

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

TECNOLOGIA PARA TEXTURIZAÇÃO HEMISFÉRICA SUAVE
DE CÉLULAS SOLARES FOTOVOLTAICAS

FERNANDA PELEGRINI HONORATO PROENÇA

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

FERNANDA PELEGRINI HONORATO PROENÇA

TECNOLOGIA PARA TEXTURIZAÇÃO HEMISFÉRICA SUAVE
DE CÉLULAS SOLARES FOTOVOLTAICAS

Belo Horizonte
2007

ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

FERNANDA PELEGRINI HONORATO PROENÇA

TECNOLOGIA PARA TEXTURIZAÇÃO HEMISFÉRICA SUAVE
DE CÉLULAS SOLARES FOTOVOLTAICAS

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Engenharia Elétrica da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção de título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Área de concentração: Sistemas de Energia

Orientação: Prof. Davies William de Lima Monteiro

Co-orientação: Prof. José Roberto Tavares Branco

Belo Horizonte
2007

ESCOLA DE ENGENHARIA
Avenida Antônio Carlos, 6627 – Campus Pampulha
Belo Horizonte – MG
CEP 31270-901

Este exemplar é de propriedade da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmар ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do autor e dos orientadores.

---.----- Honorato, Fernanda Pelegrini Proença.
Tecnologia para Texturização Hemisférica Suave
de Células Solares Fotovoltaicas / Fernanda
Pelegrini Honorato Proença. – Belo Horizonte: Escola de
Engenharia, 2007.

Dissertação (mestrado) – Escola de Engenharia da
Universidade Federal de Minas Gerais – Belo Horizonte,
2007.

1. Célula solar. 2. Texturização de Silício. 3. Filmes Finos.

**ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA**

FERNANDA PELEGRINI HONORATO PROENÇA

**TECNOLOGIA PARA TEXTURIZAÇÃO HEMISFÉRICA SUAVE
DE CÉLULAS SOLARES FOTOVOLTAICAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Orientação: Prof. Davies William de Lima Monteiro

Co-orientação: Prof. José Roberto Tavares Branco

Aprovada em 10 de dezembro de 2007 pela seguinte Banca Examinadora:

Prof. Davies William de Lima Monteiro – Presidente (Depto. Eng. Elétrica - UFMG)

Prof. José Roberto Tavares Branco (Centro Tecnológico de Minas Gerais-CETEC/ MG)

Prof. José Osvaldo Saldanha Paulino (Depto. Eng. Elétrica - UFMG)

Prof. Wagner Nunes Rodrigues (Depto. Física - UFMG)

Prof. Wallace do Couto Boaventura (Depto. Eng. Elétrica - UFMG)

2007

A Deus, aos meus pais e ao meu marido Reinaldo.

AGRADECIMENTOS

A Deus, sempre presente!

Ao Sol, nosso Astro Rei e fonte de inspiração para esta pesquisa

Ao meu pai, José Borges, pelo exemplo de honestidade e trabalho

A minha mãe, Marília, e ao meu irmão Rodrigo, pela compreensão e apoio sempre

Ao Rei (naldo) pelo amor, compreensão e companheirismo

Aos meus orientadores José Roberto e Davies William, por acreditarem e apoiarem o trabalho

À CEMIG pelo financiamento do projeto

Aos alunos de iniciação científica do CETEC (Lauro Magno, Guilherme Cenachi) e do OptMA Lab/ UFMG (Thiago Freitas e Luciano Nakamura).

Aos colegas de pesquisa e convivência (Fábio Ramanery, Sant'Clair Oliveira, Milena Luz, Vivienne Falcão).

À professora Luíza de Marilac pelos experimentos no laboratório da Química/ UFMG.

Ao Rodrigo Campolina, pelas imagens microscópicas no CETEC.

Ao Oleg Soloviev, pela assistência matemática imprescindível.

Ao professor Adriano Moehlecke (PUCRS) por todas as dúvidas esclarecidas.

Aos professores Jacobus Swart e Diniz (CCS/ UNICAMP) por disponibilizarem os laboratórios do CCS e a equipe de pesquisa (Márcia Finardi e André Daltrini).

Ao meu gerente na SUDECAP, Dr. Mário Penna Neves, pelo apoio e compreensão.

Ao Carlos Wagner, Everton e Henrique pelas medidas de perfilometria no CETEC/MG.

Ao professor Juan Carlos, do departamento de Física/ UFMG, pelas dicas e pela disponibilidade dos laboratórios.

“É melhor tentar e falhar,
que preocupar-se e ver a vida passar.
É melhor tentar, ainda que em vão
que sentar-se, fazendo nada até o final.
Eu prefiro na chuva caminhar,
que em dias frios em casa me esconder.
Prefiro ser feliz embora louco,
que em conformidade viver”

Martin Luther King

SUMÁRIO

RESUMO.....	11
ABSTRACT	12
ARTIGOS PUBLICADOS	13
LISTA DE FIGURAS.....	14
1- INTRODUÇÃO	16
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 – ENERGIA SOLAR FOTOVOLTAICA.....	19
2.2 - TECNOLOGIA DE CÉLULAS SOLARES FOTOVOLTAICAS.....	23
2.3 – PARÂMETROS ELÉTRICOS DE UMA CÉLULA SOLAR.....	32
2.4 - ALTERNATIVAS PARA AUMENTO DA EFICIÊNCIA DE CONVERSÃO DE ENERGIA DE CÉLULAS SOLARES DE SILÍCIO	38
2.5 – TEXTURIZAÇÃO DO SILÍCIO	39
2.6 – CUSTO DA ENERGIA SOLAR FOTOVOLTAICA.....	42
2.7 – DEPOSIÇÃO DE FILME FINO DE SILÍCIO	45
2.7.1 - <i>PVD (Physical Vapour Deposition)</i>	46
3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
3.1 – TÉCNICA DE TEXTURIZAÇÃO CONTROLADA DO SILÍCIO	48
3.1.1 – <i>MODELO MATEMÁTICO E TEXTURIZAÇÃO</i>	49
3.1.2 – <i>GANHO DE ÁREA SUPERFICIAL</i>	53
3.1.3 – <i>INCIDÊNCIA DOS RAIOS SOLARES NAS TEXTURAS</i>	54
3.1.4 – <i>TEXTURIZAÇÃO</i>	56
3.2 – DEPOSIÇÃO DO FILME FINO.....	59
3.3 – DEPOSIÇÃO DOS CONTATOS ELÉTRICOS.....	61
3.4 - FILME FINO DEPOSITADO	62
3.5 – CARACTERIZAÇÃO DA CÉLULA SOLAR.....	62
4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
4.1 – TEXTURIZAÇÃO DO SUBSTRATO DE SILÍCIO.....	63

4.2 – INCIDÊNCIA DOS RAIOS SOLARES NAS TEXTURAS	66
4.3 – FILME FINO DEPOSITADO	73
4.4 – CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS	74
4.5 - SISTEMA DE MONITORAMENTO DO PLASMA.....	75
5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS	76
6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	77
REFERÊNCIAS	78
ANEXO A.....	83
SISTEMA DE MONITORAMENTO DO PLASMA.....	83
- <i>Sonda Eletrostática (ou sonda de Langmuir)</i>	83
- <i>Fonte de Tensão para a Sonda de Langmuir</i>	86
- <i>Interface e Aquisição de Dados em Ambiente LabView</i>	88

RESUMO

O uso de células solares de Silício tem aumentado nas últimas décadas. Esta fonte alternativa de energia ganha mais espaço no mercado, à medida que a eficiência do dispositivo aumenta, como resultado de intensas pesquisas de universidades e centros tecnológicos. Na Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC MG, onde parte deste trabalho foi desenvolvido, a preparação do Silício para utilização em células solares ocorre desde sua purificação até a deposição sobre um substrato dopado.

Neste trabalho, a texturização do substrato de Silício para aumento da área exposta ao Sol é utilizada como uma possibilidade de melhoria da eficiência de conversão de uma célula solar fotovoltaica. Os métodos atualmente utilizados aumentam a área da superfície da célula, sem controle preciso das pequenas pirâmides (*hillocks*) ou cavidades piramidais obtidas a partir de corrosão anisotrópica da superfície. A proposta aqui apresentada é a utilização de cavidades hemisféricas suaves na superfície do Silício, obtidas a partir da corrosão anisotrópica do Silício em solução aquosa de hidróxido de potássio (KOH). O procedimento é compatível com processos de fabricação de células de Silício e dispensa máscara litográfica. Este método oferece controle preciso dos parâmetros da matriz de cavidades e requer apenas uma máscara de exposição e duas etapas de corrosão.

As análises de ganho de área e redução da refletância comprovam a potencialidade da texturização para aumento da eficiência de conversão das células solares. Uma comparação entre a superfície texturizada com cavidades hemisféricas suaves e a superfície plana é apresentada, bem como a perfilometria das texturas. Para a obtenção da junção pn da célula solar, um tipo de deposição física de vapores é utilizado com assistência de plasma de Argônio. Este plasma é empregado com os objetivos de acelerar o processo de deposição e homogeneizar a camada depositada. As características do plasma são captadas através de uma sonda de Langmuir.

ABSTRACT

The use of Silicon solar cells has been increasing in the last decades. This alternative form of energy acquires more market space as device efficiency increases. At Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais - CETEC-MG, where part of this research was developed, Silicon is prepared to be used in solar cells from its purification to its deposition on the doped bulk.

On this research, the bulk Silicon texturization to increase the exposed area to the Sun is used as a possibility to improve conversion efficiency of solar cells. Current methods to improve solar-cell efficiency through texturization rely on area gain and employ either a poorly controlled population of the surface with small pyramids (hillocks) or an anisotropic etching of the surface to yield an array of pyramidal pits, respectively. We propose to use a feature of the anisotropic etching of bulk Silicon, to texture the front cell surface with a contiguous array of smooth hemispherical cavities. The method is compatible with the fabrication process of Silicon solar cell and there is no need for a high-definition lithographic mask. This method offers an accurate control of the array parameters and only requires a single exposure mask and two etch steps with a Potassium Hydroxide (KOH) aqueous solution.

The area gain and the reflectance reduction analysis prove the texturing capability to increase the conversion efficiency of solar cells. We compare a textured surface with a plane surface and analyze the profile of the textures. To obtain the p-n junction, it is used a kind of physical vapor deposition with Argon plasma assistance. This plasma is used to accelerate the deposition and to improve the deposited thin film. A Langmuir probe is used to obtain the plasma characteristics.

ARTIGOS PUBLICADOS

- Apresentação oral (inglês) HONORATO F.P. et al. *Transmittance Enhancement in Textured Silicon Solar Cells*, SBMICRO 2006, Ouro Preto – MG, Brasil, agosto/ 2006.
- Apresentação oral pelo Orientador LIMA MONTEIRO, D.W. et al. *Y-NanoX-micro Technologies: nanometric optical control*. NANOTECH 2005, Estados Unidos, maio/ 2005.
- Apresentação de poster (inglês) HONORATO F.P. et al. *Prospects of Silicon Solar-Cell Enhancement with a Contiguous Array of Hemispherical Cavities*, SBMICRO 2005, Florianópolis – SC, Brasil, setembro/ 2005.
- Apresentação oral HONORATO, F.P et al. *Texturização Otimizada de Células Fotovoltaicas*, I SPGEE/UFMG, Belo Horizonte - MG, Brasil, setembro/2005.
- Apresentação oral por Thiago Freitas FREITAS, Thiago Oliveira de ; NAKAMURA, Luciano ; D. W. de LIMA MONTEIRO ; HONORATO, Fernanda Pelegrini . *Texturização Suave de Células Solares de Silício Monocristalino*. Rio de Janeiro – RJ, Brasil, Anais do XI CBE - Fontes Renováveis de Energia, 2006. v. II. p. 1043-1051.

Lista de Figuras

FIG. 2.1 – Estrutura de uma célula solar de Silício.....	20
FIG. 2.2 - Sistema fotovoltaico (CRESESB/ CEPEL, 2004).....	21
FIG. 2.3 – Energia solar fotovoltaica por aplicação em 1990 (MAYCOCK, 2002).....	22
FIG. 2.4 – Energia solar fotovoltaica por aplicação em 2002 (MAYCOCK, 2002).....	23
FIG. 2.5 - Processo Czochralski (a) aquecimento resistivo,.....	27
(b) aquecimento indutivo (SWART, 2003).....	27
FIG. 2.6 – Processo de Refusão zonal (SWART, 2003).....	28
FIG. 2.7 – Parâmetros de potência máxima (NELSON, 2003).....	32
FIG. 2.8 – Efeito da radiância sobre um painel fotovoltaico (NELSON, 2003).....	34
FIG. 2.9 – Efeito da temperatura no painel fotovoltaico (NELSON, 2003).....	34
FIG. 2.10 - Modelo de um fotodetector (LIMA MONTEIRO, 2002).....	36
FIG. 2.11 - Modelo de uma célula fotovoltaica (LIMA MONTEIRO, 2002).....	37
FIG. 2.12 - Cavidades piramidais, hillocks e honeycombs, respectivamente.....	40
FIG. 2.13 – Custos de produção de células solares de Silício (MOEHLECKE, 2005).....	43
FIG. 2.14 – Painel fotovoltaico com células de Silício.....	43
multicristalino e monocristalino, respectivamente.....	43
FIG. 2.15 – Distribuição dos custos de processamento de células solares para tipos variados de processo.....	44
FIG. 2.17 – Diagrama esquemático do processo PVD Sputtering.....	46
FIG. 3.1 - Perfil da superfície após a 1ª. corrosão (formação da cavidade piramidal).....	49
FIG. 3.2 – Parâmetros do processo de corrosão do Silício.....	50
FIG. 3.3 - Superfície resultante.....	51
FIG. 3.4 – Simulação da superfície resultante.....	51
FIG. 3.5 – Evolução da corrosão.....	52
FIG. 3.6 – Arranjo hexagonal de cavidades hemisféricas no c-Si.....	53
FIG. 3.7 – ângulos de incidência solar.....	55
FIG. 3.8 – Montagem para obtenção das texturas.....	56
FIG. 3.9 – (a) Amostra de Silício mergulhada em solução de KOH.....	57
FIG. 3.9 – (b) Suporte de sustentação da amostra na posição vertical durante corrosão.....	58
FIG. 3.10 – Esquema da câmara de deposição BAI 640R.....	60
FIG. 3.11 – Canhão de plasma de Argônio na câmara BAI 640R durante deposição.....	60
FIG. 3.12 – Esquema dos contatos elétricos.....	62

FIG. 4.1 – Imagem da amostra c-Si do experimento 3	64
(arranjo hexagonal de cavidades hemisféricas)	64
FIG. 4.2 (a) - Perfil em 2 dimensões da amostra 3	65
FIG. 4.2 (b) – Figura em 3 dimensões da amostra 3	65
FIG. 4.3 (a) - Perfil em 2 dimensões da amostra 4	66
FIG. 4.3 (b) – Figura em 3 dimensões da amostra 4	66
FIG. 4.4 (a) Gráfico de refletância da superfície hemisférica	67
FIG. 4.4 (b) Gráfico de refletância da superfície plana	67
FIG. 4.5 – Ampliação das curvas de refletância e diferença	68
de refletância entre as superfícies	68
FIG. 4.6 – Relação entre a refletância da superfície hemisférica e	69
diferentes aberturas iniciais do	69
FIG. 4.7 – Relação entre o ângulo crítico e o parâmetro h/d	70
FIG. 4.8 – Ganho de fótons absorvidos pela célula texturizada	71
em comparação à plana	71
FIG. 4.9 – Ganho de área exposta na célula texturizada	72
FIG. 4.9 - Incidência de raios solares nas superfícies texturizadas	73
FIG. 4.10 – Curva $I \times V$ da célula solar de Silício monocristalino fabricada	74
FIG. 4.11 – Estrutura da amostra analisada	75
FIG. A1 – Esquema do sistema de monitoramento de plasma	83
FIG. A2 - Projeto da sonda de Langmuir	85
FIG. A3 - Sonda de Langmuir construída	86
FIG. A4 – Diagrama de blocos da fonte de tensão	86
FIG. A5 - Fonte de 0 a -200V: limpeza da sonda	87
FIG. A6 - Fonte de +20V: alimentação dos componentes eletrônicos do circuito	87
de condicionamento de sinais	87

1- INTRODUÇÃO

Dentre as chamadas fontes alternativas ou renováveis de energia, a energia solar destaca-se devido a sua abundância, podendo ser utilizada como fonte de calor (solar térmica) ou de energia elétrica (solar fotovoltaica). Na energia solar fotovoltaica, há conversão direta da radiação solar em energia elétrica. Tal conversão de energia é realizada através da célula solar fotovoltaica, que é passível de utilização em locais remotos (RUTHER, 1999).

O presente trabalho está inserido no projeto de Pesquisa e Desenvolvimento P&D012 – CEMIG/ ANEEL: “Desenvolvimento Experimental de Tecnologia para Produção de Células Solares de Baixo Custo”, em parceria com a Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC MG. É escopo do trabalho verificar a influência da texturização do substrato na eficiência de conversão da célula solar de Silício monocristalino, bem como implementar e demonstrar o uso de sondas de Langmuir para diagnóstico de plasma utilizado em processo de deposição de filme fino para formação da junção pn.

Os materiais utilizados na fabricação de células solares fotovoltaicas são variados, mas atualmente, cerca de 99% das células em uso no mundo são constituídas à base de Silício (BRANCO, 2003). A eficiência dessas células depende da estrutura e composição do semicondutor, dos contatos metálicos, da presença e propriedades de filmes anti-reflexo, da composição e estrutura de interfaces da célula, bem como da textura da superfície exposta. O uso preponderante do Silício para o desenvolvimento de células solares se deve a um conjunto de fatores, tais como sua abundância, custo de processamento, desempenho, estabilidade térmica e mecânica. Além disso, a compatibilidade entre a magnitude de seu *gap* de energia (faixa proibida de energia entre as bandas de energia de valência e de condução) e a sensibilidade no espectro solar tornam o Silício o material mais comum para aplicações fotovoltaicas.

No cenário atual, as células solares comerciais mais vendidas para o consumidor residencial são as de Silício policristalino, que possuem menor eficiência de conversão que as de Silício monocristalino, mas apresentam custo mais acessível (GRANQVIST, 2007; GOETZBERGER, 2003). A tecnologia que utiliza o Silício amorfo também está pronta para o mercado de fotovoltaicos, embora questões como a limitação na eficiência e o efeito de degradação da luz incidente devam ser mais discutidos (RATH, 2003).

A texturização do substrato é utilizada em dispositivos semicondutores especiais e em sistemas micro-eletromecânicos (MEMS) para formação de micro-estruturas de Silício. Para aplicação em células solares, uma técnica de texturização bastante comum é a que utiliza

solução aquosa de hidróxido de potássio (KOH) para a formação de *hillocks* (pirâmides não-invertidas), que é a formação mais comum, ou cavidades piramidais (pirâmides invertidas). As cavidades piramidais facilitam o efeito de *light trapping* (reflexões sucessivas) na estrutura de células (GUILLET, 2004).

Neste trabalho, uma etapa adicional de corrosão com hidróxido de potássio é utilizada, permitindo a formação de cavidades hemisféricas, propiciando menor região de sombra na célula solar e aumentando a uniformidade de incidência solar ao longo do dia. O método é baseado na microusinagem a partir de corrosão anisotrópica do Silício (KENDALL, 1994). Esta característica de corrosão é ainda carente de modelo teórico, mas é comprovada empiricamente para texturizar a superfície frontal da célula com uma matriz contígua de cavidades hemisféricas suaves (LIMA MONTEIRO, 2003). Essa técnica oferece controle preciso dos parâmetros da matriz e requer uma única máscara de exposição e duas etapas de corrosão em solução aquosa de hidróxido de potássio (KOH). A matriz de cavidades sugere vários benefícios: incidência próxima à perpendicular para vários ângulos solares enquanto a célula é mantida estática; 100% de preenchimento da área texturizada; possibilidade de fabricação de uma matriz de lentes utilizando a própria célula solar como molde; e aumento da superfície exposta ao Sol.

Sobre o substrato texturizado pode ser depositado um filme fino de Silício amorfo para formação da junção pn. Este filme fino se conforma à textura microusinada. Uma vez obtida a junção pn, realiza-se a metalização para a formação dos contatos elétricos, possibilitando caracterizar a célula solar.

A técnica utilizada para a deposição do filme fino neste trabalho é a evaporação a vácuo, um tipo de Deposição Física de Vapores (*Physical Vapour Deposition - PVD*) assistido a plasma. Este plasma é responsável pela homogeneidade do filme depositado e pode ser diagnosticado com uma sonda de Langmuir durante o procedimento. A sonda de Langmuir constitui-se num método intrusivo de diagnóstico de plasma com implementação relativamente simples (ESER, 1977; KLAJN, 2005).

Este trabalho também busca explicar matematicamente a dinâmica do processo de corrosão, desde a formação da pirâmide invertida até a formação da cavidade hemisférica, indicando parâmetros ótimos para o *design* de máscaras.

Este documento está estruturado em seis capítulos, a saber, Introdução, Revisão Bibliográfica, Materiais e Métodos, Resultados e Discussões, Considerações Finais e Sugestões para Trabalhos Futuros.

O Capítulo 2 aborda questões referentes a energia solar fotovoltaica, mostrando os principais parâmetros das células, as tecnologias, o custo de produção de células e da energia e formas alternativas para melhoria de eficiência de conversão, É enfatizada a texturização como forma alternativa de melhoria de eficiência de conversão de células fotovoltaicas.

O Capítulo 3 apresenta os materiais e métodos empregados para produzir as texturas no substrato de Silício, depositar o filme fino para formação da junção pn e deposição dos contatos metálicos. São apresentadas as técnicas para caracterização do filme fino e da célula solar fotovoltaica obtida.

O Capítulo 4 apresenta os resultados e discussões deste trabalho abordando a texturização, a refletância e as características elétricas da célula texturizada.

O Capítulo 5 resume as considerações finais sobre o trabalho desenvolvido.

O Capítulo 6 apresenta sugestões para trabalhos futuros.

O Anexo traz a especificação do sistema de monitoramento de plasma construído com uma sonda de Langmuir.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – ENERGIA SOLAR FOTOVOLTAICA

Dentre as chamadas fontes alternativas ou renováveis de energia, a proveniente do Sol destaca-se, devido à abundância do recurso (RUTHER, 1999). Na solar térmica, o calor fototérmico gerado pela luz do Sol é aproveitado em tarefas como aquecimento de água e secagem de produtos agropecuários. Na solar fotovoltaica, os fótons da radiação solar (energia luminosa) são diretamente convertidos em energia elétrica através do efeito fotovoltaico.

O efeito fotovoltaico foi reportado inicialmente por Edmund Becquerel em 1839, quando observou que a ação da luz em um eletrodo de platina recoberto com prata imerso em um eletrólito produzia corrente elétrica. Quarenta anos mais tarde, os primeiros dispositivos fotovoltaicos em estado sólido foram construídos por pesquisadores que investigavam a recém descoberta da fotocondutividade do Selênio. Somente em 1954 a primeira célula solar de Silício foi reportada por Chapin, Fuller e Pearson, cuja eficiência de conversão era de 6% (GOETZBERGER, 2003; NELSON, 2003).

A baixa eficiência de conversão dos dispositivos fotovoltaicos e o alto custo para sua fabricação têm sido objetos de estudo em laboratórios de todo o mundo. O principal objetivo é tornar a energia solar fotovoltaica competitiva e contribuir com a diversificação da matriz energética. As estratégias para redução do custo consideram junções fotoeletroquímicas, Silício policristalino, Silício amorfo, nanoestruturas, outros materiais semicondutores e células orgânicas (GRANQVIST, 2007).

Atualmente, os módulos fotovoltaicos são constituídos por conjuntos de células, as quais são essencialmente junções pn (diodos) de grande área, conforme mostra a FIG. 2.1. Quando os fótons incidem na célula solar, os elétrons são excitados e pares elétron-lacuna são gerados. A separação das cargas fotogeradas, por ação de um campo elétrico através da junção, permite a circulação de uma fotocorrente por uma carga conectada aos terminais da célula ou módulo.

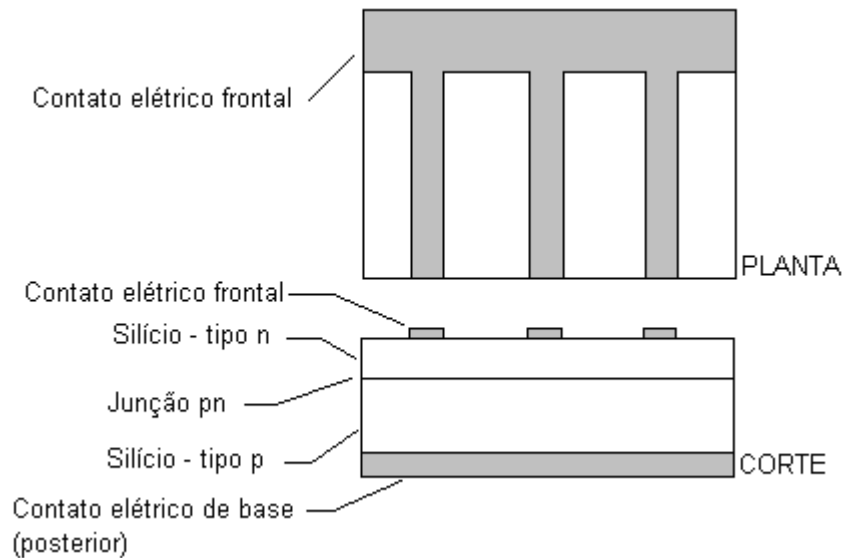


FIG. 2.1 – Estrutura de uma célula solar de Silício

Os sistemas fotovoltaicos autônomos são constituídos dos seguintes componentes:

- painel fotovoltaico - composto por um ou mais módulos fotovoltaicos e que funciona como gerador de energia elétrica;
- banco de baterias - composto por uma ou mais baterias, normalmente de Chumbo-ácido 12V seladas e que funcionam como elemento armazenador de energia elétrica, para uso durante a noite e em períodos de nebulosidade, onde não há disponibilidade de radiação solar;
- controlador de carga – dispositivo eletrônico que protege as baterias contra sobrecarga ou descarga excessiva. Ele gerencia o fornecimento através da célula ou do banco de baterias de maneira a fornecer a potência demandada pela carga;
- inversor – dispositivo eletrônico que converte a corrente contínua (CC) gerada no painel fotovoltaico em corrente alternada (CA), de forma a permitir a utilização de eletrodomésticos convencionais. Alguns sistemas de pequeno porte não empregam inversor e alimentam as cargas diretamente por corrente contínua (CC), tais como lâmpadas, TV etc..

A FIG. 2.2 exemplifica a alimentação de cargas variadas a partir de um sistema fotovoltaico.

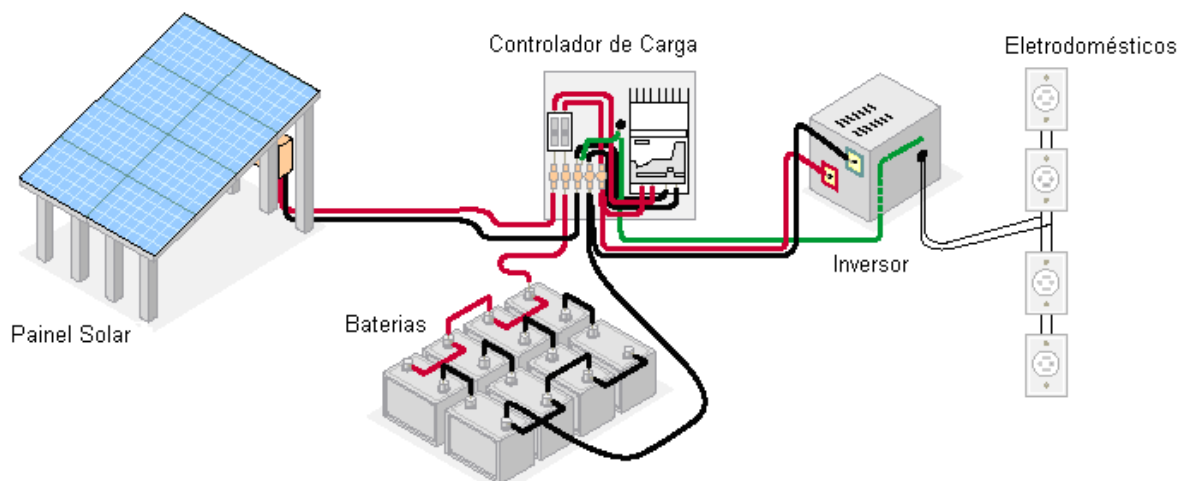


FIG. 2.2 - Sistema fotovoltaico (CRESESB/ CEPEL, 2004)

Os sistemas fotovoltaicos têm sido, no Brasil, tradicionalmente utilizados para eletrificação rural, atendendo a cargas distantes da rede elétrica convencional. Através de um estudo de viabilidade técnica e econômica, decide-se pela utilização de sistemas fotovoltaicos ou extensão da rede convencional. Dentre as aplicações rurais, estão cercas eletrificadas para confinamento de animais, bombeamento de água, refrigeração de medicamentos e vacinas em postos de saúde, iluminação pública etc. Dentre as aplicações técnicas dos sistemas fotovoltaicos, tem-se: estações repetidoras de telecomunicações, sinalização náutica, sinalização rodoviária e telefones de socorro rodoviários, sinalização ferroviária, estações de monitoramento ambiental, proteção catódica contra corrosão de estruturas metálicas, aplicações militares/ policiais. Em países como o Japão, Estados Unidos e diversos países da Europa, sistemas fotovoltaicos interligados à rede elétrica tornam-se cada vez mais comuns (CRESESB/ CEPEL, 2004).

Para verificar a evolução e a distribuição da utilização da energia solar fotovoltaica no mundo, a TAB 2.1 a seguir mostra dados de 2000 a 2002 por aplicações, em mega-Watt-pico (MWp), unidade comumente utilizada para se referir a instalações fotovoltaicas.

TAB. 2.1-Produção mundial por aplicação de 2000-2002 em MWp (MAYCOCK, 2002)

APLICAÇÃO	2000	2001	2002
Produtos para consumidores	40	45	60
Sistema residencial isolado (EUA)	15	19	25
Sistema isolado para eletrificação rural (no mundo)	38	45	60
Comunicação e sinalização	40	46	60
Sistema fotovoltaico/ diesel, comercial	30	36	45
Sistema residencial/ comercial ligado à rede	120	199	270
Sistema centralizado (acima de 100kW)	5	5	5
TOTAL (MW/ ano)	288	395	525

Percebe-se que a produção mundial tem aumentado, com exceção do sistema centralizado, que manteve a produção no período analisado. A principal aplicação em termos de MWp ocorre em sistemas residenciais e comerciais interligados à rede elétrica.

No período de 1990 a 2002, a capacidade instalada cresceu aproximadamente 11 vezes. A aplicação da energia solar também sofreu bastante variação neste período, com destaque para os sistemas residenciais/ comerciais ligados à rede, que representavam 2% da capacidade instalada em 1990 e passaram para 52% em 2002.

Os dados apresentados na TAB 2.1 e nas FIG. 2.3 e 2.4, a seguir, demonstram o potencial da energia solar e a necessidade da busca por melhores sistemas tanto do ponto de vista tecnológico quanto econômico.

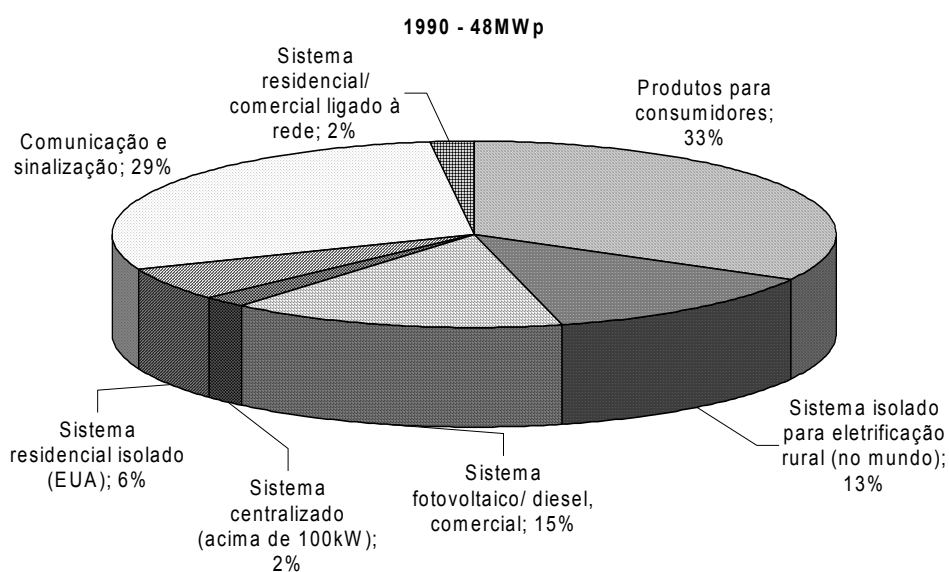


FIG. 2.3 – Energia solar fotovoltaica por aplicação em 1990 (MAYCOCK, 2002)

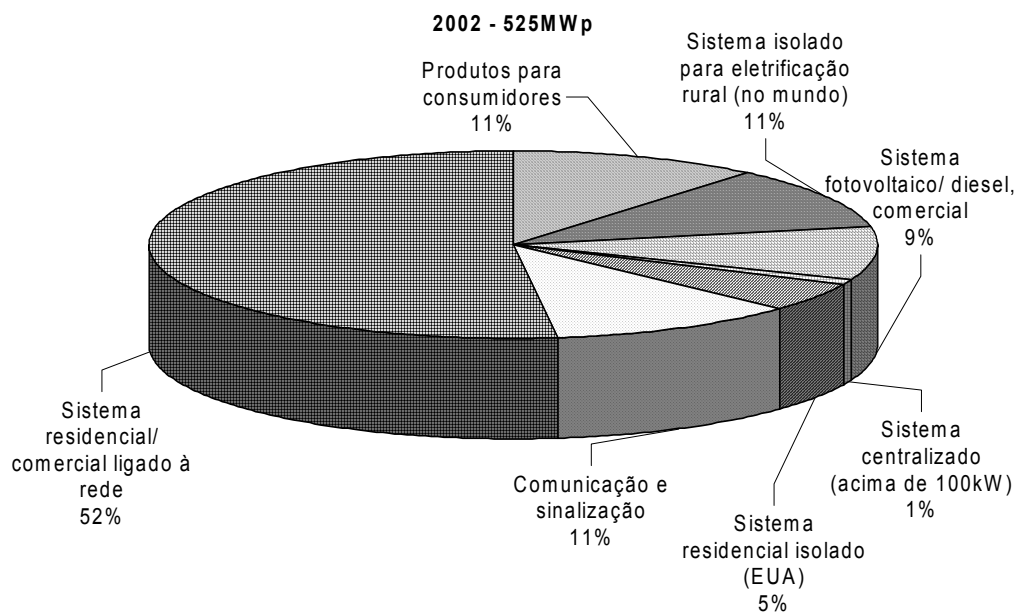


FIG. 2.4 – Energia solar fotovoltaica por aplicação em 2002 (MAYCOCK, 2002)

2.2 - TECNOLOGIA DE CÉLULAS SOLARES FOTOVOLTAICAS

A eficiência das células solares é variada, dependendo da estrutura e do material utilizado em sua construção. Normalmente, o Silício é classificado de acordo com seus grãos, sendo subdividido em multicristalino (1mm a cm), policristalino (1 μ m a 1mm), microcristalino (1nm a 1 μ m) e amorfo. A TAB. 2.2 relaciona os tipos de células com suas respectivas eficiências, custos e tecnologia de fabricação, onde se convencionou que + + + indica alto custo, + + médio custo e + baixo custo relativo.

TAB. 2.2 – Tecnologia de células solares

Material	Custo	Tecnologia
Silício monocristalino (c-Si)	+ + +	Substrato cristalino
Silício multicristalino (m-Si)	++	Filme fino
Silício amorfo (a-Si)	+	Filme fino
Arseneto de Gálio (GaAs)	+ + + +	Cristalino
Telureto de Cádmio (CdTe)	++	Filme fino

A TAB. 2.3 apresenta as melhores eficiências alcançadas pelas células solares.

TAB 2.3 - Eficiências para células solares de Silício (MILES, 2005)

Tipo de célula	Maior eficiência de células em laboratório	Maior eficiência em módulo
Silício monocristalino	24,7% (UNSW, PERL)	22,7% (UNSDW/ Gohermann)
Silício multicristalino	20.3% (FhG, ISE)	15.3% (Sandia/HEM)
Silício amorfo	10.1% (Kaneka), junção simples.	Junção tripla. Eficiência estabilizada 10,4%
Célula HIT	21% (Sanyo)	18.4% (Sanyo)

A célula HIT (*heterojunction with intrinsic thin layer*) foi desenvolvida pela Sanyo. É composta por a-Si(pp)/a-Si(i)/c-Si(n)/a-Si(i)/a-Si(np). Nesta estrutura, é essencial uma camada intrínseca de a-Si em contato com a camada de c-Si em ambas superfícies da célula. (Goetzberger et al, 2003).

Como se pode observar, a maior eficiência em módulo é alcançada pelas células de Silício cristalino. Os demais tipos de célula à base de Silício apresentam eficiência inferior, refletindo a característica do material utilizado. Investir na estrutura destas células é uma estratégia para melhorar o desempenho das mesmas.

Recentemente, a empresa Spectrolab, juntamente com o NREL, alcançou a eficiência de 40,7% a 240 sois¹ para células de três junções (GaInP/GaInAs/Ge) com concentrador de luz. É a maior eficiência confirmada pelo NREL para um dispositivo fotovoltaico. Para tanto, atuou-se em aspectos como configuração da matriz de contatos elétricos, estrutura e tamanho do dispositivo e processo de fabricação. Esta célula é conhecida como metamórfica (NREL, 2007).

Dentre as células solares comerciais de menor custo, o Silício é o material mais utilizado. Muito se tem trabalhado para melhorar a eficiência dessas células. Hoje, estão disponíveis:

¹ A unidade “sol” indica como a intensidade da luz é comparada ao poder radiante por unidade de área recebida pela Terra à distância média terra-sol (1 sol). É uma forma de calibração da luz. Assumindo que não haja atenuação devido aos efeitos atmosféricos da terra, este valor é 135,3 mW/cm². Esta é a referência da radiação de massa de ar zero (ou AM0).

- Célula de Silício monocristalino;
- Célula de Silício policristalino;
- Célula de Silício amorfo.

Célula de Silício monocristalino (c-Si): para obter estes cristais com alta pureza é necessário realizar algumas etapas de purificação do semiconductor. Geralmente, a matéria-prima do Silício é a sílica encontrada na natureza. Embora haja alta concentração de Silício em toda crosta terrestre (cerca de 25%), a extração a partir do quartzo é preferida. A sílica na forma de ortossilicato, que naturalmente já apresenta pureza superior a 98%, contém apenas algumas impurezas de óxido de ferro, zirconatos e rutilo (BRANCO, 2003).

No início do processo de purificação, há cerca de 10^{22} átomos de Silício/cm³ no sólido. Geralmente, as impurezas encontradas são átomos de elementos como Alumínio, Ferro, Cálcio, Magnésio, Carbono e Oxigênio (GRIBOV, 2003). Após o primeiro estágio de purificação, o Silício atinge o grau metalúrgico (ordem de 10^{20} átomos de impureza/cm³). Em um segundo estágio, a pureza atinge o grau solar (ordem de 10^{14} a 10^{15} átomos de impureza/cm³). Com este nível de pureza, o Silício está adequado para aplicações fotovoltaicas (BRANCO, 2003). Já para aplicações eletrônicas, mais um estágio de pureza é necessário. A pureza do Silício grau eletrônico é dada em partes por bilhão atômico – ppba (ordem de 10^{12} átomos de impureza/cm³). Ao término destas etapas de purificação, o semiconductor ainda mantém sua estrutura policristalina (p-Si). A TAB. 2.4 a seguir resume o processo de obtenção da estrutura monocristalina (c-Si):

TAB. 2.4 – Resumo das etapas de purificação do Silício

ETAPA	REAÇÃO	PROCESSO
Redução do quartzo em p-Si grau metalúrgico (MG-Si)	$\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$.	Aquecimento em forno de arco elétrico mantido a 1700°C. O produto desta redução é o Silício líquido que se solidifica em estrutura policristalina.
Conversão do Silício grau metalúrgico em composto de SiHCl_3	$\text{Si} + 3\text{HCl}_{(\text{gás})} \rightarrow \text{SiHCl}_3_{(\text{gás})} + \text{H}_2_{(\text{gás})}$	Tritura-se o Silício grau metalúrgico sólido e faz-se com que ele reaja com ácido clorídrico, com auxílio de um catalisador, para acelerar a reação

Purificação do SiHCl ₃	-	Destilação fracionada, no nível de grau eletrônico de pureza (em ppba)
Conversão do SiHCl ₃ purificado a p-Si sólido	$\text{SiHCl}_3(\text{gás}) + \text{H}_2(\text{gás}) \rightarrow \text{Si}(\text{sólido}) + 3\text{HCl}(\text{gás})$	Deposição química em fase vapor, CVD (<i>Chemical Vapor Deposition</i>). O vapor de SiHCl ₃ é injetado com gás H ₂ na câmara de um reator, contendo uma barra de Si aquecido a aprox. 1000°C.
Obtenção do p-Si grau solar		
Obtenção do c-Si grau eletrônico (ME-Si ou EGS)		Processo Czochralski (CZ) ou Refusão zonal (FZ)

As impurezas encontradas após o processo clássico para obtenção de Silício através do triclorossilano são apresentadas na TAB.2.5.

TAB. 2.5 – Pureza do Silício grau metalúrgico e solar (GRIBOV, 2003)

Impureza	Impureza em ppm (partes por milhão)		
	Grau metalúrgico (MG-Si)		Grau solar
	98-99%	99,5%	
Alumínio	1000-4000	50-600	<0,1
Ferro	1500-6000	100-1200	<0,1
Cálcio	250-2200	100-300	<1
Magnésio	100-400	50-70	<1
Manganês	100-400	50-100	<<1
Cromo	30-300	20-50	<<1
Titânio	30-300	10-50	<<1

O Silício com estrutura monocristalina é crescido, na maioria dos casos, pelo processo Czochralski (CZ). Este processo é baseado na fusão do Silício policristalino, colocado dentro de um reator em um cadinho de quartzo de alta pureza. Em seguida, uma semente de Silício de diâmetro pequeno e de orientação cristalográfica específica é presa a uma haste e encostada ao Silício fundido, para garantir o gradiente de temperatura (SWART, 2003).

O contato da semente com a superfície do líquido resfria esta, começando o processo de cristalização. Se o deslocamento da temperatura for gradual e bem controlado, tem-se uma solidificação na interface, com os átomos seguindo o mesmo arranjo atômico do cristal original (mesma orientação cristalográfica da semente). Para conseguir tal controle, executam-se movimentos rotacionais tanto da semente como do cadinho, em sentidos contrários, concomitantemente à tração da haste com a semente. Isto prossegue até que todo líquido se solidifique, com a formação de um tarugo de diâmetro controlado. O diâmetro depende inversamente da velocidade da tração vertical da haste com a semente.

A FIG. 2.5 ilustra o processo Czochralski para o aquecimento resistivo e para o indutivo.

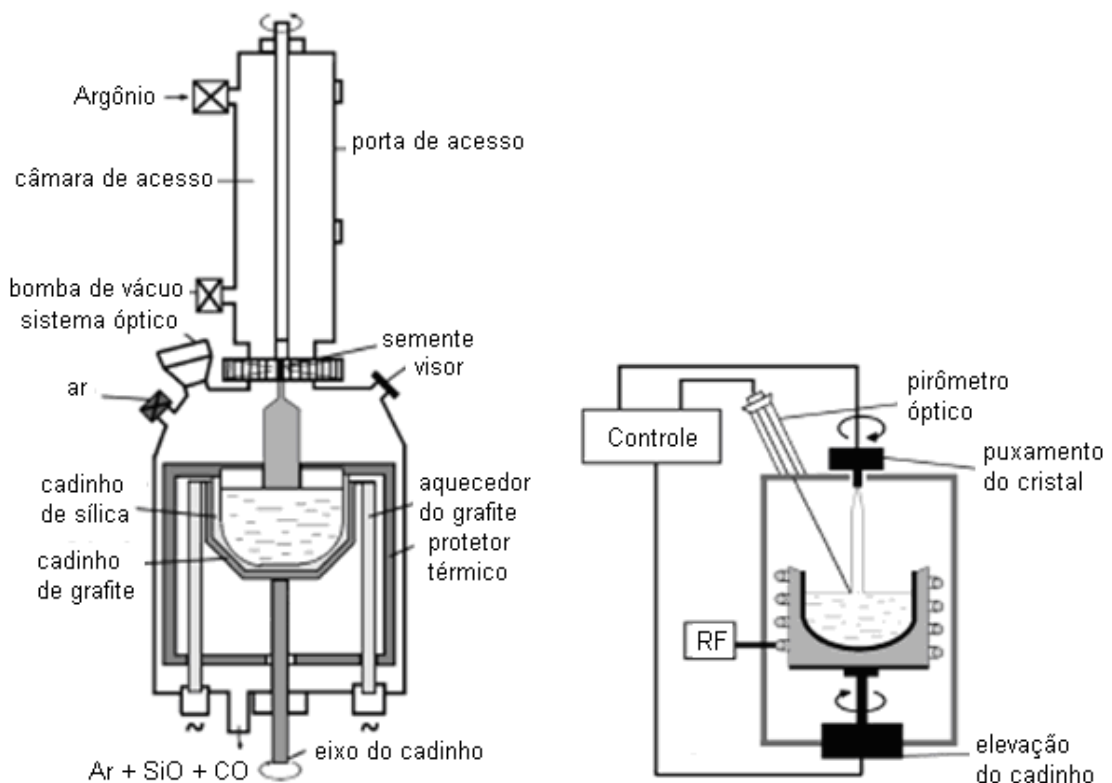


FIG. 2.5 - Processo Czochralski (a) aquecimento resistivo, (b) aquecimento indutivo (SWART, 2003)

Além dos dopantes intencionais, adicionados em proporções bem estabelecidas, é comum encontrar alta concentração de oxigênio e carbono na fase fundida em processo CZ. Isso se deve ao cadinho, que suporta a fase fundida do Silício e à fricção entre a parede do quartzo e o Silício líquido, devido ao giro, em sentidos opostos, do cadinho e da haste suporte da semente.

O oxigênio apresenta vantagens para a lâmina de Silício, fornecendo maior rigidez e evitando discordâncias no cristal e conseqüente deformação plástica. Além disso, o oxigênio permite o desenvolvimento de processo de *gettering*². Como uma desvantagem, o oxigênio pode dar origem a estados doadores dentro do *band gap* ou originar outros defeitos cristalinos na célula (SWART, 2003).

Outro processo de crescimento de cristais é o de Refusão zonal (*Floating Zone - FZ*) que resulta em cristais com menor nível de impurezas e defeitos. Inicialmente, uma peça de p-Si é usinada nas dimensões aproximadas do tarugo monocristalino que se deseja obter. Em seguida, uma semente de c-Si é conectada a uma das extremidades do tarugo de p-Si (GOETZBERGER, 2003). A FIG. 2.6 a seguir ilustra o processo.

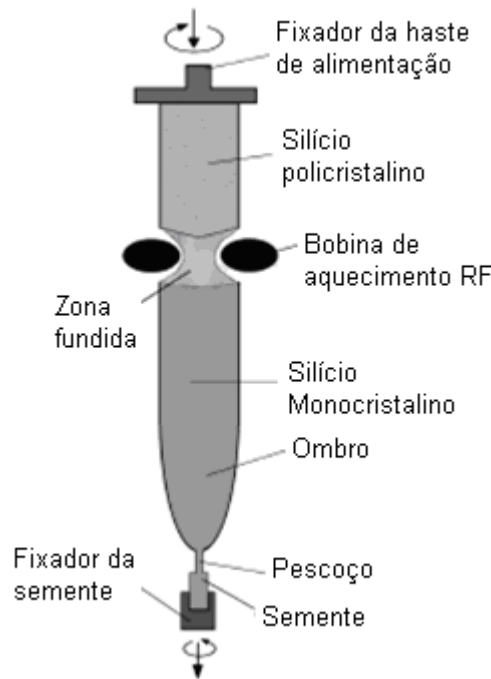


FIG. 2.6 – Processo de Refusão zonal (SWART, 2003)

O conjunto é então submetido a uma corrente elétrica induzida a partir de uma fonte de sinal de baixa frequência (comprimento de onda acima de 1mm), o que produz a fusão do p-Si 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. O que mantém o Silício fundido na região entre os dois sólidos é a

² *Gettering* é um processo que consiste em criar defeitos cristalográficos em regiões distantes das regiões futuras dos dispositivos, para que estes sirvam de sorvedouros de impurezas tipo contaminantes.

tensão superficial e a força de levitação magnética. A corrente elétrica induzida no Silício e com movimento circular contínuo, mantém os átomos em coesão em torno desta nuvem eletrônica.

De uma forma geral, o processo FZ pode ser caracterizado pela ausência de fontes de dissolução de oxigênio e carbono no Silício fundido, uma vez que o Silício líquido não tem contato com o cadinho de quartzo e nem com as resistências ou suportes de grafite aquecidos; e pela tendência de estes elementos ficarem na fase líquida, uma vez que a maioria dos elementos químicos apresenta coeficiente de segregação³ menor que 1. Como consequência, tem-se um deslocamento das impurezas para a região da parte final (superior) do tarugo, parte policristalina do tarugo. Se o processo for repetido, deve sempre começar no mesmo ponto e seguir a mesma direção de movimento da bobina.

Pelas características descritas, tem-se que o processo FZ é mais caro e resulta em material mais puro que o processo CZ. Apenas dispositivos especiais justificam o emprego de lâminas obtidas por esta técnica. Para a produção de circuitos integrados, o nível de pureza das lâminas produzidas pela técnica CZ é apropriado, sendo que, inclusive é preferível usar lâminas tipo CZ. Esta preferência deve-se às vantagens que a alta concentração de oxigênio pode oferecer, como descrito anteriormente.

Célula de Silício policristalino (p-Si): o processo de fabricação é mais barato que o das células de Silício monocristalino. Para se obter p-Si com pureza da ordem de ppba, utiliza-se como matéria-prima, sílica encontrada na natureza. Esta transformação consiste nas seguintes etapas, também utilizadas para obtenção do c-Si:

1. redução do quartzo em Silício grau metalúrgico;
2. conversão do Silício grau metalúrgico em composto de SiHCl_3 ;
3. purificação do SiHCl_3 por processo de destilação fracionada, a nível de pureza grau eletrônico.
4. conversão do SiHCl_3 em Si-poli por processo de CVD (*Chemical Vapour Deposition*).

Célula de Silício amorfo (a-Si): é uma alternativa de menor custo para fabricação de células solares, além de utilizar menor quantidade do semiconductor. A estrutura de ligação de um átomo de Silício aos átomos vizinhos é semelhante à estrutura cristalina. Porém, a ligação deste arranjo de átomos a outros arranjos é aleatória, o que dá a característica amorfa ao

³ Coeficiente de Segregação de um elemento é a relação entre as concentrações C_1 e C_2 do elemento nas duas fases, respectivamente. Por exemplo, a solução 1 pode ser a fase de Si sólido cristalino e a solução 2, a fase líquida.

material. Este tipo de estrutura é pré-disposta a defeitos devido aos *voids* e às ligações incompletas (*dangling bonds*).

No a-Si, os átomos formam uma rede aproximadamente tetraédrica, mas com uma variação de até 10° (dez graus) nas ligações.

Isto significa que as regras para absorção de fótons não são tão rígidas neste caso e, um semiconductor que possui *band gap* indireto⁴ em sua forma cristalina tende a se comportar como um material de *band gap* direto⁵ em sua forma amorfa. O Silício amorfo hidrogenado tem um *band gap* direto de 1,7eV e um coeficiente de absorção óptico maior que 10⁵ cm⁻¹ para fótons com energia maior que a de *band gap* (MILES, 2005). O aumento de absorção é uma das razões que tornam o a-Si de interesse para aplicações fotovoltaicas. A absorção de luz visível é melhor que para o Silício cristalino. A perda de ordem do cristal significa coeficiente de absorção maior que em Silício cristalino (NELSON, 2003). O índice de refração do Silício é 3,44.

Dentre as vantagens desse tipo de célula fotovoltaica estão o custo relativamente baixo, se comparado às demais tecnologias de células solares de Silício, a baixa temperatura de deposição do filme (menor que 300°C) e a possibilidade de crescimento em substratos variados (vidro, metal e plástico). Baixa temperatura é uma vantagem, uma vez que temperaturas altas podem modificar a estrutura do semiconductor. Já as desvantagens relacionam-se à dificuldade no processo de dopagem e no transporte de cargas. Os centros de recombinação do material amorfo são os principais responsáveis pela dificuldade no transporte de cargas e, conseqüentemente, por reduzir a eficiência de conversão deste tipo de célula solar, se comparada às células mono e policristalinas de Silício. O transporte de cargas é responsável pelo processo de degradação que as células de Silício amorfo sofrem nos primeiros meses de operação (CRESESB/ CEPTEL, 2004).

A dopagem da uma célula a-Si é dificultada devido às ligações incompletas. Os portadores de carga que poderiam ser introduzidos ao a-Si são capturados. No entanto, estas ligações incompletas podem se completar com átomos de Hidrogênio (passivação) e reduzir a densidade de ligações incompletas no material.

Além do Silício amorfo, outra alternativa de baixo custo para produção de células solares é a utilização do Silício que sobra do pós-processamento na indústria eletroeletrônica

⁴ *Band gap* indireto ocorre quando a mínima banda de condução e a máxima banda de valência acontecem em vetores k diferentes.

⁵ *Bando gap* direto ocorre quando a mínima banda de condução e a máxima banda de valência acontecem no mesmo vetor k.

(*off-spec*). Cerca de 94% das células solares são fabricadas usando Silício cristalino como matéria-prima. Para a indústria que utiliza as lâminas (*wafers*) tradicionais de Silício mono ou policristalino (91% das indústrias), é essencial a alta pureza do semicondutor para fabricar circuitos integrados. A indústria solar tem comprado o material *off-spec* rejeitado pela indústria eletroeletrônica, que apresenta alta pureza. (PICHEL, 2006).

A TAB. 2.6 apresenta o percentual de utilização mundial das tecnologias de células solares por tecnologia:

TAB. 2.6 - Utilização mundial das tecnologias de células solares em porcentagem em 2002 (CRESESB/ CEPEL, 2004)

Tipo	Produção (%)
Silício cristalino (mono e policristalino)	83,5
Silício em fita (<i>ribbon</i>)	3,0
Silício amorfo	5,8
Silício em outras formas	6,4
Telureto de Cádmio	0,8
Disseleneto de Cobre Índio (CIS)	0,5

Módulos fotovoltaicos de filme fino amorfo utilizam pouco material em sua fabricação e métodos relativamente baratos. Os maiores gastos de energia estão na fabricação do substrato, onde os filmes são depositados, e no processo de deposição.

A pesquisa em células solares, assim como em outras fontes alternativas de energia, tem crescido significativamente desde a crise do petróleo na década de 70 (MOEHLECKE, 2005). Do final da década de 80 aos dias atuais, a eficiência das células de 2 e 3 junções com concentradores subiu de 16% para 36%, sendo a eficiência mais elevada atingida pela *Spectrolab*, uma empresa americana. As células de c-Si tiveram sua eficiência aumentada de 16% para 24% em 15 anos, sendo a maior eficiência atingida pela UNSW – *University of New South Wales*, australiana. Para células de Silício microcristalino (grãos de 20 a 30nm), houve uma variação de 14% para 20% na eficiência, também atingida pela UNSW. A *United Solar*, empresa americana, atingiu a eficiência de 12% para células de Silício amorfo hidrogenado. O NREL - *National Renewable Energy Laboratory*, instituição americana, tem investido, dentre

outras pesquisas, em células orgânicas, como alternativa de baixo custo. De 1997 até hoje, a eficiência aumentou de cerca de 1,5% para 4% (NREL, 2007).

2.3 – PARÂMETROS ELÉTRICOS DE UMA CÉLULA SOLAR

Normalmente, utiliza-se a potência de pico⁶ para especificar a potência de sistemas fotovoltaicos. Os principais parâmetros de um sistema podem ser observados na FIG 2.7. São eles: Tensão de circuito aberto (V_{oc}), Corrente de curto circuito (I_{sc}), Potência máxima (P_m), Tensão de potência máxima (V_{mp}), Corrente de potência máxima (I_{mp}).

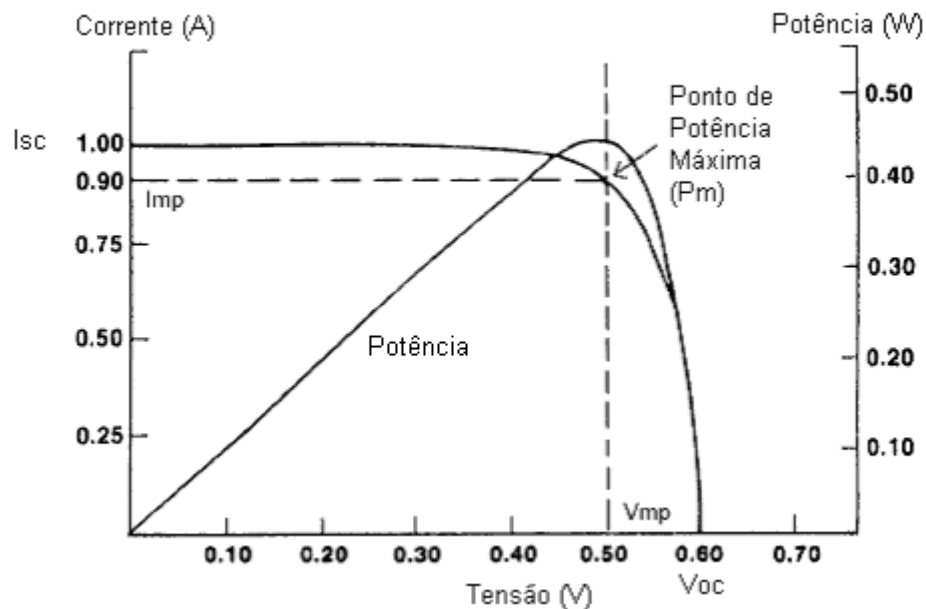


FIG. 2.7 – Parâmetros de potência máxima (NELSON, 2003)

Quando a célula solar está sob a incidência de fótons, a tensão de circuito aberto é aquela medida entre os terminais da célula solar, quando nenhuma corrente circula pela mesma. Já a corrente de curto-circuito é aquela que circula quando os terminais da célula solar são curto-circuitados. A Eq.2.1 indica a máxima potência que uma célula solar ou um painel fotovoltaico pode fornecer:

$$P_m = V_{mp} \cdot I_{mp} \quad (2.1)$$

Quanto mais quadrado o aspecto da curva da FIG 2.7, melhor é o desempenho da célula solar. O Fator de Forma (FF) é uma maneira de medir este desempenho, dado por:

$$FF = \frac{V_{mp} \cdot I_{mp}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \quad (2.2)$$

A eficiência da célula solar é dada por:

$$\eta = \frac{V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF}{P_s} \quad (2.3)$$

Onde P_s é a potência de radiação padrão (1000W/m^2).

A máxima eficiência quântica depende do espectro incidente e do *band gap*, e para um espectro solar padrão é cerca de 33% para um *band gap* (E_g) de 1,12eV. Para um dispositivo real se aproximar do limite de eficiência, ele deve ter um ótimo *band gap*, forte absorção de fótons, eficiente separação e transporte de portadores de carga, e a resistência de carga deve ser otimizada (NELSON, 2002).

A eficiência quântica mede a habilidade do material usado em converter fótons em pares elétron-buraco e depende do comprimento de onda usado.

Já o rendimento do dispositivo considera os demais parâmetros inerentes à célula fotovoltaica tais como qualidade dos contatos metálicos, da junção pn etc.

O painel fotovoltaico tem suas características elétricas influenciadas pela intensidade luminosa e pela temperatura das células. A corrente fotogerada nos módulos aumenta com o aumento da intensidade luminosa, dentro dos valores de radiância na superfície terrestre. A FIG. 2.8 apresenta o comportamento de uma célula solar sob diferentes condições de radiância. Cada curva representa uma condição diferente de radiância em W/m^2 , sendo 1000W/m^2 a radiância padrão⁷.

⁶ Potência de pico é o produto da corrente fotogerada na célula solar pela tensão nos terminais desta célula em determinado instante. Sua unidade é Watt-pico (Wp).

⁷ Radiância padrão é a condição utilizada para medir curvas I-V, apresentando intensidade da luz igual a 1 sol e massa de ar de AM1.5, o equivalente a uma potência de 1000W/m^2 ou o sol a 48.2° .

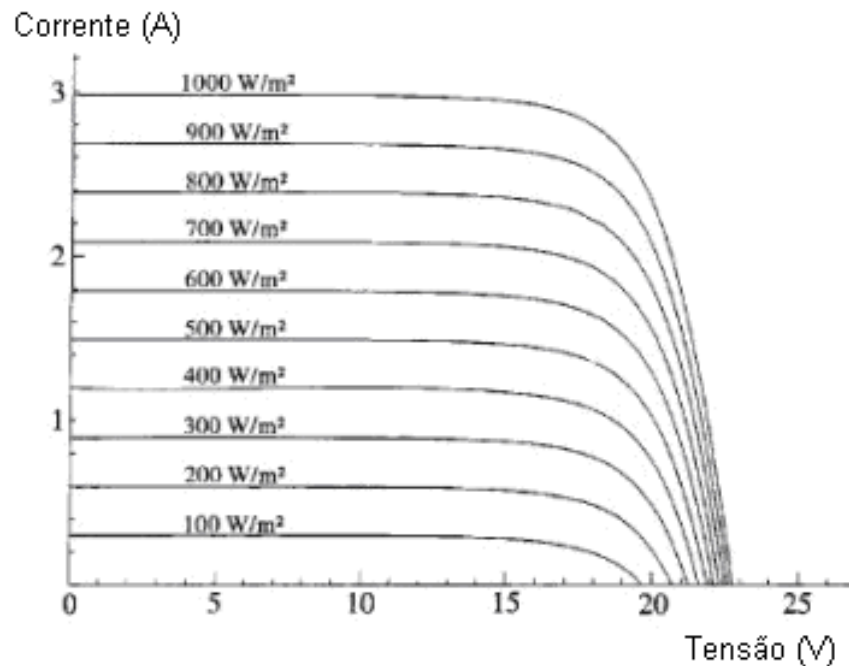


FIG. 2.8 – Efeito da radiação sobre um painel fotovoltaico (NELSON, 2003)

A FIG. 2.9 apresenta o comportamento de uma célula com radiação de 1000W/m^2 , sob diferentes condições de temperatura.

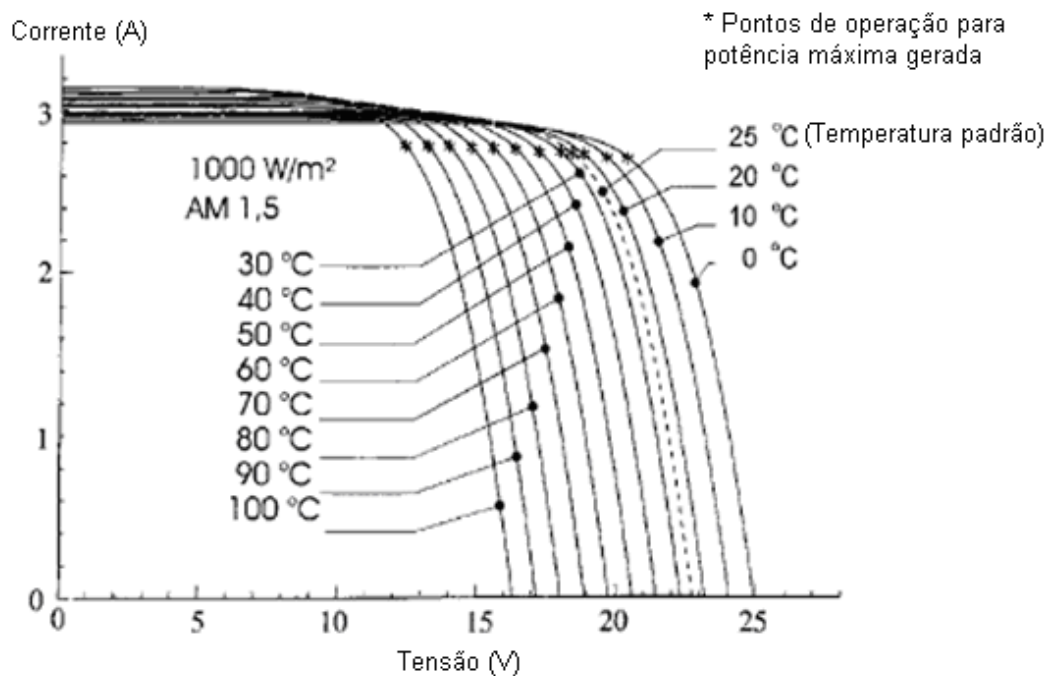


FIG 2.9 – Efeito da temperatura no painel fotovoltaico (NELSON, 2003)

Observa-se que o aumento de temperatura reduz a potência máxima disponibilizada pela célula ou painel fotovoltaico. De uma forma geral, pode-se dizer que a célula solar fotovoltaica se beneficia da luz do Sol, mas não de alta temperatura.

À medida que a temperatura da célula aumenta, a tensão de circuito aberto torna-se cada vez menor, reduzindo a potência disponibilizada pelo painel fotovoltaico. Expressão característica do fotodiodo não iluminado:

$$J_{dark}(V) = J_o \left(e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right) \quad (2.4)$$

q = carga elétrica elementar

V = tensão

k_B = constante de Boltzmann

T = temperatura em Kelvin

J_o = densidade de corrente independente da luz incidente. Pode ser expressa por:

$$J_o = e.n_i^2 \left[\frac{D_p}{L_p N_D} + \frac{D_n}{L_n N_A} \right] \quad (2.5)$$

D_x = difusividade do material tipo x

L_x = comprimento de difusão do material tipo x

N_x = nível de dopagem do material tipo x

n_i = quantidade de portadores intrínsecos

A quantidade de portadores intrínsecos e a difusividade aumentam com a temperatura.

Pela expressão da difusividade:

$$D_x = \frac{kT}{e} \mu_x \quad (2.6)$$

Para uma situação ideal no fotodiodo::

$$J(V) = J_o \left(e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right) - J_p \quad (2.7)$$

J_p = densidade de corrente fotogerada

Embora a mobilidade (μ) possa diminuir com o aumento da temperatura, o fator $\frac{kT}{e}$ é dominante, contribuindo com o aumento de J_o e, conseqüentemente, com o aumento da densidade de corrente na célula (J). A mobilidade depende do nível de dopagem e da faixa de temperatura.

Já a tensão de circuito aberto que é dada pela Eq. 2.8. Esta tensão é reduzida quando a temperatura na célula solar aumenta:

$$V_{oc} = \frac{KT}{q} \ln\left(\frac{J_{sc}}{J_o} + 1\right) \quad (2.8)$$

Este efeito é verificado também na FIG. 2.9.

A densidade de corrente na célula solar (J), é dada pela expressão seguinte:

$$J(V) = J_{sc} - J_o \left(e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right) \quad (2.9)$$

é ligeiramente aumentada com o aumento da temperatura (LIMA MONTEIRO, 2005).

A condição ótima de operação do painel fotovoltaico ocorre quando se tem a maior radiação possível com a menor temperatura possível. Esta condição ótima faz com que o formato da curva $I \times V$ se aproxime de um quadrado e, quanto mais quadrada esta curva, melhor é a eficiência do painel fotovoltaico (NELSON, 2003). No entanto, há um limite teórico máximo para módulos fotovoltaicos.

A FIG 2.10 apresenta um circuito elétrico equivalente para um fotodetector, onde:

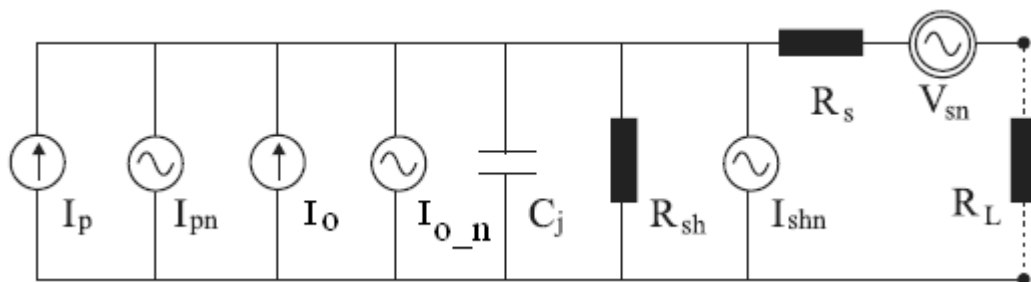


FIG 2.10 - Modelo de um fotodetector (LIMA MONTEIRO, 2002)

I_p = corrente fotogerada;

I_{pn} = ruído da corrente fotogerada. Como a taxa de fótons que atinge o fotodetector não é constante, há uma variação na geração de pares elétron-lacuna. Esta variação é representada por um ruído na fotocorrente coletada. Está relacionado à forma aleatória como os fótons incidem no dispositivo. A geração de pares elétron-lacuna se dá pela absorção de fótons, pelas gerações térmicas e pelas transições de banda induzidas por defeitos na estrutura do semiconductor, geralmente mais próximo à superfície.

I_o = corrente no escuro. É a corrente verificada mesmo quando o dispositivo está protegido da luz.

I_{o_n} = ruído associado à variação da corrente no escuro. A sensibilidade do dispositivo depende da tecnologia utilizada, da temperatura e da largura da camada de depleção. Este ruído representa um *off set* no sinal devido à corrente de dispersão que circula na região de depleção, além da componente geração-recombinação que, no Silício é dominante.

C_j = capacitância da junção pn.

R_{sh} = resistência paralelo. Representa a condutância finita da região de depleção (varia de aproximadamente $10M\Omega$ a $10G\Omega$)

R_s = resistência série. Representa a resistência da camada compreendida entre o limite da região de depleção e o contato metálico (varia de poucos ohms a centenas de ohms).

I_{shn} = ruído térmico associado à resistência paralelo.

V_{sn} = ruído térmico associado à resistência série.

R_L = resistência de carga

O modelo apresentado na FIG. 2.10 considera vários ruídos. Estes são parte inerente ao fotodetector, podendo ser introduzidos pela fonte de luz, pelo mecanismo de fotodeteção ou processo tecnológico e pelo *layout* empregado. Além disso, o circuito externo conectado do fotodetector também pode contribuir com o ruído.

O ruído térmico está presente em todo material resistivo e cresce diretamente com a temperatura. Este surge da movimentação aleatória de portadores de carga no interior dos materiais elétricos.

Se o circuito elétrico equivalente de um fotodiodo e o de uma célula fotovoltaica forem comparados, observa-se que há componentes no modelo do fotodiodo que podem ser desconsiderados no modelo da célula.

A FIG 2.11 apresenta um circuito elétrico equivalente para uma célula fotovoltaica:

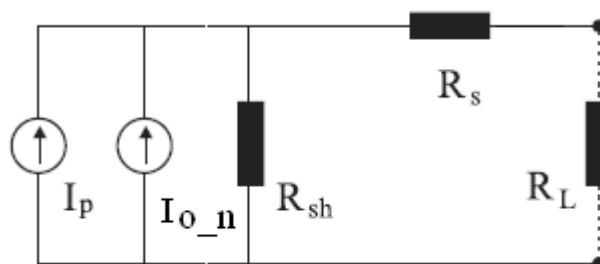


FIG 2.11 - Modelo de uma célula fotovoltaica (LIMA MONTEIRO, 2002)

As resistências elétricas que aparecem no modelo da célula influenciam o formato da curva $I \times V$ e o desempenho da célula. A resistência em paralelo se relaciona com a qualidade da retificação. Uma retificação de baixa qualidade provoca uma baixa resistência paralela, que não é desejável (NELSON, 2003).

Já a resistência em série no modelo da célula fotovoltaica se relaciona com a qualidade do contato elétrico e com a densidade de corrente. Um contato elétrico de má qualidade provoca uma alta resistência naquele ponto. Esta má qualidade relaciona-se à formação do contato elétrico, que deve ser ôhmico, à aderência do contato ao semicondutor e às agulhas, como os resultantes do uso do alumínio não saturado. Uma alta densidade de corrente passando por esta resistência provoca uma alta queda de tensão, prejudicando a alimentação da carga.

Em relação à separação de cargas no material semicondutor, há duas formas a considerar:

- Deriva (*Drift*) de portadores, devido a um campo elétrico estabelecido ao longo do dispositivo;
- Difusão de portadores, que ocorre de zonas de alta concentração de portadores para zonas de baixa concentração (seguindo o gradiente de potencial eletroquímico).

Em células solares projetadas somente com junção p-n, é comum utilizar a deriva como forma de separação de portadores de carga. No entanto, em células que utilizam junções mais elaboradas (típico da terceira geração de pesquisa de célula solar como as de filme fino de polímero e *dye*⁸), não há um campo elétrico significativo e o modo dominante de separação de cargas é a difusão.

2.4 - ALTERNATIVAS PARA AUMENTO DA EFICIÊNCIA DE CONVERSÃO DE ENERGIA DE CÉLULAS SOLARES DE SILÍCIO

A capacidade de geração de energia de uma célula está diretamente relacionada à tecnologia utilizada para sua produção e a sua eficiência na conversão de energia. O custo de produção depende tanto do semicondutor utilizado como da estrutura da célula.

O uso preponderante do Silício para o desenvolvimento de células solares se deve a um conjunto de fatores, tais como sua abundância, custo de processamento, desempenho,

⁸ As células orgânicas e *dye* são a mais recente classe de células solares. A produção é baseada na tecnologia de filme fino. A luz do Sol é convertida em outra forma de energia com a ajuda das moléculas *dye*, semelhante à fotossíntese. A eficiência de conversão está em cerca de 8% (*Fraunhofer Institut Solare Energie Systeme*, 2006).

estabilidade térmica e mecânica. Além disso, a compatibilidade entre a magnitude de seu *gap* de energia (faixa proibida de energia entre as bandas de energia de valência e de condução) e a sensibilidade no espectro solar tornam o Silício o material mais comum para aplicações fotovoltaicas (HONORATO, 2005; MARKVART, 2003).

Dentre as técnicas para se aumentar a eficiência de conversão da energia em células solares de Silício, destacam-se:

- a texturização da superfície.
- uso de multijunção;
- uso da estrutura PIN;

No presente trabalho, é dada atenção à texturização de superfícies e, periféricamente, à utilização de plasma no processo de deposição.

- **Texturização da superfície:** consiste em mudar o perfil da superfície do substrato de Silício para obter um melhor aproveitamento da luz incidente. A idéia da texturização apresentada neste trabalho é aumentar a área da superfície exposta ao Sol, para aumentar a coleção de fótons (HONORATO, 2005). Reduzir a refletância da superfície através da texturização também é um processo importante na melhoria da eficiência de células solares (TSUJINO, 2006).

- **Multijunção:** consiste basicamente em construir junção pn a partir de semicondutores diferentes, buscando aproveitar as qualidades de cada material. Conseguem-se maiores eficiências com a utilização de multijunção. Um exemplo clássico de multijunção é o GaAs/Ge (MARKVART, 2003).

- **Estrutura pin:** é de considerável importância para o entendimento da operação de células solares de Silício amorfo. Nesta estrutura, uma camada de material intrínseco é acrescentada, melhorando o desempenho da junção pn (MARKVART, 2003).

2.5 – TEXTURIZAÇÃO DO SILÍCIO

A texturização da superfície é uma técnica mais eficiente que o recobrimento anti-reflexo, no que se refere à redução da reflexão e ao aumento do fenômeno do *light trapping* (KUMARAVELU, 2002; GHANNAM, 1997). Dentre as formas de texturização encontradas na literatura, as mais comuns são as que formam cavidades piramidais (D. MACDONALD, 2001 e TAN, 1996), *hillocks* (pirâmides não invertidas) e *honeycombs* (formato de colméia), conforme mostra a FIG.2.12 a seguir.

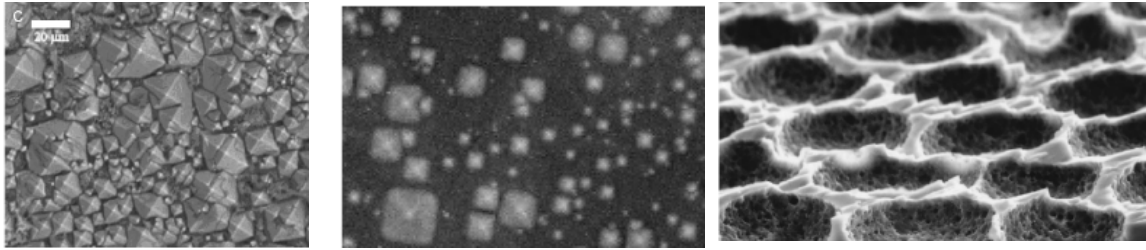


FIG. 2.12 - Cavidades piramidais, *hillocks* e honeycombs, respectivamente (MARRERO, 2007; SUÁREZ, 2007; SAITO, 2007)

Os agentes corrosivos alcalinos como o hidróxido de sódio (NaOH) e o de potássio (KOH) são largamente utilizados (PARK, 2001). As cavidades piramidais se formam após a corrosão anisotrópica⁹ de aberturas quadradas de óxido de Silício na superfície do substrato em solução aquosa de hidróxido de potássio (KOH) (KENDALL, 1994).

As células solares texturizadas com cavidades piramidais utilizam o efeito de *light trapping* para aumentar a captação de fótons. Este efeito consiste nas reflexões sucessivas dos fótons incidentes, aumentando a probabilidade de absorção pela célula solar.

Os *hillocks* se formam durante a corrosão anisotrópica do Silício (100) sob certas condições em solução de KOH (NIJDAM, 2001). Esta formação depende da composição, concentração, temperatura e agitação da solução. A concentração do agente corrosivo (KOH, NH₄OH, hidróxido de tetrametilamônio) e a temperatura de corrosão têm grande influência na densidade de *hillocks*. A quantidade de *hillocks* aumenta em baixas concentrações e altas temperaturas de corrosão. A agitação reduz a densidade de *hillocks* por uma ordem de grandeza (TAN, 1996; LANDSBERGER, 1996). O fato de a solução ser aquosa também reduz a quantidade de defeitos na superfície..

Os *hillocks* podem ser utilizados como ponto positivo para o desempenho da célula solar. Em células monocristalinas, os *hillocks* são a solução mais adotada para melhorar a eficiência de conversão. A utilização de álcool isopropílico (IPA) aumenta a densidade de *hillocks* (NIJDAM, 2001). Utilizar IPA após procedimento de texturização poderia fazer com que as cavidades produzidas dispusessem também do fenômeno do *light trapping*.

Os *honeycombs* reduzem as perdas por reflexão nas células solares de Silício. Estas estruturas podem ser obtidas a partir de substratos de Silício mono e multicristalino, tratados com Trifluoreto de Cloro (ClF₃) (SAITO, 2007). Uma eficiência de 19,8% foi reportada para

⁹ Corrosão anisotrópica tem taxas de corrosão diferentes para diferentes planos cristalográficos, sendo utilizada na indústria de semicondutores desde a década de 60, quando foi descoberta (PETERSEN, 1982; CHOU, 1999).

aplicação da corrosão isotrópica do Silício multicristalino para produzir *honeycombs* na superfície (FERRAZZA, 1998).

D.MacDonald compara a refletância para formas variadas de texturização da superfície do Silício multicristalino (m-Si). São consideradas a texturização ácida (MACDONALD, 2001), a com máscara por *RIE* (*Reactive Ion Etching*) e sem máscara por RIE. O autor cita a corrosão anisotrópica do Silício a partir de soluções alcalinas, tais como KOH e NaOH (LIPINSKI, 2003), onde se obtém cavidades piramidais aleatórias. Segundo D.MacDonald, a texturização da superfície frontal geralmente acarreta melhor desempenho da célula solar devido a três fatores:

- alguns fótons são refletidos de um ângulo da superfície texturizada para outro dessa mesma superfície, aumentando a probabilidade de absorção.
- os fótons refratados no Silício se propagam de forma a ter uma absorção mais próxima da junção do que ocorre com a superfície plana.
- os fótons de comprimento de onda acima de 1mm (baixa frequência) que são refletidos da superfície posterior para a anterior (frontal) encontram uma superfície de Silício com ângulo diferente da superfície plana, aumentando a chance de serem internamente refletidos, tanto na interface do Silício quanto na superfície do vidro tipo sodalime, aumentando a chance de absorção.

A texturização também pode ser realizada na superfície posterior do substrato, para o caso de células solares bifaciais, por exemplo. Estas células são capazes de converter em energia elétrica a radiação solar incidente em ambas as faces (MOEHLECKE, 2004).

Outra forma de texturização é a que ocorre por processo mecânico, para Silício em forma de fita (*ribbon silicon*). A texturização mecânica é aplicada ao Silício multicristalino e ocorre através de um sistema automatizado. O resultado é uma superfície com cavidades em forma de V (GERHARDS, 2000). Esta técnica requer que a espessura mínima da lâmina de Silício seja 200 μ m, uma vez que a profundidade da textura é geralmente da ordem de 50 μ m (PARK, 2001).

No presente trabalho, é proposta a utilização da texturização anisotrópica do Silício, porém de forma controlada. Inclusive o *design* da textura é controlado (KENDALL, 1994 e LIMA MONTEIRO, 2003). Este processo foi proposto inicialmente por Kendall para microespelhos discretos. Para a superfície texturizada com cavidades hemisféricas suaves, praticamente durante todo o tempo haverá fótons incidindo perpendicularmente em alguma região da superfície. Este tipo de cavidade não se beneficia do efeito de *light trapping*, como as cavidades piramidais, mas de uma varredura mais abrangente de ângulos solares ao longo

do dia. Se comparada às cavidades piramidais, as hemisféricas suaves melhoram a eficiência da célula para uma varredura de elevação solar consideravelmente maior.

Uma texturização adequada da superfície do Silício combinada a outros fatores tais como hidrogenação do substrato e monitoramento da deposição do filme fino, pode levar a uma eficiência de conversão maior se comparada às células solares de Silício com superfície plana.

A hidrogenação reduz a recombinação na superfície da célula, aumentando a fotocorrente. O monitoramento da deposição do filme fino está relacionado à eficiência da célula .. Uma vez que se atinge condição ótima de deposição com auxílio de plasma, consegue-se produzir camadas contínuas e homogêneas de filme fino e, conseqüentemente, obtém-se junções pn de melhor qualidade.

O processo de corrosão proposto neste artigo é de baixo custo, uma vez que demanda apenas uma máscara, sem a necessidade de ser litográfica, e utiliza um processo simples de corrosão. No experimento, foi utilizado c-Si para verificação da técnica da texturização. No entanto, para manter o caráter de baixo custo, a aplicação mais apropriada ocorre em p-Si e m-Si, desde que se tenha uma predominância de grãos orientados na direção (100). Os materiais e os métodos utilizados para realização da corrosão serão descritos no capítulo seguinte.

Na corrosão isotrópica, os planos cristalográficos são corroídos com a mesma taxa. Já na corrosão anisotrópica, diferentes planos cristalográficos apresentam diferentes taxas de corrosão.

2.6 – CUSTO DA ENERGIA SOLAR FOTOVOLTAICA

O cenário atual aponta um aumento da demanda por Silício para produção de célula solar e uma queda do custo da energia solar fotovoltaica. Isto ocorre à medida que novas tecnologias surgem no mercado (PICHEL, 2006). Os materiais alternativos e os filmes finos de Silício contribuem com a redução do custo de fabricação. Além disso, as técnicas para melhoria da eficiência de conversão das células solares ajudam a tornar esta forma de energia mais competitiva.

Em relação à fabricação de células solares de Silício, a distribuição dos custos de produção pode ser representada pela FIG. 2.13 a seguir.

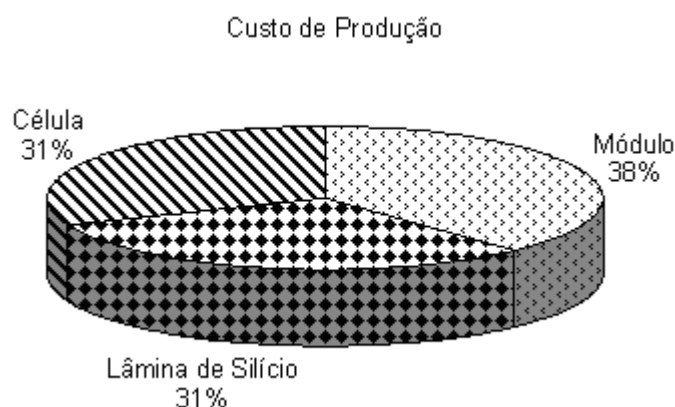


FIG. 2.13 – Custos de produção de células solares de Silício (MOEHLECKE, 2005)

Na fabricação do módulo, está envolvido o vidro temperado, a camada anti-reflexo de alta transparência, o alumínio e as soldagens. As células fotovoltaicas são encapsuladas em EVA (Acetato de Vinil Etileno), formando um meio homogêneo e opticamente contínuo, que através de ciclos de pressão e temperatura é transformado em um laminado aderente ao vidro e à proteção posterior do módulo. A característica semi-elástica do EVA evita a transmissão de choques ou esforços mecânicos externos às células. A utilização de EVA com aditivos apropriados proporciona resistência à degradação por ação dos raios ultravioleta (UV), aumentando a vida útil do módulo

A FIG. 2.14 ilustra o painel fotovoltaico. Atualmente, estima-se uma vida útil de cerca de 20 anos para os módulos fotovoltaicos (SOLENERG, 2007).



FIG. 2.14 – Painel fotovoltaico com células de Silício multicristalino e monocristalino, respectivamente

Na obtenção da célula, os produtos químicos são os principais responsáveis por seu custo (MOEHLECKE, 2005). Considera-se aqui processo convencional aquele que utiliza fornos convencionais e processo rápido o que utiliza fornos de processamento térmico rápido. De acordo com a FIG. 2.15, percebe-se que investir em tecnologias que usem produtos químicos (PQ) e gases de baixo custo é uma forma de tornar as células solares mais competitivas no mercado.

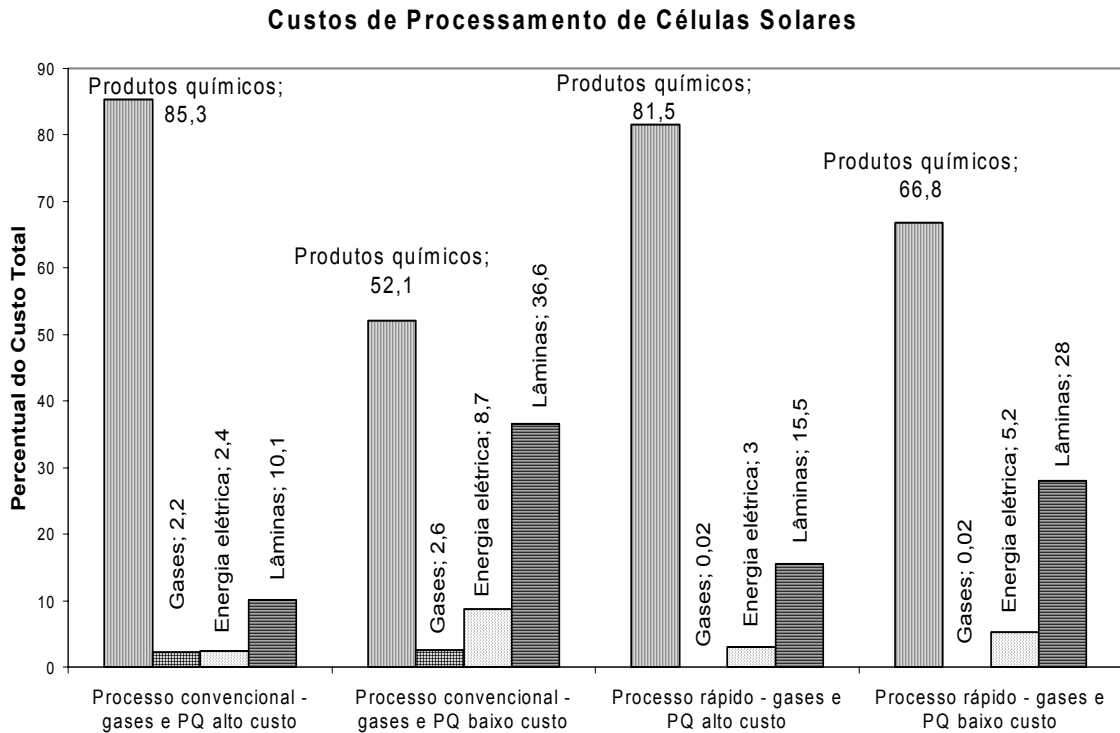


FIG. 2.15 – Distribuição dos custos de processamento de células solares para tipos variados de processo (adaptado de MOEHLECKE, 2005)

O custo dos sistemas fotovoltaicos tem declinado continuamente nas últimas décadas, tendência esta que deve continuar no futuro (NREL, 2004). A taxa com que o custo tem declinado depende da tecnologia utilizada. No Brasil, o custo para implantação dos sistemas fotovoltaicos – entre US\$7.000 e US\$8.000 por kiloWatt instalado – ainda é considerado alto. Porém, no caso das comunidades mais afastadas do sistema elétrico, o valor é competitivo, pois é inferior ao que seria necessário investir para levar a rede elétrica até estas comunidades (COEP Brasil, 2007).

Em relação ao custo da energia, nos Estados Unidos e na Europa o kWh de um sistema de energia solar fotovoltaica está em cerca de US\$0,30 (trinta centavos de dólar), que é de 2 a 5 vezes o valor da tarifa residencial. O custo do módulo fotovoltaico de Silício multicristalino

de 125Wp está cotado em U\$4,84 por Wp nos Estados Unidos e U\$7,42 na Europa (*SolarBuzz*, 2007).

O mercado fotovoltaico mundial está com demanda crescente, sendo dividido conforme mostra a FIG. 2.16.

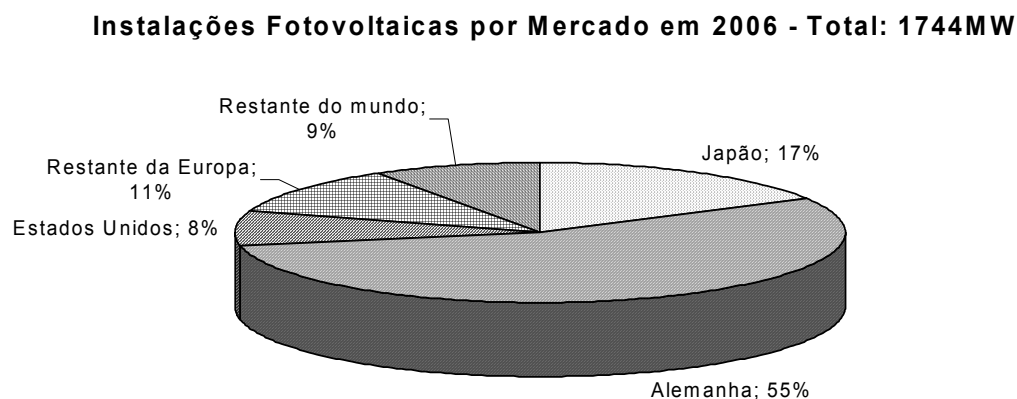


FIG. 2.16 – Mercado fotovoltaico em 2006 (*SolarBuzz*, 2007)

O Mercado fotovoltaico apresentado na FIG. 2.16 mostra que a Alemanha representa mais que a metade deste mercado, seguido pelo Japão, restando 28% para Estados Unidos, restante da Europa e do mundo.

2.7 – DEPOSIÇÃO DE FILME FINO DE SILÍCIO

O processo de deposição relaciona-se com a qualidade da célula solar e o plasma exerce papel fundamental neste processo: ativar a reação e homogeneizar a deposição (*Hiden Analytical Limited*, 2004). A tecnologia de filme fino é interessante no contexto de baixo custo, por utilizar menos Silício como matéria-prima que as demais tecnologias de produção de células solares. No entanto, um filme fino depositado de forma irregular afeta a geração de fotocorrente e, conseqüentemente, diminui a eficiência da célula solar.

2.7.1 - PVD (*Physical Vapour Deposition*)

A Deposição Física de Vapor foi descoberta acidentalmente por Faraday. A partir disso, diversos pesquisadores desenvolveram um processo de deposição sob vácuo onde, primeiramente, um material é transformado em vapor, transportado nessa fase e, por último, é depositado na superfície de um substrato (MATTOX, 1998). Este processo permite depositar uma infinidade de metais puros e ligas (como ouro, cromo etc.) bem como nitretos e outros compostos.

Os principais processos de PVD são: evaporação térmica, evaporação por feixe de elétrons, arco catódico e “*magnetron sputtering*”. A FIG. 2.17 apresenta um diagrama esquemático do processo PVD *Sputtering*. Uma seqüência normal de processo consiste primeiramente na preparação do produto fora da câmara de deposição iniciando com uma limpeza por ultra-som, seguido da montagem do produto no porta-amostras e carregamento na câmara. Já com a amostra no interior da câmara de deposição, esta é submetida a vácuo, as peças são aquecidas, ocorre uma limpeza por bombardeamento com gases inertes e, por fim, a deposição.

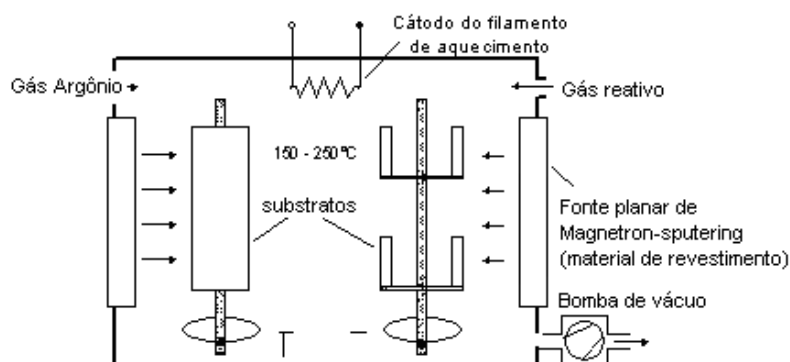


FIG. 2.17 – Diagrama esquemático do processo PVD Sputtering

Os processos de recobrimento com filmes finos utilizados para construção de dispositivos eletroeletrônicos ou dispositivos optoeletrônicos, como as células fotovoltaicas, utilizam plasma¹⁰ durante seu processo de fabricação. Ele tem função de acelerar e homogeneizar a deposição. Para garantir a reprodutibilidade do processo e a qualidade do filme fino depositado, é essencial conhecer as propriedades do plasma utilizado. Um dos

¹⁰ Plasma é o gás ionizado, ou seja, o gás neutro com seus íons e elétrons separados. É também conhecido como o quarto estado da matéria. Em relação a sua natureza, o plasma pode ser: Reativo, Não reativo (Argônio, por exemplo), CC ou Pulsado (em relação à fonte utilizada para gerá-lo) (MATTOX, 1998).

métodos mais antigos e relativamente simples de se diagnosticar o plasma é através da sonda eletrostática ou sonda de Langmuir (KLAJN, 2005). Trata-se de um método intrusivo de medição (ANEXO A).

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos utilizados na realização deste trabalho. Os equipamentos e o procedimento de análise dos resultados também são apresentados. O capítulo está estruturado da seguinte forma:

- técnica de texturização controlada do Silício;
- deposição do filme fino;
- deposição dos contatos elétricos;
- caracterização do filme fino depositado;
- caracterização da célula solar.

Os experimentos foram realizados com a contribuição das seguintes instituições:

- Laboratório de Optrônica e Microtecnologias Aplicadas – OptMA/ UFMG;
- Laboratório de Engenharia e Modificação de Superfícies -LEMS/CETEC- MG;
- Departamento de Física/ UFMG;
- Departamento de Química/ UFMG;
- Centro de Componentes Semicondutores - CCS/ UNICAMP.

A técnica desenvolvida apresenta grande aplicabilidade no Silício policristalino. No entanto, para caracterização da técnica, foi utilizado Silício monocristalino previamente dopado..

Partindo desse substrato, aplicou-se um procedimento de texturização para obter cavidades hemisféricas suaves. Em seguida, com uma técnica de PVD (*Physical Vapour Deposition*), um filme fino foi depositado por evaporação sobre o substrato já texturizado, para formação da junção pn. Finalmente, para se levantar as características elétricas, foram depositados contatos metálicos na célula.

3.1 – TÉCNICA DE TEXTURIZAÇÃO CONTROLADA DO SILÍCIO

A texturização controlada da superfície do Silício (microusinagem) foi utilizada como forma de aumentar a área da superfície exposta ao Sol, uniformizando a eficiência de conversão para uma ampla faixa de ângulos solares.

O processo de texturização a ser utilizado consiste em uma técnica de baixo custo, realizado a partir de corrosão anisotrópica com uma solução aquosa de hidróxido de potássio (KOH) e permite controle preciso dos parâmetros do processo (KENDALL, 1994).

3.1.1 – MODELO MATEMÁTICO E TEXTURIZAÇÃO

As cavidades hemisféricas suaves são obtidas após duas etapas de corrosão do substrato de Silício em solução aquosa de hidróxido de potássio (KOH).

Na primeira etapa de corrosão, ocorre formação de cavidades piramidais (pirâmides invertidas) na superfície da amostra, como mostra a FIG. 3.1. As paredes dessas cavidades situam-se no plano $\langle 111 \rangle$, ou seja, fazem um ângulo de $54,74^\circ$ com a horizontal (KENDALL, 1994).

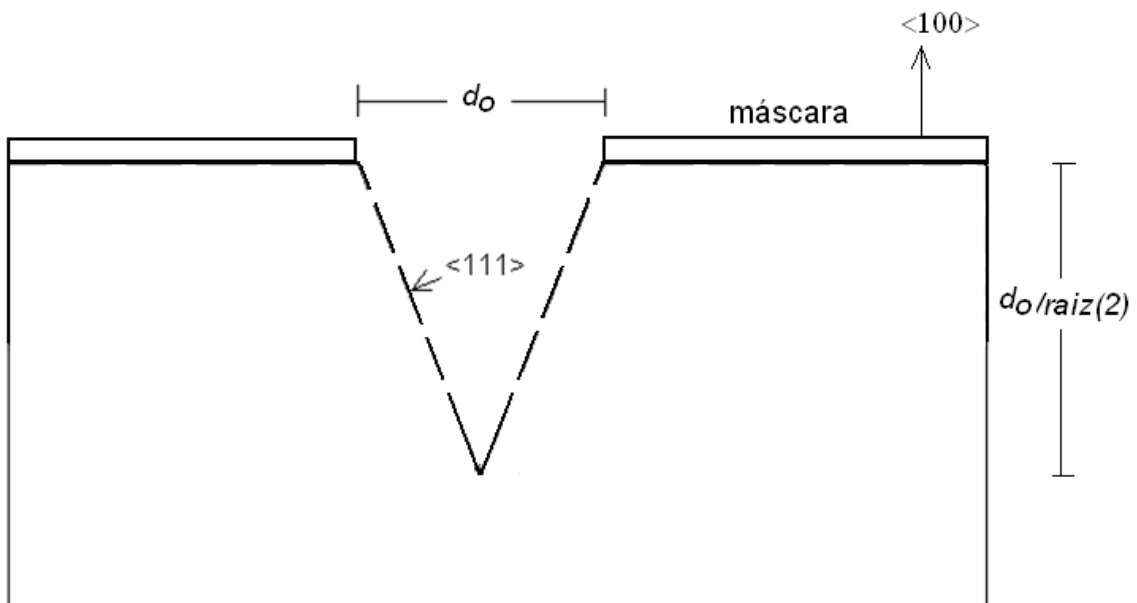


FIG. 3.1 - Perfil da superfície após a 1ª. corrosão (formação da cavidade piramidal)

A abertura inicial d_o na máscara e a profundidade de corrosão (ou afinamento da lâmina) h determinam o diâmetro D da cavidade hemisférica resultante. Este diâmetro é dado pela expressão empírica a seguir:

$$D = 7,8 \cdot d_o^{0,42} \cdot h^{0,58} \quad (3.1)$$

e a mesma é válida para profundidades de corrosão a partir de $2,5d_o$.

A profundidade da cavidade hemisférica resultante, também chamada *sagitta*, é dada por:

$$s = \alpha d_o \quad (3.2)$$

onde α é um parâmetro do processo que depende da concentração de KOH na solução e da temperatura desta solução (KENDALL, 1994).

Na segunda etapa de corrosão, utilizando-se a nova técnica, remove-se a camada de óxido, com ‘*buffered HF*’ (INAGAKI, 2002) e mergulha-se subsequente o substrato novamente na solução de KOH, o que resulta em depressões hemisféricas homogêneas, com alto fator de preenchimento.

Os diâmetros e profundidades das cavidades são projetados, sendo variáveis controladas no processo. Nesta etapa, as paredes das pirâmides formadas, situadas no plano $\langle 111 \rangle$, sofrem corrosão e dando origem a pirâmides mais “abertas”, situadas no plano $\langle 411 \rangle$, ou seja, pirâmides que fazem um ângulo de $19,47^\circ$ com a horizontal (KENDALL, 1994). A corrosão do plano $\langle 100 \rangle$ evolui até a formação das cavidades suavemente hemisféricas. A profundidade de corrosão no plano $\langle 100 \rangle$ é dada por h .

As FIG’s. 3.2 e 3.3 a seguir resumem os parâmetros do processo de corrosão do Silício.

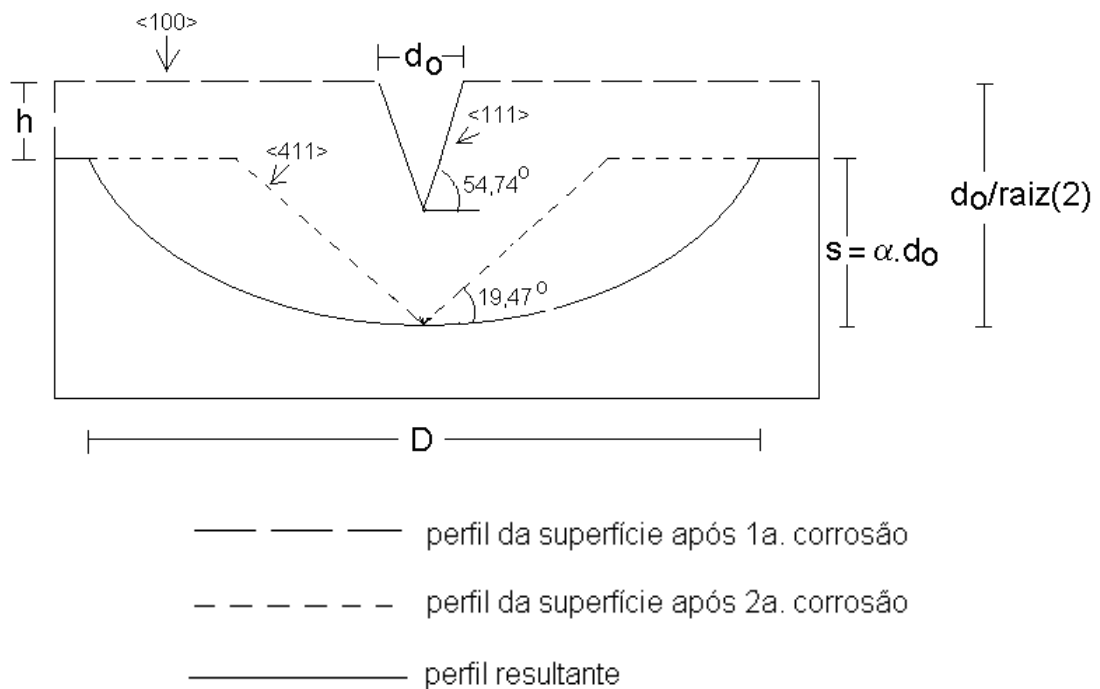


FIG. 3.2 – Parâmetros do processo de corrosão do Silício

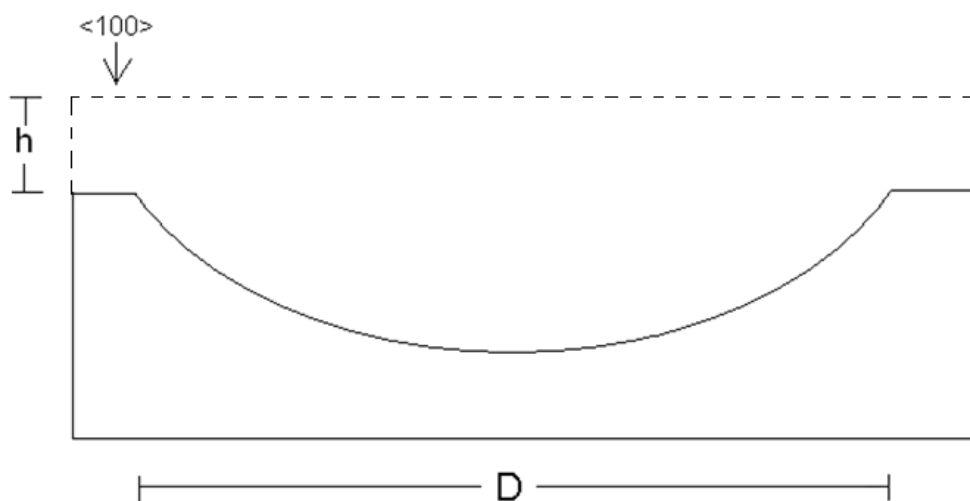


FIG. 3.3 - Superfície resultante

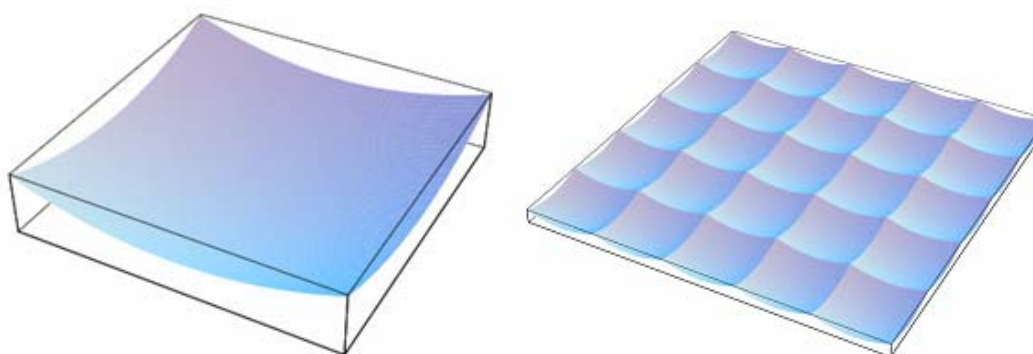


FIG. 3.4 – Simulação da superfície resultante
(contribuição OLEG SOLOVIEV, 2005)

Controlando-se os seguintes parâmetros de corrosão é possível obter a textura desejada:

- a concentração da solução aquosa de KOH;
- a temperatura;
- o tempo de corrosão.

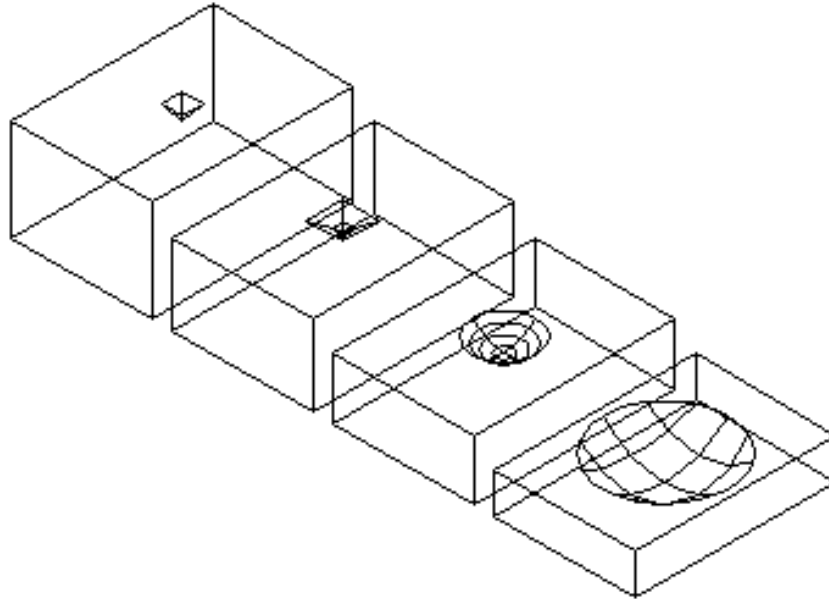
As taxas de corrosão para diferentes planos cristalográficos do Silício são encontradas para o KOH e para o hidróxido de tetrametilamonio (TMAH), podendo variar consideravelmente com a temperatura da solução (KENDALL, 1994 e LANDSBERGER, 1996). As maiores taxas de corrosão são encontradas na direção $\langle 110 \rangle$ (CHOU, 1999).

Neste trabalho, optou-se por não utilizar TMAH devido ao alto custo do reagente. A determinação do tempo de corrosão, t , pode ser feita a partir da taxa de corrosão e da

profundidade de corrosão desejada, h , conforme a Eq. 3.3 mostra para o plano $\langle 100 \rangle$, com taxa de corrosão representada por $R_{\langle 100 \rangle}$:

$$h = R_{\langle 100 \rangle} \cdot t \quad (3.3)$$

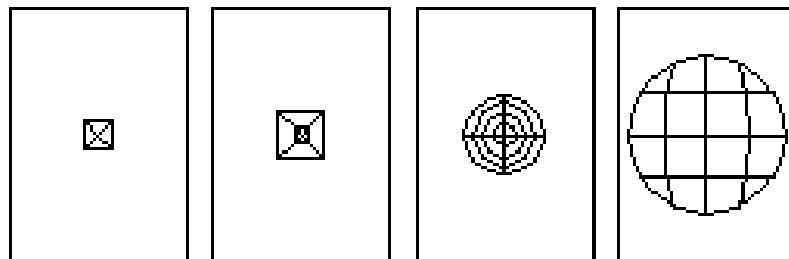
A evolução do processo de corrosão é mostrada na FIG. 3.5 a seguir.



(a) Vista em perspectiva



(b) Vista frontal



(c) Planta

FIG. 3.5 – Evolução da corrosão

A FIG 3.6 mostra um arranjo hexagonal de cavidades obtidas no substrato de Silício monocristalino.

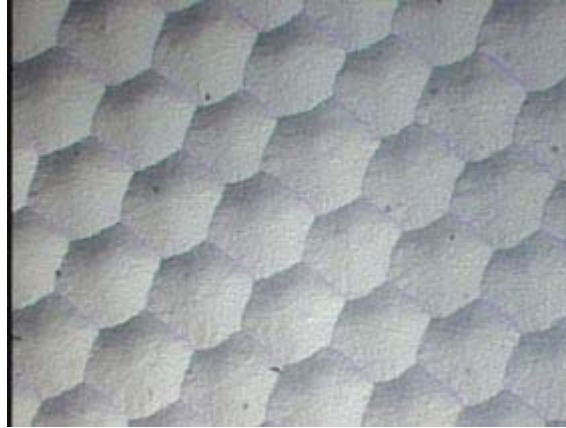


FIG. 3.6 – Arranjo hexagonal de cavidades hemisféricas no c-Si
(contribuição LIMA MONTEIRO, 2004)

Nesta corrosão não foi utilizada agitação adequada da solução, resultando em alguma deformidade no perímetro dos hexágonos formados.

3.1.2 – GANHO DE ÁREA SUPERFICIAL

Uma vez texturizada, a superfície da célula inicialmente plana passa a ser povoada por contíguas cavidades hemisféricas, que resultam no aumento da área exposta ao Sol. O ganho de área deve ser feito a partir da comparação entre uma célula com área plana e uma com área texturizada. A expressão do ganho de área é a seguinte:

$$Ganho = \frac{S_{totalcav}}{S_{total}} \quad (3.4)$$

Onde:

$S_{totalcav}$ é a área da superfície texturizada e

S_{total} é a área da superfície plana.

A profundidade efetiva s_{eff} , obtida após o processo de corrosão do Silício, é determinada pela sobreposição lateral entre cavidades vizinhas e é apresentada na Eq. 3.5:

$$s_{eff} = \alpha \cdot d_o \left(\frac{P}{D} \right)^2 \quad (3.5)$$

onde P é a distância entre duas cavidades adjacentes (*pitch*).

Escolhendo-se um arranjo ortogonal de cavidades esféricas, o diâmetro mínimo de cada cavidade é dado pela Eq. 3.6:

$$D = P\sqrt{2} \quad (3.6)$$

para garantir um fator de preenchimento estrutural de 100%, ou seja, sem interstícios entre cavidades. Escolhendo-se um arranjo hexagonal de cavidades esféricas, o diâmetro mínimo de cada cavidade é dado pela Eq. 3.7:

$$D = \frac{2\sqrt{3}}{3} \cdot P \quad (3.7)$$

para garantir um fator de preenchimento estrutural de 100%. Isso garante a máxima profundidade efetiva s_{eff} para um dado d_o . É necessário um compromisso de maximizar ganho de área exposta. Para isso, é importante considerar a densidade de depressões, que depende de d_o e a distância permitida entre as bordas de duas aberturas vizinhas. A área superficial da célula solar é ligeiramente aumentada através dessa texturização para aumentar a incidência perpendicular de fótons. O mesmo efeito poderia ser obtido através de uma célula solar de superfície plana que tivesse mecanismo de movimento para acompanhar a direção do Sol.

3.1.3 – INCIDÊNCIA DOS RAIOS SOLARES NAS TEXTURAS

O céu transmite cerca de 70% da luz do Sol durante o dia através da absorção pelos gases da atmosfera (25%) e pelas gotículas e partículas de água (Grupo Solos/ DCEA, 2007).

O seu brilho deve-se à difusão da luz do Sol pelas componentes da atmosfera terrestre. Algumas partículas da atmosfera (algumas resultando de poluição) têm a capacidade de espalhar a radiação solar em todas as direções. Certas partículas são mais efetivas na difusão da luz em determinado comprimento de onda (espalhamento seletivo ou de Rayleigh). É o

caso das moléculas de Oxigênio e Nitrogênio, que são de pequena dimensão e por isso espalham com mais eficiência a radiação na faixa de azul e violeta. A radiação que atinge a superfície da Terra pode ser dividida em duas parcelas:

componente direta e componente difusa-

Se a superfície terrestre estiver inclinada com relação aos raios solares incidentes, haverá uma terceira componente refletida pelo ambiente do entorno (radiação albedo) ¹¹.

A radiação albedo é um importante conceito da climatologia e da astronomia. Seu valor depende da freqüência da radiação considerada: se não estiver especificada, refere-se a uma média ao longo do espectro da luz visível. Ela também depende do ângulo de incidência da radiação. A Terra tem um índice médio de 37% a 39% de radiação albedo.

A FIG. 3.7 apresenta a varredura de ângulos solares que pode incidir na célula solar texturizada, onde θ é o ângulo de incidência dos raios solares e θ_c é o ângulo crítico, acima do qual as regiões de sombreamento são inevitáveis na célula solar.

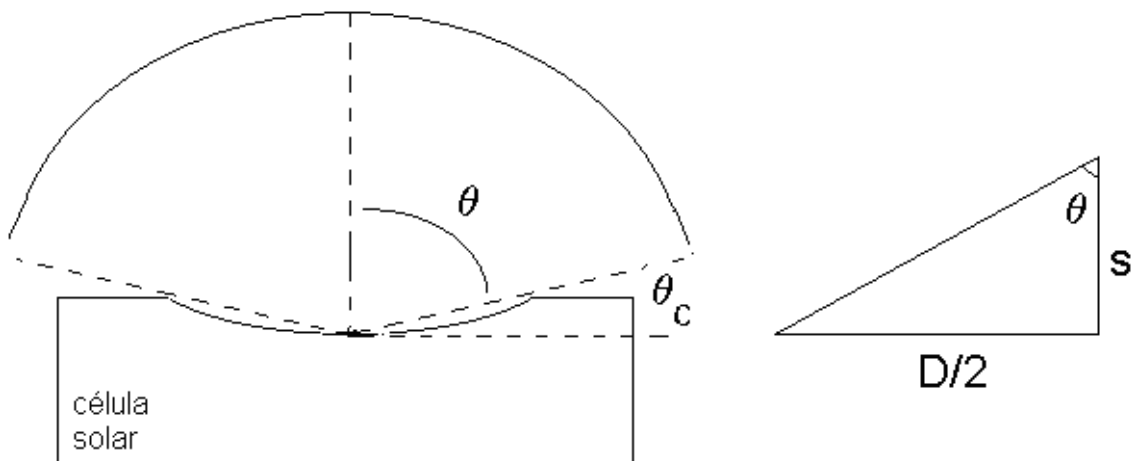


FIG. 3.7 – ângulos de incidência solar

θ é o ângulo de incidência dos raios solares. O ângulo crítico, θ_c , pode ser dado por:

$$\theta_c = \text{tg}^{-1}\left(\frac{D}{2s}\right) \quad (3.8)$$

Para $\theta > \theta_c$, regiões de sombreamento são inevitáveis na célula solar.

¹¹ Radiação albedo é a fração da radiação de comprimentos de onda entre 10m e 100m que é refletida pela superfície (NELSON, 2003). O albedo é análogo ao coeficiente de reflexão para os objetos que se encontram na superfície da Terra. Somente é válido para se referir ao sistema Globo-Atmosfera (Grupo Solos/ DCEA, 2007).

Observa-se que o ângulo de incidência tem relação com o diâmetro D , e a profundidade s , da cavidade hemisférica. Em função da abertura inicial d_o , e da profundidade de corrosão h , tem-se:

$$\theta_c = \operatorname{tg}^{-1}\left(\frac{7,8.d_o^{0,42}.h^{0,58}}{2\alpha.d_o}\right) \quad \text{ou} \quad \theta_c = \operatorname{tg}^{-1}\left(\frac{7,8.d_o^{-0,58}.h^{0,58}}{2\alpha}\right)$$

De uma forma simplificada, a expressão do ângulo de incidência solar pode ser dada pela Eq. 3.9:

$$\theta_c = \operatorname{tg}^{-1}\left[\frac{3,9}{\alpha}\left(\frac{h}{d_o}\right)^{0,58}\right] \quad (3.9)$$

3.1.4 – TEXTURIZAÇÃO

O processo de corrosão é precedido das etapas para limpeza da amostra, descritas a seguir na TAB.3.1. Foram utilizadas amostras de Silício monocristalino.

Para obtenção das texturas desejadas, usou-se uma montagem conforme mostrado na FIG.3.8.

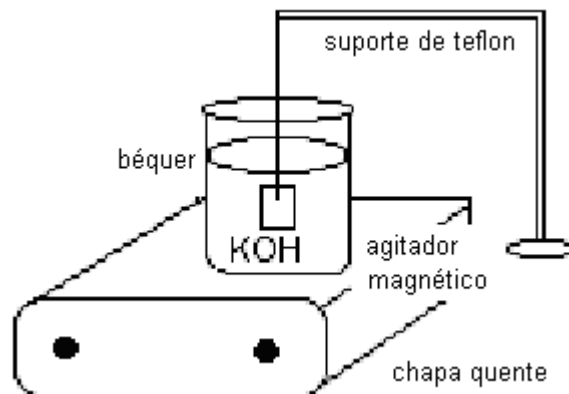


FIG. 3.8 – Montagem para obtenção das texturas

A posição da amostra na vertical facilita homogeneizar a reação.

TAB.3.1 – Etapas de limpeza da amostra de Silício

ETAPA DE LIMPEZA	SOLUÇÕES	PROCEDIMENTO
Remoção dos compostos orgânicos e resiste	Solução aquosa de NH_3 (25%) com a proporção de 1:5 de água deionizada.	Aquecer até o ponto de ebulição, adicionar uma parte de H_2O_2 . Imersão da amostra de Silício por 10 minutos, com agitação magnética (590rpm) e amostra na posição vertical. Secar com jateamento de N_2 .
Remoção dos íons metálicos	Solução de HCl com a proporção de 1:6 de água deionizada	Aquecer até o ponto de ebulição, adicionar uma parte de H_2O_2 . Imersão da amostra de Silício na solução também ocorre por 10 minutos, com agitação magnética (590rpm) e amostra na posição vertical. Secar com jateamento de N_2 .
Remoção do SiO_2 nativo	Solução de HF (1%) e água deionizada	A temperatura ambiente ocorre imersão da amostra por 30 segundos, com agitação magnética (590rpm) e amostra na posição vertical.

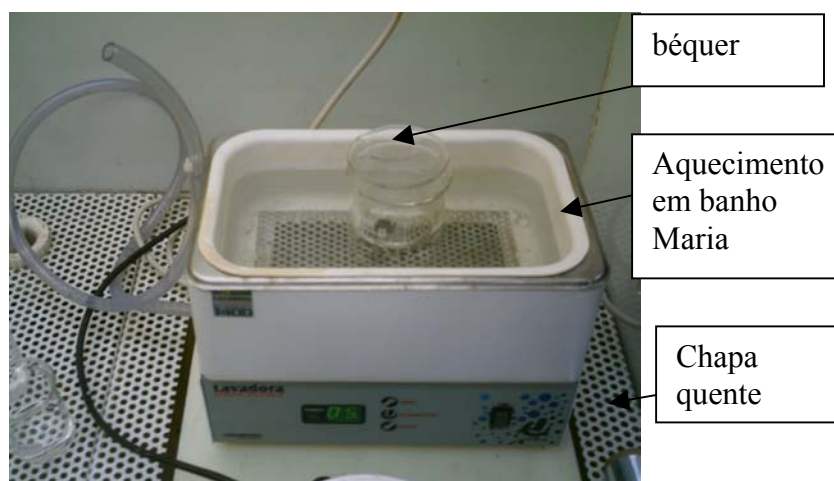


FIG. 3.9 – (a) Amostra de Silício mergulhada em solução de KOH

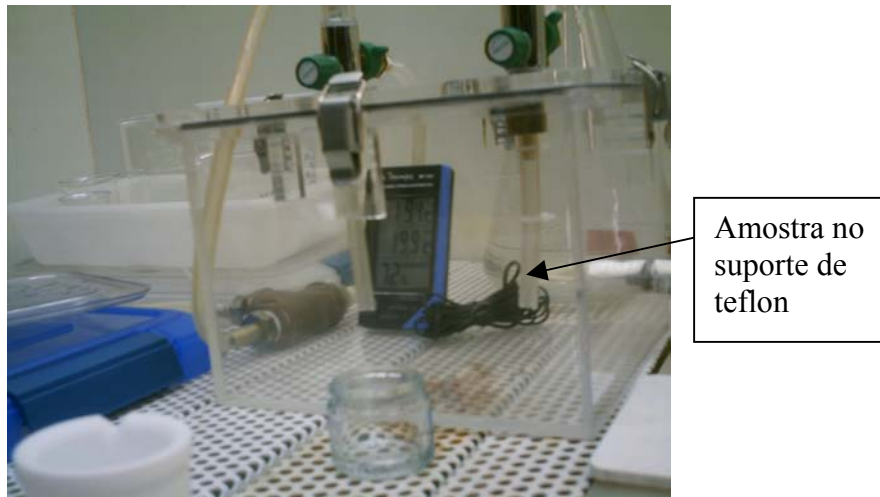


FIG. 3.9 – (b) Suporte de sustentação da amostra na posição vertical durante corrosão

As etapas de corrosão para obtenção das texturas podem ser resumidas na TAB.3.2 a seguir:

TAB. 3.2 – Etapas de corrosão da amostra de Silício

ETAPAS DO PROCESSO	DESCRIÇÃO DA ETAPA
1ª etapa - Aberturas iniciais	<p>Antes das aberturas, ocorre crescimento controlado da camada de SiO_2 na superfície da lâmina ($1\mu\text{m}$ de espessura). Pode ser utilizada a temperatura de 1000°C por 6 horas (TAN, 1996).</p> <p>Aberturas iniciais de cerca de $10\mu\text{m}$ de diâmetro são produzidas (impressão do <i>design</i>) em uma camada de sacrifício (SiO_2). A superfície posterior da máscara é protegida por fotorresiste durante esta etapa. Neste experimento, utilizou-se uma amostra de c-Si de aproximadamente $1\text{cm} \times 1\text{cm}$.</p>
2ª etapa – remoção do óxido nativo	<p>Remove-se a camada de sacrifício da superfície frontal, com <i>HF dip</i>, por 30 segundos a temperatura ambiente e sem agitação magnética. A superfície posterior permanece protegida. Esta camada funciona como máscara.</p>
3ª etapa - Pirâmides invertidas	<p>Pirâmides invertidas de profundidade $\frac{d_o}{\sqrt{2}}$ são formadas a partir da corrosão do Silício com $\text{KOH:H}_2\text{O}$ (33% wt a 85°C) pelas aberturas iniciais na máscara. A amostra é mantida na solução</p>

remoção da
máscara de
SiO₂
(*buffered HF*)

suspensa na posição vertical por um arranjo de teflon, que é um material que não reage com a solução. O tempo de corrosão é dado por $t = h / R_{<100>}$, onde $R_{<100>} = 1,7\mu\text{m}/\text{min}$.

Remove-se a camada de sacrifício da superfície frontal com “*buffered HF*” (ou HF tampão) durante cerca de 10 minutos, enquanto a superfície posterior permanece protegida. Esta camada funciona como máscara. Esta etapa ocorre a temperatura ambiente e sem agitação magnética.

5^a etapa –
obtenção das
cavidades
hemisféricas

A superfície frontal do Silício sofre nova corrosão com KOH:H₂O (33% wt a 85°C). A máscara da superfície posterior do *wafer* é mantida intacta. As pequenas aberturas iniciais evoluem para cavidades hemisféricas homogêneas e suaves, com alto fator de preenchimento. O tempo de corrosão é dado por $t = h / R_{<100>}$, onde $R_{<100>} = 1,7\mu\text{m}/\text{min}$.

3.2 – DEPOSIÇÃO DO FILME FINO

Para formação de uma junção pn, um filme fino de Silício foi depositado por evaporação sob vácuo em um substrato já texturizado. Utilizou-se a câmara de deposição BAI 640R disponível no LEMS/ CETEC para produção do filme fino. Durante o processo, três momentos devem ser considerados:

- aquecimento (*heat*),
- limpeza (*etch*),
- recobrimento (*coating*).

O material a ser depositado é colocado em um cadinho, onde um feixe de elétrons incide, provocando a fusão desse material. Em atmosfera de baixa pressão e na presença de plasma de Argônio, o alvo é evaporado, ionizado e atraído para a superfície dos substratos, polarizados eletricamente.

O esquema da câmara de deposição pode ser visto na FIG. 3.10.

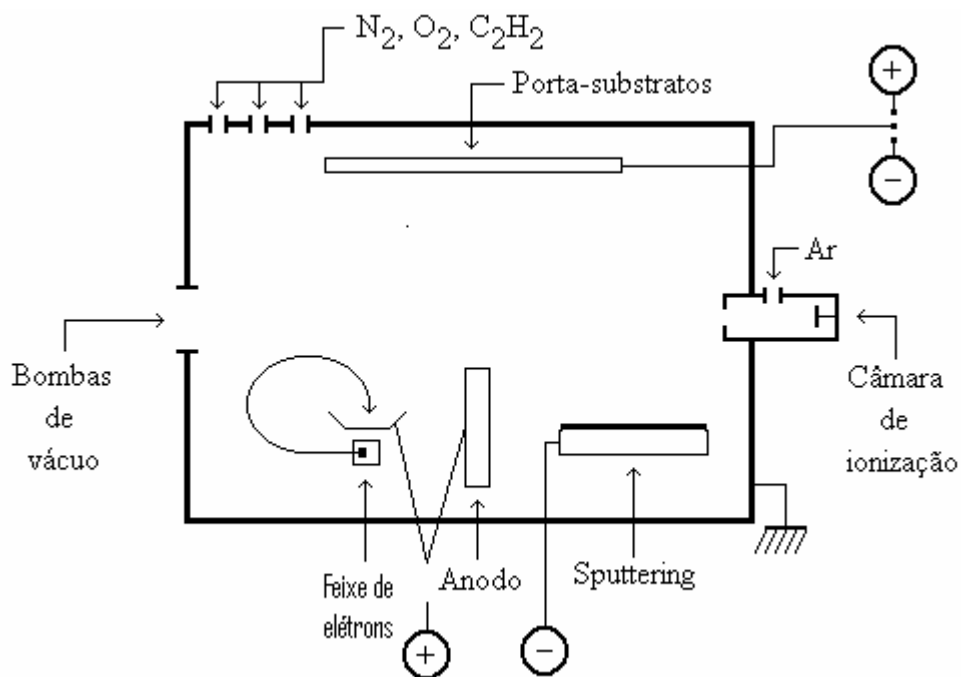


FIG. 3.10 – Esquema da câmara de deposição BAI 640R (PROENÇA, 2007)

Os gases mais utilizados na geração do plasma são o Oxigênio, Hidrogênio, Argônio, Nitrogênio e Flúor contendo gases e suas misturas.

A taxa de corrosão depende do material, do tempo e do gás utilizado no processo. Geralmente, não há restrição quanto ao tipo de material que pode receber tratamento a plasma.

O plasma mostrado na FIG. 3.11 faz o transporte do Silício evaporado para o substrato. Também é possível observar o porta-amostras, onde as amostras são fixadas durante a deposição.



FIG. 3.11 – Canhão de plasma de Argônio na câmara BAI 640R durante deposição

Um sistema de monitoramento do plasma foi construído para apoiar este trabalho, sendo constituído por uma sonda de Lagmuir, circuitos de condicionamento de sinais, polarização da sonda e um microcomputador com interface computacional desenvolvida em *LabView/ National Instruments*. A especificação está no Anexo A.

3.3 – DEPOSIÇÃO DOS CONTATOS ELÉTRICOS

A metalização é uma etapa importante na fabricação da célula fotovoltaica. O processo baseado na evaporação em alto vácuo de Ti/Pd/Ag não é efetivo numa linha de produção. Uma alternativa é o banho químico para deposição sem eletrodos de metais como Níquel, Cobre e Prata. Após criar a estrutura da célula na lâmina, por processos fotolitográficos, grava-se sobre uma camada de óxido de Silício o desenho da malha metálica. Ao mergulhar a lâmina em um banho para deposição de Níquel, este cresce em regiões sem óxido, determinando a formação da malha metálica. O níquel ajuda a estabelecer um contato ôhmico com o Silício, dispensando elevadas concentrações de dopantes como as exigidas pela serigrafia¹². Após a deposição do Níquel, há deposição de Cobre sobre o mesmo, para reduzir a resistência elétrica da malha metálica. Em seguida, há deposição de Prata para permitir a soldagem das células (MOEHLECKE, 2003). Solda de Índio também é uma alternativa de contato elétrico para levantamento das características elétricas (KHARAS, 2005).

Neste trabalho, os contatos utilizados foram de Alumínio, depositados por evaporação sob vácuo. O diagrama esquemático da célula e dos contatos é apresentado na FIG. 3.12.

¹² Serigrafia é uma alternativa para obter os contatos metálicos de uma célula fotovoltaica. Substitui a deposição de contatos por evaporação (MOEHLECKE et al, 2005).

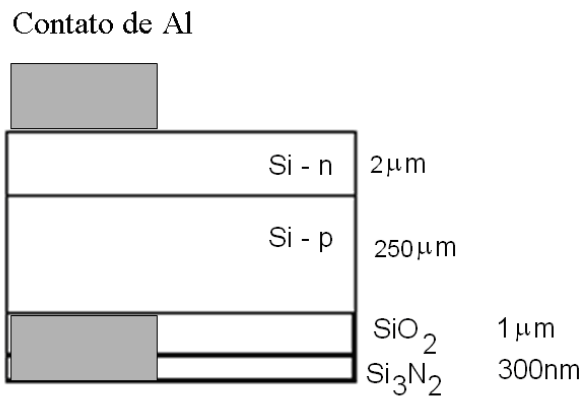


FIG. 3.12 – Esquema dos contatos elétricos projetados

Uma vez fabricado o dispositivo, aplica-se tensões conhecidas, variando desde valores negativos, passando por tensão nula a valores positivos. As correntes são medidas e a curva $I \times V$ é construída. Esta é uma forma de caracterizar o dispositivo eletricamente.

3.4 - FILME FINO DEPOSITADO

O filme depositado deve ser contínuo e o mais homogêneo possível. O mesmo é depositado sobre a amostra de Silício texturizada.

Para analisar a superfície e a morfologia do filme depositado, empregou-se a perfilometria, que permite verificar-se o perfil das cavidades obtidas (FALCÃO, 2005).

3.5 – CARACTERIZAÇÃO DA CÉLULA SOLAR

A célula solar texturizada obtida foi comparada a uma célula de superfície plana. Os seguintes aspectos foram analisados por simulação:

- Ganho de área exposta ao Sol;
- Ganho na quantidade de fótons incidentes e absorvidos;
- Redução da refletância óptica.

Os resultados obtidos são apresentados no capítulo seguinte.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – TEXTURIZAÇÃO DO SUBSTRATO DE SILÍCIO

Quatro experimentos foram realizados para obtenção das cavidades hemisféricas suaves, conforme apresenta a TAB.4.1. As amostras utilizadas já possuíam as aberturas iniciais, d_o , definidas.

TAB.4.1 – Experimentos para formação das cavidades hemisféricas

EXPERIMENTO	LOCAL	ARRANJO DE ABERTURAS INICIAIS DAS AMOSTRAS	RESULTADO
1	Química/ UFMG	Hexagonal $d_o = 4,73\mu\text{m}$ $h=175,5\mu\text{m}$ (hex 2)	Corrosão inadequada. Sem formação de cavidades hemisféricas.
2	Química/ UFMG	Ortogonal Variadas aberturas iniciais. d_o máximo = $30\mu\text{m}$ $h=250\mu\text{m}$ (Array ml multi approx.)	Corrosão adequada. Amostra quebradiça. Houve formação de cavidades hemisféricas.
3	Química/ UFMG	Hexagonal $d_o = 3,38\mu\text{m}$ $h=223,9\mu\text{m}$ (hex 4)	Corrosão adequada. Houve formação de cavidades hemisféricas.
4	CCS/ Unicamp	Hexagonal $d_o = 2,7\mu\text{m}$	Corrosão adequada. Houve formação de cavidades hemisféricas.

Considera-se aqui uma corrosão adequada àquela que produz cavidades hemisféricas previstas de acordo com a especificação das texturas.

Quando o tempo de corrosão é elevado, a amostra pode ser excessivamente corroída, tornando-se mais fina e, conseqüentemente, quebradiça.

De acordo com a TAB.4.1, o experimento 1 obteve resultado inadequado. Isto se deve a não retirada do óxido nativo. Não foi realizada a etapa de mergulho em solução de ácido fluorídrico (HF *dip*). Além disso, a reutilização da solução de KOH:H₂O, onde as proporções das substâncias não estavam bem definidas e controle da temperatura prejudicaram o experimento. Sabe-se que o aumento de temperatura acelera o processo de corrosão (TAN, 1996).

No experimento 2, a solução de KOH:H₂O foi adequada, mas no entanto, o tempo de corrosão foi excessivo. Este tempo demasiado fez com que a amostra fosse mais corroída que o esperado, tornando-se mais fina e, conseqüentemente, quebradiça.

Os experimentos 3 e 4 foram bem sucedidos. Vale destacar que estes experimentos foram realizados em laboratórios diferentes e, no entanto, o resultado foi reproduzido, validando a técnica de texturização de baixo custo proposta neste trabalho. A FIG.4.1 a seguir ilustra o resultado do experimento 3.

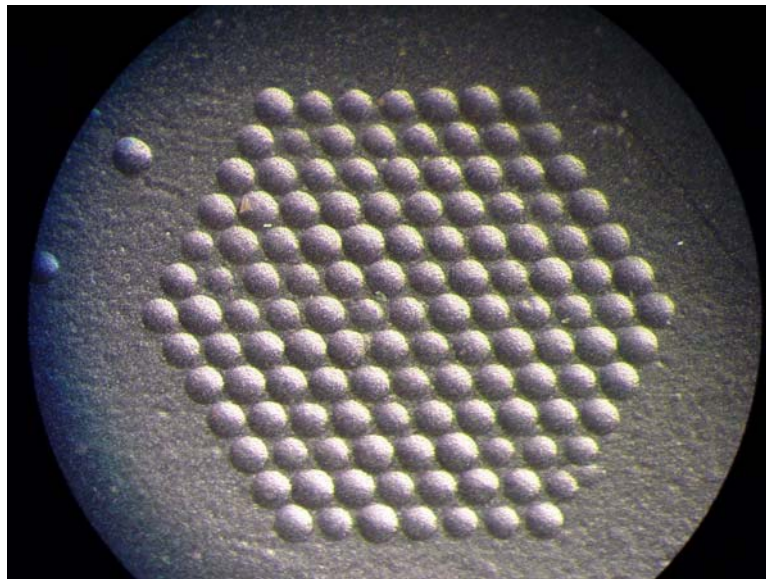


FIG. 4.1 – Imagem da amostra c-Si do experimento 3
(arranjo hexagonal de cavidades hemisféricas)

A imagem da FIG. 4.1 foi obtida por microscopia óptica. Observou-se uma não uniformidade na amostra e o fator de preenchimento estrutural não atingiu 100%. As causas podem ser agitação magnética insuficiente, impureza da solução de KOH:H₂O (SATO, 1998) e/ou retirada incompleta do óxido nativo nas áreas de Silício inicialmente expostas, devido ao alto tempo de espera entre etapas de transferência de padrão para o óxido e corrosão das pirâmides invertidas.

Considerando que a taxa de corrosão do plano $\langle 100 \rangle$ seja $R_{\langle 100 \rangle} = 1,7 \mu\text{m}/\text{min}$ (LANDSBERGER, 1996; SHIKIDA, 2000) e os dados da amostra 3, tem-se:

Arranjo hexagonal com aberturas iniciais $d_o = 3,38 \mu\text{m}$ e profundidade de corrosão $h = 223,9 \mu\text{m}$.

A relação $h/d_o = 66,24 > 2,5$ obedece à condição mínima para formação de cavidades hemisféricas da Eq. 3.1, do capítulo anterior. De acordo com a expressão empírica do diâmetro, as cavidades hemisféricas observadas na FIG. 4.1 possuem diâmetro $D = 300,1 \mu\text{m}$.

Pela relação $h = R_{\langle 100 \rangle} t$, o tempo de corrosão é $t = 131,7 \text{min}$, ou seja, cerca de 2 horas e 11 minutos.

Dessa forma, é possível especificar as variáveis do processo de corrosão para obter parâmetros ótimos.

Através da perfilometria, é possível verificar o perfil das texturas obtidas nas amostras 3 e 4. Foi utilizado um perfilômetro Taylor-Hobson série 2, disponível no LEMS/ CETEC.

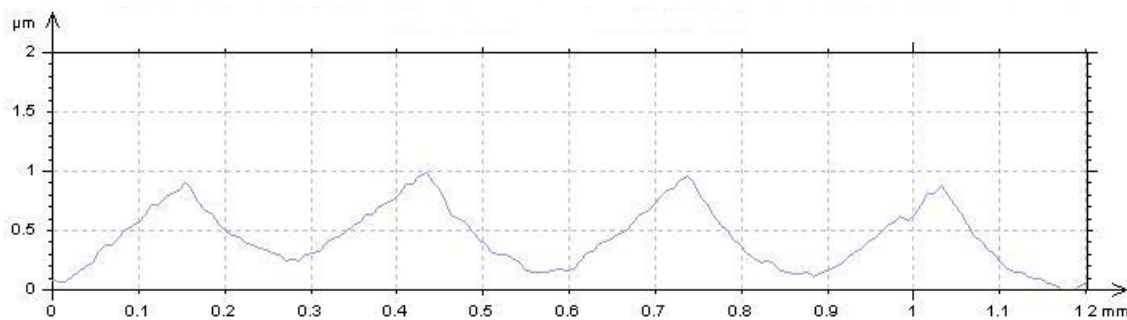


FIG. 4.2 (a) - Perfil em 2 dimensões da amostra 3

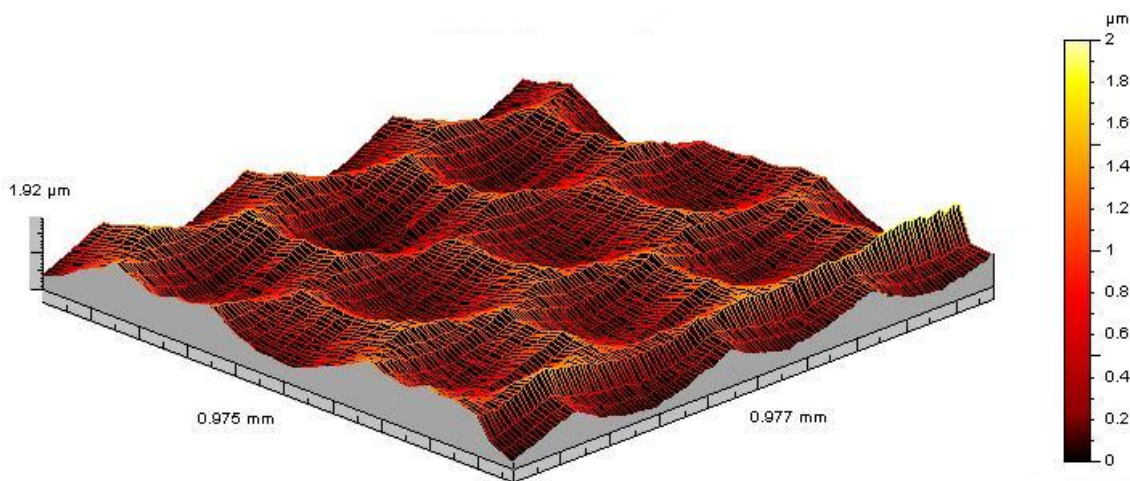


FIG. 4.2 (b) – Figura em 3 dimensões da amostra 3

Na FIG. 4.2 (a), a varredura passa pelo centro de 4 cavidades hemisféricas. A profundidade média das cavidades (*sagitta*) é $0,83\mu\text{m}$. Já a FIG. 4.2 (b) representa uma região central da amostra 3 tridimensionalmente.

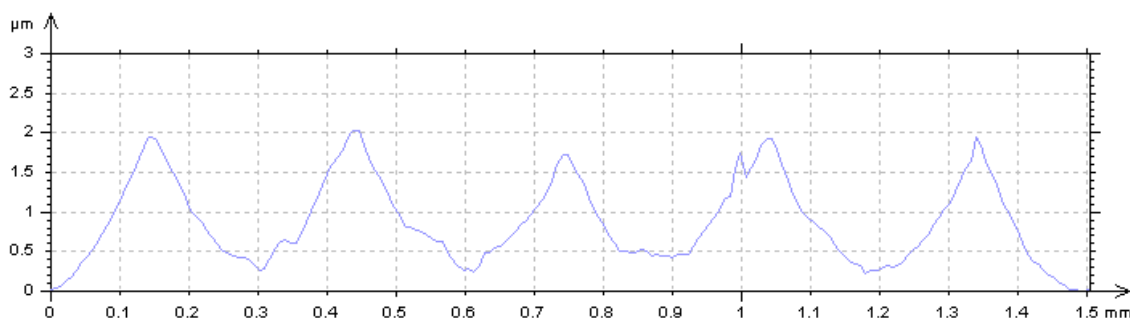


FIG. 4.3 (a) - Perfil em 2 dimensões da amostra 4

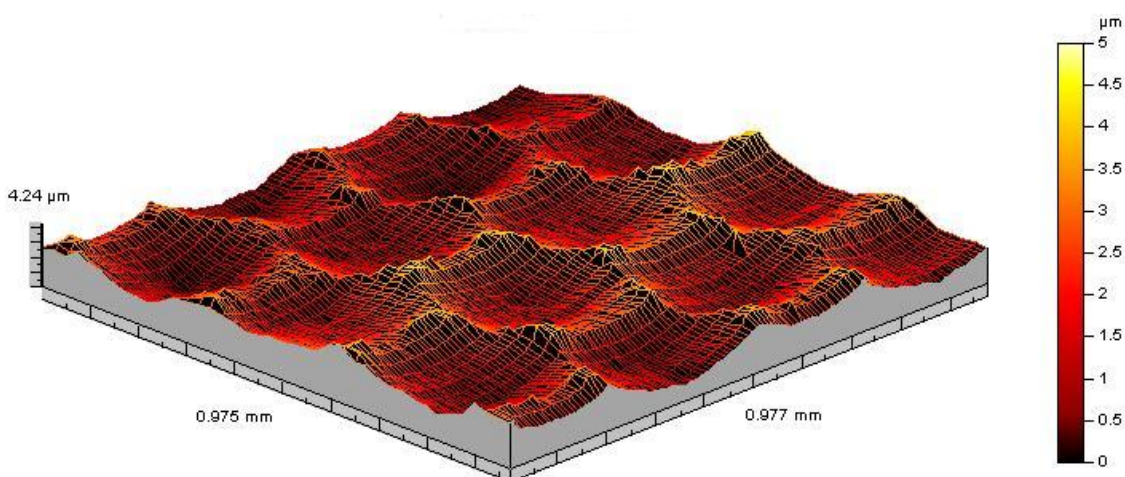


FIG. 4.3 (b) – Figura em 3 dimensões da amostra 4

Na FIG. 4.3 (a) a varredura passa pelo centro de 4 cavidades hemisféricas. A *sagitta* é $1,70\mu\text{m}$. Já a FIG. 4.3 (b) representa uma região central da amostra 4 tridimensionalmente.

As amostra de Silício são de aproximadamente $10\text{mm} \times 10\text{mm}$.

4.2 – INCIDÊNCIA DOS RAIOS SOLARES NAS TEXTURAS

Deseja-se minimizar a refletância da célula. A refletância da célula solar texturizada foi comparada à refletância de uma célula de superfície plana, ambas com a superfície do Silício exposta sem filme anti-reflexo e considerando luz não polarizada. A FIG. 4.4 mostra este resultado simulado em ambiente Matlab, onde o eixo vertical corresponde a $(I - R)$.

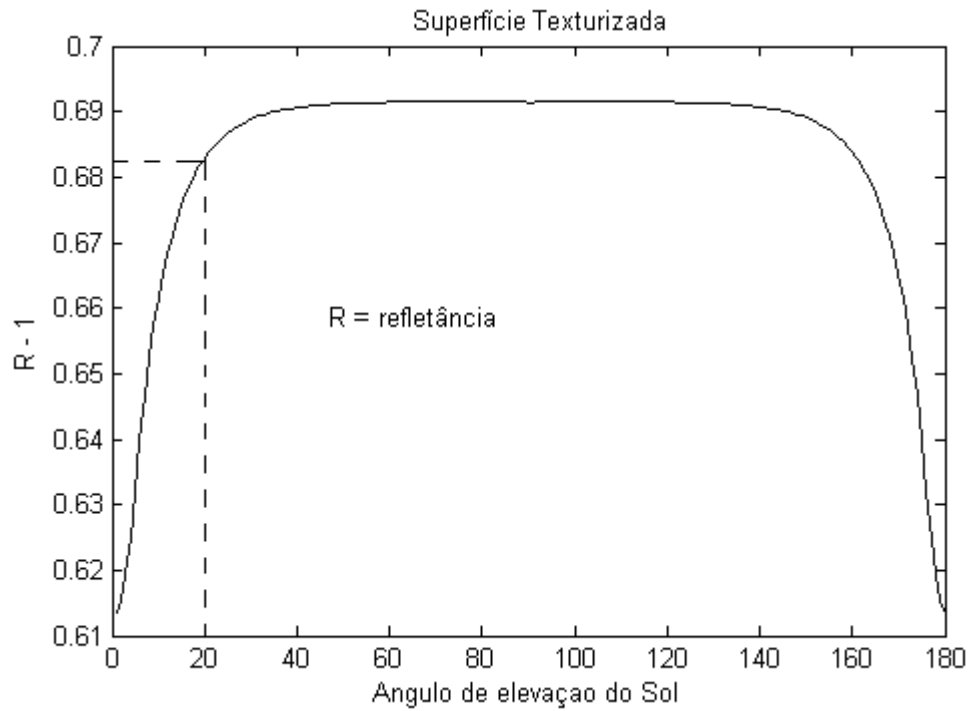


FIG. 4.4 (a) Gráfico de refletância da superfície hemisférica

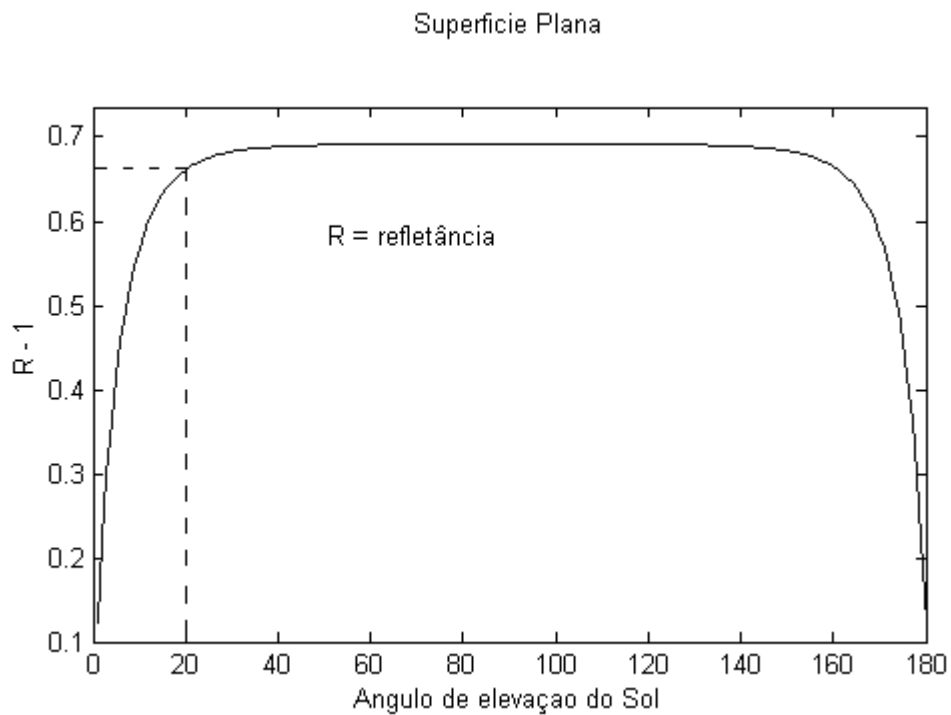


FIG. 4.4 (b) Gráfico de refletância da superfície plana

De acordo com os gráficos da FIG. 4.4, a superfície hemisférica apresenta maior refletância para ângulos rasantes que a superfície plana. A FIG. 4.5 evidencia melhor este resultado.

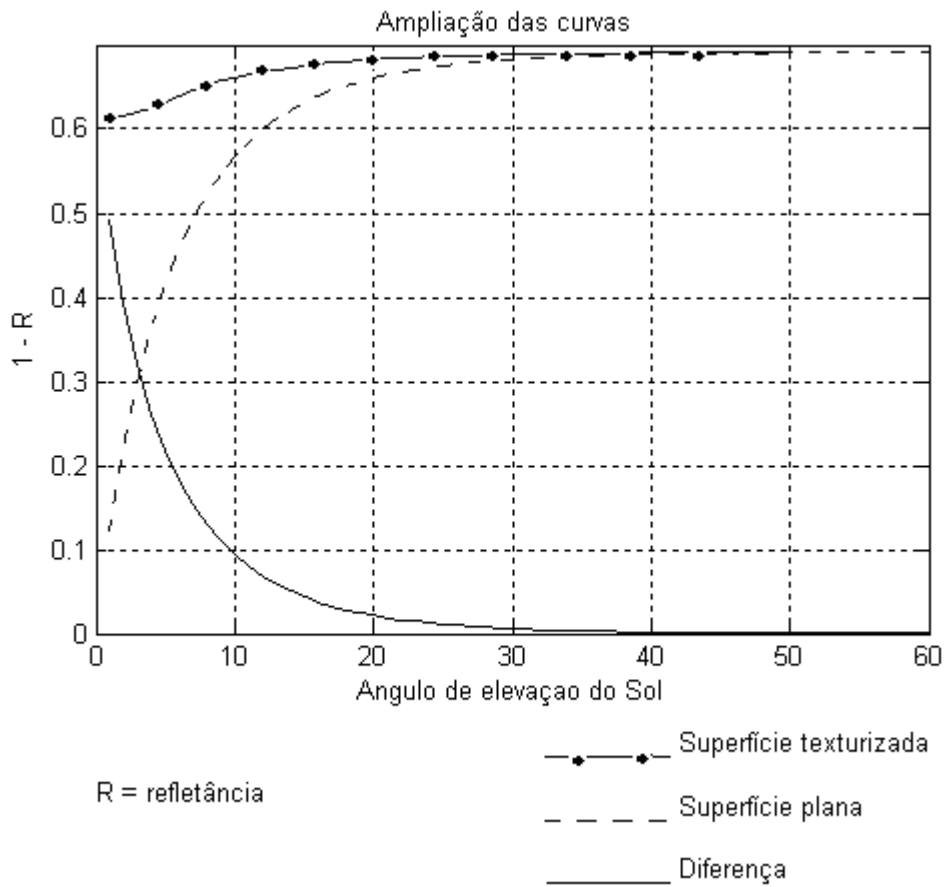


FIG. 4.5 – Ampliação das curvas de refletância e diferença de refletância entre as superfícies

Pelo gráfico da diferença de reflectâncias da FIG. 4.5, percebe-se que a principal vantagem da superfície texturizada está relacionada à redução de refletância para ângulos rasantes. Para um ângulo de elevação solar de 20° , a redução de refletância da superfície hemisférica em relação à plana é de 3,33%. Na superfície hemisférica, a refletância é praticamente constante para o intervalo de $40^\circ \leq \theta \leq 140^\circ$ de ângulos solares.

A diferença entre as células de superfície plana e as células texturizadas é acentuada quando se trata de grandes comprimentos de onda (FERRAZZA, 1998).

A influência das aberturas iniciais na refletância da superfície da célula é mostrada na FIG. 4.6 a seguir.

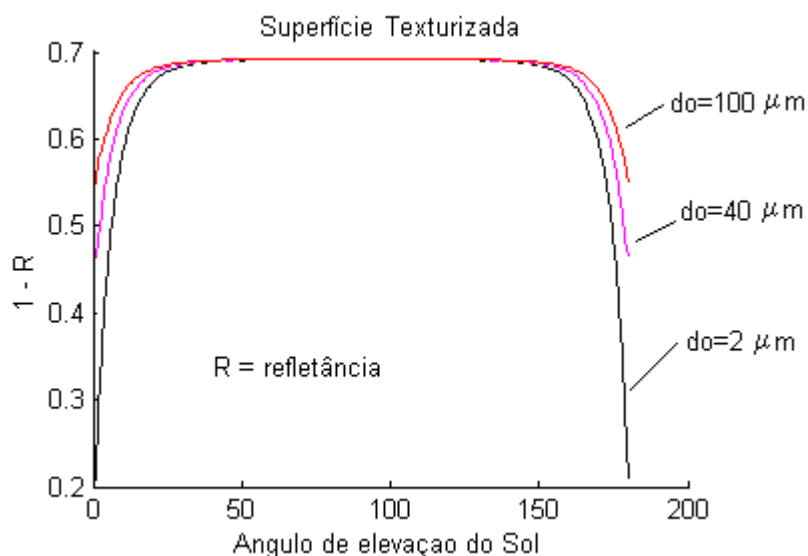


FIG 4.6 – Relação entre a refletância da superfície hemisférica e diferentes aberturas iniciais do

De acordo com a FIG. 4.6, observa-se que, para ângulos rasantes (abaixo de 50° e acima de 150°), a abertura inicial (d_0) maior ($100\mu\text{m}$) produz refletância também menor. Já para ângulos no intervalo entre 40° e 140° , não há diferença significativa de refletância para diferentes tamanhos de aberturas iniciais. Este resultado é importante por mostrar que é possível reduzir a refletância da célula solar sem a exigência de uma tecnologia de vanguarda para fotolitografia no processo, uma vez que não há necessidade de aberturas iniciais tão pequenas.

Ao contrário dos processos de fabricação para microeletrônica que utilizam máscaras litográficas para obter aberturas iniciais da ordem de poucos micrometros, na texturização de células solares de Silício, os melhores resultados são encontrados com aberturas iniciais maiores, que podem ser obtidas a partir de impressoras comuns no mercado e UV (radiação ultravioleta) próximo para sensibilização do fotoresiste.

A FIG. 4.7 mostra a relação entre o ângulo crítico (θ_c) e os parâmetros de texturização h/d_0 , indicando-se que quanto menor este ângulo, maior será a região de sombra na célula. Isto ocorre para menores valores da relação h/d_0 .

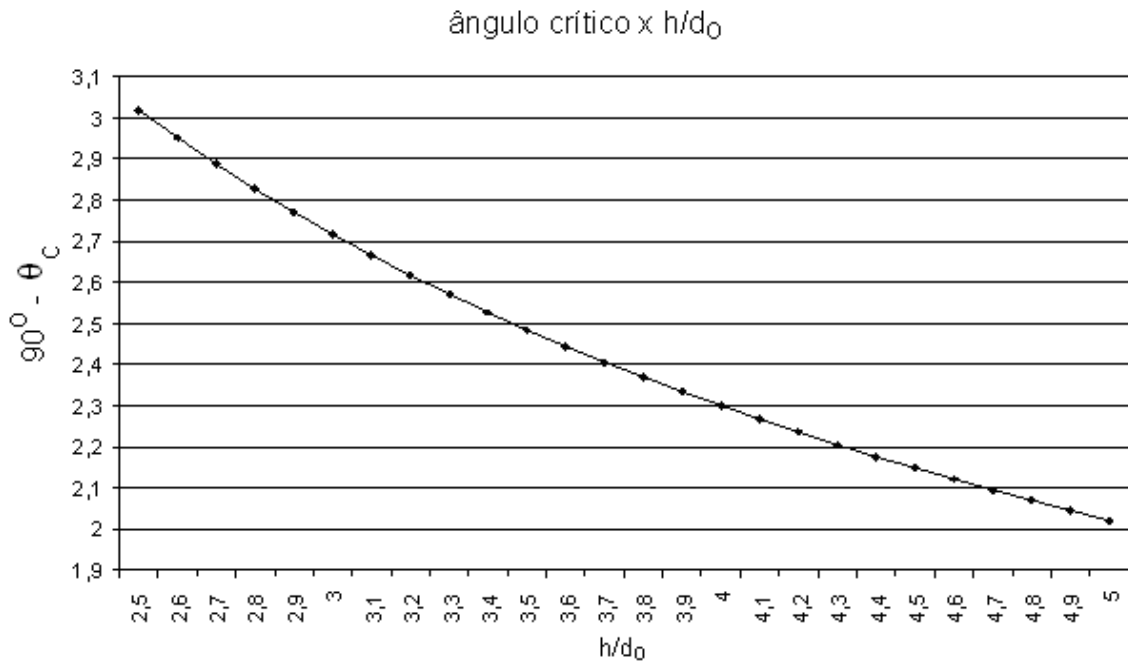


FIG 4.7 – Relação entre o ângulo crítico e o parâmetro h/ do

Para se estimar o ganho de fótons coletados proporcionado pela célula texturizada, considerou-se a energia do fóton, E_{ph} :

$$E_{ph} = \frac{hc}{\lambda} \quad (4.1)$$

Onde:

λ é o comprimento de onda (500nm);

c é a velocidade da luz no vácuo;

h é a constante de Planck.

A quantidade de fótons absorvidos por dia por unidade de área é dada por:

$$Fotons_{absorvidos / m^2 . dia} = 2 \cdot \int_0^{90} \frac{\beta(\theta)II \cdot (1 - R(\theta))}{E_{ph}} \cdot d\theta \quad (4.2)$$

Onde:

$$\beta(\theta) = \text{sen}(\theta)$$

$II = 1000W / m^2$ a uma temperatura de 42°C é a radiância padrão (NELSON, 2002)

R = refletância

β = fluxo de fóton espectral (depende da energia, da área e da direção da emissão da luz).

Considerando-se as seguintes condições, é possível determinar a quantidade de fótons absorvidos por dia por unidade de área:

- 8 horas de Sol por dia;
- radiação albedo e difusa nulas;
- comprimentos de onda na faixa de 280 a 110nm;
- células solares com mesmas características, exceto a texturização.

$$Fotons_{\text{absorvidos} / m^2 \text{ dia}} = 2 \times 8 \times 3600 \int_0^{90} \frac{I \text{sen}(\theta) \cdot (1 - R(\theta))}{\frac{hc}{\lambda}} \cdot d\theta = 2 \times 8 \times 3600 \frac{1494,5 W / m^2}{3,6142 \times 10^{-19} J} \int_0^{90} \text{sen}(\theta) \cdot (1 - R(\theta)) \cdot d\theta$$

$$Fotons_{\text{absorvidos} / m^2 \text{ dia}} = 2,382 \times 10^{26} \int_0^{90} \text{sen}(\theta) \cdot (1 - R(\theta)) \cdot d\theta = 2,382 \times 10^{26} \text{ fótons} / m^2 \cdot \text{dia}.$$

O ganho de fótons absorvidos é apresentado na FIG. 4.8 a seguir.

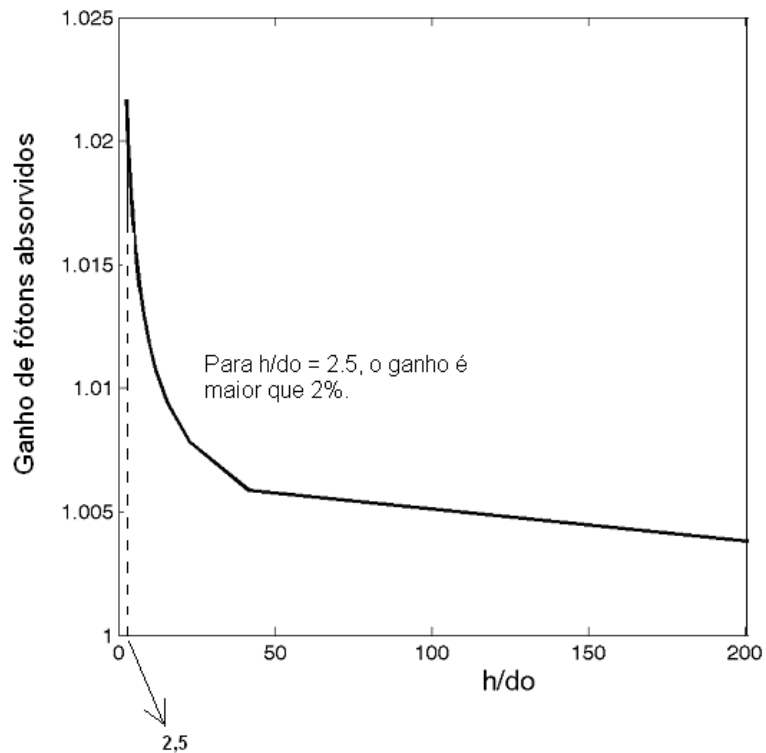


FIG 4.8 – Ganho de fótons absorvidos pela célula texturizada em comparação à plana

O ganho de área exposta ao Sol é apresentado na FIG. 4.9 a seguir.

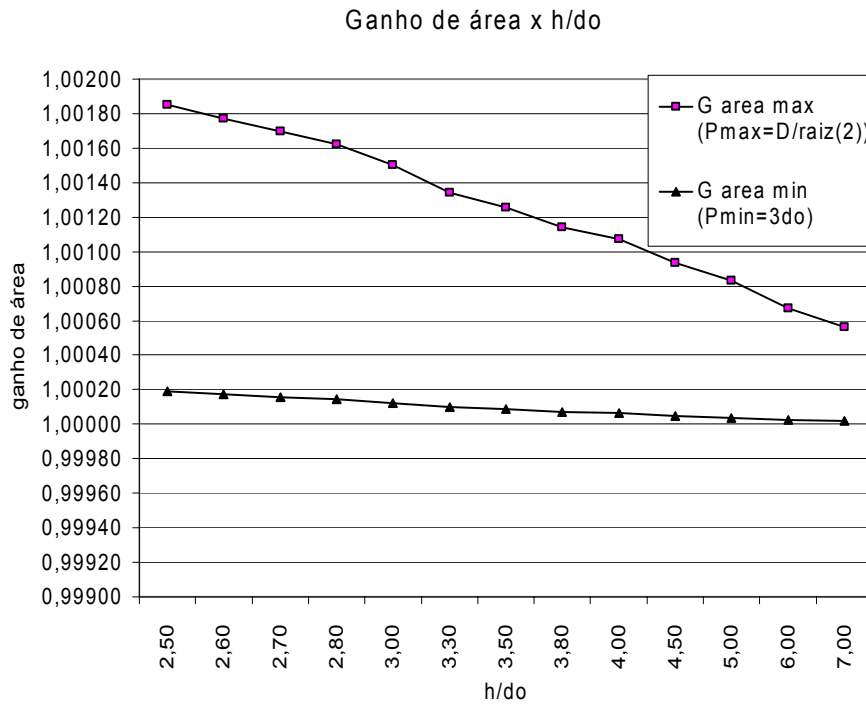


FIG 4.9 – Ganho de área exposta na célula texturizada

O ganho de área pode ser mais acentuado para menores relações h/d_o . A TAB.4.2 resume o comportamento da célula solar para variações na relação h/d_o .

TAB.4.2 – comportamento da célula solar para variações em h/d_o

h/d_o	Ganho de fótons absorvidos	Ganho de área exposta	θ_c
Menor	↑	↑	↑ (maior sombreamento na célula)
Maior	↓	↓	↓ (menor sombreamento na célula)

As cavidades piramidais contribuem para melhorar a eficiência da célula solar para uma varredura menor de elevação solar, se comparadas às cavidades hemisféricas suaves. Através da FIG. 4.9, é possível comparar uma superfície texturizada com cavidades piramidais e uma texturizada com cavidades hemisféricas. Observa-se que a varredura de ângulos solares é consideravelmente maior para as últimas (HONORATO, 2005).

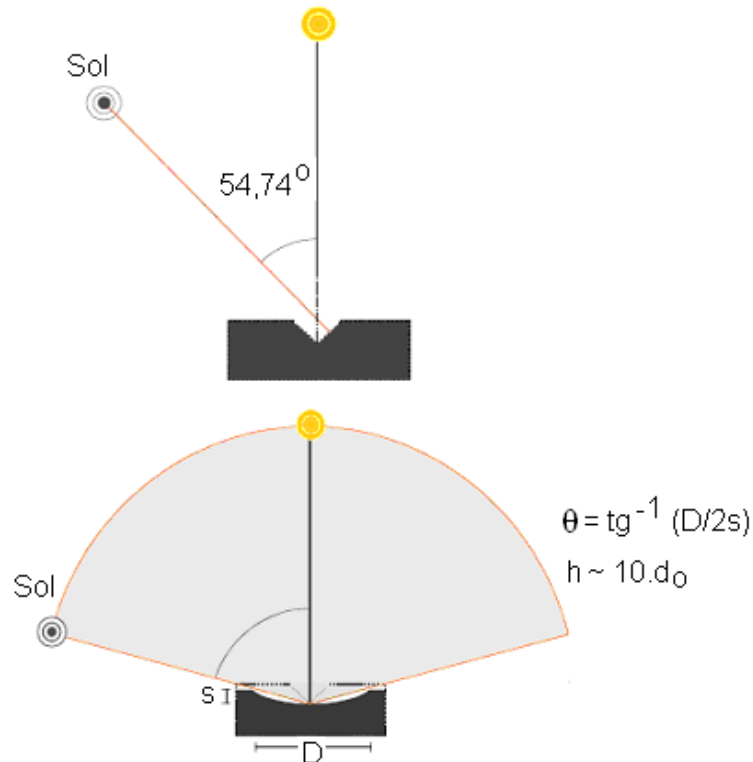


FIG. 4.9 - Incidência de raios solares nas superfícies texturizadas (HONORATO, 2005)

A incidência perpendicular dos fótons na superfície da célula proporciona maior absorção dos mesmos. Nesta condição, a reflexão pela superfície é menor em decorrência da óptica geométrica.

4.3 – FILME FINO DEPOSITADO

O filme fino de Silício foi depositado sobre a amostra 3 para formação da junção pn. A deposição foi realizada na câmara BAI 640R, disponível no LEMS/ CETEC.

Dados da Corrida:

Distância Alvo/ Amostra: Aprox. 20cm

Material Evaporado: a-Si Tipo p (180,68g)

Substrato: lâmina de Silício Texturizado e Dopado Tipo n

Processo: *e-Beam* (feixe de elétrons)

Aquecimento: 6min.; Limpeza: 3min.; Recobrimento: 45min.

O alto tempo de recobrimento utilizado resultou em um filme espesso (entre 300nm e 1 μ m), o que leva a uma alta refletância. Esta característica não é desejável para células solares.

4.4 – CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS

O primeiro experimento ocorreu no laboratório do Departamento de Física da UFMG, onde a intenção foi realizar uma deposição simples, utilizando solda de Índio com fios de Ouro. A solda utilizada foi Trinúcleo Best Índio. No entanto, a aderência dos contatos ao substrato não foi satisfatória.

O segundo experimento ocorreu no laboratório do CCS/ Unicamp, onde contatos de alumínio foram depositados a partir de uma evaporadora.

A aderência dos contatos à amostra não foi adequada. Sugere-se utilizar Prata para conseguir maior aderência e Níquel para estabelecer um contato ôhmico com o Silício (MOEHLECKE, 2003). O levantamento da curva corrente por tensão (curva IxV) da amostra 3 não apresentou o resultado esperado, conforme pode ser visto na FIG. 4.10 a seguir.

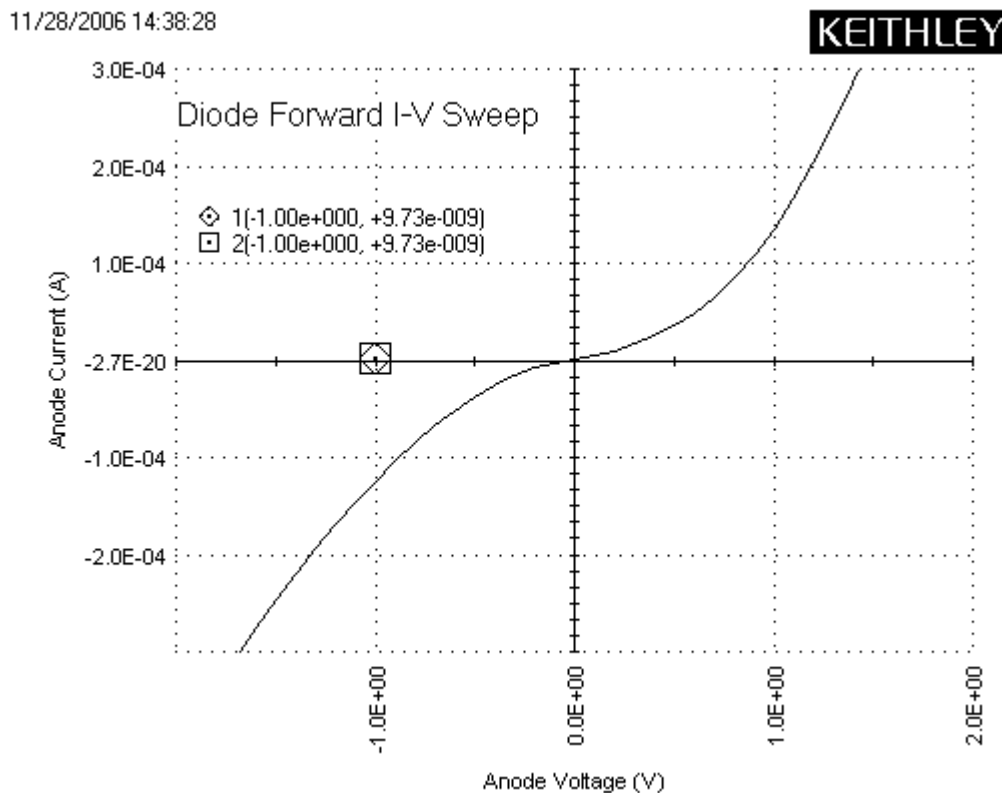


FIG. 4.10 – Curva IxV da célula solar de Silício monocristalino fabricada

A curva IxV da FIG. 4.10 não apresentou o aspecto esperado. A simetria indica ausência de junção ou junção n+/ p+. Quando é feita uma junção entre um terminal metálico e um material semiconductor, o contato tem, tipicamente, um comportamento ôhmico, ou seja, a resistência do contato governa o fluxo da corrente. Quando este contato é feito entre um metal e um semiconductor com densidade de dopante relativamente baixa, o efeito dominante deixa de ser o resistivo, passando a haver também um efeito retificador.

Um diodo Schottky é formado colocando-se um filme metálico em contato direto com um semiconductor, apresentando uma característica Volt-Ampère muito parecida àquela de um diodo pn (POMILIO, 2007).

Durante a análise dos resultados obtidos, percebeu-se que havia ocorrido um engano no manuseio das amostras. Das duas amostras texturizadas eleitas para serem metalizadas, apenas uma estava dopada adequadamente e apresentava filme fino depositado para formação da junção pn. A outra amostra estava apenas texturizada, sem junção. Infelizmente, os contatos metálicos foram depositados nesta segunda, levando ao resultado apresentado na FIG. 4.10. Dessa forma, conclui-se que a estrutura do dispositivo analisado foi a seguinte:

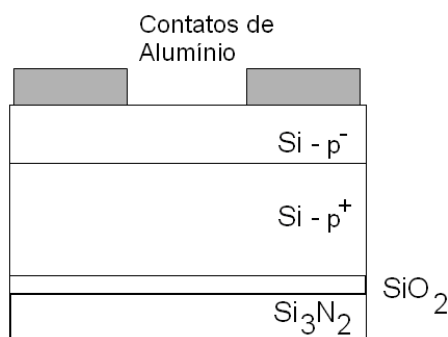


FIG. 4.11 – Estrutura da amostra analisada

A região n do Silício tornou-se Si-p⁻. Este resultado pode ser atribuído ao nível de dopagem da amostra, que estaria abaixo do esperado, impedindo a formação da junção pn.

Esta medição foi realizada no CCS/ Unicamp a partir de um medidor da Keithley.

4.5 - SISTEMA DE MONITORAMENTO DO PLASMA

O sistema é apresentado no Anexo A deste documento.

5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi verificada a contribuição da texturização do substrato na conversão de energia da célula solar de Silício monocristalino. A etapa adicional de corrosão com hidróxido de potássio, que permite a formação de cavidades hemisféricas, propiciando menor região de sombra na célula solar e aumentando a uniformidade de incidência solar ao longo do dia foi aplicada com sucesso. De uma forma geral, observou-se que a superfície texturizada com cavidades hemisféricas suaves apresenta, em relação à superfície plana:

- aumento de área;
- aumento da quantidade de fótons absorvidos;
- redução da refletância.

Os parâmetros de texturização podem ser projetados previamente, conforme permite a técnica apresentada. Não é observado o fenômeno do aprisionamento de luz (*light trapping*), como ocorre com as cavidades piramidais. As cavidades produzidas reduzem a refletância, através da incidência praticamente perpendicular de radiação solar ao longo do dia.

A verificação matemática do processo de corrosão foi realizada, desde a formação da pirâmide invertida até a formação da cavidade hemisférica. A possibilidade de substituição de uma máscara litográfica por uma máscara de exposição reduz o custo da técnica. A superfície texturizada pode ser usada ainda como um molde perfeito para uma matriz de microlentes concentradoras de luz.

As células solares texturizadas apresentadas aumentam a quantidade de fótons absorvidos em 2% ao dia. Este dado é válido para o Brasil, que possui elevada insolação.

É possível obter um ganho de até 25Wh/m^2 por ano na troca das células de superfície plana pelas células texturizadas com cavidades hemisféricas suaves.

O diagnóstico do plasma utilizado no processo de deposição de filme fino para formação da junção pn é parte significativa do processo de produção de células solares à base de Silício. Sua verificação foi parcialmente realizada, restando validar o sistema de monitoramento de plasma construído. Seu funcionamento possibilita conhecer a atmosfera no interior da câmara de deposição, reproduzir condições de deposição e obter filmes de melhor qualidade.

6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aplicar a técnica de texturização apresentada no Silício que sobra após o processamento na indústria microeletrônica (*off-speck*). A utilização desse Silício acentua o caráter de baixo custo do trabalho.
- Analisar as taxas de recombinação e sua influência na eficiência de conversão da célula solar texturizada com as cavidades hemisféricas suaves. A recombinação é um fenômeno comum em células fotovoltaicas, onde os pares elétrons lacunas se recombinaem, deixando de gerar fotocorrente. Está, portanto, relacionada à eficiência da célula.
- Encontrar a função matemática que descreve o comportamento intermediário de formação das cavidades hemisféricas suaves, para melhorar o entendimento do processo.
- Comparar a eficiência da célula solar texturizada com cavidades hemisféricas suaves e a eficiência da célula texturizada com cavidades piramidais.
- Treinar uma rede neural para reconhecer diferentes tipos de sondas eletrostáticas a serem utilizadas no monitoramento do plasma. Dependendo do tipo de sonda, o sistema de monitoramento pode fazer o reconhecimento e ajustar parâmetros para medição.
- Desenvolver e testar técnicas de metalização de baixo custo para aplicar às células solares texturizadas. Esta etapa é muito importante no processo, podendo determinar o funcionamento ou não do dispositivo.
- Produzir microconcentradores de luz a partir de superfícies texturizadas. A superfície texturizada da célula pode funcionar como molde. Os microconcentradores devem ficar espaçados da célula solar de forma a coincidir o ponto focal sobre o centro desta célula.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA – ANEEL. Disponível em: <http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/Atlas/energia_solar>. Acesso em: 08 Ago. 2007.

ALSEMA, E., **Energy pay-back time and CO₂ emissions of PV systems**, in **Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications**, p.876-877, Elsevier, 2005.

BRANCO, J.R.T. **Desenvolvimento de Insumos para Utilização na Fabricação de Células Solares**, 2º. Congresso de Inovação em Tecnológica em Energia Elétrica, Anais do 2º.CITENEL, p.534-537, 2003.

CHOU, B.C.S. **Micromachinig on (111)-Oriented Silicon**. Sensors and Actuators vol.75, p. 271-277, 1999.

COMITÊ DE ENTIDADES NO COMBATE À FOME E PELA VIDA. Disponível em: <www.coeptbrasil.org.br/noticias.asp>. Acesso em: 07 Ago. 2007.

CENTRO DE REFERÊNCIA PARA ENERGIA SOLAR E EÓLICA S. S. BRITO – CRESESB/ CEPEL, **Energia Solar: Princípios e Aplicações**. Disponível em: <www.cresesb.cepel.br>. Acesso em jul. 2004.

ENFORCE GESTÃO DE ENERGIA – Disponível em: <www.enforce.pt>. Acesso em: 21 Out. 2007.

ESER, E. et al. **Measurement of Plasma Discharge Characteristics for Sputtering Applications**, 1977.

FALCÃO, D. **Fabricação de Células Solares de CdS/ CdTe**, Dissertação de Mestrado - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2005.

FERRAZZA, F. **19.8% Efficient “Honeycomb” Textured Multicrystalline and 24.4% Monocrystalline Silicon Solar Cells**, vol. 73, no. 14, Applied Physics Letters, 1998.

FRANÇA, J. **Manual para Normalização de Publicações Técnico-Científicas**. 7.ed. Belo Horizonte: Ed. UFMG, 2004.

FRAUNHOFER INSTITUT SOLARE ENERGIE SYSTEME. Disponível em: <http://www.ise.fhg.de/english/publications/brochures_productinfos>. Acesso em: 04 Ago 2006.

GERHARDS et al. **Mechanical Microtexturization for Multicrystalline Si Solar Cells**, Universitat Konstanz, Alemanha, 2000.

GHANNAM, M. **Trends in Industrial Silicon Solar Cell Processes**. Solar Energy, Vol.59, No.1, p. 101-110, 1997.

GOETZBERGER et al. **Photovoltaic Materials: History, Status and Outlook**, Mater. Sci. Eng. R 40 (2003)1 – 46, 2003.

GOETZBERGER et al. **Solar Cells: Past, Present, Future**, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 74 (2002)1 –11, 2002.

GRANQVIST, Claes G. **Transparent Conductors as Solar Energy Materials: A Panoramic Review**, Solar Energy Materials & Solar Cells 91 (2007)1529 –1598, 2007.

GREEN, M. A. et al. **Solar cell efficiency tables: version 16**. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, Sydney, v. 8, p. 377-384, 2000.

GRIBOV, B.G. and Zinov'ev, K.V., **Preparation of High-Purity Silicon for Solar Cells**, **Research Institute of High-Purity Materials**, ul. Gogolya 11b, Moscow, 103575 Russia, February 5, 2003.

GRUPO SOLOS/ DCEA, Departamento de Ciências e Engenharia de Ambiente, 2007. Disponível em: <<http://www.dcea.fct.unl.pt/solos/climatologia>>. Acesso em: 15 Dez 2007.

GUILLET, J. et al. **Light Trapping in Thin-Film Silicon Solar Cells and Textured Substrates**, Proceedings of the 19th EU Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, June 2004, pp. 1548-1551, 2004.

HIDEN ANALYTICAL LIMITED - **Introduction to Langmuir Probe**, PLASMA DIAGNOSTICS: ESPION TECHNICAL INFORMATION 529, 2004.

HONORATO, F.P et al. **Texturização Otimizada de Células Fotovoltaicas**, SPGEE/UFMG, Belo Horizonte - MG, setembro/2005.

HELIODINÂMICA. Disponível em <<http://www.heliodinamica.com.br/downloads/HM45D12.pdf>>. Acesso em 07 Ago. 2007.

INAGAKI, Y. **Resource Conservation of Buffered HF in Semiconductor Manufacturing**. IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing, vol.15, n.4, November, 2002.

KENDALL, D.L. **Micromirror arrays using KOH:H₂O micromachining of silicon for lens templates, geodesic lenses and other applications**, Opt. Eng., vol.33, no.11, 1994.

KHARAS, B.D. **Anisotropic Resistivity in Plasma-sprayed Silicon Thick Films**. Journal of Applied Physics, vol.97, 094906, 2005.

KLAJN, Antoni. **Langmuir Probes in Switching Vacuum Arc Measurements**, Wroclaw University of Technology, Institute of Electrical Power Engineering, Poland, 2005.

KUMARAVELU, G. **Surface Texturing for Silicon Solar Cells using Reactive Ion Etching Technique**. 29th IEEE Photovoltaic specialists conference, Nova Orleans, Louisiana, EUA, 2002.

LANDSBERGER et al. **On Hillocks Generated During Anisotropic Etching of Si in TMAH**, Journal of Microelectromechanical systems, vol.5, n.2, June 1996.

LIMA MONTEIRO, D.W. et al. **Single-mask Microfabrication of Aspherical Optics using KOH Anisotropic Etching of Si**, vol.11, no.18, Optics Express, 2003.

LIMA MONTEIRO, D.W. **CMOS – based integrated wavefront sensor**, Technische Universiteit Delft, The Netherlands, 2002.

LIPINSKI et al. **The Industrial Technology of Crystalline Silicon Solar Cells**, vol 5, no. 5, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, p. 1365-1371, 2003.

MACDONALD, D. **Texturing Industrial Multicrystalline Silicon Solar Cells**, Solar World Congress, Australia, 2001.

MANSHANDEN et al. **Silicon Solar Cells Textured by Low Damage RIE with Natural Lithography**, 29th IEEE PVSC 1P2.9, The Netherlands, 2002.

MARKVART et al. **Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications**. Edited by Tom Markvart and Luis Castañer. ELSEVIER, ISBN 1-8 5 6 17-3 90-9, EUA, 2003.

MARRERO, et al., **Optimization of Sodium Carbonate Texturization on Large-Area Crystalline Silicon Solar Cells**. Solar Energy Materials e Solar Cells, 2007.

MATTOX, D.M. **Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing**, Society of Vacuum Coaters Albuquerque, New Mexico, 1998.

MAYCOCK, P. **PV News**. Ed. Fevereiro, 1989-2002.

MILES, R. W. **Photovoltaic Solar Cells: An Overview of State-of-the-art Cell Development and Environmental Issues**, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 51 (2005) 1e42, 2005.

MOEHLECKE, A. **Processamento de Células Solares de Silício com Materiais de Baixo Custo**, Anais XVII Seminário Nacional de Produção e Transmissão de Energia Elétrica – XVII SNPTEE, Uberlândia, 2003.

MOEHLECKE, A. **Comparação entre Tecnologias de Fabricação de Células Solares Bifaciais**, Anais do X CONGRESSO BRASILEIRO DE ENERGIA, v. 1, p. 576-583, Rio de Janeiro 2004.

MOEHLECKE, A. **Mercado, Física e Processamento de Células Solares: a Tecnologia de Silício Cristalino é Líder no Mercado Mundial**, Caderno Técnico de Metalurgia & Materiais, p.394-397, 2005.

MOEHLECKE, A et al. **Metalização Serigráfica de Células Solares Bifaciais Fabricadas por Processos Térmicos Rápidos**, PUCRS, 2005.

MOEHLECKE, A. **Módulos Fotovoltaicos e Fabricação de Células Solares**, II SNESF Simpósio Nacional de Energia Solar Fotovoltaica, PUCRS, 2005.

NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY – NREL. Disponível em: <www.nrel.gov/ncpv>. Acesso em Ago. 2007.

NELSON, J. **The Physics of Solar Cells**, Imperial College Press, UK, 2003.

NIJDAM, A.J. **Formation and Stabilization of Pyramidal Etch Hillocks on Silicon {100} in Anisotropic Etchant: Experiments and Monte Carlo Simulation**. Journal of Applied Physics, vo. 89, No. 7, 2001.

PARK, S.W. **New Approach to Isotropic Texturing Techniques on Multicrystalline Silicon Wafers**. Journal of Materials Science: Materials in Electronics 12 p. 619-622, 2001.

PETERSEN, K.E. **Silicon as a Mechanical Material**, proceedings of the IEEE, vol. 70, No.5, p. 420-457, 1982.

PICHEL, J. **2005 Solar Year-end Review & 2006 Solar Industry Forecast: Polysilicon Supply Constraint Limiting Industry Growth**, Renewable Energy, 2006.

POMILIO, A. Componentes Semicondutores Rápidos de Potência: Fontes chaveadas, UNICAMP, SP. Disponível em: <<http://www.dsce.fee.unicamp.br/~antenor>>. Acesso em Dez. 2007.

PROENÇA, R.T. **Pesquisa e Desenvolvimento de Filmes Finos de TiO₂ para Janelas Inteligentes**, Dissertação de Mestrado em Ciências e Técnicas Nucleares - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

RATH, J.K. **Low Temperature Polycrystalline Silicon: a Review on Deposition, Physical Properties and Solar Cell Applications**, Solar Energy Materials & Solar Cells 76, 431–487, Netherlands, 2003.

RUTHER, R. Panorama Atual da Utilização da Energia Solar Fotovoltaica e O Trabalho do Labsolar nesta Área, LABSOLAR - Laboratório de Energia Solar, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis/SC, 1999.

SAITO, Y. **Honeycomb-Textured Structures on Crystalline Silicon Surfaces for Solar Cells by Spontaneous Dry Etching with Chlorine Tri Fluoride Gas**, Solar Energy Materials & Solar Cells 91 (2007)1800 –1804, 2007.

SATO, K. **Characterization of Orientation-Dependent Etching Properties of Single-Crystal Silicon: Effects of KOH Concentration**, Sensors and Actuators A 64, p.87-93, 1998.

SEDRA, A.S; SMITH, K.C. **Microeletrônica**. 4 ed. São Paulo: Makron Books, 2000.

SHIKIDA, M. **Differences in Anisotropic Etching Properties of KOH and TMAH Solutions**, Sensors and Actuators 80 (2000) p.179-188, 2000.

SMITH, **Mass Spectrom. Ion Phys.** 19 (1976) 185, 1976.

SOLARBUZZ. Disponível em: <<http://www.solarbuzz.com/StatsCosts.htm>>. Acesso em: 07 Ago. 2007

SOLENERG ENGENHARIA E COMÉRCIO LTDA – Disponível em: <www.solenerg.com.br/conceitos>. Acesso em: 21 Out 2007.

SPRINGER et al. **Nanotextured Thin Film Silicon Solar Cells: Optical Model**. J. Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Cukrovarnicka 10, Prague 6, CZ-16253 Czech Republic, 2000.

SUÁREZ, M.P. **Dynamics of Hillocks Formation during Wet Etching**. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007.

SWART, J. **Materiais Elétricos: Fundamentos e Semicondutores**, cap. 5 UNICAMP, Campinas, SP, 2003.

TAN et al. **Mechanisms of Etch Hillock Formation**, Journal of Microelectromechanical systems, vol.5, n.1, March 1996.

TSUJINO, K. **Texturization of Multicrystalline Silicon Wafers for Solar Cells by Chemical Treatment using Metallic Catalyst**. Solar Energy Materials & Solar Cells, vol.90, p.100-110, 2006.

ANEXO A

SISTEMA DE MONITORAMENTO DO PLASMA

O sistema de monitoramento de plasma construído é apresentado na FIG. A1 a seguir:

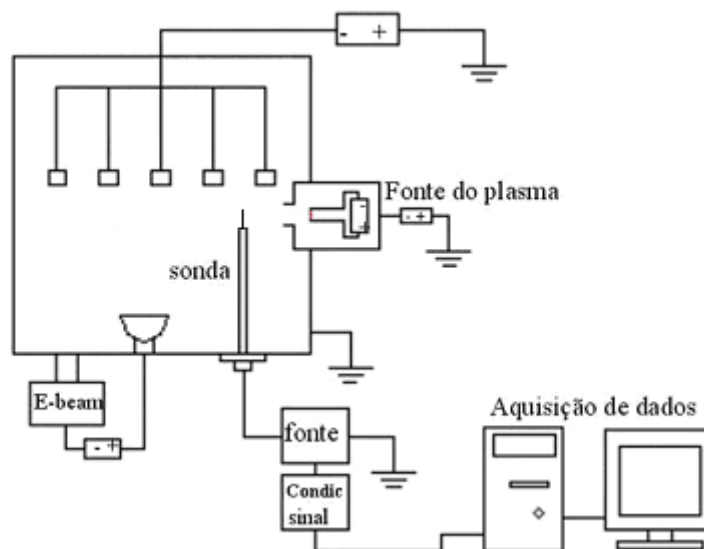


FIG. A1 – Esquema do sistema de monitoramento de plasma

Este sistema foi desenvolvido para funcionar na câmara de deposição BAI 640R, utilizada para a deposição de filme fino de Silício.

No processo de deposição de filmes para formação da junção pn interessa saber as condições do plasma, tais como densidade de íons e elétrons, temperatura, dentre outros. O conhecimento destes parâmetros facilita reproduzir o procedimento e obter melhor qualidade de deposição.

Basicamente, o sistema é constituído por uma sonda de Langmuir simples, fonte de tensão para polarização e limpeza da sonda, circuitos para condicionamento de sinais e um sistema de aquisição de dados.

- Sonda Eletrostática (ou sonda de Langmuir)

Por volta de 1976, a técnica da sonda de Langmuir foi desenvolvida na Universidade de Birmingham (Reino Unido) para estudo do ataque de elétrons, recombinação íon-elétron, recombinação íon-íon em Hélio termicamente equilibrado (SMITH, 1976). As sondas são uma boa ferramenta para obter um valor significativo da energia média do elétron e de sua

densidade, que podem ser correlacionados à intensidade de algumas linhas de emissão para o plasma. São recomendadas quando não se necessita de uma grande exatidão e quando a simplicidade do arranjo experimental é esperado. Dessa forma, algumas suposições são necessárias: a sonda não distorce o plasma e o potencial da sonda não é afetado pela corrente na sonda.

A sonda eletrostática geralmente é o método mais efetivo para diagnosticar plasmas tipo *sputtering*. Utiliza-se eletrodos suficientemente pequenos para minimizar a perturbação no plasma e obter a característica $I \times V$. A alta taxa de deposição implica uma rápida modificação da geometria da sonda e de suas propriedades elétricas, devido à deposição de filme fino na extremidade da sonda. A sonda é amplamente aplicada a plasma cc e não a plasma pulsado.

Para desempenhar medições confiáveis e reproduzíveis, é necessário controlar ou conhecer permanentemente o estado da superfície da extremidade da sonda. Como método de limpeza da sonda após as medições, a literatura cita o bombardeamento eletrônico e o bombardeamento iônico (KLAJN, 2005).

As principais vantagens de utilização da sonda eletrostática são: arranjo de medição e instrumentação relativamente simples e a medição de parâmetros locais do plasma (ESER, 1977).

As sondas induzem perturbações significantes no plasma. Estas perturbações podem mascarar as reais características do mesmo. Uma possível causa das perturbações é a emissão secundária de elétrons, induzida por elétrons energéticos do plasma, provenientes do tubo de cerâmica ou alumínio onde a sonda é inserida.

Uma sonda de metal protegida reduz substancialmente as perturbações induzidas pela sonda e reporta esta redução à menor emissão secundária de elétrons dessa sonda em relação à emissão dos tubos de cerâmica. A energia absorvida do plasma pela sonda pode causar o aquecimento desta sonda e eventualmente, sua destruição. O plasma resultante e as perdas de potência na superfície da sonda diminuem a densidade e a temperatura do plasma. Para prevenir a destruição da sonda, emprega-se sistemas de posicionamento rápido e, em alguns casos, sondas protegidas com grafita.

Especificação da sonda:

- sonda de tungstênio, fio de 1mm de diâmetro; tubo de alumina e de aço inox (proteção);
passante (o'ring) para manter vedação da câmara de deposição.

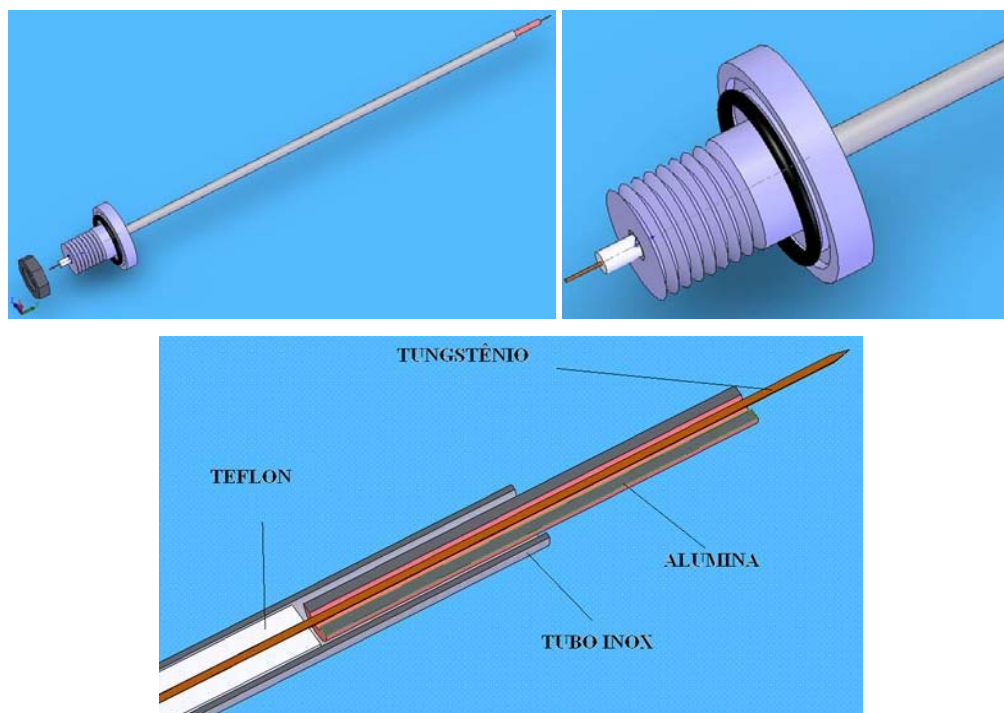


FIG. A2 - Projeto da sonda de Langmuir





FIG. A3 - Sonda de Langmuir construída

A validação da sonda foi prejudicada por problemas mecânicos. A introdução da sonda à câmara provocou fuga, impedindo a condição de vácuo e, conseqüentemente, o funcionamento da câmara.

- Fonte de Tensão para a Sonda de Langmuir

Transformador com derivação. Nveis de tensão: - 200V, +75V e +20V	Retificação da tensão através de uma ponte de diodos	Filtro capacitivo (2 capacitores eletrolíticos)	Condicionamento de sinais para possibilitar: - -75V, - -20V, - amplificar sinal de corrente coletada pela sonda, - gerar onda dente de serra, - adequar sinais à placa de aquisição.	Placa de aquisição de dados instalada em microcomputador
---	--	---	---	--

FIG. A4 – Diagrama de blocos da fonte de tensão

A FIG. A5 a seguir mostra o circuito elétrico para limpeza da sonda. Esta imagem foi gerada no *software PSpice*, específico para simulação de circuitos eletroeletrônicos.

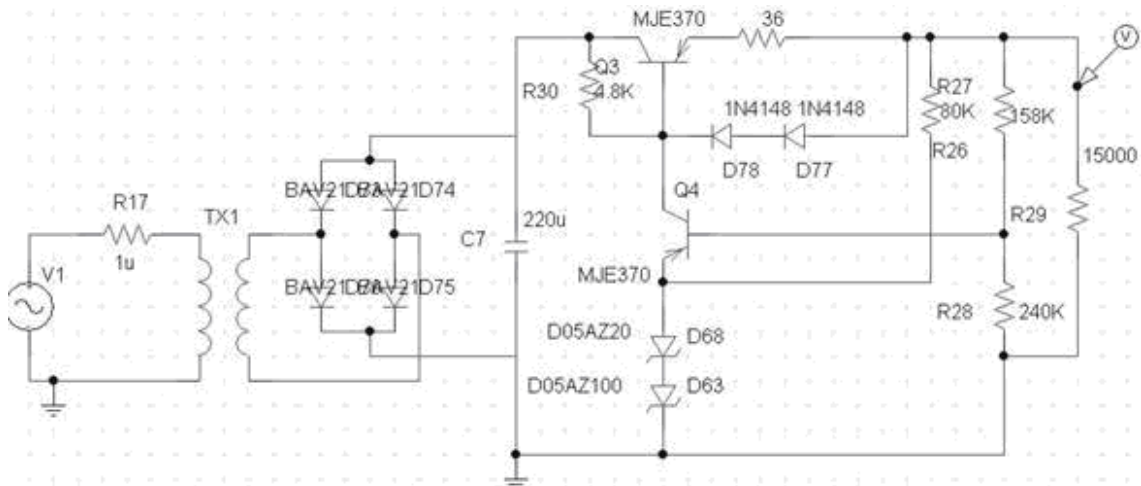


FIG A5 - Fonte de 0 a -200V: limpeza da sonda

A FIG. A6 a seguir mostra o circuito elétrico para alimentar os componentes eletrônicos do condicionamento de sinais. Está representada apenas a parte positiva do circuito.

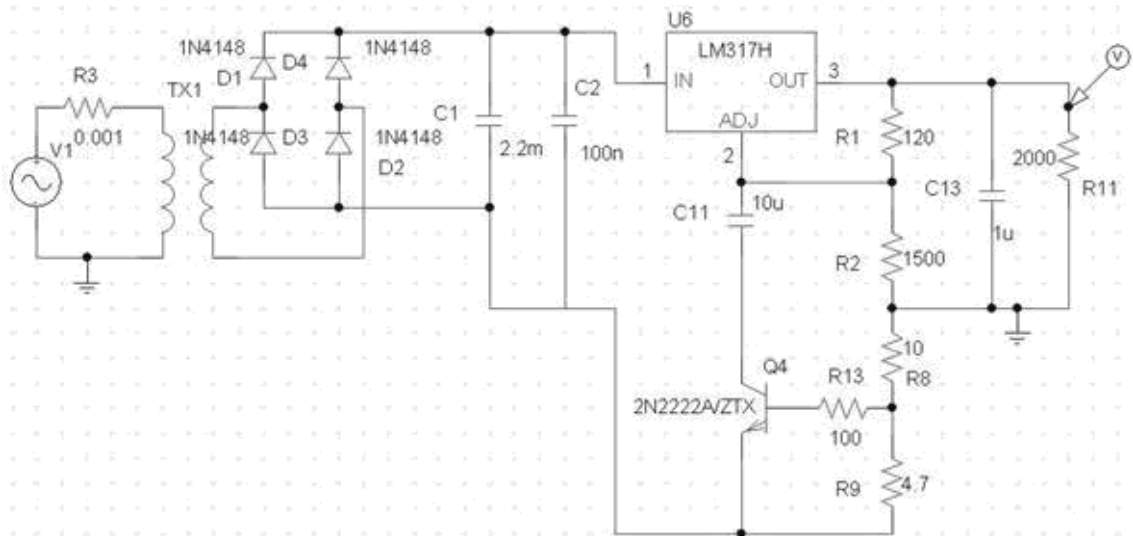


FIG. A6 - Fonte de +20V: alimentação dos componentes eletrônicos do circuito de condicionamento de sinais

Foi utilizado um resistor em série com a sonda como conversor corrente-tensão. Nos terminais deste resistor, foi utilizado um amplificador de instrumentação (INA114) que tem baixo ruído e alta precisão. A tensão aplicada à sonda é obtida por um divisor de tensão em paralelo com a sonda. Um circuito para desacoplamento elétrico (amplificador ISO124) é usado para proteger o sistema no caso de alguma perturbação elétrica no interior da câmara.

- Interface e Aquisição de Dados em Ambiente *LabView*

Placa de aquisição de dados: 2 canais de entrada analógica (leitura de corrente e tensão na sonda), um conversor analógico/ digital de 12 bits e frequência de aquisição mínima de 200mil amostras por segundo.

Foi especificada uma placa com saída analógica para posterior automatização da fonte de polarização da sonda. Sugere-se gerar o sinal na placa e amplificar externamente. Com isso, é possível sincronizar a fonte de polarização com o sistema de aquisição de dados mais facilmente. É necessário uma frequência de atualização da saída analógica semelhante a entrada analógica.

A corrente de saturação iônica da ordem de micro-Ampères é uma preocupação, devido ao ruído. É uma corrente muito baixa a ser medida. Esta parte de aquisição de dados do sistema de monitoramento de plasma não foi validada, sendo testados apenas separadamente (fontes, sonda e testes de *software*).