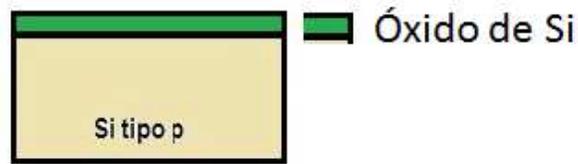


Figura 33: Série 2- Lâminas após o processo de oxidação úmida, onde pode se observar uma fina camada de óxido na superfície.

A lâmina com camada de óxido é colocada no spinner e sobre ela é aplicado o fotoresiste AZ 1518 com a velocidade de 7000 rpm. Continuando o processo foi feito um pré-bake em 90 °C por 1 minuto e 45 segundos para evaporar o solvente da camada de fotoresiste. A Figura 34 mostra as amostras após o pré-bake.

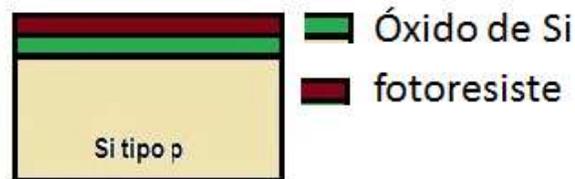


Figura 34: Série 2- Lâminas com uma camada de óxido aplicação de fotoresiste AZ 5214 após o pré-bake de 90° C por 4 minuto.

Depois do pré-bake foi feita uma exposição com a máscara por 21 segundos. Terminado essa etapa as lâminas passaram pela revelação com AZ 300 MIF como é mostrado na Figura 35.

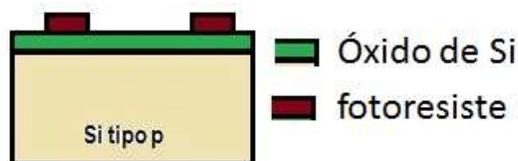


Figura 35: Série 2- Lâminas com uma camada de óxido com fotogração

Após a revelação foi feito um pós-bake de 20 minutos em 110 °C, para a densificação do fotoresiste. Foi feita a corrosão do óxido usando buffer de HF (ácido fluorídrico). As amostras foram imersas na solução do buffer de HF durante 5 minutos e 30 segundos. Na Figura 36 é mostrada a estrutura após a corrosão, ficando apenas a parte que havia sido coberta pelo fotoresiste AZ1518.

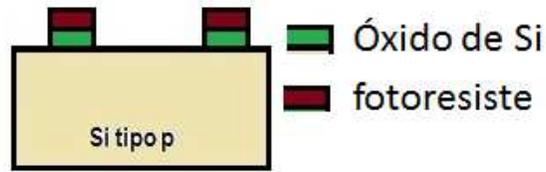


Figura 36: Série 2- Estrutura formada após a corrosão do óxido.

Após a corrosão do óxido as lâminas são limpas com acetona, e isopropanol em temperatura ambiente para retirar a maior parte do fotoreviste, e depois é feita uma limpeza orgânica removendo o resto dos resíduos de fotoreviste.

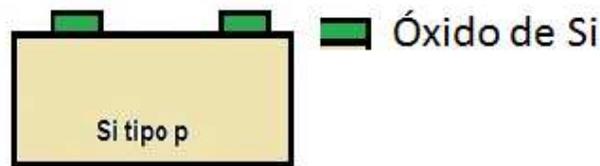


Figura 37: Série 2- Estrutura com a máscara de óxido.

As amostras com a máscara de óxido passaram pelo processo de texturização com a solução de 9% do peso de  $\text{NH}_4\text{OH}$  com uma temperatura de  $80^\circ\text{C}$  com agitação magnética. A solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  não consegue corroer o óxido de silício, portanto toda a superfície sofrerá a corrosão anisotrópica menos a que esta protegida por óxido, como é mostrado Figura 38.

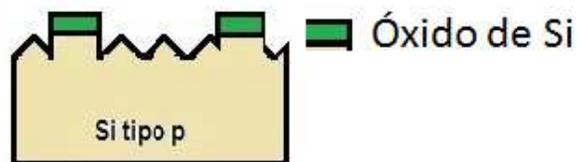


Figura 38: Série 2- Lâmina texturizada com máscara de óxido.

Após o processo de texturização a camada de óxido de silício foi removida com solução tampão (*buffer*) de HF, e assim tem-se a lâmina pronta para a implantação iônica. Na Figura 39 pode ser observada uma lâmina lisa e uma lâmina texturizada.

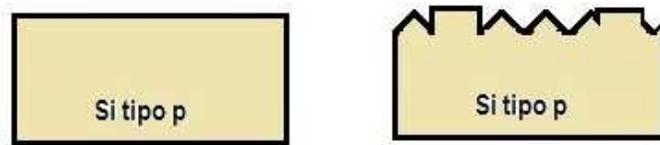


Figura 39: Série 2- Lâmina lisa e texturizada, sendo a lâmina texturizada possui uma superfície plana onde serão depositados os contatos elétricos.

Para a formação da região n<sup>+</sup> nas lâminas lisas de Si, foi implantado íons de fósforo (<sup>31</sup>P<sup>+</sup>), com energia de 20 keV e dose de  $1 \times 10^{15}$  cm<sup>2</sup>, com ângulo de implantação de 7°. Por sua vez, nas lâminas texturizadas foram executadas quatro implantações de íons de fósforo (<sup>31</sup>P<sup>+</sup>), com energia de 20 keV e dose de  $2,5 \times 10^{14}$  cm<sup>2</sup>, com ângulo de implantação de 7°, sendo que a cada implantação a lâmina foi rotacionada de 90° (como mostra o esquema da Figura 40) para se ter uma cobertura uniforme sobre toda a superfície texturizada. Se as implantações nas lâminas texturizadas não fossem executadas com a rotação dos substratos, provavelmente haveria o efeito de sombreamento, em que se implanta em uma face de cada pirâmide e em outra face pode ser que não ocorra a implantação, obtendo-se um processo de implantação de íons desuniforme.

Após a implantação de íons, foi feito o recozimento térmico para a ativação dos dopantes, o qual torna os átomos implantados substitucionais na rede cristalina, e faz a reconstrução da rede cristalina, danificada por causa do bombardeamento de íons. Entretanto, nesta série foi feito diferente, pois não foi utilizado o forno convencional e sim o forno de RTP (*Rapid Thermal Processing* – processamento térmico rápido). As amostras foram colocadas dentro do forno RTP, onde foi feito o recozimento térmico rápido (RTA – *Rapid Thermal Annealing*), utilizando o gás N<sub>2</sub> com um fluxo de 1 l/min com a temperatura de 1000° C durante o tempo de 3 minutos. O tempo de processo foi calibrado anteriormente para que a profundidade de junção fosse de 0,4 µm. Na Figura 41 pode ser visto as lâminas após o recozimento, mostrando a junção pn.

A etapa seguinte foi a da fotografação para o processo de *lift-off*. A lâmina é colocada no spinner e sobre ela é aplicado o fotoresiste AZ 5214. O spinner é acionado com a velocidade de 4000 rpm por 40s para se obter uma camada de fotoresiste com espessura de 1,4 µm.

Continuando o processo foi feito um pré-bake de 90 °C por 4 minutos para evaporar o solvente da camada de fotoresiste. A Figura 42 mostra as amostras após o pré-bake.

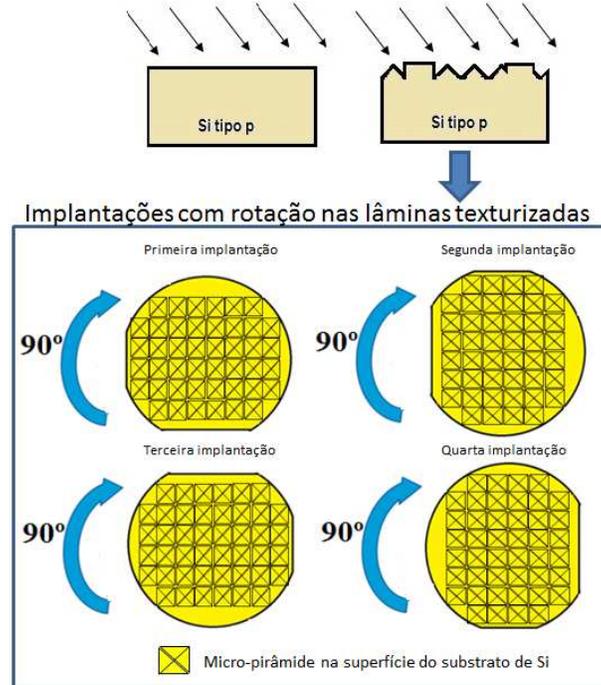


Figura 40: Série 2- Implantação de fósforo ( $^{31}\text{P}^+$ ), com energia de 20 keV e dose de  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^2$ , com ângulo de implantação de  $7^\circ$  nas lâminas lisas. Nas lâminas texturizadas foram executadas quatro implantações com as mesmas condições das lisas, somente sendo modificada a dose, que foi de  $2,5 \times 10^{14} \text{ cm}^2$  para cada implantação com rotações de  $90^\circ$  em  $90^\circ$  subsequentes no substrato. Assim, com quatro implantações com dose de  $2,5 \times 10^{14} \text{ cm}^2$  obtém-se uma dose total de  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^2$  igual as das lâminas lisas.

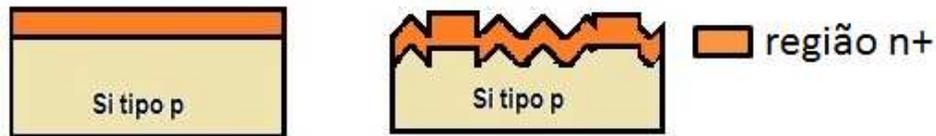


Figura 41: Série 2- Formação da junção pn após o processo de recozimento no forno RTP.



Figura 42: Série 2- Lâminas série 2 com aplicação de fotoreviste AZ 5214 após o pré-bake de 90° C por 4 minutos.

A seguir, foi feita uma exposição à luz ultravioleta por 1 segundo sem a máscara, seguido de um *bake*, por 1 minuto e 45 segundos em 110°C, e uma exposição com a máscara por 40 segundos. Terminado essa etapa, as lâminas passaram pela revelação com AZ 300 MIF como é mostrado na Figura 43.

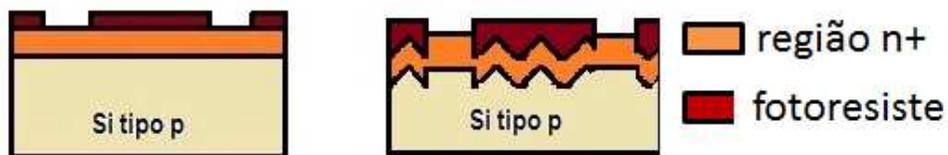


Figura 43: Série 2- Lâminas da série 2 com abertura dos contatos elétricos.

Assim, foi depositado uma camada com 250 nm de alumínio por toda a superfície das lâminas usando o processo de *sputtering*. Assim que as amostras são retiradas da câmara de deposição do sistema *sputtering* são imersas em bécker contendo acetona. O recipiente é lacrado com película plástica PVC para não haver a evaporação da acetona, e após um período de 2 horas as amostras são retiradas e se percebe que o alumínio já não está por toda a superfície da lâmina, mas apenas nas regiões que não continham o fotoreviste.

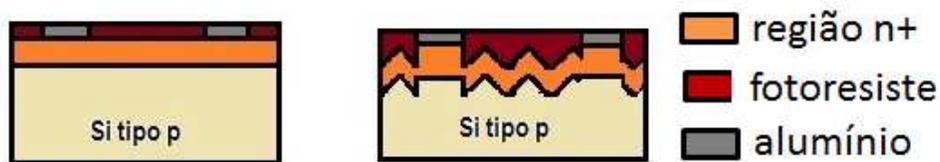


Figura 44: Série 2- Lâminas com os contatos elétricos frontais depositados.

As amostras estão com os contatos frontais prontos. Para finalizar, foi feita a limpeza orgânica, para a remoção dos resíduos orgânicos do fotoreviste. Após a limpeza é depositado 500 nm de alumínio nas costas das lâminas pelo processo de *sputtering* para a formação dos contatos traseiros. Na Figura 45 pode ser visto as lâminas com os contatos traseiros e dianteiros.



Figura 45: Série 2- Lâminas da série com os contatos elétricos depositados, 250 nm de alumínio nos contatos dianteiros e 500 nm nos contatos traseiros.

Foi feita a sinterização em forno convencional em ambiente com mistura gasosa de  $N_2(92\%)+H_2(8\%)$ , com o fluxo de 1 l/min, com a temperatura de  $450^\circ C$ , durante 30 minutos.

Depois dessas etapas a célula fotovoltaica está praticamente pronta. Entretanto, para se conseguir uma maior eficiência é feita a deposição da camada antirrefletora de nitreto de Si sobre uma camada ultra-fina de óxido de Si (com espessura em torno de 5 nm) crescida sobre as lâminas de Si. Tanto a deposição de nitreto de Si (receita: fluxos de 2.5sccm de  $N_2$  / 5sccm de Ar / 125sccm de  $SiH_4$ , potência da fonte ECR de 250 W, temperatura do substrato em  $20^\circ C$  e pressão de 3 mTorr), quanto a oxidação por plasma de  $O_2$  (receita: fluxos de 10 sccm de  $O_2$  / 20 sccm de Ar, potência da fonte ECR de 500 W, temperatura do substrato em  $20^\circ C$  e pressão de 4 mTorr), foram executados no sistema ECR-CVD. Como discutido anteriormente, o óxido de Si serve para passivar os possíveis defeitos (tais como as ligações incompletas de Si) superficiais nas lâminas de Si.



Figura 46: Série 2- Estruturas das células fotovoltaicas da série 2 terminadas.

#### 4.4.3 - SÉRIE 3: CÉLULAS COM IMPLANTAÇÃO DE FÓSFORO, COM DOSES VARIADAS, RECOZIMENTO RTA E DOPAGEM DE AL NAS COSTAS DAS LÂMINAS

Na série 3 de cinco amostras foram utilizadas lâminas Si [1 0 0], com diâmetro de 2", tipo p, resistividade entre 1 e  $10 \Omega \cdot cm$ , sendo todas limpas com a limpeza completo. Nesta série as

amostras não passaram pelo processo de texturização e oxidação como aconteceu nas séries anteriores. Nesta série foi feita uma variação nas doses implantadas como mostrado na Tabela 4.

Tabela 4: Informações das várias implantações utilizadas na série 3.

Amostra	Energia (keV)	Ângulo de implantação	Dose (cm <sup>2</sup> )
1	20	7°	5x10 <sup>15</sup>
2	20	7°	1x10 <sup>15</sup>
3	20	7°	5x10 <sup>14</sup>
4	20	7°	1x10 <sup>14</sup>
5	20	7°	5x10 <sup>13</sup>

Na Figura 47 é mostrado a implantação iônica para as amostras da série 3, em que para cada amostra foi utilizada uma dose diferente, conforme apresentada na Tabela 4.

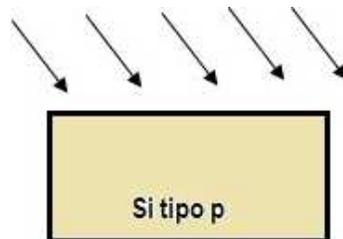


Figura 47: Implantação de fósforo ( $31 P^+$ ), com energia de extração de  $E = 20$  keV, variando a dose implantada de  $5 \times 10^{13}$  até  $5 \times 10^{15}$  cm<sup>2</sup> com ângulo de implantação de 7°.

Após as implantações de íons, foi feito o recozimento térmico rápido (RTA) para a ativação dos dopantes e para reconstrução cristalina da camada implantada, utilizando-se o forno de RTP. O recozimento RTA foi executado em ambiente de N<sub>2</sub> com um fluxo de 1 l/min, em temperatura de 1000° C, durante o tempo de 3 minutos. Na Figura 48 pode ser visto as lâminas após o recozimento, mostrando a junção pn.

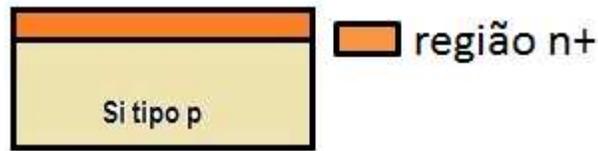


Figura 48: Série 3- Formação da junção pn após o processo de recozimento no forno RTP.

Para a formação do BSF (*Back Surface Field*), que é a região dopada na parte traseira da lâmina (para reduzir o valor de resistência de contato do substrato com o eletrodo inferior da célula), é depositado por evaporação térmica uma camada de 1  $\mu\text{m}$  de alumínio nas costas da lâmina (Figura 49). Terminada a deposição do alumínio, foi feito o recozimento para que o alumínio difundia na lâmina de Si e dope a parte traseira da lâmina, reduzindo a resistividade desta região semicondutora para um valor menor que 1  $\Omega\cdot\text{cm}$ . Vale salientar que o alumínio é do grupo 3A da Tabela Periódica assim como o boro. Assim, o alumínio também é dopante do Si fornecendo excesso de lacunas na região difundida. Para isto, o recozimento foi feito em um forno convencional de quartzo com fluxo de 1l/min de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), em temperatura de 800  $^\circ\text{C}$ , durante 10 minutos. Na Figura 50 é mostrado a lâmina com BSF (região difundida com alumínio).

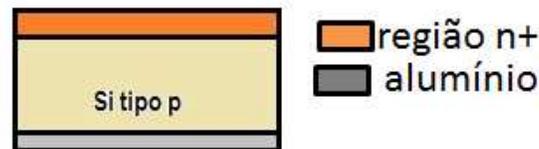


Figura 49: Série 3- Deposição de alumínio para a formação do BSF.

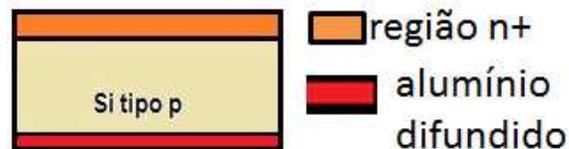


Figura 50: Série 3- Lâmina com alumínio dopando a parte traseira (BSF).

Para a formação dos contatos elétricos dianteiros foi depositado com evaporadora uma camada de 1  $\mu\text{m}$  de alumínio usando uma máscara mecânica. Com isso, não foi necessário o processo de litografia para definição dos contatos dianteiros. Para os contatos traseiros foi

também depositado 1  $\mu\text{m}$  de alumínio. Na Figura 51 é apresentado a estrutura final das células da série 3.

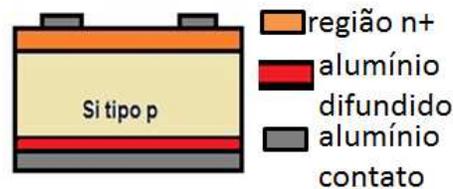


Figura 51: Série 3- Célula da série 3 terminada com os contatos elétricos.

Foi realizado o recozimento RTA dos contatos elétricos por 30 segundos, em  $450^\circ\text{C}$ , em ambiente com mistura gasosa de  $\text{N}_2(92\%)+\text{H}_2(8\%)$ , com o fluxo de 1 l/min, no forno de RTP.

#### 4.4.4 - SÉRIE 4: CÉLULAS COM IMPLANTAÇÃO DE FÓSFORO COM ROTAÇÃO, RECOZIMENTO TÉRMICO RÁPIDO (RTA) E DOPAGEM DE AL NAS COSTAS DAS LÂMINAS

Na série 4 de amostras, foram utilizadas lâminas Si [1 0 0], com diâmetros de 3", do tipo p, com resistividade entre 1 e 10  $\Omega\cdot\text{cm}$ , sendo todas limpas com a limpeza completo. Foi feito o processo de texturização com  $\text{NH}_4\text{OH}$  descrito anteriormente em algumas das amostras.

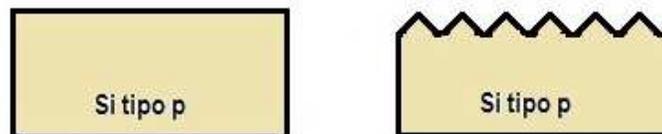


Figura 52: Série 4- Lâminas de 3" tipo p com se sem texturização.

Para a formação da região n+ nas lâminas lisas de Si, foi implantado íons de fósforo ( $^{31}\text{P}^+$ ), com energia de 20 keV e dose de  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , com ângulo de implantação de  $7^\circ$ . Por sua vez, nas lâminas texturizadas foram executadas quatro implantações de íons de fósforo ( $^{31}\text{P}^+$ ), com energia de 20 keV e dose de  $2,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , com ângulo de implantação de  $7^\circ$ , sendo que a cada implantação a lâmina foi rotacionada de  $90^\circ$  (como mostra o esquema da Figura 53) para se ter uma cobertura uniforme sobre toda a superfície texturizada. Se as implantações nas lâminas texturizadas não fossem executadas com a rotação dos substratos, provavelmente haveria o efeito de sombreamento, em que se implanta em uma face de cada pirâmide e em outra face

pode ser que não ocorra a implantação, obtendo-se um processo de implantação de íons desuniforme.

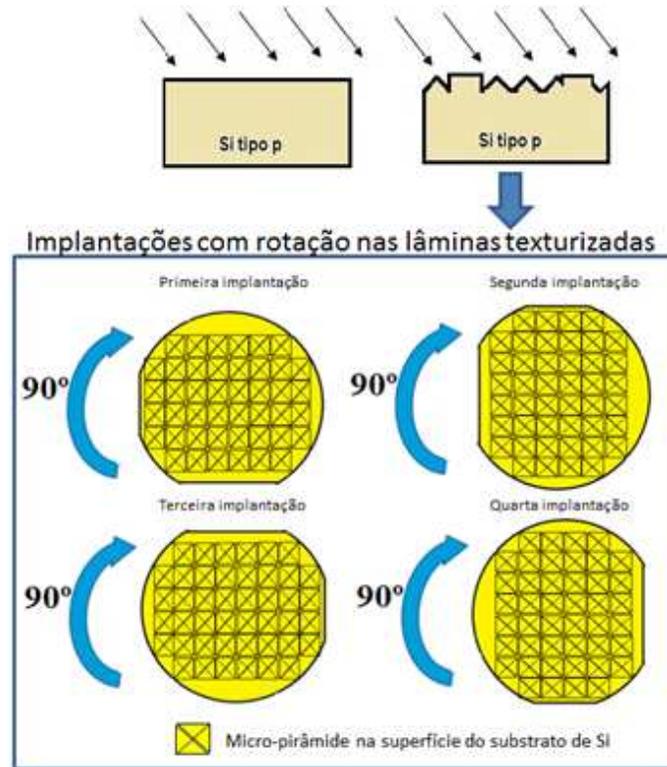


Figura 53: Série 4- Implantação de fósforo ( $^{31}\text{P}^+$ ), com energia de 20 keV e dose de  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^2$ , com ângulo de implantação de  $7^\circ$  nas lâminas lisas. Nas lâminas texturizadas foram executadas quatro implantações com as mesmas condições das lisas, somente sendo modificada a dose, que foi de  $1,25 \times 10^{15} \text{ cm}^2$  para cada implantação com rotações de  $90^\circ$  em  $90^\circ$  subsequentes no substrato. Assim, com quatro implantações com dose de  $1,25 \times 10^{15} \text{ cm}^2$  obtém-se uma dose total de  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^2$  igual as das lâminas lisas.

Após a implantação de íons, foi feito o recozimento térmico rápido (RTA – *Rapid Thermal Annealing*), utilizando o gás  $\text{N}_2$  com um fluxo de 1 l/min com a temperatura de  $1000^\circ \text{ C}$  durante o tempo de 3 minutos. O tempo de processo foi calibrado anteriormente para que a profundidade de junção fosse de  $0,4 \mu\text{m}$ . Na Figura 54 pode ser visto as lâminas após o recozimento, mostrando a junção pn.

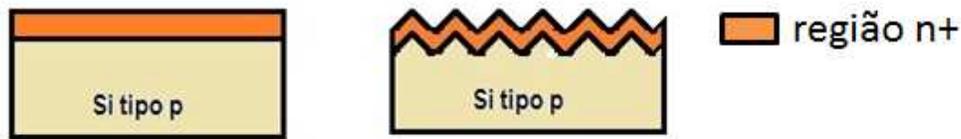


Figura 54: Série 4- Formação da junção pn após o processo de recozimento no forno RTP

Para a formação do BSF (*Back Surface Field*), é depositado por evaporação térmica 1  $\mu\text{m}$  de alumínio na costas da lâmina. Terminado a deposição do alumínio foi feito o recozimento para que o alumínio difundido vire dopante na parte traseira da lâmina. O recozimento foi feito em um forno convencional de quartzo com fluxo de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) e temperatura de 800  $^\circ\text{C}$  durante 10 minutos, na Figura 56 é mostrado lâmina com BSF.



Figura 55: Série 4- Deposição de 1  $\mu\text{m}$  de alumínio na parte traseira da lâmina para a formação do BSF.

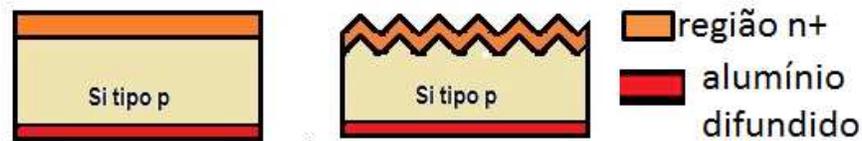


Figura 56: Série 4- Recozimento do alumínio em 800 $^\circ\text{C}$  com fluxo de nitrogênio para a formação do BSF.

Para a formação dos contatos elétricos dianteiros e traseiro foram depositados por evaporação 30 nm de titânio (Ti), 15 nm de paládio (Pd) e 1  $\mu\text{m}$  de prata (Ag). Para a deposição e definição destes contatos dianteiros foi usado uma máscara mecânica. Foi feito a sinterização em forno convencional em ambiente de argônio (Ar), com o fluxo de gás de 1 l/min, em temperatura de 450 $^\circ\text{C}$ , durante 2 minutos.

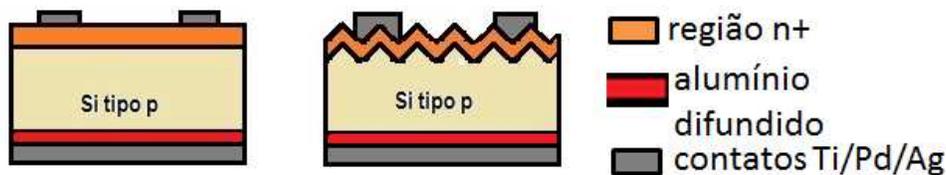


Figura 57: Série 4- Deposição dos contatos elétricos (30 nm Ti, 15 nm Pd e 1  $\mu\text{m}$  Ag) traseiros e dianteiros depositados por evaporação térmica.

Foi feita a deposição da camada antirrefletora (ARC) de nitreto de Si sobre uma camada ultra-fina de óxido de Si (com espessura em torno de 5 nm) crescida sobre as lâminas de Si. Tanto a deposição de nitreto de Si (receita: fluxos de 2.5sccm de  $N_2$  / 5sccm de Ar /125sccm de  $SiH_4$ , potência da fonte ECR de 250 W, temperatura do substrato em 20°C e pressão de 3 mTorr), quanto a oxidação por plasma de  $O_2$  (receita: fluxos de 10 sccm de  $O_2$ /20 sccm de Ar, potência da fonte ECR de 500 W, temperatura do substrato em 20°C e pressão de 4 mTorr), foram executados no sistema ECR-CVD. Como discutido anteriormente, o óxido de Si serve para passar os possíveis defeitos (tais como as ligações incompletas de Si) superficiais nas lâminas de Si. A deposição da camada ARC está representada na Figura 58.

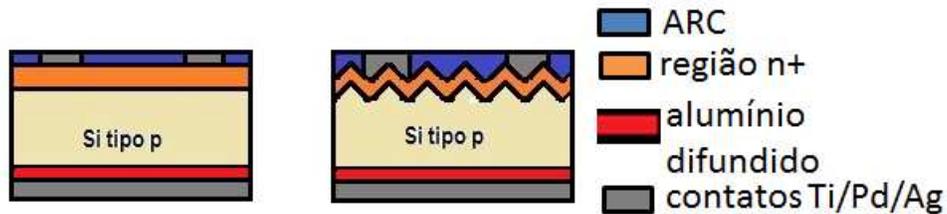


Figura 58: Série 4- Célula solar da série 4 com a camada antirrefletora.

#### 4.4.5 - SÉRIE 5: CÉLULAS COM DIFUSÃO DE FÓSFORO E DOPAGEM DE AL NAS COSTAS DAS LÂMINAS

Na série 5 de amostras, foram utilizadas lâminas Si [1 0 0], com diâmetro de 3", do tipo p, com resistividade entre 1 e 10  $\Omega$ .cm, sendo todas limpas com a limpeza completo e cortadas em quadrados de 2,5 cm de lado ( 6,25 cm<sup>2</sup>). Foi feito o processo de texturização com  $NH_4OH$  descrito anteriormente em algumas das amostras como mostrado na Figura 59.

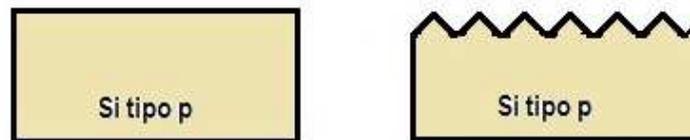


Figura 59: Série 5- Lâminas de 3" tipo p com se sem texturização.

Após a texturização é feita a difusão de fósforo em um forno de quartzo, com  $\text{POCl}_3$  à temperatura de  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , durante 20 minutos. O processo de difusão ocorre nas duas faces da lâmina. Na Figura 60 é mostrada a difusão de fósforo em ambas as faces das lâminas.



Figura 60: Série 5-Difusão de fósforo com  $\text{POCl}_3$  à temperatura de  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , durante 20 minutos.

É necessária a remoção da camada n de uma das faces das amostras. Para isso é feito um ataque químico em uma das faces com buffer de HF para a remoção do óxido nativo. Para a remoção da camada n, foi usada a solução de  $2\text{HF} : 15\text{HNO}_3 : 5\text{CH}_3\text{COOH}$ . Na Figura 61 é mostrada a junção pn após a remoção de uma das camadas n difundida.



Figura 61: Série 5- Remoção de uma das camadas n de fósforo.

Para a formação do BSF (Back Surface Field), é depositado por evaporação térmica  $1\text{ }\mu\text{m}$  de alumínio na costas da lâmina (Figura 62). Terminado a deposição do alumínio foi feito o recozimento para que o alumínio difundido vire dopante na parte traseira da lâmina. O recozimento foi feito em um forno convencional de quartzo com fluxo de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) e temperatura de  $800\text{ }^\circ\text{C}$  durante 10 minutos, na Figura 63 é mostrado lâmina com BSF.



Figura 62: Série 5- Deposição de  $1\text{ }\mu\text{m}$  de alumínio para a formação de BSF.

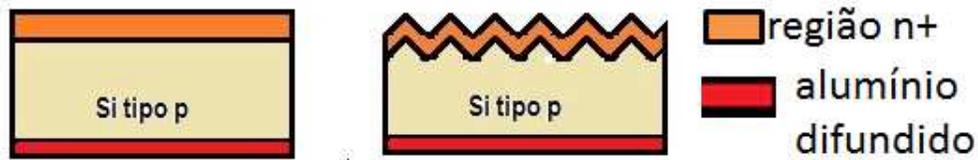


Figura 63: Série 5- Recozimento do alumínio em 800°C com fluxo de nitrogênio, formando o BSF.

Para a formação dos contatos elétricos dianteiros e traseiro foi depositado por evaporação 30 nm de titânio (Ti), 15 nm de paládio (Pd) e 1 µm de prata (Ag). Para a deposição e definição dos contatos dianteiros foi usado uma máscara mecânica. Foi feita a sinterização em forno convencional em ambiente de argônio (Ar), com o fluxo de gás de 1 l/min, com a temperatura em 450° C, durante 2 minutos.

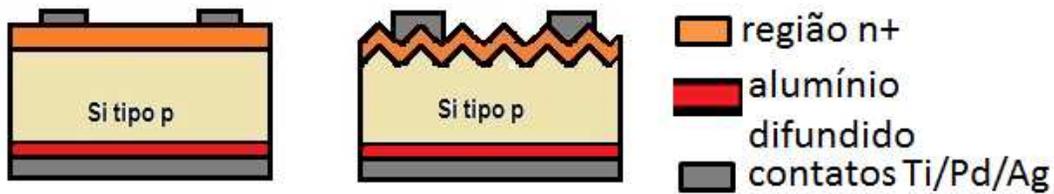


Figura 64: Série 5- Deposição dos contatos elétricos traseiros e dianteiros

Terminadas as fabricações das cinco séries de células, foram executadas as curvas de corrente-tensão (I-V) para extração dos parâmetros dos dispositivos, que serão apresentados no próximo capítulo.

# Capítulo 5

## Resultados e Discussões

### 5.1 - Sobre a Texturização com a solução de $\text{NH}_4\text{OH}$

Na Figura 24, no capítulo anterior é mostrada a montagem para o processo de texturização de uma lâmina de Si, que foi estabelecido, com a solução de 9% do peso de  $\text{NH}_4\text{OH}$  em  $80^\circ\text{C}$  com agitação da solução por meio do peixinho magnético, imerso na solução e sujeito a um campo magnético variável controlado pela placa aquecedora (agitação magnética) com rotação de  $90^\circ$  da lamina no suporte. Após estabelecido o procedimento de texturização da superfície de silício com a solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , foram fabricadas quatro amostras de lâminas de Si, variando-se as velocidades de agitação magnética da solução. A taxa de corrosão foi de  $0,7\ \mu\text{m}$  por minuto. Para determinar esta taxa, as espessuras das lâminas foram medidas por micrômetro antes e depois do processo de texturização. Além disso, a Tabela 5 mostra a rugosidade média dessas quatro amostras medidas no perfilômetro da Veeco (Dektak) em relação à velocidade de agitação magnética. Aumentando-se esta velocidade observou-se uma diminuição da rugosidade média de  $10000\ \text{Å}$  até  $6400\ \text{Å}$  e do desvio padrão de  $2000\ \text{Å}$  até  $700\ \text{Å}$  destas medidas de rugosidade das amostras de 1 até 4, respectivamente. Foi observado também por microscopia óptica (em análise rápida após cada processo de texturização) que a amostra 4 com menor rugosidade média ( $6400\ \text{Å}$ ) e desvio padrão ( $700\ \text{Å}$ ), apresentou a melhor distribuição das micro-pirâmidas ( maior número de pirâmides igualmente espaçadas) sobre a lâmina de Si dentre todas as quatro amostras. Pode-se verificar que mais de 90% da superfície da

amostra estava texturizada. Estes resultados (menor rugosidade média, menor desvio padrão da medida da rugosidade e maior uniformidade de texturização da superfície do substrato de Si) indicam que a maior velocidade da agitação da solução permite que seja aumentada a mobilidade do reagente ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) e a remoção do produto da reação entre o  $\text{NH}_4\text{OH}$  e o Si sobre a superfície da lâmina. Isto foi confirmado com as próximas análises de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e de refletância da superfície.

Tabela 5: Amostras com diferentes velocidades de agitação magnética ( variação da velocidade de 2 a 5 na placa aquecedora IKA C-MAG HS7) e suas respectivas rugosidades ( $\text{\AA}$ )

Amostra	Rugosidade ( $\text{\AA}$ )	Velocidade de agitação magnética
Amostra 1	$10000 \pm 2000$	↓ Aumento da Velocidade de 2 à 5
Amostra 2	$8000 \pm 1000$	
Amostra 3	$6500 \pm 1400$	
Amostra 4	$6400 \pm 700$	

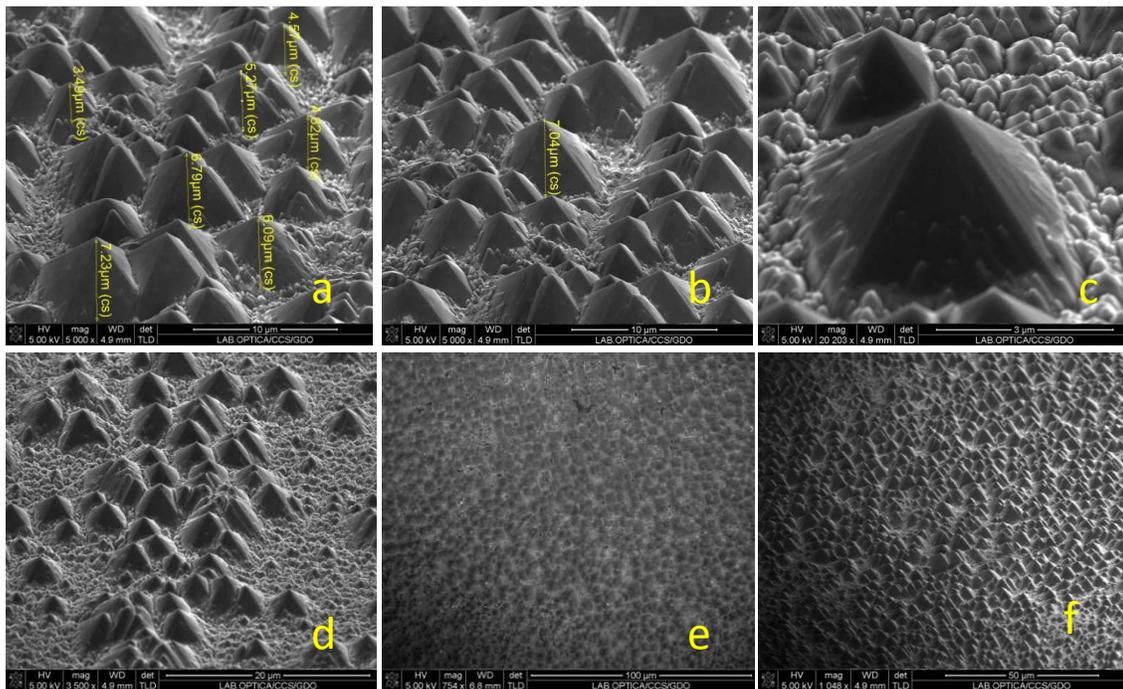


Figura 65: a) Pirâmides formadas sobre o substrato com alturas entre 3 e 7  $\mu\text{m}$ ; b) Detalhe de uma pirâmide com altura maior de 7  $\mu\text{m}$ ; c) Vista aproximada de uma das estruturas piramidais, d) Aglomerado de pirâmides, e) e f) vista panorâmica do substrato, que possibilita observar a distribuição homogênea das pirâmides sobre a lâmina.

Usando o microscópio eletrônico de varredura (SEM) do sistema FIB (*Focused Ion Beam*) do CCS/Unicamp, foi possível verificar as estruturas criadas no processo de texturização da superfície de silício, tais como as apresentadas na Figura 65, que é da análise SEM da amostra 4. Verifica-se que as estruturas formadas são pirâmides tetraédricas, conforme discutido no capítulo 1, com alturas máximas em torno de 7  $\mu\text{m}$  (Figura 65b) e altura média de 5  $\mu\text{m}$ . Além disso, as pirâmides estão distribuídas de maneira uniforme sobre a superfície de silício, o que confirma o resultado da análise rápida de microscopia óptica mostrado no parágrafo anterior.

Além da microscopia eletrônica de varredura, foi executada a análise de espectroscopia por refletância para identificar o quanto as estruturas piramidais formadas nas superfícies texturizadas das quatro amostras poderiam contribuir para a redução na reflexão destas superfícies, com conseqüente armadilhamento de luz, que é um parâmetro primordial para a maior eficiência de uma célula solar. Os espectros de refletância (para a faixa de comprimentos de onda de 300 à 800 nm) das quatro amostras texturizadas e de uma lâmina de Si de referência (*background*) sem texturização, apresentados na Figura 66, foram extraídos utilizando-se o espectrômetro Lambda 9 do Instituto de Física Gleb Wataghin. Para o comprimento de onda de 600 nm (com máxima incidência de fótons para a radiação AM1.5, conforme mostra a Figura 15 no capítulo 2), a amostra de referência de silício (*background*) sem texturização apresentou uma refletância de 37,8%, enquanto que as amostras com texturização de superfície obtiveram refletância entre 14,7 e 18,0%. Os melhores resultados com os menores valores de refletância de 14,7% e 15,2% para as amostras 2 e 4, respectivamente, quando comparados com o valor da amostra de referência de 37,8%, indicam uma excelente redução da refletância de mais de 60%. Como observado, a amostra 4 não apresentou a menor refletância, mas está similar a da amostra 2 em torno de 15%. E a amostra 4 apresentou a maior uniformidade de texturização, como indicado pelas análises de microscopias óptica e SEM. Além disso, este valor de refletância em torno de 15% pode ser considerado muito bom, quando comparado com os valores obtidos entre 11 e 13% <sup>[31,32]</sup> das texturizações executadas com soluções alcalinas de KOH ou NaOH, que contaminam as lâminas de Si com os íons de  $\text{K}^+$  e  $\text{Na}^+$ , respectivamente, e que são incompatíveis com a tecnologia CMOS. Assim, pode-se concluir que a texturização com a solução de 9% w.t. de  $\text{NH}_4\text{OH}$  com máxima velocidade de agitação magnética, como a executada para a amostra 4, foi

a escolhida para as séries de fabricação das células fotovoltaicas, em que os resultados serão apresentados a seguir no item 5.3.

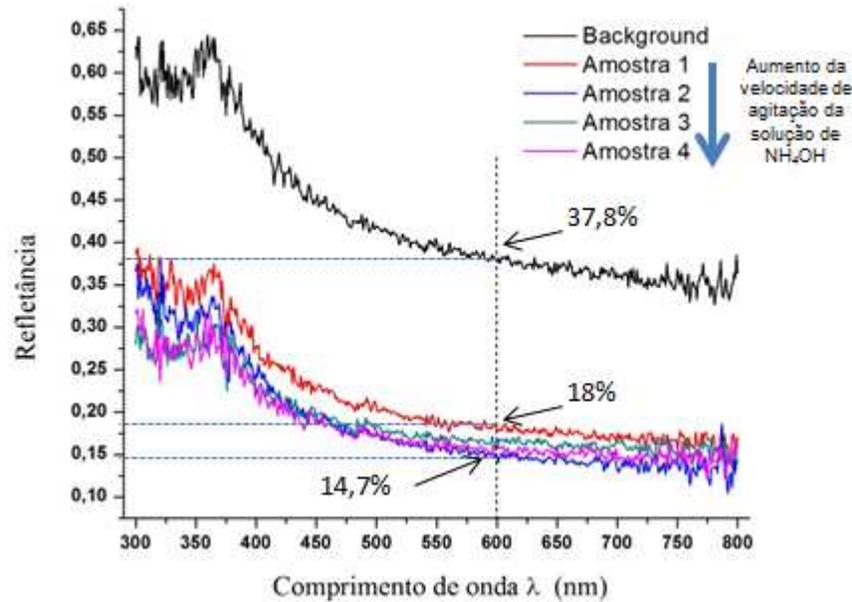


Figura 66: Espectros de refletância (para a faixa de comprimentos de onda de 300 à 800 nm) das quatro amostras texturizadas e de uma lâmina de Si de referência (*background*) sem texturização. As amostras texturizadas foram obtidas com 4 velocidades diferentes de agitação magnética da solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

## 5.2 - Camada antirrefletora de SiN

Na Figura 3 é apresentado o sistema do ECR-CVD utilizado para obtenção dos filmes ARC de nitreto de Si. Utilizando a Equação 6 e o valor do índice de refração de 1,9 para o nitreto de Si proveniente da Tabela 1, determina-se a espessura da camada antirrefletora, que deve ser em torno de 75 nm para que ocorra a minimização da reflexão para comprimentos de ondas em torno de 600 nm (máxima incidência de fótons para a radiação AM1.5, conforme mostra a Figura 15 no capítulo 2). Foram depositados três filmes de nitreto de Si sobre lâminas de Si utilizando 2,5 sccm  $\text{N}_2$  / 5 sccm Ar / 125 sccm  $\text{SiH}_4$  / 250 W ECR/ 3mTorr com diferentes tempos (10, 15 e 20 minutos) de deposição. A elipsometria foi usada para determinar as espessuras e o índice de refração dos filmes obtidos, como é mostrado na Tabela 6. Observa-se que os filmes apresentam índice de refração de 1,92, indicando que o valor do índice é similar ao proveniente da Tabela 1.

Além disso, com os valores de espessuras apresentados na Tabela 6 pode-se estimar que a taxa de deposição é de aproximadamente 5,3 nm/min, o que é considerada baixa. Ocorre que, taxas baixas de deposição permitem a formação de filmes mais densos. A característica de filme denso é um parâmetro importante para manter o valor de índice de refração constante e, conseqüentemente, a estrutura do filme, independente do valor da espessura. Isto pode ser confirmado através dos valores constantes de índice de refração (veja Tabela 6) de 1,92 para as três espessuras diferentes dos filmes de nitreto de Si.

Tabela 6: Espessura e índice de refração das amostras nitreto de Si depositadas no ECR-CVD para diferentes tempos.

Tempo (min)	Espessura (nm)	Índice de refração
10	56	1,92
15	76	1,92
20	108	1,92

Na Figura 67 são apresentados os espectros de refletância na faixa entre 300 e 1200 nm das superfícies de silício com as camadas antirrefletoras de nitreto de Si com três espessuras diferentes e sem a camada antirrefletora (substrato de referência de Si). Foi observado que o melhor resultado para ARC com a menor refletância de 1,03 % para o comprimento de onda de 561 nm (que é próximo ao valor de 600 nm, que é o comprimento de onda com máxima incidência de fótons para a radiação AM1.5, conforme mostra a Figura 15 no capítulo 2) foi obtido para o filme de nitreto de Si com 76 nm, índice de refração de 1,92 e depositado por um tempo de 15 minutos. Vale salientar que a menor refletância do filme ARC auxilia a obtenção de uma maior eficiência da célula fotovoltaica, que tem este filme como camada de passivação. Ocorre que nitreto de silício sobre Si pode causar tensão na superfície da lâmina de Si, resultando em ligações incompletas de Si na interface entre isolante (nitreto de Si) e semiconductor (Si). Estas ligações incompletas podem armadilhar elétrons e podem ser vias para a formação de corrente de fuga superficial na célula fotovoltaica, o que diminui a eficiência do dispositivo. Assim, para minimizar isto, foi utilizada uma ultra-fina camada de SiO<sub>2</sub> (com espessura em torno de 5 nm) entre o substrato de Si e o filme ARC de nitreto de Si, pois é conhecido que o SiO<sub>2</sub> não apresenta tensão na interface com o Si e tem mínima quantidade de

ligações incompletas de Si na superfície do substrato. Assim, o segundo lote (também com três substratos de Si) de deposições de nitreto de Si para obtenção da camada ARC foi processado com uma camada ultra-fina de SiO<sub>2</sub> crescida sobre cada substrato de Si. Com isso, antes da deposição do nitreto, foi executada a oxidação do substrato de Si (para a formação do filme ultra-fino em torno de 5 nm de SiO<sub>2</sub>) por plasma ECR de O<sub>2</sub>, utilizando-se 10 sccm de O<sub>2</sub> / 20 sccm de Ar, pressão de processo de 4 mTorr, temperatura do substrato de 20°C e potência da fonte ECR de 500 W. As deposições com os três diferentes tempos (10, 15 e 20 minutos) do nitreto de Si sequenciais a oxidação por plasma utilizou os mesmos parâmetros descritos anteriormente, sem a retirada da lâmina do sistema ECR. Para ser caracterizado através da elipsometria, como mostra Tabela 7, o óxido foi crescido sobre uma amostra de controle sem a posterior deposição de nitreto de Si. Os valores de espessura (Tabela 7) extraídos em seis diferentes regiões da amostra oxidada resultaram em uma espessura média de 5,9 nm com desvio padrão de 0,5 nm. Este valor de espessura média indica a formação de um filme de óxido ultra-fino, que deve ter esta espessura para não influenciar no cálculo final da refletância mínima que o ARC depositado sobre este óxido deve apresentar.

Tabela 7: Valores de Espessura do SiO<sub>2</sub> extraídos em seis diferentes regiões sobre a amostra de Si oxidada por plasma de O<sub>2</sub> no sistema ECR.

Medida	Espessura (nm)
1	5,7
2	6,2
3	6,5
5	5,2
6	6,1

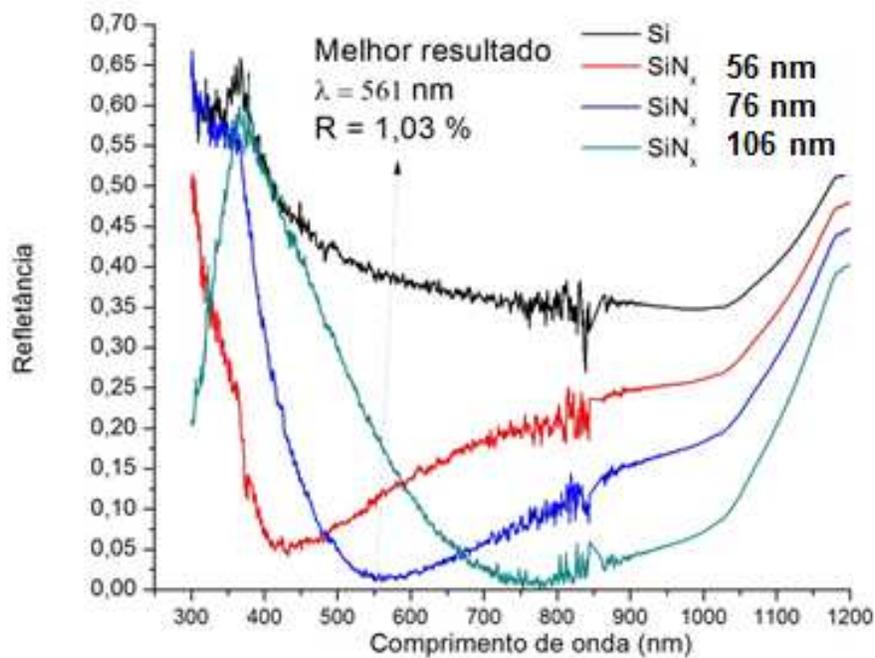


Figura 67: Espectros de refletância na faixa entre 300 e 1200 nm das superfícies de silício com as camadas antirrefletoras de nitreto de Si com três espessuras diferentes e sem a camada antirrefletora (substrato de referência de Si).

Na Figura 68 são apresentados os espectros de refletância na faixa entre 300 e 1200 nm das superfícies de silício com as camadas antirrefletoras de nitreto de Si sobre óxido de Si ultra-fino com três espessuras diferentes. Também é apresentado o espectro do substrato de referência de Si para comparação. Foi observado que o melhor resultado para ARC sobre óxido de Si ultra-fino com a menor refletância de 1,03 % para o comprimento de onda de 561 nm (que é próximo ao valor de 600 nm, que é o comprimento de onda com máxima incidência de fótons para a radiação AM1.5, conforme mostra a Figura 15 no capítulo 2) foi obtido para o filme de nitreto de Si com 76 nm, índice de refração de 1,92 e depositado por um tempo de 15 minutos. Este resultado é similar ao extraído dos espectros dos ARCs depositados diretamente sobre o substrato de Si, sem a camada de SiO<sub>2</sub> ultra-fina. Como previsto anteriormente, a presença do óxido ultra-fino não influenciou no valor de menor refletância. Será verificado posteriormente se

a presença deste óxido ultra-fino entre o ARC de nitreto de Si e o substrato de Si realmente irá melhorar o desempenho das células fotovoltaicas.

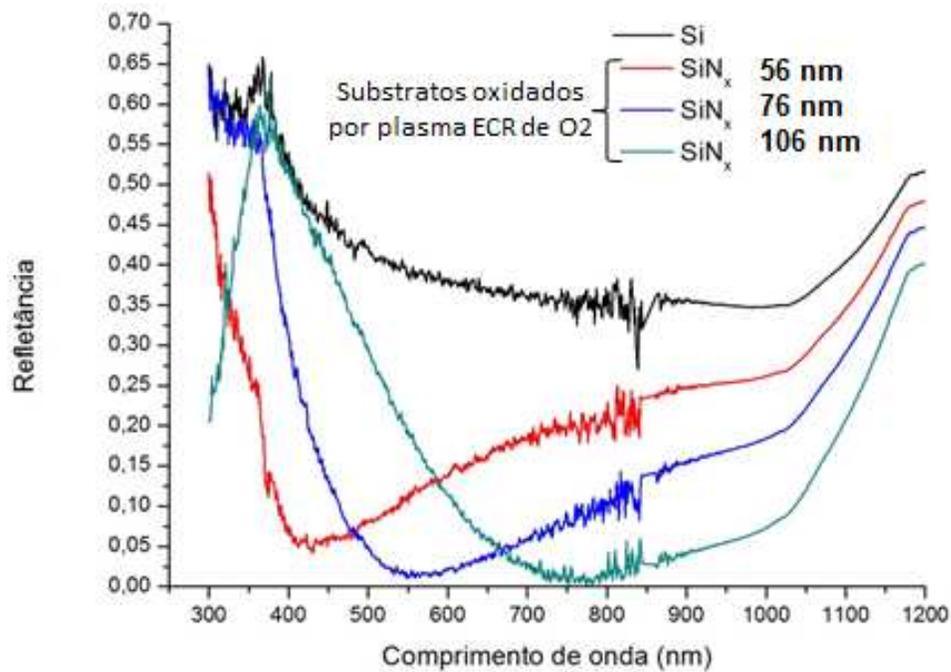


Figura 68: Espectros de refletância na faixa entre 300 e 1200 nm das superfícies de silício oxidadas por plasma ECR de O<sub>2</sub> com as camadas antirrefletoras de nitreto de Si com três espessuras diferentes. Também é apresentado o espectro de refletância do substrato de referência de Si sem a camada antirrefletora.

### 5.3 - Células fotovoltaicas fabricadas

Para a análise da eficiência e da corrente das células fotovoltaicas, foram extraídas curvas de corrente-tensão (I-V) dos dispositivos utilizando-se um simulador solar do Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas (LPF) do IFGW-UNICAMP. O sistema é constituído por uma lâmpada de tungstênio-halogênio, fonte de corrente e sistema de exaustão. O contato é feito por eletrodos e uma fonte KEITLHEY 2602 é responsável pela geração de um sinal de tensão (polarização). O sistema utiliza uma bomba de vácuo para melhorar o contato da célula solar com o eletrodo. O medidor encontra-se conectado a um computador, o qual controla e armazena os dados

experimentais de tensão e corrente da célula. A Figura 69 ilustra o sistema utilizado para caracterizar as células fotovoltaicas.

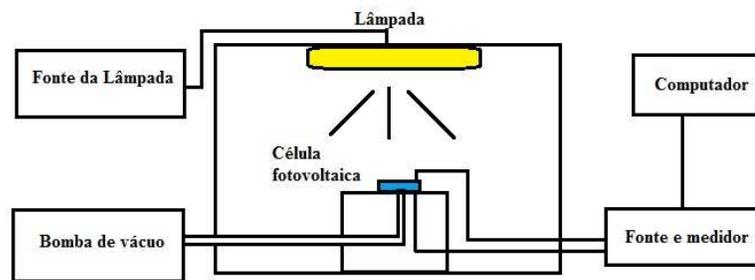


Figura 69: Sistema do simulador solar utilizado para fazer as medidas elétricas.<sup>[15]</sup>

### 5.3.1 - SÉRIE 1: CÉLULAS COM IMPLANTAÇÃO DE FÓSFORO E RECOZIMENTO EM FORNO CONVENCIONAL

No item 4.4.1 foi apresentado como as células fotovoltaicas da série 1 foram fabricadas, utilizando-se a dopagem por implantação de fósforo ( $^{31}\text{P}^+$ ), com dose de  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^2$  e energia de extração 25 keV, o recozimento térmico, para ativação dos dopantes e reestruturação da camada implantada, executado em forno convencional. Os contatos metálicos são de alumínio e a camada antirrefletora é de nitreto de Si de 76 nm. Foi observado que as células (texturizadas e lisas) desta série respondiam em corrente quando era incidido luz sobre as mesmas, mas não foi possível obter a medida de eficiência, pois a foto-corrente extraída foi muito baixa, da ordem de  $\mu\text{A}$ , como se o dispositivo estivesse aberto.

Analisando as possíveis causas do mau desempenho destas células, têm-se as seguintes hipóteses (Figura 70):

- A implantação de íons não foi uniforme sobre a superfície texturizada (Figura 70), pois as microestruturas piramidais podem ter causado o efeito de sombreamento, ou seja, em uma face da pirâmide ocorreu a implantação, mas na outra não. Assim a superfície da lâmina que era para ser apenas tipo n<sup>+</sup> após o recozimento, encontrava-se vários pontos com dopagem tipo p, como mostra a Figura 70. Estes pontos tipo p sobre a superfície destas células foram medidos pelo método de ponta quente que determina que tipo de dopagem a lâmina de Si apresenta na superfície;

- O recozimento térmico executado em forno convencional em tempo de 30 minutos proporcionou a formação de uma profundidade de junção  $x_j$  da região n+ maior que  $0,9 \mu\text{m}$ . Este valor de  $x_j$  foi medido utilizando-se um equipamento medidor de profundidade de junção, que é baseado no desbaste mecânico da amostra, com a revelação do tipo de dopagem, através de revelador específico para o tipo de dopante, e medida da profundidade por microscopia óptica. Esperava-se que a profundidade da junção fosse ser em torno de  $0,4 \mu\text{m}$  e não de  $0,9 \mu\text{m}$ . Conforme a Figura 16, se a luz conseguir penetrar na célula a uma profundidade de penetração igual a da profundidade de junção de  $0,4 \mu\text{m}$  (alcançando a camada de depleção na região da junção para gerar pares elétrons-lacunas e formar a foto-corrente), o coeficiente de absorção do Si correspondente será em torno de  $6 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ . Entretanto, se for igual a  $0,9 \mu\text{m}$ , o coeficiente de absorção correspondente será em torno de  $10^4 \text{ cm}^{-2}$ . Portanto, a eficiência da célula fotovoltaica, que depende diretamente do coeficiente de absorção, será maior para dispositivos com profundidade de junção em torno de  $0,4 \mu\text{m}$ . Assim, com a profundidade de junção  $0,9 \mu\text{m}$ , até as células lisas sem texturização não funcionaram, pois também apresentaram foto-corrente de  $\mu\text{A}$ ;

- A alta resistência de contato dos eletrodos devido à deposição de Al não acompanhar corretamente a estrutura texturizada, ou seja, apresentando o problema denominado baixa cobertura de degrau (ocorre quando as espessuras do material depositado sobre uma superfície com degraus, barreiras e paredes inclinadas, tais como as nossas estruturas texturizadas, não são iguais para todos os lados (paredes) desta superfície). Assim, pode ocorrer vazios dentro dos eletrodos de Al, o que aumenta a resistência de contato, como mostra a Figura 70.

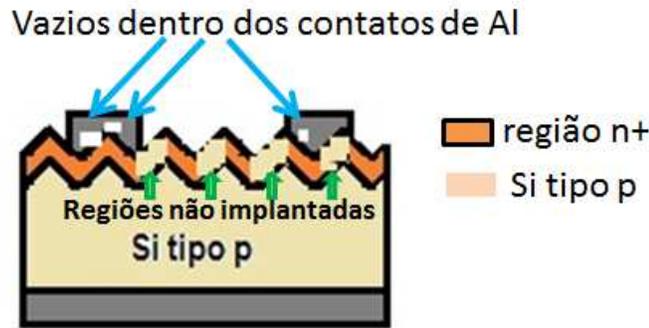


Figura 70: Esquema da célula fotovoltaica com superfície texturizada mostrando as hipóteses de mau funcionamento das células por causa da implantação não uniforme, com regiões não implantadas, e dos contatos de Al com baixa cobertura de degrau para acompanhar a estrutura texturizada, obtendo-se regiões vazias sem Al, de mais alta resistência.

### 5.3.2 - SÉRIE 2: CÉLULAS COM IMPLANTAÇÃO DE FÓSFORO COM ROTAÇÃO E RECOZIMENTO TÉRMICO RÁPIDO (RTA)

No item 4.4.2 foi apresentado como as células fotovoltaicas da série 2 foram fabricadas. Para corrigir os problemas apresentados na série anterior Figura 70, foram feitas as seguintes mudanças nas etapas de fabricação:

- Foi crescido um óxido térmico, que serviu como máscara no processo de texturização, permitindo que os eletrodos de Al fossem depositados sobre uma superfície lisa, como mostra a Figura 39, eliminando o problema de cobertura de degrau e diminuindo assim a resistência de contato.
- A implantação de íons nas lâminas texturizadas foi feita com rotação das amostras de 90° em 90°, para evitar o problema de sombreamento, como mostra a Figura 40. A medida pelo método de ponta quente foi executada após o recozimento térmico por todas as áreas das amostras com superfícies lisas e com texturizadas, tratando-se de um mapeamento para verificar a uniformidade de implantação. O mapeamento mostrou que todas as superfícies, tanto as lisas, quanto as texturizadas, principalmente, são do tipo n+ como desejado;
- O recozimento térmico para ativação dos dopantes e reestruturação da camada implantada foi executado em forno de processamento térmico rápido (RTP) para

um maior controle do  $x_j$ , pois como este processo é executado por tempos curtos de 3 minutos, a junção se mantém mais rasa do que se fosse obtida por recozimento em forno convencional, que exige 30 minutos de processo para a ativação de 100% dos dopantes. A calibração para obter  $x_j$  em torno de  $0,4 \mu\text{m}$  foi feita da seguinte forma: foram limpas quatro amostras de Si tipo p, que após a implantação de íons, similar a usada na fabricação das células, foram processadas no forno RTP por tempos diferentes de 1, 2, 3 e 4 minutos de recozimento rápido, que foi executado utilizando-se o ambiente de  $\text{N}_2$  com um fluxo de  $1 \text{ l/min}$  e a temperatura em  $1000^\circ \text{C}$ . Após cada processo de recozimento, os valores de  $x_j$  foram medidos utilizando-se o equipamento medidor de profundidade de junção. Na Figura 71 são apresentados os resultados de profundidade de junção  $x_j$  em função dos tempos de recozimento no forno RTP. Verifica-se que, para o tempo de 3 minutos, a profundidade de junção  $x_j$  é de  $0,38 \mu\text{m}$ , próxima a desejada de  $0,4 \mu\text{m}$ .

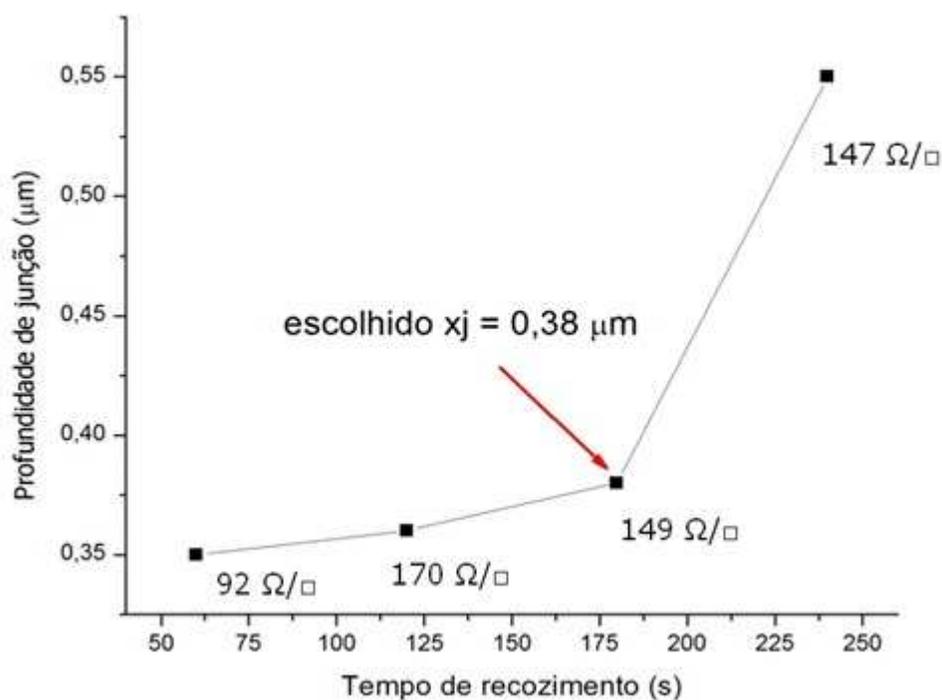


Figura 71: Calibração do tempo de processo para forno de processamento térmico rápido (RTP) para a obtenção de uma profundidade de junção  $x_j$  de  $0,4 \mu\text{m}$  com os valores de resistência de folha ( $\Omega/\square$ ).

As células desta série foram medidas no simulador solar mostrado na Figura 69, mas a eficiência obtida foi menor que 1%. A resistência do contato superior do Al com a região n+, que foi obtida com a formação de superfícies lisas nas regiões de contato, como mostra a Figura 39, tornou-se baixa (em torno de ohms). Entretanto, o problema para a eficiência baixa foi devido à alta resistência (em torno de kohms) de contato inferior da lâmina entre o substrato tipo-p e a camada de alumínio. A solução para este problema é obter uma região p+ na parte inferior para contato com o Al. Nota: este problema também ocorreu nas células da série 1.

### 5.3.3 - SÉRIE 3: CÉLULAS COM IMPLANTAÇÃO DE FÓSFORO, COM DOSES VARIADAS, RECOZIMENTO RTA E DOPAGEM DE AL NAS COSTAS DAS LÂMINAS

No item 4.4.3 foi apresentado como as células fotovoltaicas da série 3 foram fabricadas. Nesta série para diminuir a resistência de contato na parte traseira da lâmina foi utilizado o BSF (*Back Surface Field*), que é uma região p+ formada por difusão de Al, para reduzir o valor de resistência de contato do substrato com o eletrodo inferior da célula.

Na Tabela 8 é apresentado o resultado das medidas dos parâmetros elétricos e eficiência das células utilizando o simulador solar, na qual as células foram implantadas com doses diferentes.

Tabela 8: Resultados dos parâmetros elétricos e de eficiência da série 3.

Amostra	Dose Implantada (cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (mV)	I <sub>sc</sub> (mA)	FF (%)	E <sub>ff</sub> (%)
1	5 x10 <sup>15</sup>	570	127	61	9,1
2	1x10 <sup>15</sup>	551	116	42	5,6
3	5 x10 <sup>14</sup>	556	119	51	7,1
4	1x10 <sup>14</sup>	539	100	40	4,5
5	5 x10 <sup>13</sup>	541	96	39	4,2

As mudanças feitas no processo de fabricação permitiram uma melhora significativa, na qual para amostra 1 com implantação com a dose de 5 x10<sup>15</sup> cm<sup>2</sup> obteve-se a maior eficiência E<sub>ff</sub> de 9,1%.

Na Figura 72 é mostrado as curvas de corrente pro tensão para amostra 1. Devido ao baixo valor de fator de preenchimento (FF) que está ligado diretamente as resistências de contato, foi executado o recozimento RTA dos contatos elétricos por 30 segundos, em 450°C, em ambiente com mistura gasosa de N<sub>2</sub>(92%)+H<sub>2</sub>(8%), com o fluxo de 1 l/min, no forno de RTP e os resultados podem ser observados na Tabela 9. Após o recozimento RTA em baixa temperatura de 450°C, esperava-se que houvesse melhora nos resultados de todos os parâmetros. Entretanto, ocorreu o contrário, porque o alumínio dos eletrodos em contato com o Si pode formar cunhas (*Spike*) de Al dentro do Si, que por sua vez penetra na estrutura de Al formando agregados de Si vistos como pontos escuros nas trilhas de Al, como mostra a Figura 73, após o processo de recozimento. As cunhas de Al para dentro do Si podem penetrar mais profundo do que a profundidade de junção, perfurando a junção, e fazem curto-circuito com o substrato.

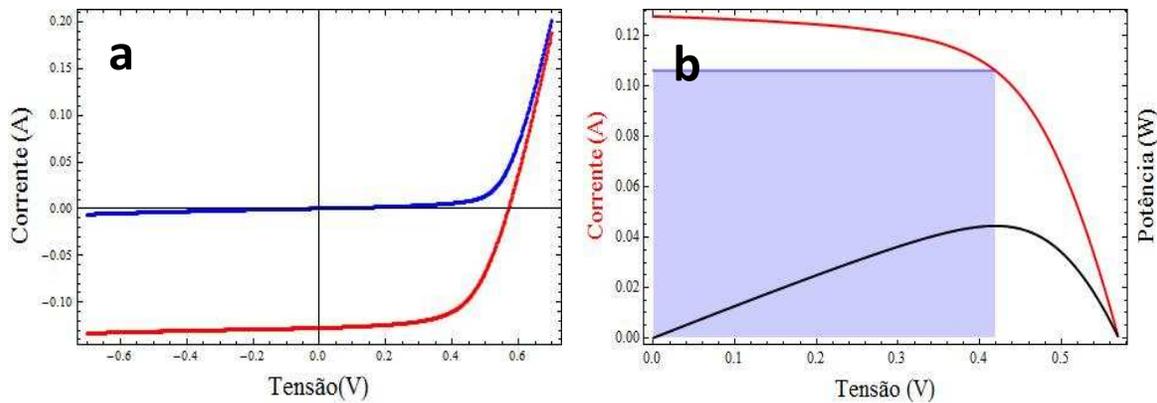


Figura 72:a) Curvas I xV da amostra 1 (em azul sem iluminação, vermelho sob iluminação), b) Corrente (curva em vermelho) e potência (curva em azul) pela tensão.

Tabela 9: Resultados dos parâmetros elétricos e de eficiência da série 3 após o recozimento RTA.

Amostra	Dose Implantada (cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (mV)	I <sub>sc</sub> (mA)	FF (%)	E <sub>ff</sub> (%)
1	5 x10 <sup>15</sup>	179	69	53	2,5
2	1x10 <sup>15</sup>	56	33	50	0,3
3	5 x10 <sup>14</sup>	96	88	51	0,47
4	1x10 <sup>14</sup>	46	53	50	0,13
5	5 x10 <sup>13</sup>	46	49	50	0,12



Figura 73: Eletrodos de alumínio da série 3 com pontos de agregados de Si dentro da camada metálica.

#### 5.3.4 - SÉRIE 4: CÉLULAS COM IMPLANTAÇÃO DE FÓSFORO COM ROTAÇÃO, RECOZIMENTO TÉRMICO RÁPIDO (RTA) E DOPAGEM DE AL NAS COSTAS DAS LÂMINAS

No item 4.4.4 foi apresentado como as células fotovoltaicas da série 4 foram fabricadas. Nesta série foi trocado o eletrodo de Al para Ti/Pd/Ag, como está representado na Figura 58, para reduzir a resistência de contato e evitar as cunhas de Al que perfuram a junção.

Na Tabela 10 é apresentado o resultado das medidas dos parâmetros elétricos das células lisas e texturizadas utilizando o simulador solar.

Tabela 10: Resultados dos parâmetros elétricos e de eficiência da série 4 sem recozimento .

Amostra	Tipo	I <sub>sc</sub> (mA)	V <sub>oc</sub> (mV)	FF (%)	E <sub>ff</sub> (%)
1	Lisa	110	564	69	8,9
2	Lisa	102	560	39	4,7
3	Lisa	115	563	70	9,4
4	Texturizada	110	501	53	6,1
5	Texturizada	118	507	48	6,0
6	Texturizada	117	499	50	6,1
7	Texturizada	114	439	44	4,6

Após as medidas no simulador solar, foi feito o processo de recozimento para melhorar os contatos. O recozimento foi executado em 450° C, em ambiente de Ar com fluxo de 2 l/min, durante 2 minutos. Na Tabela 11 são apresentados os resultados das amostras medidas logo após o recozimento.

Tabela 11: Resultados dos parâmetros elétricos e de eficiência da série 4 com recozimento de 2 minutos, em 450 °C, em ambiente de Ar com fluxo de 2 l/min.

Amostra	Tipo	Isc (mA)	Voc (mV)	FF (%)	Eff(%)
1	Lisa	104	563	35	4,3
2	Lisa	101	560	69	8,1
3	Lisa	112	563	69	9,1
4	Texturizada	109	440	44	4,4
5	Texturizada	119	497	47	6,0
6	Texturizada	120	475	45	5,3
7	Texturizada	113	486	41	3,7

Para aumentar a eficiência da célula, foi depositada a camada antirrefletora de nitreto de Si sobre o óxido de Si crescido sobre o substrato de Si, como descrito no item 5.3. Após a deposição do ARC, as amostras foram novamente medidas no simulador solar, os dados podem ser observados na

Tabela 12.

Tabela 12: Resultados dos parâmetros elétricos e de eficiência das células da série 4 com recozimento por 2 minutos, em 450 °C, em ambiente de gás Ar com fluxo de 2 l/min e depois da deposição do ARC.

Amostra	Tipo	Isc (mA)	Voc (mV)	FF (%)	Eff(%)
1	Lisa	144	561	60	7,1
2	Lisa	137	566	71	9,6
3	Lisa	151	559	68	9,6
4	Texturizada	121	458	61	5,0
5	Texturizada	130	523	65	7,0
6	Texturizada	130	500	63	6,5
7	Texturizada	126	466	60	5,0

A amostra 3 foi a que obteve o melhor resultado das amostras com superfície lisa, pois os seus parâmetros foram similares aos da amostra 2, mas a corrente  $I_{sc}$  foi 14 mA maior. Talvez a resistência de contato, que não foi extraída, deva ser menor para a amostra 3 do que para a amostra 2, o que aumenta a corrente. No caso das amostras texturizadas, a que apresentou maior eficiência foi a amostra 5. Na Figura 74 é mostrado as curvas I x V das amostras 3 e 5.

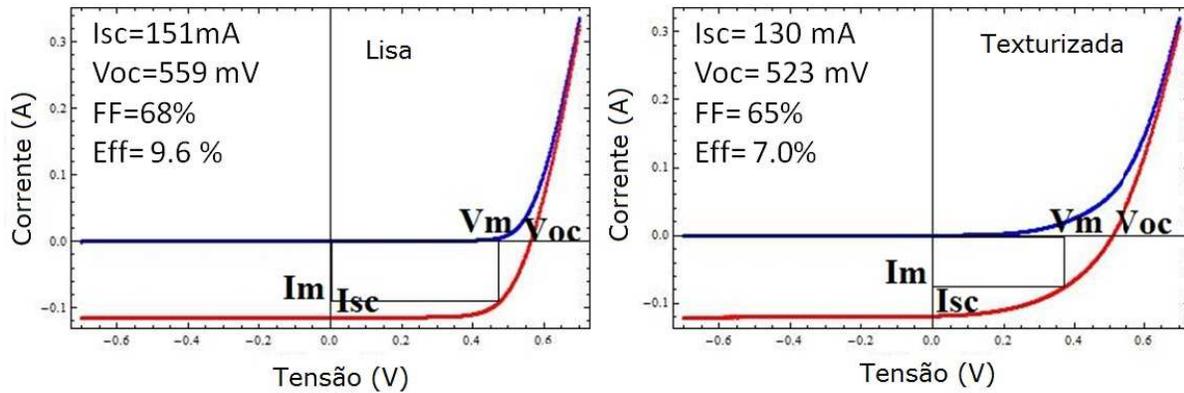


Figura 74: Curva I x V da amostra 3 (Lisa) e amostra 5 (texturizada) com recozimento e ARC, ( em azul sem iluminação, vermelho sob iluminação).

Para uma melhor visualização dos resultados da série 4 foram plotados os valores médios dos parâmetros em função do tempo de recozimento, como pode ser visto na Figura 75 para amostras lisas, e na Figura 76, para as texturizadas.

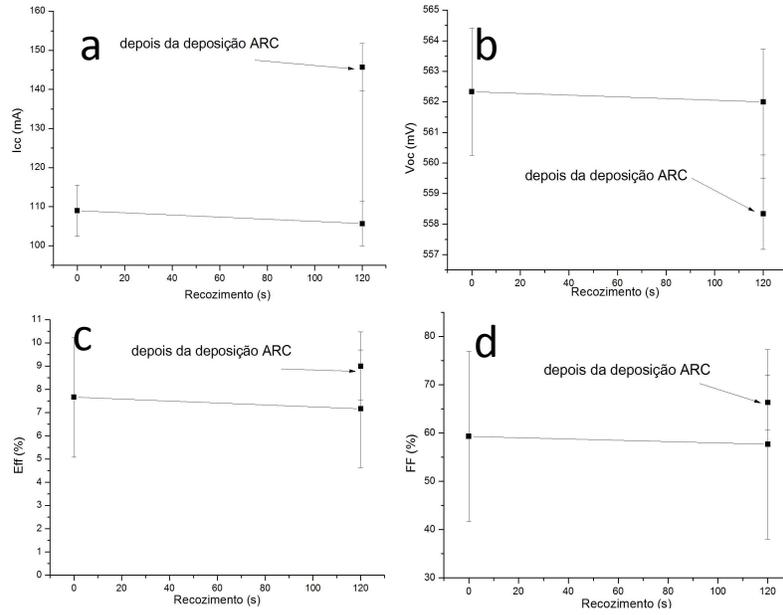


Figura 75: Parâmetros das amostras lisas, a)  $I_{sc}$ , b)  $V_{oc}$ , c)  $E_{ff}$  e d) FF

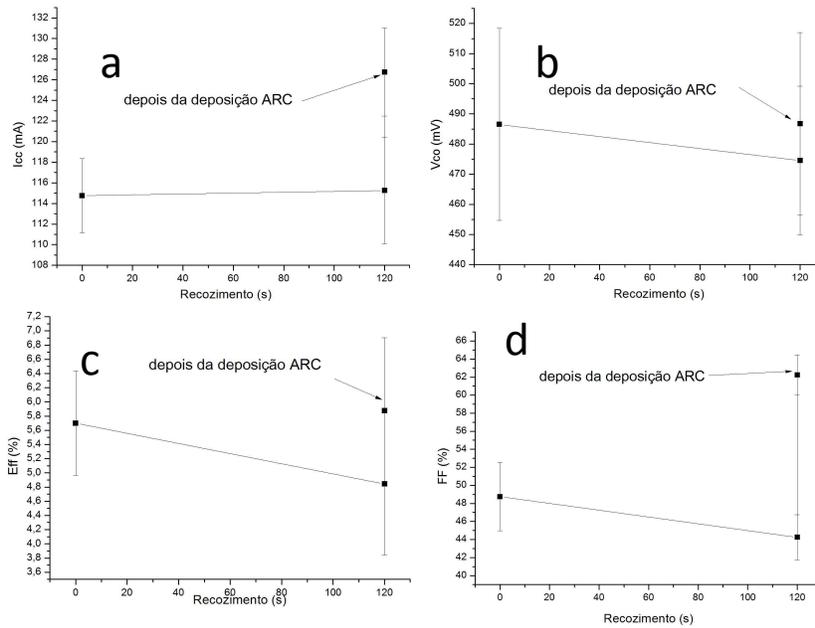


Figura 76: Parâmetros das amostras texturizadas, a)  $I_{sc}$ , b)  $V_{oc}$ , c)  $E_{ff}$  e d) FF

Da Figura 75 e da Figura 76 é possível identificar que após a deposição do filme de nitreto de Si (ARC) houve um aumento na corrente  $I_{sc}$  de 34% no caso das amostras lisas, e 10% nas amostras texturizadas, os demais parâmetros também foram melhorados.

Da Tabela 12, a baixa eficiência média de 6% e a variação de  $V_{co}$  com valores entre 458 mV e 523 mV (corresponde a uma variação de 65 mV) para células solares fabricadas com o processo de texturização são devidas ao processo de implantação de íons, pois, possivelmente, a implantação de íons não foi totalmente uniforme sobre todo substrato das amostras texturizadas. Isto resulta na variação dos valores de  $V_{co}$  de 65 mV. Para as amostras lisas, em que a uniformidade do processo de implantação é garantida, a variação de  $V_{co}$ , com valores entre 559 mV e 566 mV, foi de apenas 7 mV, que é cerca de 10% da variação de  $V_{co}$  das células texturizadas. Entretanto, a baixa eficiência de 9,6% para as células solares fabricadas sem processo de texturização (células lisas), também é devido à implantação de íons que causou danos na rede cristalina, que não foram totalmente corrigidos com o recozimento no forno RTP por 3 minutos, e esses danos aumentam a taxa de recombinação de pares elétrons-lacunas, o que reduz a eficiência do dispositivo.

### 5.3.5 - SÉRIE 5: CÉLULAS COM DIFUSÃO DE FÓSFORO E DOPAGEM DE AL NAS COSTAS DAS LÂMINAS

No item 4.4.5 foi apresentado como as células fotovoltaicas da série 5 foram fabricadas. Com o intuito de melhorar o desempenho das células solares fabricadas com e sem processo de texturização foi utilizado nesta série o processo de difusão térmica, ao invés da implantação de íons, para a formação da região n+.

A Pode-se notar que todos os parâmetros foram melhorados devido ao processo de difusão térmica, quando comparados aos mostrados pela Tabela 12, isso porque este processo não causa danos na rede cristalina como havia ocorrido nas séries anteriores com as células implantadas. As células lisas (amostras 1 e 2) apresentaram alto fator de preenchimento, o que não ocorreu nas células com texturização, isso é causado pela resistência de contato, que deve cobrir corretamente toda a estrutura texturizada (ter boa cobertura de degrau) para não ocorrer vazios nas trilhas metálicas, como mostrado na Figura 70 o que aumenta a resistência. É importante ressaltar que os valores de eficiências destas células poderiam aumentar entre 2% e 3% se a camada ARC de nitreto de Si sobre óxido de Si ultra-fino tivesse sido formada sobre os

dispositivos. Isto não foi possível, pois o sistema ECR não estava operacional durante a fabricação desta série.

Tabela 13 mostra os resultados das medidas dos parâmetros elétricos das células utilizando o simulador solar. Pode-se notar que todos os parâmetros foram melhorados devido ao processo de difusão térmica, quando comparados aos mostrados pela Tabela 12, isso porque este processo não causa danos na rede cristalina como havia ocorrido nas séries anteriores com as células implantadas. As células lisas (amostras 1 e 2) apresentaram alto fator de preenchimento, o que não ocorreu nas células com texturização, isso é causado pela resistência de contato, que deve cobrir corretamente toda a estrutura texturizada (ter boa cobertura de degrau) para não ocorrer vazios nas trilhas metálicas, como mostrado na Figura 70 o que aumenta a resistência. É importante ressaltar que os valores de eficiências destas células poderiam aumentar entre 2% e 3% se a camada ARC de nitreto de Si sobre óxido de Si ultra-fino tivesse sido formada sobre os dispositivos. Isto não foi possível, pois o sistema ECR não estava operacional durante a fabricação desta série.

Tabela 13: Resultados dos parâmetros elétricos e de eficiência da série 5 , dopagem da camada n+ feita com o processo de difusão térmica.

<b>Amostra</b>	<b>Tipo</b>	<b>I<sub>sc</sub> (mA)</b>	<b>V<sub>oc</sub> (mV)</b>	<b>FF (%)</b>	<b>E<sub>ff</sub>(%)</b>
1	Lisa	162	594	70	11,6
2	Lisa	156	588	73	11,2
3	Texturizada	186	545	57	9,5
4	Texturizada	192	556	58	10,0
5	Texturizada	198	563	63	12,0

Comparando os melhores resultados obtidos nesse trabalho de dissertação de mestrado, e comparando com alguns resultados da literatura foi feita a Tabela 14.

Tabela 14: Melhores resultados obtidos comparados com os resultados da literatura.

Substrato	Dopagem	Tipo	ARC	$I_{sc}$ (mA)	$V_{co}$ (mV)	FF (%)	$E_{FF}$ (%)	Espectro	Ref.
Si	I/I	Lisa	SiN <sub>x</sub>	151	559	68	9,6	AM 1.5	S43
Si	I/I	Texturizada NH <sub>4</sub> OH	SiN <sub>x</sub>	130	500	63	7,0	AM 1.5	S45
Si	Difusão	Lisa	-	162	594	70	11,6	AM 1.5	S51
Si	Difusão	Texturizada NH <sub>4</sub> OH	-	198	563	63	12	AM 1.5	S55
Si	I/I	Lisa	TiO <sub>2</sub>	8,1	571	72	13,2	AM 1.0	[33]
Mc-Si	Difusão	Texturizada RIE	SiN <sub>x</sub>	234	639	77	18,9	AM1.0	[34]
Si	Difusão	Texturizada		263*	706*	83*	24,7*		[4]

\*Valores estimados para uma célula de área de 6,25 cm<sup>2</sup>.

Baseado na Figura 66, na Figura 67, nos dados da Tabela 12, Tabela 13 e da Tabela 14 pode-se concluir que as células fotovoltaicas fabricadas com o processo de texturização com 9% de peso NH<sub>4</sub>OH e com a camada antirrefletora de SiN depositado pelo sistema do ECR-CVD são compatíveis com a tecnologia CMOS e tem eficiência comparável com as da literatura, salientando que as amostras deste trabalho utilizaram como espectro padrão o AM.1.5, enquanto alguns dos resultados da literatura utilizaram o espectro AM.1.0.



# Capítulo 6

## Conclusões e Trabalhos Futuros

Este trabalho desenvolveu células fotovoltaicas de junção n+/p em substratos de Si com processos de fabricação totalmente compatíveis com a tecnologia CMOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*). Os processos compatíveis desenvolvidos foram as duas técnicas descritas a seguir:

- texturização da superfície de lâminas de Si para formação de micro-pirâmides utilizando solução aquosa alcalina de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (hidróxido de amônia), com concentração de 9% em peso de  $\text{NH}_4\text{OH}$  com agitação magnética, que é livre da contaminação indesejável por íons de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  quando se utiliza soluções tradicionais de  $\text{NaOH}$  e de  $\text{KOH}$ , respectivamente, com os seguintes resultados:

- Formação de estruturas piramidais tetraédricas uniformemente distribuídas sobre o substrato de Si, com altura média de  $5\mu\text{m}$  (veja Figura 65);
- Refletância de 15% (para substrato texturizado com solução agitada com velocidade máxima) para o comprimento de onda de 600 nm (com máxima incidência de fótons para a radiação AM1.5). Este resultado pode ser considerado muito bom, quando comparado com os valores obtidos entre 11 e 13% <sup>[31,32]</sup> das texturizações executadas com soluções alcalinas de  $\text{KOH}$  ou  $\text{NaOH}$ , que

contaminam as lâminas de Si com os íons de K<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup>, respectivamente, e que são incompatíveis com a tecnologia CMOS.

- deposição ECR-CVD (*Electron Cyclotron Resonance - Chemical Vapor Deposition*) da camada antirrefletora (ARC) de SiN<sub>x</sub> (nitreto de silício), com espessura de 76 nm e índice de refração de 1,92, sobre uma camada ultra-fina de SiO<sub>2</sub> (óxido de silício) oxidada por plasma ECR sobre Si, com espessura de 5.6 nm, que são executadas em temperatura ambiente, portanto podem ser executadas após a finalização da célula sem danificar trilhas metálicas e alterar a profundidade da junção n+/p. Obteve-se com este ARC, os seguintes resultados:

- Espessura de 76 nm e índice de refração de  $n=1,92$ .
- Para o comprimento de onda de  $\lambda= 561$  nm, mínima reflexão de 1,03%, o que pode ser considerado um excelente resultado;
- Aumento de 34% na corrente nas células lisa, e 10 % nas texturizadas, demonstrando que o SiO<sub>2</sub> ultra-fino na interface com o Si passivou (consumiu defeitos, tais como as ligações incompletas de Si) a superfície do semiconductor.
- Aumento dos demais parâmetros das células fotovoltaicas.

Estes processos permitirão em trabalhos futuros o desenvolvimento de um projeto monolítico (Figura 1), com a célula fotovoltaica acoplada ao circuito CMOS no mesmo substrato de Si para alimentá-lo, reduzindo o uso de baterias, que é uma tendência atual. <sup>[1,2,3]</sup>

Foram fabricadas 5 séries de células fotovoltaicas com processos diferentes, e suas medidas elétricas foram feitas utilizando-se o simulador solar. Um resumo dos resultados está a seguir:

- As células da série 1 (CÉLULAS COM IMPLANTAÇÃO DE FÓSFORO E RECOZIMENTO EM FORNO CONVENCIONAL) não funcionaram devido à profundidade de junção obtida de 0,9  $\mu$ m, ao sombreamento das microestruturas piramidais na implantação de íons e à falta de BSF.
- As células da série 2 (CÉLULAS COM IMPLANTAÇÃO DE FÓSFORO COM ROTAÇÃO E RECOZIMENTO TÉRMICO RÁPIDO (RTA)) apresentaram

eficiência menor que 1%. Esta baixa eficiência ocorreu devido à alta resistência (em torno de kohms) do contato inferior da lâmina entre o substrato tipo-p e a camada de alumínio. A solução para este problema é obter uma região p+ na parte inferior para contato com o Al (formação do BSF).

- As células da Série 3 (CÉLULAS COM IMPLANTAÇÃO DE FÓSFORO, COM DOSES VARIADAS, RECOZIMENTO RTA E DOPAGEM DE AL NAS COSTAS DAS LÂMINAS (BSF)) apresentaram eficiência de 9,1%. Se comparar este valor de eficiência com a resultante da série 2 (em torno de 1%), verifica-se que a dopagem de Al nas costas das lâminas (BSF) é de primordial importância para a obtenção de células de alta eficiência, pois permite a formação de um excelente contato ôhmico entre substrato e eletrodo metálico inferior.
- As células da Série 4 (CÉLULAS COM IMPLANTAÇÃO DE FÓSFORO COM ROTAÇÃO, RECOZIMENTO TÉRMICO RÁPIDO (RTA) e DOPAGEM DE AL NAS COSTAS DAS LÂMINAS (BSF)) com superfícies lisas e texturizadas apresentaram valores máximos de eficiência de 9,6% e de 7,0%, respectivamente, após a deposição do ARC do nitreto de Si sobre óxido de Si ultrafino. Os valores de eficiência não foram maiores, pois o processo de implantação de íons causa danos na rede cristalina, que o recozimento RTA não está conseguindo corrigir. Além disso, para as células texturizadas, a implantação de íons, apesar da rotação da amostra durante o processo, não está totalmente uniforme. Este problema com a implantação foi verificado analisando-se a variação de 65 mV de  $V_{CO}$  para células texturizadas, que apresentou valores entre 458 mV e 523 mV, enquanto que, para as células lisas, em que a uniformidade do processo de implantação é garantida, a variação de  $V_{CO}$ , com valores entre 559 mV e 566 mV, foi de apenas 7 mV, que é cerca de 10% da variação de  $V_{CO}$  das células texturizadas. Portanto, a eficiência é limitada pela implantação de íons, devidos aos danos causados na rede cristalina, e por não ser totalmente uniforme sobre a superfície texturizada. Isto será provado com os resultados de eficiência das células da série 5, que foram fabricadas usando o processo de difusão térmica como técnica de dopagem e

obtenção da região n+. Em trabalhos futuros, antes da implantação de íons para a formação da região n+, deve ser crescido ou depositado um óxido de Si fino, em torno de 20 nm, para barrar os íons que chegam à superfície com máxima energia durante a implantação, o que reduziria os danos no substrato de Si.

- As células da Série 5 (CÉLULAS COM DIFUSÃO DE FÓSFORO E DOPAGEM DE AL NAS COSTAS DAS LÂMINAS (BSF)), fabricadas com difusão térmica ao invés do processo de implantação de íons para a formação da região n+, apresentaram os melhores resultados de eficiência de 11,6% e 12,0% para os dispositivos com superfícies lisa e texturizada. Estes valores se comparados aos das células da série 4 evidenciam que a difusão térmica permitiu a melhora de todos os parâmetros das células fotovoltaicas, pois não causa danos na rede cristalina. Além disso, as células texturizadas apresentaram uma máxima eficiência com um valor um pouco maior (em torno de 3,45%) do que a apresentada pelas células lisas. Vale salientar que estes resultados foram obtidos sem a camada de ARC, que poderia aumentar estes valores de eficiência em torno de 2% ou 3%.

Pelo exposto neste capítulo e com os resultados da

Tabela 14 pode-se concluir que esta dissertação contribuiu significativamente para a obtenção de processos alternativos para a texturização dos substratos de Si, baseado em solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , e para a obtenção de camadas ARC, formadas em temperatura ambiente, que podem ser utilizados na fabricação de células solares obtidas sobre lâminas de Si monocristalino. Vale salientar que estes processos são totalmente compatíveis com a tecnologia CMOS, e que estas contribuições foram revertidas em publicações e contempladas com um prêmio de *best paper* (veja em Anexo A). As Publicações provenientes desta dissertação de mestrado são:

- A.R. Silva, M. R. Finard, M.R. Aguiar, J.A. Diniz, SILICON SURFACE TEXTURING USING  $\text{NH}_4\text{OH}$  SOLUTION FOR SOLAR CELLS, *Student Forum*

2010 abstract-proceedings ,Paper CD number 20 ,Chip in Sampa Conference, São Paulo.

Nota: recebeu *The Best Paper Award* (Apêndice A)

- A.R. Silva ,J. Miyoshi, F. A. Cavarsan , L.P.B. Lima ,J. A. Diniz , M. R. Finard, A. Côrtes and F.C. Marques, SURFACE TEXTURING OF SILICON FOR SOLAR CELLS FOR CMOS TECHNOLOGY, *article: EN-ThP5*, pg. 247, AVS Abstract-Proceedings (<http://www2.avs.org/symposium/AVS58/pdfs/abstractbook.pdf>), October 30 through November 4, 2011 in Nashville, Tennessee, USA

Baseado no texto desta dissertação, pode se prever como trabalhos futuros:

- Fabricação de uma nova série de células utilizando uma máscara de óxido, para barrar os íons que chegam à superfície com máxima energia durante a implantação, o que reduziria os danos no substrato de Si;
- Desenvolver novas aplicações com a solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$ ;
- Desenvolver um projeto monolítico (como mostrado na Figura 1), com a célula fotovoltaica acoplada ao circuito CMOS no mesmo substrato de Si para alimentá-lo;
- Estudo de processos de fabricação de células fotovoltaicas de terceira geração.



# Referências Bibliográficas

- [1]- Yu-Jen Hsiao, Ting-Jen Hsueh, Jia-Min Shieh, Yu-Ming Yeh, Chien-Chih Wang, Bau-Tong Dai, Wen-Wei Hsu, Jing-Yi Lin, Chang-Hong Shen, C. W. Liu, Chenming Hu and Fu-Liang Yang, "Bifacial CIGS (11% Efficiency)/Si Solar Cells by Cd-free and Sodium-free Green Process Integrated with CIGS TFTs", IEEE International Electron Device Meeting (IEDM-11), pg. 864- 867, (2011)]
- [2] Chang-Hong Shen, Jia-Min Shieh, Hao-Chung Kuo, Jung Y. Huang, Wen-Hsien Huang, Chih-Wei Hsu, Yu-Hsin Lin, Hung-Yu Chiu, Huang-Yan Jhan, Bau-Tong Dai, Ching-Ting Lee, Ci-Ling Pan, Chenming Hu and Fu-Liang Yang, "Novel 140oC Hybrid Thin Film Solar Cell/Transistor Technology with 9.6% Conversion Efficiency and 1.1 cm<sup>2</sup>/V-s Electron Mobility for Low-Temperature Substrates" IEEE International Electron Device Meeting (IEDM-10), pp.700-703 (2010).
- [3] J. Lu, W. Liu, C. H. M. van der Werf, A. Y. Kovalgin, Y. Sun, R. E. I. Schropp and J. Schmitz, "Above-CMOS a-Si and CIGS Solar Cells for Powering Autonomous Microsystems" IEEE International Electron Device Meeting (IEDM-10), pp.708-711 (2010).
- [4]T.M. Razykov, C.S. Ferekides, D Morel, E.Stefanakos, H.S. Ullal, H.M. Upadhyaya. " Solar photovoltaic eletricity: Current status and future propects ", Solar Energy, Vol 85, pp. 1580-1608, 2011.
- [5] Portal Brasileiro de Energias Renovaveis, <http://www.energiarenovavel.org>, visitado em janeiro de 2012.
- [6]MADOU, MARC. Fundamentals of Microfabrication. Livro texto, editora CRC Press, 1997;
- [7]SEIDEL, H.; CSEPREGI, L.; HEUBERGER, A.; BAUMGARTEL, H. Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions. Journal of Electrochemical Society, vol.137. nº.11, november, 1990, pp. 3626-3632
- [8] A.R. Silva, M. R. Finard, M.R. Aguiar, J.A. Diniz, SILICON SURFACE TEXTURING USING NH<sub>4</sub>OH SOLUTION FOR SOLAR CELLS, Student Forum 2010 abstract-proceedings, Paper CD number 20, Chip in Sampa Conference, São Paulo.
- [9] L. Martinu, D. Poitras, "Plasma deposition of optical and coatings: A review ", JTST A – Vacuum, Surface, and Films, Vol 18, pp 2619-2645, 2000.

- [10] S. N. M. Mestanza, M. P. Obrador, E. Rodriguez, C. Biasotto, I. Doi, J. A. Diniz, and J. W. Swart, "Characterization and modeling of antireflective coatings of SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, and SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> deposited by electron cyclotron resonance enhanced plasma chemical vapor deposition", *JVST B - Microelectronics and Nanometer Structures*, Vol 24, pp 823-827, 2006
- [11] G. A Manera, "Dielétricos de porta de oxinitreto de silício obtidos por plasma ECR", Dissertação de Mestrado, Unicamp, 2004
- [12] D. M. Chapin, C. S. Fuller and G. L. Pearson, "Journal of Applied Physics". Vol. 25, pp 676. 1954.
- [13] [http://alumni.ipt.pt/~daniel/index\\_ficheiros/Page266.htm](http://alumni.ipt.pt/~daniel/index_ficheiros/Page266.htm), vistado em janeiro de 2012
- [14] [http://www.nrel.gov/pv/silicon\\_materials\\_devices.html](http://www.nrel.gov/pv/silicon_materials_devices.html), visitado em janeiro de 2012
- [15] D. S. da Silva, "Camadas Antirrefletoras De Carbono Amorfo E Carbetto De Silício Para Células Solares De Silício Cristalino", Dissertação de Mestrado, Unicamp 2009.
- [16] V. Avrutin, N. Izyumskaya, H. Morkoç, "Review Semiconductor solar cells: Recent progress in terrestrial applications", *Superlattices and Microstructures*, Vol 49 ,pp 337–364, 2011
- [17] J. W. Swart, "Semicondutores – Fundamentos, técnicas e aplicações", Editora Unicamp, 2008.
- [18] M. A. Green , " Solar Cells – Operating Principles, technology and System Applications", Bridge Printery Pty Ltd, 1986
- [19] <http://www.pveducation.org/pvcdrom/pn-junction/doping>, visitado em fevereiro de 2012.
- [20] F. C. Marques, "Células solares com estrutura Semicondutor – Isolante – Semicondutor (SIS), Dissertação de Mestrado, IFGW- Unicamp Março de 1984.
- [21] S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", Wiley Interscience 2007.
- [22] <http://pion.sbfisica.org.br/pdc/index.php/por/Multimedia/Imagens/Eletromagnetismo/Espectro-eletromagnetico>, visitado em fevereiro de 2012.
- [23] J.U. Espinoza, "Células Solares de Silício Cristalino com Emissores Profundos", Dissertação de Mestrado, IFGW- Unicamp, julho de 1995.
- [24] F. P. H. Proença, "*Tecnologia para texturização hemisférica suave de células solares fotovoltaicas*", Dissertação de Mestrado, UFMG, Belo Horizonte, 2007.
- [25] J. M.T. Pereira, "Fundamento de eletrônica", Instituto Superior Tecnico, Portugal, 2008
- [26] G. Beaucarne, P. Choulat, B.T. Chan, H. Dekkers, J. John and J. Poortmans, "*Etching, texturing and surface decoupling for the next generation of Si solar cells*", *Photovoltaics International* journal's, primeira edição, agosto de 2008
- [27] D. MACDONALD, "Texturing Industrial Multicrystalline Silicon Solar Cells", Solar World Congress, Australia, 2001.

- [28] R. Kishore, S.N. Singh and B. K. Das, "PECVD grown silicon nitride AR coatings on polycrystalline silicon solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, março de 1991
- [29] [http://wtprocess.ccs.unicamp.br/processos/cmos\\_v11/index.html](http://wtprocess.ccs.unicamp.br/processos/cmos_v11/index.html), visitado março de 2012
- [30] – J.D. Plummer, M.D. Deal and P.B. Griffin "*Silicon VLSI Technology Fundamental Practice And Modeling*" Prentice Hall (2000)
- [31] L.A. Dobrzański, A. Drygała, Surface texturing of multicrystalline silicon solar cells, *JAMME*, Volume 31 ISSUE1, November 2008.
- [32] A. Moehlecke, I. Zanesco, "A tecnologia de silício cristalino é líder no mercado mundial", *Metalurgia & Materiais*, Volume 61, pg 394 a 397, Julho de 2005.
- [33] A.F. Beloto, N. Veissid, P. Nubile, "Desenvolvimento de células de silício monocristalino por implantação iônica", *Revista de Física e Instrumentação*, vol 4, pp 21-28, 1989
- [34] H. Morikawa, D. Niinobe, K. Nishimura, S. Matsuno, S. Arimoto, "Processes for over 18.5% high-efficiency multi-crystalline silicon solar cell", *Current Applied Physics* 10, pp 210–214, 2010



# Apêndice A

## SILICON SURFACE TEXTURING USING NH<sub>4</sub>OH SOLUTION FOR SOLAR CELLS

*A.R. Silva<sup>1,2</sup>, M. R. Finard<sup>2</sup>, M.R. Aguiar<sup>2</sup>, J.A. Diniz<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>School of Electrical and Computer Engineering, State University of Campinas  
P. Box 6101, 13083-970 Campinas-SP, Brazil

<sup>2</sup>Center for Semiconductor Components, State University of Campinas  
P. Box 6061, 13083-870 Campinas-SP, Brazil  
[arsilva@ccs.unicamp.br](mailto:arsilva@ccs.unicamp.br), [diniz@ccs.unicamp.br](mailto:diniz@ccs.unicamp.br)

### ABSTRACT

The efficiency of the solar cell increases with texturing of the silicon substrate with (100) crystallographic orientation. The texturing process consists in modify the substrate surface, making the more roughness. By this way, the surface absorption area of incident radiation is increased, which increases the efficient of solar cell. In this work, the silicon substrate texturing are carried out by an anisotropic wet etching, with an alkaline solution based on NH<sub>4</sub>OH. With this solution, the <111> planes of silicon substrate with (100) crystallographic orientation are exposed and theses planes can form some pyramids on surface. Scanning Electron Microscopy analysis presents that these pyramids are observed all long on the surface, indicating that the wet etching was uniform on the substrate. Furthermore, the pyramid height values are between 3.5 and 7.2  $\mu\text{m}$ , and the silicon etching wet rate was about 0.7  $\mu\text{m}/\text{minute}$ . The reflectance measurements show that the surfaces with and without texturing present reflectance values of about 16% and 38%, respectively.

### 1. INTRODUCTION

The solar cell efficiency is hardly connected with device fabrication processes, such as texturing silicon surface, which increases the surface absorption area of incident radiation on the cell [1] and, consequently, reduces the substrate reflectance. Nowadays, solar cells

based on silicon substrate are fabricated with texturing surfaces to increase the device efficiency. These surfaces are obtained by anisotropic wet etching in KOH and NaOH alkaline solutions [2]. The disadvantage of these solutions are K<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup> ions from KOH and NaOH, which are mobile charges in Metal-Oxide-Silicon structures. Thus, these solutions are not compatible for CMOS technology, which is used for integration circuits and devices on silicon surface. As an advantage, using these alkaline solutions, the <111> planes of silicon substrate with (100) crystallographic orientation are exposed, resulting in groups of pyramid on silicon surface. The pyramids induce many reflections and scatterings of the incident radiation, which increase the light absorption on the surface. This effect is defined as light trapping [3].

In this work, NH<sub>4</sub>OH as etching reagent has been used for silicon surface texturing process, because this solution can form pyramids on the surface, does not release alkaline products/reagents on the silicon surface and is fully compatible with the CMOS technology. Scanning Electron Microscopy analysis and reflectance measurements are carried out to verify the pyramid formation and light reflection/absorption on the silicon surfaces with and without texturing process, respectively. Furthermore, the surface roughness was measured by scan profiler after the texturing process, and, a micrometer was used to measure the thickness values of silicon substrates before and after the texturing process. Thus, with the process time and thickness

values, the etching silicon rate for  $\text{NH}_4\text{OH}$  solution was obtained.

## 2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

In this work, p-type Si (1 0 0) wafers with resistivity between 8 and 12  $\Omega\cdot\text{cm}$  were used. The samples were cleaned by standard RCA method. After the cleaning process, the samples were immersed in a reactor with a solution based on  $\text{NH}_4\text{OH}$  to perform the silicon surface texturing during 30 minutes. The solution temperature was between 75 and 85  $^\circ\text{C}$ . These temperature values were measured by a thermometer. Four processes were carried out with different magnetic stirring speed. Figure 1 presents the schematic for texturing process. After the process, Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis was used to verify the pyramid formation. Light reflection/absorption on the silicon surfaces with and without texturing process was measured by reflectance method with wave length between 300 and 800 nm.

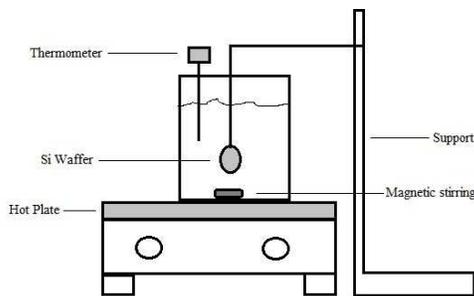


Figure 1- Schematic for texturing process

The thickness values of silicon substrates before and after the texturing process were measured using a micrometer. The etching silicon rate for  $\text{NH}_4\text{OH}$  solution was extracted by the ratio between the thickness values and the process time, which was fixed at 30 minutes. After the texturing process, the surface roughness was measured using a scan profiler.

## 3. RESULTS AND DISCUSSIONS

Four samples with different magnetic stirring velocities in  $\text{NH}_4\text{OH}$  solution were processed. Using a micrometer for the silicon substrate thickness measurements before and after the texturing processes, the etching rates were extracted and for four samples were about 0,7  $\mu\text{m}$  per minute. Table 1 and Figure 2 present the mean roughness and standard deviation values of those four samples, after the texturing process in related to solution stirring velocity. The surface roughness values were measured using a scan profiler. It was observed that: sample mean roughness values are

reduced when solution stirring velocity is increased, indicating that with higher solution stirring velocity, the etching reagent has higher mobility on surface, reducing the micro-masking effect and, consequently, the surface roughness. Furthermore, higher solution mobility on surface can lead to a pyramid uniform distribution on silicon surface. This is confirmed by SEM results in the Figures 3 (a) and (b), respectively, which present an overview and the pyramid details, such as pyramid height values, on silicon surface of sample 4. It was observed that: in (a), a pyramid uniform distribution on silicon surface occurs. In (b), the pyramid height values are between 3.5 and 7.2  $\mu\text{m}$ .

Table 1- Surface roughness values

Sample	Solution stirring velocity	Roughness (nm)
Sample 1	↓ Velocity is increased	1004 ± 198
Sample 2		800 ± 99
Sample 3		651 ± 143
Sample 4		641 ± 72

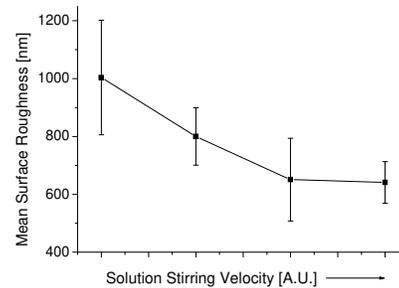
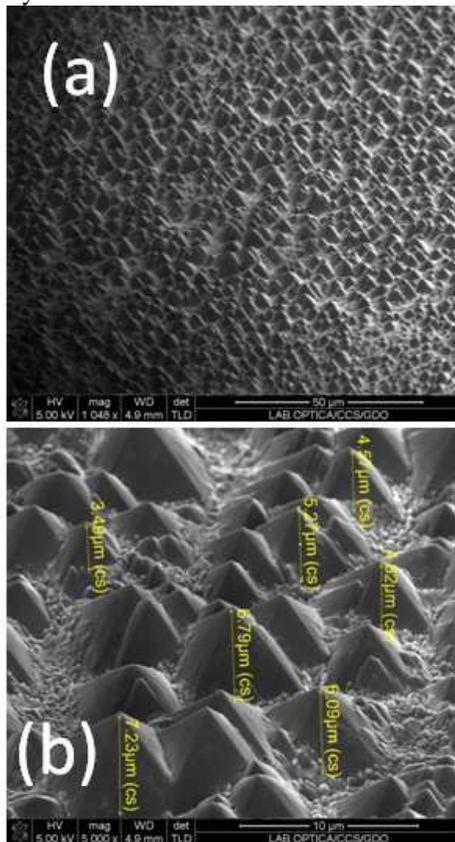


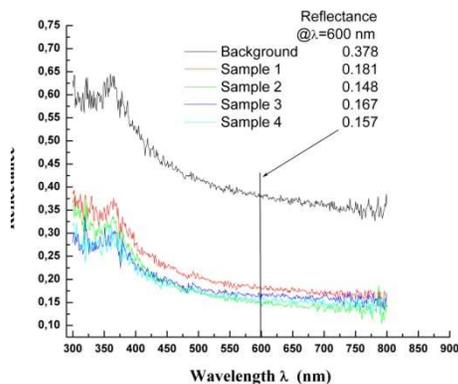
Figure 2 – Curves of the mean roughness values after the texturing process versus solution stirring velocity.

Figure 4 presents light reflection on the silicon surfaces with and without (background) texturing process, which was measured by reflectance method with wavelength between 300 and 800 nm. Reference 5 presented that the photons solar intensity is maximum with wavelength nearby 600 nm and the solar cell efficiency was increased with a decrease on reflectance for this wavelength. So, in Figure 4, the reflectance values were extracted to wavelength at 600 nm. The reflectance of background sample was about 37.8%. Samples with texturing surface process exhibited reflectance between 14.7% and 18.1%. For the sample 4, which presented the best pyramid uniform distribution on silicon surface, the reflectance value was 15.7%. These reflectance values are very similar to obtained in the references 3 and 4, but the used texturing. Therefore, the silicon surface texturing process using  $\text{NH}_4\text{OH}$  solution presents a pyramid uniform distribution on silicon surface with reflectance

of about 16%, which can increase the solar cell efficiency.



**Figure 3 – SEM analysis presents the pyramid formation: In (a) and (b), respectively, an overview and the pyramid details, such as pyramid height values, on silicon surface of sample 4**



**Figure 4 – Curve of light reflection on the silicon surfaces with and without (background) texturing process versus wavelength.**

#### 4.CONCLUSIONS

The preliminary results of texturing surface process using  $NH_4OH$  were presented in this work. This procedure is fully compatible with CMOS technology. This fact enables the integration and fabrication on the same layer solar cells and MOS devices.

The most important results are from SEM analysis and reflectance measurements that indicated that the silicon surface texturing process using  $NH_4OH$  solution presents a pyramid uniform distribution on silicon surface with reflectance of about 16%. Nevertheless, the efficiency of the solar cell can be increased by texturing surface process.

#### 5.ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank CCS staff for samples processing and SEM analysis in Focused Ion Beam (FIB) system. The work is supported by CNPq and INCT-Namitec/CNPq.

#### 6.REFERENCES

- [1] G. Beaucarne, P. Choulat, B.T. Chan, H. Dekkers, J. John and J. Poortmans, IMEC, Belgium, Etching, texturing and surface decoupling for the next generation of Si solar cells.
- [2] F. P. H. Proença, Tecnologia para texturização hemisférica suave de células solares fotovoltaicas, Master Thesis, UFMG, Belo Horizonte, 2007.
- [3] L.A. Dobrzański, A. Drygała, Surface texturing of multicrystalline silicon solar cells, JAMME, Volume 31 ISSUE1, November 2008.
- [4] A. Moehlecke, A tecnologia de silício cristalino é líder no mercado mundial, Caderno Técnico, PUCRS, Rio Grande do Sul.
- [5] D. S. da Silva, Camadas antirrefletora de carbono amorfo e carbeto de silício para células solares de silício cristalino, Master Thesis, Unicamp, Campinas, 2009.



CHIP IN SAMPA 2010

SACCI SEMICRO SFORUM



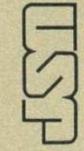
*Best Paper Award*

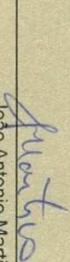
The Organizing Committee acknowledges that

Audrey R. Silva

was awarded the best graduate paper in the Chip in Sampa 10<sup>th</sup> Microelectronic Student Forum, with the title "SILICON SURFACE TEXTURING USING NH4OH SOLUTION FOR SOLAR CELLS", held in the city of São Paulo, Brazil, from September 6<sup>th</sup> to 9<sup>th</sup>, 2010.

  
 Renato Giacomini and Marcelo Carreho  
 (SForum Program Chairs)



  
 João Antonio Martino  
 (Chip in Sampa General Chair)



contaminants and hydrogen depletion from the surface layer, all processes which proceed during ambient atmosphere exposure since the manufacturing date. Reactivation of the surface was achieved by introducing atomic hydrogen, generated by the hot filament cathode of the ionization gauge. A stable current density of  $\sim 2 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup> (an increase factor of  $\sim 1400$ ) was achieved after exposure to hydrogen at the base pressure of  $2.2 \times 10^{-4}$  mbar for 2 hours again at 500 °C and 0.2 W/cm<sup>2</sup>. The atomic hydrogen exposure rate was estimated by subsequent measurement of the change in optical transmittance of the tungsten phosphate glass plates. The increase in transmittance with hydrogen was ascribed to two effects: 1) reactivation of the surface, and 2) molecular assisted emission.

Research at ASU is supported through the Office of Naval Research and at ISU through the Sloanman Research Agency (grant IS-18/06-12/021).

**EN-ThP3 Self-powered Environmental Sensor System Driven by Nanogenerators.** *M. Lee, J. Seo,* Georgia Institute of Technology, *J.H. Lee,* Seoul National University, Republic of Korea, *C. Lee,* Korea Electronics Technology Institute, Republic of Korea, *S. Hong,* Seoul National University, Republic of Korea, *Z. Wang,* Georgia Institute of Technology.

A self-powered sensor for toxic materials can be the most desirable and promising prototype of the future monitoring systems for environmental protection/detection. Wiring power-source to sensors that are placed in every corner of our surroundings not only causes a vast amount of labours, resources and budget, but also potential contamination to be produced by the batteries. Although solar energy is most attractive, it depends on the weather, season and day and night difference. However, regardless of day and night, mechanical energy is one of the most abundant/sustainable sources practically to be utilized through piezoelectric materials. ZnO nanowires (NWs) not only have piezoelectricity, but also are environmental friendly and biological compatible, which make it a strong candidate for energy-harvesting for environmental sensors. Here, we have demonstrated a fully stand-alone, self-powered environmental sensor driven by nanogenerators with harvesting vibration energy. Such a system is made of ZnO nanowire-based nanogenerator, a rectification circuit, a capacitor for charge storage, a signal transmission LED light and a carbon nanotube-based Hg<sup>2+</sup> ion sensor. The circuit lights up the LED indicator when it detects mercury ions in water solution. It is the first demonstration of nanomaterial-based, self-powered sensor system for detecting a toxic pollutant.

**EN-ThP4 Effect of Inserting a Thin Buffer Layer on Obtainable Efficiency in n-ZnO/p-Cu<sub>2</sub>O Heterojunction Solar Cells.** *T. Mizuno, T. Miyata, Y. Maik, J. Nishino,* Kanazawa Institute of Technology, Japan.

The effect of inserting a thin-film buffer layer on the obtainable efficiency in n-ZnO/p-Cu<sub>2</sub>O heterojunction solar cells was investigated with a transparent conducting Al-doped ZnO (AZO) thin film/Cu<sub>2</sub>O sheet structure. To improve conversion efficiency, various heterojunction solar cells were fabricated by forming an AZO/thin-film buffer layer/Cu<sub>2</sub>O structure on the front surface of thermally oxidized Cu<sub>2</sub>O sheets that function as the active layer as well as the substrate. It was found that achieving higher efficiency Cu<sub>2</sub>O-based heterojunction solar cells fabricated by depositing various thin films on Cu<sub>2</sub>O sheets requires that the surface of the Cu<sub>2</sub>O sheets always be treated using a low-damage deposition technology at a low deposition temperature.

The Cu<sub>2</sub>O sheets, with electrical properties such as resistivity on the order of 10<sup>3</sup> Ωcm, hole concentration on the order of 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup> and Hall mobility above 100 cm<sup>2</sup>/Vs, were prepared by a thermal oxidation of copper sheets under appropriate conditions. The AZO thin film and the thin-film buffer layer were prepared by a pulsed laser deposition (PLD) using an ArF excimer laser. As an example of AZO/buffer layer/Cu<sub>2</sub>O heterojunction solar cells, AZO/non-doped ZnO (ZDO)/Cu<sub>2</sub>O solar cells were fabricated by inserting a ZDO thin film as the buffer layer. It was found that the obtainable conversion efficiency in AZO/ZDO/Cu<sub>2</sub>O heterojunction solar cells increased markedly as the deposition temperature of the AZO and ZDO thin films was decreased from approximately 300°C to room temperature (RT), i.e., non-intentionally heated Cu<sub>2</sub>O sheets. In addition, when the ZDO thin films were prepared on non-intentionally heated Cu<sub>2</sub>O sheets by PLD, the efficiency ( $\eta$ ) increased considerably as the introduced O<sub>2</sub> gas pressure was increased;  $\eta$  approximately 3 % with a ZDO thin-film layer deposition at an O<sub>2</sub> gas pressure of 0.1 Pa, gradually increased as the O<sub>2</sub> gas pressure was increased up to approximately 1.2 Pa, and then decreased markedly at a pressure of approximately 1.5 Pa. The optimal thickness of the ZDO thin-film layer was in the range from 30 to 50 nm. The obtained increase of  $\eta$  as the ZDO film thickness was increased up to approximately 50 nm may be attributable to an improvement of film quality; in contrast, the decrease of  $\eta$  as the ZDO film thickness was increased above approximately 50 nm may be attributable to the short lifetime of minority carriers in the n-ZDO thin film. An AZO/ZDO/Cu<sub>2</sub>O heterojunction solar cell fabricated under optimal

preparation conditions exhibited an efficiency of 3.83% under simulated AM1.5G solar.

**EN-ThP5 Surface Texturing of Silicon for Solar Cells for CMOS Technology.** *A.R. Silva, J. Afonso, F.A. Carvalho, L.P.R. Lima, J.A. Diniz,* State University of Campinas, Brazil.

The solar cell efficiency is hardly connected with device fabrication processes, such as texturing silicon surface, which increases the surface absorption area of incident radiation on the cell and, consequently, reduces the substrate reflectance. Nowadays, solar cells based on silicon substrate are fabricated with texturing surfaces to increase the device efficiency. These surfaces are obtained by anisotropic wet etching in KOH and NaOH alkaline solutions [1]. The disadvantages of those solutions are K<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup> ions from KOH and NaOH, which are mobile charges in Metal-Oxide-Silicon structures. Thus, those solutions are not compatible for CMOS technology, which is used for integration circuits and devices on silicon surface. As an advantage, using these alkaline solutions, the <111> planes of silicon substrate with (100) crystallographic orientation are exposed, resulting in groups of pyramids on silicon surface. The pyramids induce many reflections and scatterings of the incident radiation, which increase the light absorption on the surface. This effect is defined as light trapping [1]. In this work, the silicon substrate texturing is carried out by an anisotropic wet etching, with an alkaline solution based on NH<sub>4</sub>OH, because this solution can form pyramids on the surface, does not release alkaline products/reagents on the silicon surface and is fully compatible with the CMOS technology. With this solution (concentration of 9%wt of NH<sub>4</sub>OH and four magnetic stirring velocities) the <111> planes of silicon substrate with (100) crystallographic orientation are exposed and three planes can form some pyramids on surface. Scanning Electron Microscopy analysis presents that these pyramids are observed all long on the surface, indicating that the wet etching was uniform on the substrate. Furthermore, the pyramid height values are between 3.5 and 7.2 µm, and the silicon etching wet rate was about of 0.7 µm/minute. The reflectance measurements show that the surfaces with and without texturing present reflectance values of about 16% and 30%, respectively. The reflectance values of about 16% with texturing are similar to the results from references [1], which have used KOH solution. This result indicated that our texturing process based on NH<sub>4</sub>OH, which is fully compatible with the CMOS technology, can be used to fabricate Si-based solar cells [2].

REFERENCES

- [1] E. A. Dobrzanski, A. Drygals, Surface texturing of multicrystalline silicon solar cells, *JAMBIS*, Volume 31, ISSN:11, November 2008.
- [2] J.La, W.Liu, C.H.M. van der Werf, A.Y.Kovalgin, Y. Sun, R. E. I. Schropp and J.Schwarz, Above-CMOS a-Si and CMOS Solar Cells for Powering Autonomous Microsystems, *IEDM*, December 2010

**EN-ThP6 Plasma Characterization of HF-PECVD Amorphous Si Thin Film Solar Cells by Optical Emission Spectroscopy.** *F.F. Chang, S.F. Luu, F.X. Chao, C.F. Chen,* Mingdao University, Taiwan, Republic of China.

Radio-frequency (RF) parallel plate reactors are commonly used for plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) of hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) thin films. Non-invasive plasma diagnostics for industrial RF parallel-plate reactors can be useful for process optimization and monitoring, provided that their implementation is practical. In this study, the a-Si:H thin films have been deposited in a parallel-plate 27.1 MHz radio-frequency (RF) plasma reactor fed with hydrogen and pure SiH<sub>4</sub>. The plasma characterization has been performed by optical emission spectroscopy (OES) for the analysis of the emitting species SiH<sub>2</sub><sup>+</sup>(414 nm) and H<sup>+</sup>(656 nm, 722 nm, 772 nm). The main features of the spectra correspond to the emission of SiH<sub>2</sub><sup>+</sup> and H<sup>+</sup> excited radicals, which directly come from dissociative excitation by electron collision processes with SiH<sub>4</sub>. The effect of the RF power (10-30 W) on the plasma phase composition and on the film growth rate has been investigated. The results showed the deposition rate, hydrogen content, and microstructural defect factor (D) of the a-Si:H films were correlated with SiH<sub>2</sub><sup>+</sup> and H<sup>+</sup> radical ionization. The statistical film uniformity and efficiency of the a-Si:H thin film solar cells were also studied. It revealed a chemisorption-based deposition model of the growth mechanism. Finally, the a-Si:H thin film solar cell with efficiency of 9.5 % have been obtained.

**EN-ThP7 Carrier Life Time of Several Organic Photovoltaic Cells by using Micro Wave Photoconductive Decay.** *M. Sakai, Kanagawa Academy of Science and Technology (KAST), Japan, K. Naka, KAST, Chuo Univ., Japan, H. Takai, KAST, Japan, K. Nobata, KAST, Tokyo Univ. Sci., Japan, K. Katsuyama, Chuo University, Japan, K. Takagi, KAST, Japan, A. Fujishima, KAST, Tokyo Univ. Sci., Japan*

Recently, the importance of developing the future energy is recognized in various industries. In one of the green innovations, there are great expectations to develop organic photovoltaic cells. Dye sensitized solar cell