



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA E DE COMPUTAÇÃO
(FEEC)

HUGO DA SILVA ALVAREZ

MATERIAIS E PROCESSOS PARA APLICAÇÃO
EM CÉLULAS FOTOVOLTAICAS DE SILÍCIO
MATERIALS AND PROCESSES FOR SILICON
PHOTOVOLTAICS CELLS APPLICATION

Campinas

2021

HUGO DA SILVA ALVAREZ

MATERIAIS E PROCESSOS PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS FOTOVOLTAICAS DE
SILÍCIO

MATERIALS AND PROCESSES FOR SILICON PHOTOVOLTAICS CELLS
APPLICATION

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Elétrica, na Área de Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica.

Thesis presented to the School of Electrical and Computer Engineering of the University of Campinas in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor, in the Electrical Engineering in the area of Electronics, Microelectronics and Optoelectronics.

Orientador: Prof. Dr. José Alexandre Diniz

Coorientador: Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA
PELO ALUNO HUGO DA SILVA
ALVAREZ, E ORIENTADA PELO PROF.
DR. JOSÉ ALEXANDRE DINIZ

CAMPINAS

2021

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

AL86m Alvarez, Hugo da Silva, 1989-
Materiais e processos para aplicação em células fotovoltaicas de silício /
Hugo da Silva Alvarez. – Campinas, SP : [s.n.], 2021.

Orientador: José Alexandre Diniz.
Coorientador: Francisco das Chagas Marques.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de
Engenharia Elétrica e de Computação.

1. Camada antirrefletora. 2. Silício amorfo. 3. Células fotovoltaicas. 4. Filmes finos. 5. Espectrofotometria. 6. Microestrutura. 7. Plasma etching. I. Diniz, José Alexandre, 1964-. II. Marques, Francisco das Chagas, 1957-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Materials and processes for silicon photovoltaic cells application

Palavras-chave em inglês:

Anti-reflective coating

Amorphous silicon

Photovoltaic cells Thin

films Espectrofotometry

Microstructures Plasma

etching

Área de concentração: Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica

Titulação: Doutor em Engenharia Elétrica

Banca examinadora:

José Alexandre Diniz [Orientador]

Andresa Deoclidia Soares Cortês

Ricardo Cotrin Teixeira

Jacobus Willibrordus Swart

Leandro Tiago Manêra

Data de defesa: 21-12-2021

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Elétrica

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0003-0879-388>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/6078328823221796>

A esta tese dedico a minha mãe
Frâncis, a minha avó Maria Júlia, a
minha irmã Natália e ao meu cachorro
Billy que apesar de longe, sempre
estiveram comigo.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Com código de financiamento Capes 88882.329464/2019-01.

A minha família, em especial a minha mãe Francis, minha avó Júlia, a minha irmã Natália e ao meu pai Chertertom pelo apoio durante toda a minha jornada até a realização final deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Alexandre Diniz pelas oportunidades, apoio e orientação realizada ao longo dos seis anos de meu mestrado e doutorado.

Ao Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques pela coorientação, uso do laboratório e oportunidade de pesquisa na área de células fotovoltaicas desde minha iniciação científica.

Aos meus amigos de Campinas: João, Matheus, Luiza, Henrique, Veridiana, Pedro, Lucas e Júlia que me apoiaram, fizeram companhia e me aguentaram durante estes longos 13 anos de jornada.

Aos meus amigos de Salvador: Mário, Tamires, Nayone, Lorena e Lara, que mesmo estando longe após estes anos parece que nunca nos separamos.

A Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação (FEEC/UNICAMP), Departamento de Eletrônica e Engenharia Biomédica (DEEB/ UNICAMP), ao Centro de Componentes Semicondutores e nanotecnologias (CCSnano/ UNICAMP), ao Instituto de Física “Gleb Wataghin” (IFGW/UNICAMP), Laboratório de Pesquisas em Dispositivos (LPD), Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas (LPF) e a UNICAMP pela possibilidade de realização deste trabalho.

Ao laboratório de multiusuários do IFGW (Lamult) pelo uso do espectrofotômetro com esfera integradora.

Aos funcionários do CCSnano: Luana, Audrey, Fred, Valter e Eduardo pela paciência, manutenção dos equipamentos, montagem do simulador solar e pela ajuda para a fabricação dos dispositivos, de suas estruturas e suas medidas.

Ao Rafael Borges do LPF pela ajuda na difusão de fósforo.

Resumo

Para a aplicação em células fotovoltaicas baseadas em silício monocristalino (c-Si), esta tese tem como principal objetivo os desenvolvimentos de MATERIAIS – filmes finos de TiO_2 , Al_2O_3 e Ta_2O_3 , SiN_x , a-Si:H e Al – e de PROCESSOS – deposições por *sputtering* reativo ou por ECR-CVD, corrosões de silício, úmida, usando solução de NH_4OH , ou seca, com sistema de plasma ICP-RIE. Para isto: i) analisou-se a redução da refletância total da superfície do silício (ΔR_{Total}), com a respectiva deposição por *sputtering* reativo ou ECR-CVD dos filmes finos de óxidos (TiO_2 , Al_2O_3 , Ta_2O_3) e de nitreto (SiN_x), ambos em temperatura ambiente, para uso como camadas antirrefletoras (ARC) e aumento da eficiência da célula; ii) corroeu-se a superfície do c-Si, utilizando uma solução alcalina de NH_4OH (CMOS compatível e de baixo custo), obtendo-se estruturas periódicas de canais V-Groove, pirâmides verticais e invertidas. Visando o maior aprisionamento da luz incidente sobre o dispositivo, e consequente aumento de suas eficiências; iii) corroeu-se um substrato de Si para obtenção de microcanais (SiMCs) com 200 μm de profundidade, em um sistema ICP-RIE, com mistura de gases SF_6 e Ar. Estes SiMCs serão futuramente utilizados como trocadores de calor na parte inferior das células, possibilitando também o aumento de sua eficiência com a passagem de um líquido refrigerante. Como um tempo muito longo, da ordem de horas, é necessário para a obtenção dos SiMCs com a profundidade desejada, se vê necessário o uso de máscaras físicas (HM) resistentes à remoção pelo plasma. Para isto, elaborou-se padrões de linhas de HM de Al – transferidos por litografia e deposição térmica para a superfície do c-Si – com posteriores tratamentos de nitretação por plasma e/ou recozimento térmico. De modo a melhorar a resistência ao bombardeamento iônico, proveniente do plasma ICP-RIE, durante o processo; iv) por fim, fabricaram-se dois tipos de células fotovoltaicas. A primeira de homojunção, com diferentes formatos de SiMCs nas suas costas e difusão térmica de fósforo como camada emissora. A segunda, de heterojunção, com camada emissora de a-Si:H depositado no ECR-CVD, difundida com Al (Al-Si) com e sem SiO_2 como isolamento lateral.

Como melhores resultados: i) dos filmes analisados para possível uso como ARC, foram obtidos valores de ΔR_{Total} entre -51,7 % e -58,6 %; ii) com a texturização da superfície do silício, alcançou-se valores de refletância entre -51,6 % e -57,6 %, com alturas ou profundidades das estruturas periódicas variando entre 5,7 μm e 6,9 μm ; iii) da mesma forma, para a corrosão dos SiMCs, estabeleceram-se as taxas de corrosão do c-Si de 1,08 $\mu\text{m}/\text{min}$ e das HMs de Al entre

17 e 12 nm/min; iv) das células de homojunção fabricadas, obtiveram-se eficiências máximas entre 2,0 % e 7,97 %, após a corrosão dos SiMCs; v) para as de heterojunção, este valor foi de 1,2 % para a primeira série com estrutura c-Si/Al-Si/SiN_x, sem o SiO₂ como isolação lateral. Enquanto a segunda série, com estrutura c-Si/Al-Si e isolamento lateral de SiO₂, obteve uma eficiência máxima de 0,98 %.

Palavras-chaves: camada antirrefletora; *sputtering*; silício amorfo hidrogenado; texturização; NH₄OH; ECR-CVD; refletância; ICP-RIE; microcanais de silício; célula fotovoltaica.

Abstract

For application in photovoltaic cells based on monocrystalline silicon (c-Si), this thesis has as main objective the development of MATERIALS – thin films of TiO₂, Al₂O₃ and Ta₂O₃, SiN_x, a-Si:H and Al – and PROCESSES – depositions by reactive sputtering or by ECR-CVD, silicon etchings, wet, using NH₄OH solution, or dry, with ICP-RIE plasma system. For this: i) it was analyzed the reduction of the total reflectance of the silicon surface (ΔR_{Total}), with the deposition of thin oxides (TiO₂, Al₂O₃, Ta₂O₃) and nitride (SiN_x) films at room temperature, respectively by reactive sputtering or ECR-CVD, for the increasing of the solar cell efficiency. ii) the etching of the c-Si surface using NH₄OH, a low-cost and CMOS compatible alkaline solution, to obtain the periodic structures of V-Groove channels, vertical and inverted pyramids. Aiming to increase trapping of the incident light on the device, and consequent increase in its efficiencies; iii) the etching of the Si substrate to obtain microchannels (SiMCs) with 200 μm depth, in an ICP-RIE system, with a gas mixture of SF₆ and Ar. These SiMCs will be used in the future as heat exchangers into the rear side of the solar cells, also making it possible to increase their efficiency with the passage of a coolant liquid. While it is necessary a long time, in order of hours, to obtain the SiMCs with the desired depth, making required the use plasma resistant hardmasks (HM). For this, patterns of Al HM lines were elaborated – transferred by lithography and thermal deposition to the c-Si surface – with subsequent treatments of plasma nitriding and/or thermal annealing. To improve the resistance to ion bombardment from the ICP-RIE plasma during the process; iv) finally, two types of photovoltaic cells were manufactured: the first is a homojunction, with different SiMCs shapes on its rear side and thermal diffusion of phosphorus as the emitting layer. The second is a heterojunction, with a-Si:H emitting layer deposited on the ECR-CVD, Al diffused (Al-Si) with and without SiO₂ as lateral isolation.

As better results: i) of the analyzed films for possible use as ARC, values of ΔR_{Total} between -51.7 % and -58.6 % were obtained; ii) with the texturing of the silicon surface, reflectance values between -51.6 % and -57.6 % were reached, with heights or depths of the periodic structures varying between 5.7 μm and 6.9 μm ; iii) similarly, for the SiMCs etchings, etching rates of 1.08 $\mu\text{m}/\text{min}$ for the c-Si, and between 17 and 12 nm/min Al HMs were established; iv) from the manufactured homojunction cells, maximum efficiencies between 2.0% and 7.97% were obtained after the SiMCs etching; v) for the heterojunctions, this value

was 1.2% for the first series with c-Si/Al-Si/SiN_x structure, without SiO₂ as lateral insulation. While the second series, with c-Si/Al-Si structure and SiO₂ side insulation, obtained a maximum efficiency of 0.98%.

Keywords: anti-reflective coating; sputtering; hydrogenated amorphous silicon; texturing; NH₄OH; ECR-CVD; reflectance; ICP-RIE; silicon microchannels; photovoltaic cell.

Lista de ilustrações

FIG. 1.1: GRÁFICO COM A EVOLUÇÃO DOS RECORDES DE EFICIÊNCIA DOS VÁRIOS TIPOS DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS AO LONGO DE SEIS DÉCADAS DO TEMPO DISPONIBILIZADO PELA NREL (NREL, 2021). (ADAPTADO).....	28
FIG. 1.2: ESTADO DA ARTE DOS TIPOS DE CÉLULAS PV DE HOMO E HETEROJUNÇÃO FABRICADAS E PESQUISADAS ATUALMENTE, COM SEUS RESPECTIVOS RECORDES DE EFICIÊNCIA, ADAPTADO DE YOSHIKAWA, KUNTA ET AL (YOSHIKAWA ET AL., 2017). A) CÉLULA HMJ AL-BSF, COM RECORDE DE EFICIÊNCIA DE 20,29 % (KIM ET AL., 2017); B) CÉLULA HMJ PERC, COM RECORDE DE EFICIÊNCIA DE 24,06 % (WANG, 2019); C) CÉLULA HJ HIT, COM RECORDE DE EFICIÊNCIA DE 24,7 % (TAGUCHI ET AL., 2014); D) CÉLULA HJ N-TOPCON, COM RECORDE DE EFICIÊNCIA DE 25,7 % (RICHTER ET AL., 2017); E) CÉLULA HJ IBS, COM RECORDE DE EFICIÊNCIA DE 26,7 % (YOSHIKAWA ET AL., 2017).....	30
FIG. 1.3: ESTRUTURAS FINAIS ESPERADAS A SEREM REALIZADAS NESTE TRABALHO. A) FILMES FINOS ARC DE TiO_2 , SiNx , Al_2O_3 E Ta_2O_5 , DEPOSITADOS POR <i>SPUTTERING</i> REATIVO E NO ECR-CVD, DOS FILMES DE A-SI:H _{1W/3W/5W} (ANTES DA DIFUSÃO DE AL) E AL-SI _{1W/3W/5W} (APÓS A DIFUSÃO DE AL); B) MICROTEXTURAS ORDENADAS NO FORMATO DE CANAIS V-GROOVE, PIRÂMIDES VERTICAIS E PIRÂMIDES INVERTIDAS, CORROÍDAS NA SUPERFÍCIE DO C-SI UTILIZANDO UMA SOLUÇÃO BÁSICA DE NH_4OH ; B) CORROSÃO DE SIMCS COM 200 μm DE PROFUNDIDA NO ICP-RIE, USANDO SF_6/AR COMO MISTURA DE GASES E COM HM DE AL, ALN, AL RECOZIDO, ALN RECOZIDO. CÉLULAS PV COM DIFERENTES PADRÕES DE SIMCS E CONTATOS POSTERIORES; C) CÉLULAS PV DE HJ, SÉRIE 1 (S1) SÉRIE 2 (S2), FEITAS COM AL-SI _{1W/3W/5W} COMO CAMADA EMISSORA DO TIPO-P.....	36
FIG. 2.1: ESPECTRO DE IRRADIÂNCIA SOLAR NO NÍVEL DO MAR (VERMELHO) (NICK84, 2013) (ADAPTADO).....	39
FIG. 2.2: COEFICIENTES DE ABSORÇÃO PARA A-SI:H, C-SI E A-SI GE:H (SILÍCIO-GERMÂNIO)(SMETS ET AL., 2016) (ADAPTADO).....	39
FIG. 2.3: CURVAS CARACTERÍSTICAS DE UMA CÉLULA PV SEM (A) E SOB (B) ILUMINAÇÃO, COM I_{sc} , $I_{m\acute{a}x}$, V_{oc} E $V_{m\acute{a}x}$ DESTACADOS (GREEN, 1982; WENHAM ET AL., 2007) (ADAPTADO).	40
FIG. 2.4: CIRCUITO EQUIVALENTE DE UMA CÉLULA SOLAR (GREEN, 1982; WENHAM ET AL., 2007) (ADAPTADO).....	41
FIG. 2.5: EFEITOS DE INTERFACE CRIADOS PELA ARC DE EFEITO DE QUARTO DE ONDA, COM A SUA ESPESSURA E ÍNDICES DOS REFRAÇÃO MEIOS DESTACADOS (GREEN, 1982) (ADAPTADO).....	42
FIG. 2.6: ESQUEMATIZAÇÃO DE UMA DEPOSIÇÃO ALD. A) ADIÇÃO DO GÁS PRECURSOR A CÂMARA PARA ADSORÇÃO NA SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO; B) PURGA DE REMOÇÃO DO GÁS PRECURSOR; C) ADIÇÃO DO SEGUNDO GÁS PRECURSOR, PARA REMOÇÃO DO EXCESSO	

DE LIGANTES; D) PURGA DE REMOÇÃO DO SEGUNDO GÁS PRECURSOR. (ZAERA, 2012) (ADAPTADO).....	44
FIG. 2.7: : ESQUEMA DO SISTEMA ECR-CVD UTILIZADO NA DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE Si_xN_y E DE A-Si:H (ALVAREZ, 2017; MANERA, 2004), (ADAPTADO).....	45
FIG. 2.8: PLANOS CRISTALINOS (100), (110) E (110) DO C-SI (GREEN, 1982) (ADAPTADO).	47
FIG. 2.9: ESQUEMÁTICO DAS INTERAÇÕES DA LUZ NA SUPERFÍCIE DO SILÍCIO. COM A INCIDÊNCIA E REFLEXÃO DA LUZ EM UMA DAS FACETAS <111> DA SUPERFÍCIE TEXTURIZADA, ANGULADA $54,7^\circ$ COM RELAÇÃO A SUPERFÍCIE (100) DO SUBSTRATO (FASHINA ET AL., 2015) (ADAPTADO).	48
FIG. 2.10: ESQUEMA DE UMA CÂMARA DE ICP-RIE (HÖNL ET AL., 2018; “INDUCTIVELY COUPLED PLASMA RIE ETCHING (ICP) - OXFORD INSTRUMENTS”, [S.D.]; LEE ET AL., 1998) (ADAPTADO).	50
FIG. 3.1: ESQUEMÁTICO DO ESPALHAMENTO POR <i>SPIN-COATING</i> DOS FILMES DE FOTORRESISTE UTILIZADOS NA FOTOLITOGRAFIA. A) DEPOSIÇÃO DO MATERIAL A SER ESPALHADO NO CENTRO DA AMOSTRA; B) ROTAÇÃO DA AMOSTRA EM ALTAS VELOCIDADES PARA A FORMAÇÃO DE FILMES UNIFORMES; C) FILME EM REPOUSO PARA EVAPORAÇÃO DOS SOLVENTES.....	55
FIG. 3.2: ESQUEMÁTICO DO REATOR DE CORROSÃO UTILIZADO PARA A TEXTURIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO SILÍCIO UTILIZANDO SOLUÇÃO DE NH_4OH (SILVA, 2012) (ADAPTADO).....	58
FIG. 3.4: ESQUEMÁTICO DAS ETAPAS DO PROCESSO REALIZADO PARA A CORROSÃO MICROTXTURAS ORDENADAS NOS PADRÕES DE V-GROOVE (A), PIRÂMIDES VERTICAIS (B) E PIRÂMIDES INVERTIDAS NA SUPERFÍCIE DE C-SI UTILIZANDO NH_4OH . (ALVAREZ ET AL., 2021A) (ADAPTADO).....	62
FIG. 3.5: PADRÃO DE LINHAS PARALELAS COM $4\ \mu\text{M}$ DE LARGURA, ESPAÇADAS $6\ \mu\text{M}$ ENTRE SI, DA MÁSCARA DE CROMO DE CAMPO CLARO, UTILIZADA PARA A TEXTURIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS DE V-GROOVE, PIRÂMIDES VERTICAIS E PIRÂMIDES INVERTIDAS NA SUPERFÍCIE DO C-SI.....	63
FIG. 3.6: ESQUEMÁTICO PARA OBTENÇÃO DA PROFUNDIDADE, D_c , DO CANAL COMO A DIFERENÇA ENTRE A ALTURA DO TOPO DO MICROPILAR E DE SEU FUNDO.....	65
FIG. 3.7: ESQUEMÁTICO DA CORROSÃO DO ÚNICO SIMC ENTRE DUAS PLACAS DE ALUMINA PARA OBTENÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO DA RECEITA UTILIZADA. A) ANTES DA CORROSÃO NO ICP-RIE; B) APÓS A CORROSÃO NO ICP-RIE.....	66
FIG. 3.8: ESQUEMA DAS ETAPAS DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DOS SIMCS NAS QUATRO AMOSTRAS COM DIFERENTES ESTRUTURAS DE HMS DE AL A AMOSTRA 1 (CONTROLE), AMOSTRA 2 (ESTRUTURA ALN/AL), AMOSTRA 3 (ESTRUTURA AL RECOZIDO) E AMOSTRA 4 (ESTRUTURA ALN/AL RECOZIDO). (ALVAREZ ET AL., 2021B) (ADAPTADO).....	68
FIG. 3.9: MÁSCARA DE LINHAS COM $200\ \mu\text{M}$ DE LARGURA, ESPAÇADAS $800\ \mu\text{M}$ ENTRE SI, UTILIZADAS PARA A CORROSÃO DOS SIMCS COM HMS DE AL.....	69

- FIG. 3.10: MÁSCARA DE FOTOLITO EM CAMPO ESCURO DISPONIBILIZADA PELA STEER DA USP DE SÃO CARLOS, PARA A CORROSÃO DOS SIMCS COM PROFUNDIDADE DE 200 μM , EM CANAIS DE 200 μM DE LARGURA ESPAÇADAS POR LINHAS DE 200 μM ENTRE SI70
- FIG. 3.11: ESQUEMA DE FABRICAÇÃO DAS CÉLULAS FOTOVOLTAICAS DE CONTROLE E AS SIMCS E DA AMOSTRA CONTROLE.....73
- FIG. 3.12: PADRÕES DE MÁSCARAS UTILIZADOS PARA A FABRICAÇÃO E CORROSÃO DOS SIMCS EM CÉLULAS FOTOVOLTAICAS. PADRÃO A: PADRÃO MÁSCARA DE CROMO, DE CONTATOS FRONTAIS COM 14 *FINGERS* COM DIMENSÕES 2,0 CM X 30 μM , UMA *BUSBAR* COM DIMENSÕES 2,0 X 0,1 CM COM UM *PAD* DE MEDIDA COM DIMENSÕES DE 2,1 X 2,0 MM; PADRÃO B: PADRÃO DE CÍRCULOS COM 200 μM , EM PRETO, ESPAÇADOS 60 μM ENTRE SI, PARA OS PRIMEIROS VIZINHOS; PADRÃO C: PADRÃO DE LINHAS PARALELAS COM 800 μM DE LARGURA, EM PRETO, ESPAÇADAS 200 μM ENTRE SI; PADRÃO D: PADRÃO DE LINHAS PARALELAS COM 100 μM DE LARGURA, EM PRETO, ESPAÇADAS 900 MM ENTRE SI;74
- FIG. 3.13: ESQUEMA DE FABRICAÇÃO DA PRIMEIRA SÉRIE DE CÉLULAS HJS FABRICADAS, UTILIZANDO OS FILMES DE A-SI:H DEPOSITADO POR ECR-CVD E DOPADOS DO TIPO-P COM AL.77
- FIG. 3.14: PADRÕES DE MÁSCARA DE FOTOLITO UTILIZADOS NAS ETAPAS DE FOTOLITOGRAFIA PARA A FABRICAÇÃO DAS CÉLULAS SOLARES HJS UTILIZANDO A-SI:H DEPOSITADO POR ECR-CVD E DOPADO COM AL DIFUNDIDO A BAIXA TEMPERATURA. PADRÃO A: MÁSCARA DE CAMPO ESCURO PARA DEPOSIÇÃO DE AL SOBRE A-SI:H EM UMA REGIÃO DE 25 X 20 MM; PADRÃO B: MÁSCARA DE CAMPO CLARO PARA PROTEÇÃO DE UMA REGIÃO DE 25 X 20 MM; PADRÃO C: MÁSCARA DE CAMPO ESCURO DA REGIÃO DE CONTATOS DE 25 X 20 MM, COM 19 *FINGERS* COM DIMENSÕES DE 25 MM X 24 μM UM *BUSBAR* COM DIMENSÕES DE 20 MM X 1,5 MM.....78
- FIG. 3.15: ESQUEMA DE FABRICAÇÃO DA SEGUNDA SÉRIE DE CÉLULAS HJS FABRICADAS, UTILIZANDO OS FILMES DE A-SI:H DEPOSITADO POR ECR-CVD E DOPADOS DO TIPO-P COM AL.80
- FIG. 4.1: ESPECTRO DE REFLETÂNCIA ENTRE OS COMPRIMENTOS DE ONDA DE 300 NM E 1200 NM DA AMOSTRA DE CONTROLE DE C-SI POLIDO (LINHA PRETA), DOS FILMES DE TiO_2 (LINHA AZUL), SiN_x (LINHA VERMELHA), Al_2O_3 (LINHA VERDE) E Ta_2O_5 (LINHA ROSA), COM AS REGIÕES DOS ESPECTROS DO UV, VIS E NIR EVIDENCIADOS E SEUS RESPECTIVOS VALORES DE $R_{\text{MÍN}}$ E $\Lambda_{\text{MÍN}}$83
- FIG. 4.2: ESPECTROS DE REFLETÂNCIA ENTRE OS COMPRIMENTOS DE ONDA DE 300 NM E 1200 NM DA AMOSTRA DE CONTROLE DE C-SI POLIDO (EM LINHAS PRETAS) E DOS FILMES A-SI:H_{1w} E AL-SI_{1w} (EM LINHA AZUL), A-SI:H_{3w} E AL-SI_{3w} (EM LINHA VERMELHA) E A-SI:H_{5w} E AL-SI_{5w} (EM LINHA VERDE), ANTES (A) E DEPOIS (B) DA DIFUSÃO DE ALUMÍNIO A 450°C DURANTE 30 MIN, COM AS REGIÕES DOS ESPECTROS DO UV, VIS E NIR EVIDENCIADOS E SEUS RESPECTIVOS VALORES DE $R_{\text{MÍN}}$ E $\Lambda_{\text{MÍN}}$86
- FIG. 4.3: IMAGENS DE MICROSCOPIA ÓPTICA DAS SUPERFÍCIES DAS AMOSTRAS DE C-SI, APÓS AS ETAPAS I.C, II.C E III.F DO PROCESSO DE TEXTURIZAÇÃO, COM OS PADRÕES PERIÓDICOS

DE: A) LINHAS PARALELAS, PARA DEFINIÇÃO DOS CANAIS V-GROOVE; B) DE QUADRADOS, PARA DEFINIÇÃO DAS PIRÂMIDES VERTICAIS; C) LINHAS CRUZADAS, PARA DEFINIÇÃO DAS PIRÂMIDES INVERTIDA (COM AS DIFERENTES CORES DOS FILMES DE SiO_2). (ALVAREZ ET AL., 2021A) (ADAPTADO).....	88
FIG. 4.4: IMAGENS SEM DAS SUPERFÍCIES DAS AMOSTRAS DE C-SI APÓS O PROCESSO DE TEXTURIZAÇÃO E REMOÇÃO DE SiO_2 . (A) VISTAS DE TOPO E (D) 52 ° INCLINADAS DOS CANAIS PERIÓDICOS DE V-GROOVE; (B) VISTAS DE TOPO E (E) 48 ° INCLINADAS DAS PIRÂMIDES PERIÓDICAS VERTICAIS; (C) VISTA SUPERIOR E (F) VISTAS INCLINADAS DE 30 ° DAS PIRÂMIDES PERIÓDICAS INVERTIDAS. (ALVAREZ ET AL., 2021A) (ADAPTADO)	90
FIG. 4.5: IMAGEM SEM EM CORTE TRANSVERSAL DE DUAS PIRÂMIDES PERIÓDICAS VERTICAIS, COM ÂNGULOS DE 69,3 ° E 55,4 °, RESPECTIVAMENTE, ENTRE AS FACETAS DAS PIRÂMIDES E ENTRE AS FACETAS E A BASE DO SUBSTRATO DE SI. (ALVAREZ ET AL., 2021A) (ADAPTADO).....	92
FIG. 4.6: ESPECTROS DE REFLETÂNCIA ENTRE OS COMPRIMENTOS DE ONDA DE 300 NM A 1200 NM DO SUBSTRATO DE CONTROLE DE C-SI POLIDO E DAS AMOSTRAS COM ESTRUTURAS DE V-GROOVE (EM LINHA AZUL), PIRÂMIDES VERTICAIS (EM LINHA VERMELHA) E PIRÂMIDES INVERTIDAS (EM LINHA VERDE) RESPECTIVAMENTE. (ALVAREZ ET AL., 2021A) (ADAPTADO).....	93
FIG. 4.7: CORROSÃO DE UM ÚNICO SIMC ENTRE DUAS PLACAS DE ALUMINA EM UMA LÂMINA DE C-SI NO SISTEMA ICP-RIE, UTILIZANDO SF_6/AR COMO MISTURA DE GASES. A) FOTOGRAFIA DESTA AMOSTRA APÓS A CORROSÃO, EXPLICITANDO O ÚNICO SIMC CORROÍDO E AS REGIÕES NÃO ATACADAS PELO PLASMA PROTEGIDAS PELA ALUMINA; B) PERFIL DO ÚNICO SIMC CORROÍDO COM AS SUAS RESPECTIVAS DIMENSÕES (LARGURA E PROFUNDIDADE), OBTIDO POR PERFILOMETRIA.	95
FIG. 4.8: PERFIL DOS SIMCS CORROÍDOS NO ICP-RIE UTILIZANDO SF_6/AR COMO MISTURA DE GASES E QUATRO DIFERENTES TIPOS DE HM DE AL APÓS: A) 100 MIN DE CORROSÃO E B) 150 MIN DE CORROSÃO. (ALVAREZ ET AL., 2021B) (ADAPTADO).....	96
FIG. 4.9: DIMENSÕES DOS SIMCS ESPERADOS APÓS 100 MIN E 150 MIN DE CORROSÃO NO ICP-RIE UTILIZANDO SF_6/AR COMO MISTURA DE GASES E QUATRO DIFERENTES TIPOS DE HM DE AL APÓS. (ALVAREZ ET AL., 2021B) (ADAPTADO).....	97
FIG. 4.10: ESQUEMÁTICO DOS MICROPILARES DE C-SI DOS SIMCS NAS AMOSTRAS DE 1 A 4 APÓS OS 100 MIN DE PROCESSO NO ICP-RIE, EM COMPARAÇÃO COM O MICROPILAR ESPERADO. (ALVAREZ ET AL., 2021B) (ADAPTADO)	98
FIG. 4.11: ESQUEMÁTICO DA ESTRUTURA DE MICROPILAR DOS SIMCS NA AMOSTRA 4 APÓS 150 MIN DE CORROSÃO NO ICP-RIE, EM COMPARAÇÃO COM O RESULTADO ESPERADO. (ALVAREZ ET AL., 2021B) (ADAPTADO)	99
FIG. 4.12: IMAGENS SEM DA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS APÓS 150 MIN DE CORROSÃO NO ICP-RIE. (A) AMOSTRA 1, CONTROLE, COM HM DE AL SEM TRATAMENTOS; (B) AMOSTRA 2, COM HM DE AL NITRETADO (ESTRUTURA ALN/AL); (C) AMOSTRA 3, COM A ESTRUTURA AL	

RECOZIDO; (D) AMOSTRA 4, COM HM DE AL RECOZIDO E NITRETATO (ESTRUTURA ALN/AL RECOZIDO). (ALVAREZ ET AL., 2021B) (ADAPTADO).....	101
FIG. 4.13: IMAGENS SEM DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA 4, COM A HM DE ALN/AL RECOZIDO, APÓS OS 150 MIN DE CORROSÃO. (A) VISTA DE CIMA DA AMOSTRA; (B) VISTA LATERAL DAS PAREDES DOS MICROPILARES C-SI; (C) DETALHE DA VISTA SUPERIOR DO ASPECTO GRANULAR E ÁSPERO DO MICROPILAR DE C-SI; (D) DETALHE DA VISTA SUPERIOR DO FUNDO DO CANAL. (ALVAREZ ET AL., 2021B) (ADAPTADO).....	102
FIG. 4.14: ESPECTRO EDS NA SUPERFÍCIE DOS MICROPILARES DE C-SI DA AMOSTRA 1 COM HM DE AL (CONTROLE), AMOSTRA 2 COM HM DE ALN, AMOSTRA 3 COM HM DE AL RECOZIDO E AMOSTRA 4 COM HM DE ALN RECOZIDO, REPRESENTADOS RESPECTIVAMENTE PELAS LINHAS PRETA, VERMELHA, AZUL E VERDE, APÓS OS 150 MIN DE CORROSÃO NO ICP-RIE. (ALVAREZ ET AL., 2021B) (ADAPTADO)	103
FIG. 4.15: FOTOGRAFIAS DA SUPERFÍCIE DA LÂMINA DE C-SI, APÓS AS ETAPAS DE: A. TRANSFERÊNCIA DO PADRÃO DA MÁSCARA PARA O FOTORRESISTE; B. CORROSÃO DAS REGIÕES NÃO PROTEGIDAS DO FILME DE AL; C. CORROSÃO DO C-SI NO ICP-RIE POR 225 MIN DE PROCESSO UTILIZANDO SF ₆ /AR COMO MISTURA DE GASES.....	105
FIG. 4.16: PERFIL DA PROFUNDIDADE OBTIDA EM UMA DAS REGIÕES AO LADO DOS SIMCS CORROÍDAS USANDO O SISTEMA ICP-RIE COM SF ₆ /AR COMO MISTURA DE GASES E APÓS O FIM DO PRIMEIRO CICLO (LINHA PRETA), SEGUNDO CICLO (LINHA VERMELHA) E TERCEIRO CICLO (LINHA AZUL).....	106
FIG. 4.17: TAXAS DE CORROSÃO E DC BIAS, EM LINHAS PRETAS E VERMELHAS, DAS AMOSTRAS CORROÍDAS COM: A) A RECEITA (II) COM VARIAÇÃO DO FLUXO DE SF ₆ ; B) A RECEITA (III) COM VARIAÇÃO DA PRESSÃO; C) A RECEITA (IV) COM VARIAÇÃO DO FLUXO DE AR; D) A RECEITA (V) COM VARIAÇÃO DA P _{RIE}	107
FIG. 4.18: RESUMO DAS MELHORES TAXAS DE CORROSÃO PARA CADA PROCESSO DE OTIMIZAÇÃO REALIZADO NO ICP-RIE UTILIZANDO SF ₆ /AR COMO MISTURA DE GASES. COM: A AMOSTRA 1 SENDO A AMOSTRA COM A MELHOR TAXA DE CORROSÃO A PARTIR DA VARIAÇÃO DO FLUXO DE SF ₆ , A AMOSTRA 2 SENDO A AMOSTRA COM A MELHOR TAXA DE CORROSÃO A PARTIR DA VARIAÇÃO DA PRESSÃO, A AMOSTRA 3 SENDO A AMOSTRA COM A MELHOR TAXA DE CORROSÃO A PARTIR DA VARIAÇÃO DO FLUXO DE AR E A AMOSTRA 4 SENDO A AMOSTRA COM A MELHOR TAXA DE CORROSÃO A PARTIR DA VARIAÇÃO DA P _{RIE}	109
FIG. 4.19: SIMCS CORROÍDOS NO ICP-RIE, UTILIZANDO SF ₆ /AR COMO MISTURA DE GASES E A RECEITA COM ALTA DE CORROSÃO DE 4,2 μM/MIN DA TABELA 4.8. A) PERFIL DA AMOSTRA OBTIDO POR PERFILOMETRIA; B) IMAGEM SEM MOSTRANDO OS MICROCANAIS CORROÍDOS; C) IMAGEM SEM FRONTAL DE UM DOS MICROPILARES CORROÍDOS, MOSTRANDO EM DETALHES O PERFIL DA CORROSÃO.	110
FIG. 4.20: IMAGENS ÓPTICAS DA SUPERFÍCIE DAS COSTAS DAS AMOSTRAS, APÓS A DEFINIÇÃO DOS CONTATOS DE AL UTILIZANDO OS PADRÕES DA FIG. 3.12 (ETAPA II.O) E REMOÇÃO DO FOTORRESISTE UTILIZADO (ETAPA II.P). A) COM ZOOM DE 5X, AMOSTRA COM O PADRÃO	

DE CONTATOS CIRCULARES DE AL (FIG. 3.12.B) COM ~194 μM DE DIÂMETRO, ESPAÇADOS ENTRE ~58 μM ENTRE OS PRIMEIROS VIZINHOS E 162 μM ENTRE OS SEGUNDOS POR UMA CAMADA DE SiO_2 ; B) COM ZOOM DE 5X, AMOSTRA COM O PADRÃO DE CANAIS FINOS (FIG. 3.12.C) COM ~216 μM DE LARGURA, ESPAÇADOS 799 μM ENTRE SI, PELOS CONTATOS DE AL; C) COM ZOOM DE 2,5X, AMOSTRA COM O PADRÃO DE CANAIS LARGOS (FIG. 3.12.C) DE 790 μM , ESPAÇADOS 215 μM ENTRE SI, POR LINHAS DE AL 215 μM , CUJA A DEPOSIÇÃO FOI REALIZADA SOBRE AS LINHAS DO PADRÃO DA FIG. 3.12.D.	112
FIG. 4.21: IMAGENS ÓPTICAS DE SUPERFÍCIE, EM CAMPO ESCURO, DA SUPERFÍCIE DAS COSTAS DAS AMOSTRAS COM MÁSCARAS FÍSICAS E AL, EM MEIO A UMA CAMADA DE SiO_2 , APÓS A CORROSÃO DE 90 MIN NO ICP-RIE LAM RESEARCH ADAPTADO (ETAPA II.Q). COM AS REGIÕES DE CANAIS EM MAGENTA E A DE CONTATOS EM ROSA. A) COM ZOOM DE 5X, A AMOSTRA COM O PADRÃO DE CONTATOS CIRCULARES NAS COSTAS; B) COM ZOOM DE 2,5X, A AMOSTRA COM O PADRÃO DE CANAIS FINOS NAS COSTAS E CONTATOS LARGOS; C) COM ZOOM 2,5X, A AMOSTRA COM O PADRÃO DE CANAIS LARGOS E CONTATOS FINOS.	114
FIG. 4.22: PERFIL DOS SIMCS CORROÍDOS NAS COSTAS DOS DISPOSITIVOS FABRICADOS, E SUAS DIMENSÕES, UTILIZANDO A RECEITA DE CORROSÃO DA TABELA 3.13 COM O PLASMA DE SF_6/N_2 NO ICP-RIE LAM RESEARCH ADAPTADO E MÁSCARAS FÍSICAS DE AL EM PADRÃO CIRCULAR (A), PADRÃO DE CANAIS FINOS (B) E PADRÃO DE CANAIS LARGOS (C).....	115
FIG. 4.23: ETAPA II.Q EXTRA DE DEPOSIÇÃO DE 500 NM PARA DE AL POR SPUTTERING NAS COSTAS DAS AMOSTRAS, PARA REPOR O METAL DE CONTATO REMOVIDO DURANTE A CORROSÃO DOS SIMCS NO ICP-RIE.	117
FIG. 4.24 CURVAS CARACTERÍSTICAS IV - ESCURO (A), LOGIV - ESCURO (B) E IV - CLARO (C) DAS CÉLULAS SIMCS FABRICADAS, PÓS-ETAPA II.M - 5 MIN, EM LINHAS SÓLIDAS, E PÓS-ETAPA II.R - 10 MIN, EM LINHAS PONTILHADAS, PARA AS AMOSTRAS COM PADRÃO CIRCULAR, CANAIS FINOS E CANAIS LARGOS, REPRESENTADOS RESPECTIVAMENTE EM LINHAS PRETAS, AZUIS E VERMELHAS. E, PARA A AMOSTRA SEM PADRÃO DE CONTROLE, EM LINHAS VERDES, PÓS-ETAPA I.K - 5 MIN E PÓS-ETAPA I.K - 10 MIN.	118
FIG. 4.25: CURVAS CARACTERÍSTICAS LINEARES IV NO ESCURO (A) LOGIV NO ESCURO (B) E LINEAR IV NO CLARO (C) DAS CÉLULAS HJS FABRICADAS NA S1, PÓS-ETAPA R - 2 MIN (LINHAS SÓLIDAS) E PÓS ETAPA S - 10 MIN (LINHAS PONTILHADAS), PARA AS AMOSTRAS AL-SI _{1W} *, AL-SI _{3W} E AL-SI _{5W} REPRESENTADAS EM LINHAS PRETAS, AZUIS E VERMELHAS, RESPECTIVAMENTE.	125
FIG. 4.26: CURVAS CARACTERÍSTICAS IV - ESCURO (A), LOGIV - ESCURO (B) E IV - CLARO (C) DAS CÉLULAS HJS FABRICADAS NA S2, PÓS-ETAPA N - 2 MIN, EM LINHAS SÓLIDAS, E PÓS-ETAPA O - 6 MIN, EM LINHAS PONTILHADAS. AS AMOSTRAS AL _{10S} -SI _{1W} , AL _{10S} -SI _{3W} E AL _{10S} -SI _{5W} ESTÃO REPRESENTADAS EM LINHAS PRETAS, AZUIS E VERMELHAS, RESPECTIVAMENTE.	133
FIG. A.0.1: DIAGRAMA DE BANDAS DE UM SEMICONDUTOR INTRÍNSECO (A), TIPO N (B) E TIPO P (C). (SZE; NG, 2006) (ADAPTADO).....	161

FIG. A.0.2: ESTRUTURA FÍSICA DE UMA JUNÇÃO PN COM O CAMPO ELÉTRICO (E) INDICADO. (SZE; NG, 2006) (ADAPTADO)..... 162

FIG. A.0.3: DIAGRAMA DE BANDAS DE UMA JUNÇÃO DO M-S, PARA O SEMICONDUTOR N:C-SI E N⁺:C-SI, TAL QUE ANTES (A E D) E DEPOIS (B E E) DO CONTATO, COM A ESQUEMATIZAÇÃO DA BARREIRA SCHOTTKY (Φ_B) FORMADA POR ESTAS JUNÇÕES, E AS CURVAS RETIFICADORA (C) E ÔHMICA (F) OBTIDAS APÓS ESTES CONTATOS. COM E_C SENDO A ENERGIA DA BANDA DE CONDUÇÃO, E_V A ENERGIA DA BANDA DE VALÊNCIA E E_F A ENERGIA DO NÍVEL DE FERMI. (ASHCROFT; MERMIN, 1976; SZE; NG, 2006)..... 163

Lista de tabelas

TABELA 2.1: ALGUMAS DAS CAMADAS ANTIRREFLETORAS UTILIZADAS NA LITERATURA COM SEUS RESPECTIVOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO.	43
TABELA 2.2: PROCESSOS DE TEXTURIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO SILÍCIO COM RELAÇÃO ÀS ESTRUTURAS DE PIRÂMIDES VERTICAIS RANDÔMICA, PIRÂMIDES INVERTIDAS RANDÔMICAS, CANAIS PERIÓDICOS V-GROOVE, PIRÂMIDES PERIÓDICAS VERTICAIS E PIRÂMIDES PERIÓDICAS INVERTIDAS, COM OS SEUS RESPECTIVOS VALORES MÍNIMOS DE REFLETÂNCIA E COMPATIBILIDADE CMOS ENCONTRADOS NA LITERATURA. (ALVAREZ ET AL., 2021A) (ADAPTADO).....	48
TABELA 3.1: ETAPAS E PARÂMETROS DA OXIDAÇÃO ÚMIDA.	54
TABELA 3.2: ETAPAS PARA LITOGRAFIA DIRETA UTILIZANDO AZ1518.	56
TABELA 3.3: ETAPAS PARA LITOGRAFIA DE INVERSÃO UTILIZANDO AZ 5214.	56
TABELA 3.4: ETAPAS PARA LITOGRAFIA <i>LIFT-OFF</i> UTILIZANDO AZ 5214.....	57
TABELA 3.5: PARÂMETROS APLICADOS NO PLASMA ASHING (PASCON, 2016).	58
TABELA 3.6: PARÂMETROS EXTERNOS APLICADOS NO <i>SPUTTERING</i> PARA DEPOSIÇÃO DOS FILMES.....	59
TABELA 3.7: PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE A-SI:H COM POTÊNCIAS DE RF DE 1W, 3W E 5W NO ECR-CVD.	60
TABELA 3.8: PARÂMETROS PARA DEPOSIÇÃO DO FILME DE Si_xN_y NO ECR-CVD.....	61
TABELA 3.9: PARÂMETROS DE CRESCIMENTO DO SiO_2 NO ECR-CVD.....	61
TABELA 3.10: PARÂMETROS UTILIZADOS PARA A CORROSÃO DOS SIMCS NO ICP-RIE.	67
TABELA 3.11: RECEITA DE NITRETAÇÃO UTILIZANDO O ICP-RIE LAM RESEARCH (BESSELER, 2008) EM ATMOSFERA DE N_2	69
TABELA 3.12: RECEITAS UTILIZADAS PARA O APRIMORAMENTO DA TAXA DE CORROSÃO DO PROCESSO NO ICP-RIE, UTILIZANDO SF_6/Ar COMO MISTURA DE GASES.....	72
TABELA 3.13: PARÂMETROS DE CORROSÃO APLICADOS NO ICP-RIE PARA A CORROSÃO DOS SIMCS NAS COSTAS DAS CÉLULAS FOTOVOLTAICAS	75
TABELA 4.1: PARÂMETROS CALCULADOS A PARTIR DO ESPECTRO DE REFLETÂNCIA E DAS VARIÁVEIS DE ELIPSOMETRIA Δ E Ψ DOS FILMES DEPOSITADOS SOBRE C-SI POR <i>SPUTTERING</i> E ECR-CVD.	84
TABELA 4.2: PARÂMETROS EXTRAÍDOS DAS CURVAS DO ESPECTRO DE REFLETÂNCIA SIMULADOS NO SITE <i>FILMETRICS</i> UTILIZANDO OS ÍNDICES DE REFRAÇÃO DOS FILMES DEPOSITADOS, SEUS RESPECTIVOS COMPRIMENTOS DE ONDA (CALCULADOS PELO PRINCÍPIO DE UM QUARTO DE ONDA) E SEUS NOVOS TEMPOS DE DEPOSIÇÃO.	85
TABELA 4.3: DADOS DE VARIAÇÃO DAS REFLETÂNCIAS NAS REGIÕES DE UV, VIS, NIR E TOTAL CALCULADOS A PARTIR DOS ESPECTROS DE REFLETÂNCIA DOS FILMES DE A-SI:H E AL-SI	

DE 1W, 3W E 5W DEPOSITADOS SOBRE C-SI POLIDO, COMO TAMBÉM AS REFLETÂNCIAS MÍNIMAS E SEUS RESPECTIVOS COMPRIMENTOS DE ONDA.....	86
TABELA 4.4: REFLETÂNCIA NO COMPRIMENTO DE ONDA DE 630 NM E REDUÇÃO DA REFLETÂNCIA TOTAL DAS ESTRUTURAS PERIÓDICAS DE CANAIS DE V-GROOVE, PIRÂMIDES VERTICAIS E PIRÂMIDES INVERTIDAS EM COMPARAÇÃO AO C-SI POLIDO.	93
TABELA 4.5: VALORES DE REFLETÂNCIA PARA DE ESTRUTURAS UTILIZADAS NA TEXTURIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO C-SI OBTIDOS NA LITERATURA E NESTE TRABALHO. (ALVAREZ ET AL., 2021A) (ADAPTADO).....	94
TABELA 4.6: RESUMO DAS DIMENSÕES DOS SIMCS CORROÍDOS NO ICP-RIE, COM MISTURA DE GASES DE SF ₆ /AR, UTILIZANDO HM DE AL, ALN, AL RECOZIDO E ALN RECOZIDO, PARA OS TEMPOS DE 100 E 150 MIN DE PROCESSO. NESTA TABELA, ESTÃO RESUMIDOS AS TAXAS DE CORROSÃO DESTAS HM E A RUGOSIDADE DAS REGIÕES DE TOPO E FUNDO DOS CANAIS APÓS OS 150 MIN DE PROCESSO.....	104
TABELA 4.7: RESUMO DOS PARÂMETROS MODIFICADOS, SEUS VALORES E MAGNITUDES DE AMPLIAÇÃO QUE PROPORCIONARAM A MAIOR TAXA DE CORROSÃO EM CADA RECEITA.	109
TABELA 4.8: PARÂMETROS DA RECEITA COM ALTA TAXA DE CORROSÃO DE 4,2 µM/MIN.....	110
TABELA 4.9: PARÂMETROS EXTRAÍDOS DOS PERFIS DOS SIMCS COM PADRÕES CIRCULAR, CANAIS FINOS E CANAIS LARGOS CORROÍDOS ATRÁS DAS CÉLULAS FABRICADAS.	116
TABELA 4.10: PARÂMETROS EXTERNOS EXTRAÍDOS DAS CURVAS IV – ESCURO, LOGIV – ESCURO E IV CLARO DA FIG. 4.24 DAS AMOSTRAS COM SIMCS NAS COSTAS COM PADRÕES DE CONTATOS CIRCULARES, CANAIS FINOS E CANAIS LARGOS, PÓS ETAPA ILM -5 MIN E ETAPA II.R – 10 MIN E A PARA A AMOSTRA DE CONTROLE, SEM PADRÃO, PÓS-ETAPA I.K – 5 MIN E PÓS-ETAPA I.K -10 MIN.....	119
TABELA 4.11: PARÂMETROS EXTERNOS EXTRAÍDOS DAS CURVAS IV – ESCURO, LOGIV – ESCURO E IV CLARO DA FIG. 4.26 DA S1, PÓS-ETAPA R - 2 MIN E PÓS-ETAPA S – 10 MIN.	126
TABELA 4.12: PARÂMETROS EXTERNOS EXTRAÍDOS A PARTIR DOS DADOS PRESENTES NA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ALVAREZ, HUGO (ALVAREZ, 2017) E COMPARADOS COM OS ALCANÇADOS NESTA PRIMEIRA SÉRIE.	130
TABELA 4.13: PARÂMETROS EXTERNOS EXTRAÍDOS A PARTIR DOS DADOS PRESENTES NA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ALVAREZ, HUGO (ALVAREZ, 2017) COM RELAÇÃO AS AMOSTRAS DE AL-SI _{1W/3W/5W} , E COMPARADOS AOS ALCANÇADOS NESTE TRABALHO.....	131
TABELA 4.14: PARÂMETROS EXTERNOS EXTRAÍDOS DAS CURVAS IV – ESCURO, LOGIV – ESCURO E IV CLARO DA FIG. 4.26, DAS AMOSTRAS AL _{10S} -SI _{1W} , AL _{10S} -SI _{3W} E AL _{10S} -SI _{5W} DA S2, PÓS-ETAPA N - 2 MIN E PÓS-ETAPA O – 6 MIN.....	134

Lista de abreviaturas e símbolos

- °C - Graus Célsius
- A - Ampères
- Å - Angstrom
- Al - Alumínio
- ALD - *Atomic Layer Deposition*
- Al-Si - Filme de a-Si:H após difusão de Al
- Al-Si_{1W/3W/5W} - Filmes de a-Si:H depositados com 1 W, 3 W e 5W de potência RF após difusão de Al
- Al_{10s}-Si_{1W} - Filmes Al-Si_{1W/3W/5W} difundidos com filme de Al com 10 s de deposição
- Al₂O₃/AlO_x - Óxido de alumínio, óxido de alumínio não estequiométrico
- Al-BSF - *Aluminum Back Surface Field*/ Campo de superfície traseira de alumínio
- AlN - Alumínio nitretado
- Ar - Argônio
- ARC - Camada antirrefletora/ *Antireflective Coating*
- a-Si:H - Silício amorfo hidrogenado
- a-Si:H_{1W/3W/5W} - Filmes de a-Si:H depositados com potências de RF de 1 W/ 3 W/ 5 W
- a-Si Ge:H - Silício-germânio amorfo hidrogenado
- Au - Ouro
- BHF - *Buffer* de ácido fluorídrico
- C - Coulombs
- C₃H₆O - Acetona
- C₃H₈O - Isopropanol
- CACE - Corrosão química assistida por cobre/ *Copper Assisted Chemical Etching*
- CCSnano - Centro de Componentes Semicondutores e nanotecnologias
- Cd - Cádmiio
- CdTe - Cádmiio-telúrio
- CH₃COONa - Acetato de sódio
- CIGS - Cobre-Índio-Gálio-Selênio

CMOS - *Complementary Metal-Oxide-Semiconductor*
c-Si - Silício cristalino
Cu - Cobre
DARC - Camada antirrefletora dupla/ *Double ARC*
DC - Corrente de Contínua/ *Direct Current*
E-Beam - Feixe de elétrons/ *Electron Beam*
ECR-CVD - *Electron Cyclotron Resonance - Chemical Vapor Deposition*
EDS - Espectroscopia Dispersiva de Raios-x
E_{ff} - Eficiência/ *Efficiency*
eV - *Electron Volts*
Fe⁺³, Al⁺³, Mg⁺³ - Íons de ferro, alumínio, magnésio e gálio
Ga⁺ - Íon de gálio
FF - Fator de forma
FIB - *Focused Ion Beam*
FWHM - Largura a meia altura máxima/ *Full-Width at Half-Maximum*
GaAs - Arseneto de gálio
H₂O - Água
H₂O₂ - Peróxido de hidrogênio
H₂SO₄ - Ácido sulfúrico
H₃PO₄ - Ácido fosfórico
HCl - Ácido clorídrico
HDMS - *hexamethyldisilazano*
HF - Ácido fluorídrico
HIT - *Heterojunction with an Intrinsic Layer*
HJ - Heterojunção
HJS - Célula solar de heterojunção/ *Heterojunction Solar Cell*
HM - Máscara Física - *Hardmask*
HMJ - Homojunção
HNO₃ - Ácido nítrico
I - Corrente
i:a-Si:H - a-Si:H intrínseco
IBC - *Interdigitated Back Contact*
ICP-RIE - *Inductive Coupled Plasma – Reactive Ion Etching*

- I_{in} - Potência incidente
- I_{mpp} - Corrente no ponto de máxima potência/ maximum power point current
- I_{ph} - Fotocorrente gerada
- I_s - Corrente de saturação
- I_{sc} - Corrente de curto-circuito/ *Short-circuit current*
- ITO - Óxido de índio-estanho/ *Indium Tin Oxide*
- IV - Corrente vs Tensão
- J_{sc} - Densidade de corrente de curto-circuito/ *Short-Circuit current density*
- K - Kelvin
- k_B - Constante de Boltzmann ($8,62 \cdot 10^{-5}$ eV/K)
- KOH - Hidróxido de potássio
- kWh - Quilowatt-hora
- $k\Omega \cdot cm^2$ - Quiloohm centímetro quadrado
- LogIV - Curva semi-logarítmica de corrente vs tensão
- mA - Miliampères
- MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura/ Scanning Electron Microscopy
- MgF_2 - Fluoreto de magnésio
- MIF - *Metal Ion Free*
- mm - Milímetro
- Mono-c-Si - Silício monocristalino
- mV - Milivolts
- $M\Omega \cdot cm$ - Megaohm centímetros
- $n_{0/1/2/Si}$ - Índice de refração dos meios ar, 1, 2 e silício
- n:a-Si:H - Silício amorfo hidrogenado tipo-n
- N_2 - Nitrogênio
- Na_2CO_3 - Carbonato de sódio
- $NaHCO_3$ - Bicarbonato de sódio
- NaOH - Hidróxido de sódio
- NH_4F - Fluoreto de amônio
- NH_4OH - Hidróxido de amônia
- NIR - Infravermelho próximo/ *Near infrared*
- NREL - *National Renewable Energy Laboratory*
- n-TOPCon - *n-type Tunnel Oxide Passivated Contact*

- O₂ - Oxigênio
- p - Pressão
- p:a-Si:H - Silício amorfo hidrogenado tipo-p
- P_{base} - Pressão de base
- Pd - Paládio
- PECVD - *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*
- PERC - *Passivated Emitter and Rear Contact*
- P_{máx} - Potência máxima
- P_{RIE/ICP} - Potência RIE e potência ICP
- Pt - Prata
- PV - Fotovoltaica/ *Photovoltaic*
- RCA - *Radio Corporation of America*
- RF - Radio Frequência
- R_{mín/Filmes/c-Si} - Refletância mínima, refletância dos filmes e refletância do c-Si
- RPM - Rotações por minuto
- R_s - Resistência em série
- R_{SH} - Resistência em paralelo/ *Shunt resistance*
- RTA - *Rapid thermal annealing*
- SC-1/2 - Limpeza padrão 1/2 - *Standart Cleaning 1/2*
- sccm - *Standard cubic centimeters per minute*
- SF₆ - Hexafluoreto de enxofre
- Si-C - Carbetos de silício
- Si-H - Ligações silício hidrogênio
- SiH₄ - Silana
- SiMCs - Microcanais de silício/ *Silicon microchannels*
- SIMS - *Secondary Ion Mass Spectroscopy*
- Si₃N₄/ SiN_x - Nitreto de silício, nitreto de silício não estequiométrico
- SiO₂ - Óxido de Silício
- STEER - *Solar Thermal Energy Exploitation Research*
- T - Temperatura
- Ta₂O₅ - Óxido de tântalo
- TCO - *Transparent Conductive Oxide*
- Ti - Titânio

- TiO₂/TiO_x - Dióxido de titânio, dióxido de titânio não estequiométrico
- TMAH - Tetrametilamônio
- UV - Ultravioleta
- V - Volts/ Tensão
- V_{1mA} - Tensão a 1 mA
- V_d - Tensão de condução
- VIS - Visível
- V_{mpp} - Tensão no ponto de máxima potência/ *maximum power point voltage*
- V_{OC} - Tensão de circuito aberto/ *Open circuit voltage*
- V_T - Tensão térmica
- W - Watts
- Zn - Zinco
- ZnS - Sulfeto de Zinco
- α - Coeficiente angular
- Δ - Delta
- ΔR - Variação total da refletância em comparação ao substrato de c-Si polido de um lado
- ΔR_{antes/depois} - ΔR antes/ depois da difusão de Al
- η - Fator de idealidade
- λ - Comprimento de onda
- λ_{min} - Comprimento de onda mínimo
- μm - Micrometro
- μc-Si:H - Silício microcristalino hidrogenado
- Φ_{O₂/SF₆/Ar/N₂} - Fluxos de argônio, hexafluoreto de enxofre, nitrogênio e oxigênio
- ψ - Psi
- Ω - Ohms
- Ω/□ - Ohms por quadrado
- [H] - Concentração de hidrogênio

Sumário

Agradecimentos	5
Resumo	6
Abstract	8
Lista de ilustrações.....	10
Lista de tabelas	17
Lista de abreviaturas e símbolos.....	19
Sumário	24
Capítulo 1	27
1.1. Estado da Arte.....	27
1.2. Motivação	32
1.3. Objetivo	34
1.4. Apresentação da Tese.....	35
Capítulo 2	38
2.1. Parâmetros Básicos de uma célula fotovoltaica.....	38
2.2. Camada Antirrefletora	41
2.3. Deposição de filmes	43
2.4. Corrosões úmida e seca	46
Capítulo 3	51
3.1. Limpezas para o silício.....	51
3.2. Oxidação térmica de c-Si.....	54
3.3. Fotolitografia.....	55
3.4. Corrosões Úmidas	58
3.5. Deposição de filmes	59
3.6. Texturização com NH ₄ OH.....	61

3.7. Corrosão de Microcanais via ICP-RIE	65
3.8. Células Fotovoltaicas	75
Capítulo 4	82
4.1. Camada antirrefletora	82
4.2. Filmes de a-Si:H.....	85
4.3. Texturização.....	88
4.4. Corrosão de microcanais	95
4.5. Célula Fotovoltaica HJS	123
Capítulo 5	140
5.1. Conclusões finais	140
5.2. Contribuições científicas	144
5.3. Trabalhos futuros	147
Referências	149
Anexo A	161
Junção pn.....	161
Junção M-S.....	162
Anexo B.....	165
Caracterização sem Iluminação	165
Caracterização com Iluminação.....	167

Capítulo 1

Introdução

1.1. Estado da Arte

Apesar do efeito fotovoltaico já ser um fenômeno conhecido desde 1839 pelo físico francês Alexander-Edmond Becquerel, foi somente em 1954 – após o advento do método Czochralski de purificação e crescimento de silício cristalino de alta qualidade, em 1918 – que os primeiros protótipos de células fotovoltaicas, com 6 % de eficiência, começaram a ser desenvolvidos na *Bell Laboratories* por D. M. Chapin, C. S. Fuller e G. L. Pearson (CHAPIN; FULLER; PEARSON, 1954). Contudo, foi durante a crise do petróleo na década de 1970, com o aumento dos preços dos combustíveis fósseis, que esta tecnologia começou a se tornar uma opção atrativa para a geração de energia. Ao longo dos últimos anos a eficiência dos módulos e das células, juntamente com as reduções vertiginosas de seus custos de geração e produção por kWh, tornou a produção fotovoltaica de energia como uma das principais fontes para mitigação da emissão de gases de efeito estufa na rede elétrica, em face a uma agenda mais verde (AL-SHAHRI et al., 2021; BACKGROUNDERS, 2020; ISE, 2021; JÄGER-WALDAU, 2019; SMETS et al., 2016; VICTORIA et al., 2021).

A Fig. 1.1 – adaptado do *data chart* do Laboratório Nacional de Energias Renováveis do Estados Unidos NREL (*National Renewable Energy Laboratory*) (NREL, 2021) – exibe um histórico de eficiência de quatro grupos distintos de tecnologias de células PV desde 1975 até os últimos recordes atuais – também encontrado em Green, M. (GREEN et al., 2021). Destas, destacam-se:

- 1) das células de multijunção e de monojunção de arseneto de gálio (GaAs), com e sem concentradores, a célula de quadrijunção com concentrador com o maior recorde de eficiência de 47,1 %, alcançado pela NREL em 2020 (GEISZ et al., 2020);
- 2) das células de silício monocristalino (mono-c-Si) com concentrador, a célula da Amonix (SLADE; GARBOUSHIAN, 2005) detém o maior recorde desta categoria com 27,6 %. Seguido pela célula de heterojunção com contatos posteriores interdigitados (HJ IBC –

Heterojunction Interdigitated Back Contact), sem concentrador, da Kaneka Corporation (YOSHIKAWA et al., 2017) com o recorde de 26,7 %;

3) das células emergentes, a célula de perovskite/Si tandem da Oxford PV (AL-ASHOURI et al., 2020) com 29,5 % de eficiência, tem o maior recorde para esta categoria;

4) das células de filmes finos, as de cádmio-telúrio (CdTe) com 22,1 % de eficiência (GLOECKLER; SANKIN; ZHAO, 2013). Enquanto, as de silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) de junção p/n estão estáveis com 10,2%, desde 2015 (LAMBERTZ et al., 2015), juntamente com as com filmes silício hidrogenado microcristalino ($\mu\text{-Si:H}$) de junção tripla a-Si:H/ $\mu\text{-Si:H}$ / $\mu\text{-Si:H}$ com 14% de eficiência (CHEN et al., 2018a).

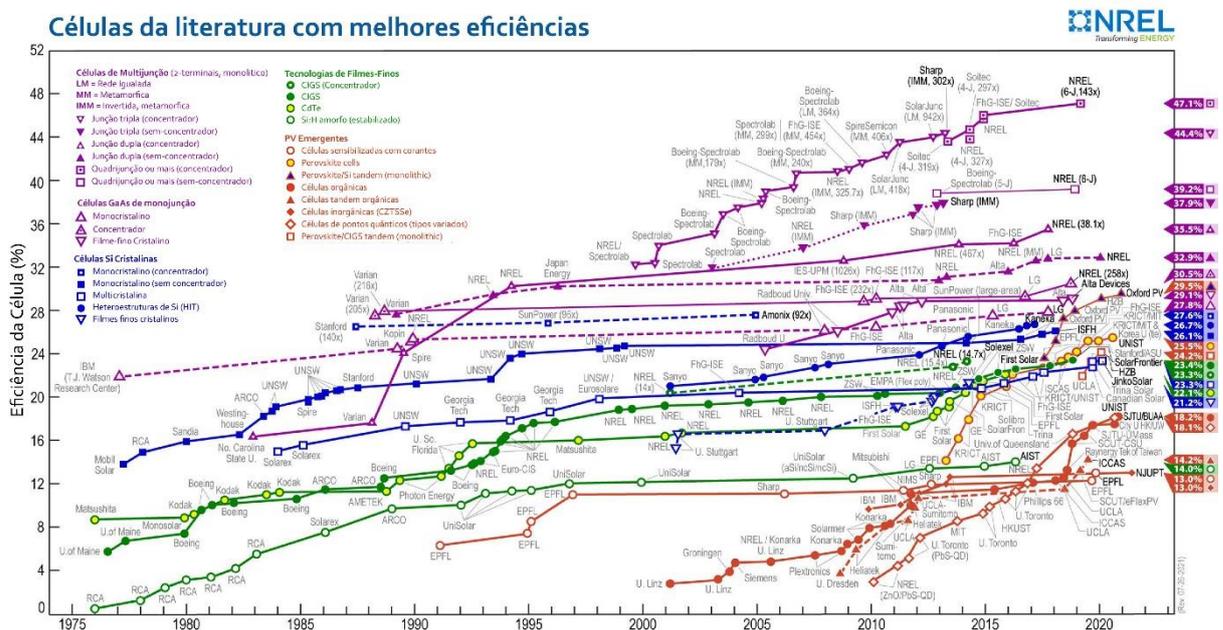


Fig. 1.1: gráfico com a evolução dos recordes de eficiência dos vários tipos de células fotovoltaicas ao longo de seis décadas do tempo disponibilizado pela NREL (NREL, 2021). (Adaptado)

Em 2020, cerca de 95 % dos módulos fotovoltaicos comercializados eram fabricados com células de silício monocristalino (mono-Si) e com células de silício policristalino (poli-Si), ambas com aproximadamente 80 % e 15 %, respectivamente, deste valor. Enquanto a fatia restante, de 5 %, corresponde às células de filmes finos de CdTe, Cobre-Índio-Gálio-Selênio (CIGS) e de a-Si:H (BENDA; ČERNÁ, 2020; ISE, 2021). Apesar da prática manutenção destes valores desde 2015, 93,5 % e 6,5 %, houve uma inversão entre a razão dos módulos produzidos com células de poli-Si e mono-Si, que na época tinham os respectivos valores de 69,5 % e 24,0 %. Tal fato, se deveu tanto à redução dos custos de fabricação das células de mono-Si, quanto à introdução de células de alto desempenho com eficiências variando entre 23% - 25%. Dentre

estas estão as: PERC (*Passivated Emitter and rear contact*) (BLAKERS et al., 1989; GREEN, 2015; HERNÁNDEZ et al., 2012), detendo em 2020 cerca de 90 % do mercado de células PV de mono-Si (ISE, 2021), IBC (*Interdigitated Back Contact*) (MULLIGAN et al., 2004; YOSHIKAWA et al., 2017) e HIT (*Heterojunction with an Intrinsic Thin Layer*) (TAGUCHI et al., 2000, 2014). Enquanto as células de mono-Si de Al-BSF (*Aluminum Back Surface Field*), ainda fabricadas, estabilizaram a sua eficiência em cerca de 20 % em 2013 (BENDA; ČERNÁ, 2020; KIM et al., 2017; WILSON et al., 2020). Da mesma forma, as células poli-Si comerciais alcançaram uma eficiência atual de 20,4 % em 2019 (GREEN et al., 2021).

Dentre as células de maior eficiência, as células de multijunção têm o seu uso praticamente restrito ao extraterrestre em satélites, devido tanto ao seu alto custo de fabricação quanto à necessidade de um sistema de resfriamento. Como grande parte da luz absorvida é convertida em calor, ao não ser transformada em eletricidade, a célula perde 0,45 % de sua eficiência a cada aumento de 1 °C (SATO; YAMADA, 2019; SKOPLAKI; PALYVOS, 2009). Enquanto, por serem tecnologias ainda emergentes, com baixa estabilidade, tempo de vida e custos de fabricação, as células de perovskitas, orgânicas e de *quantum dots* ainda não tem sua produção muito disseminada na indústria, estando ainda restritas a academia (ISE, 2021; TAYLOR; JÄGER, 2020; VDMA, 2020; WILSON et al., 2020).

A Fig. 1.2 exhibe o estado da arte e as seus respectivos recordes de eficiências das células de mono-Si de homojunção (HMJ) e de heterojunção (HJ), atualmente comercializadas ou ainda em desenvolvimento – adaptado de Yoshikawa, Kunta et al (YOSHIKAWA et al., 2017). Com a Fig. 1.2.a a Fig. 1.2.e sendo as respectivas seções transversais das células HMJ Al-BSF e PERC e de HJ HIT, n-TOPCon (*n-type Tunnel Oxide Passivated Contact* (FELDMANN et al., 2014)) e IBC, descritas em mais detalhes a seguir:

- I) A célula padrão de HMJ Al-BSF (Fig. 1.2.a) correspondia, até 2013, a uma grande parcela do mercado de produção de painéis fotovoltaicos com células de silício monocristalino e estabilizada com cerca de 20,3 % de eficiência (KIM et al., 2017). Consistindo, de cima para baixo, de um eletrodo frontal de prata depositado por serigrafia (*screen printed*), camada antirrefletora (ARC – *Antireflection Coating*) de nitreto de silício (Si_3N_4) depositado por PECVD em um substrato (*bulk*) de silício do tipo-p (<200 μm de espessura) (p:c-Si), texturizado com solução alcalina, camada emissora do tipo-n⁺, campo de superfície posterior de alumínio (Al-BSF) e contato posterior de Al *screen printed* (KIM et al., 2017);

Estado da Arte das Células PV

Homojunção

Heterojunção

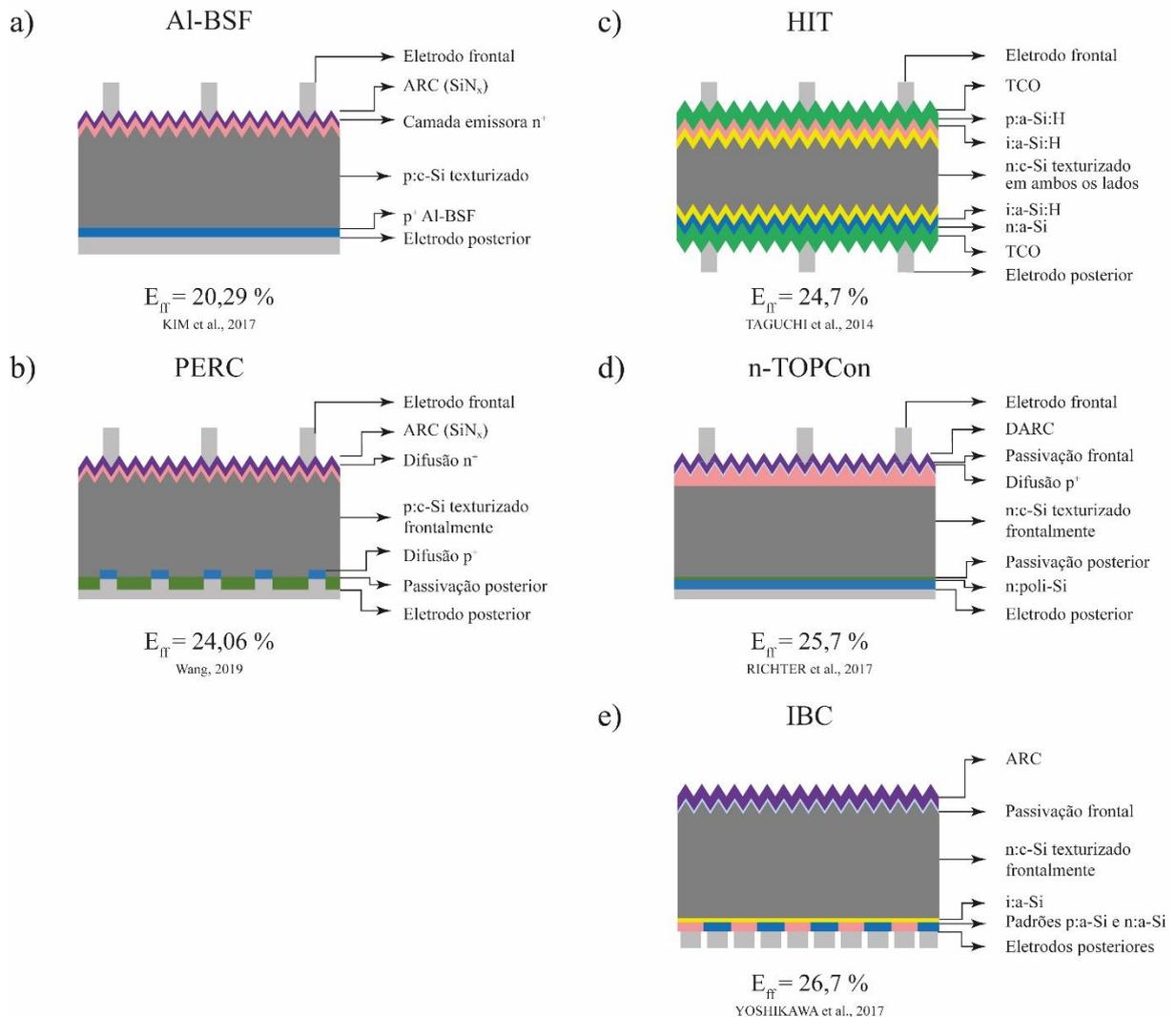


Fig. 1.2: estado da arte dos tipos de células PV de homo e heterojunção fabricadas e pesquisadas atualmente, com seus respectivos recordes de eficiência, adaptado de Yoshikawa, Kunta et al (YOSHIKAWA et al., 2017). a) célula HMJ Al-BSF, com recorde de eficiência de 20,29 % (KIM et al., 2017); b) célula HMJ PERC, com recorde de eficiência de 24,06 % (WANG, 2019); c) célula HJ HIT, com recorde de eficiência de 24,7 % (TAGUCHI et al., 2014); d) célula HJ n-TOPCon, com recorde de eficiência de 25,7 % (RICHTER et al., 2017); e) célula HJ IBS, com recorde de eficiência de 26,7 % (YOSHIKAWA et al., 2017).

- II) Correspondendo atualmente a uma grande fatia do mercado fotovoltaico, a célula de HMJ PERC (Fig. 1.2.b) detém o maior recorde comercial de eficiência de 24,06 % (WANG, 2019). Sendo que, em laboratório, este valor é de 25,0 % (GREEN, 2015), utilizando texturização de pirâmides invertidas e dupla camada antirrefletora de

Si_3N_4 . Sua estrutura se baseia no uso de uma camada passivadora e isolante de óxido de alumínio (Al_2O_3) entre os contatos posteriores de Al;

- III) Em 2014, as células de HJ HIT (Fig. 1.2.c) atingiram o recorde de eficiência de 24,7 % (TAGUCHI et al., 2014), com uma estrutura simétrica e processos de baixa temperatura (< 200 °C). Para isto, os pesquisadores utilizaram um *bulk de n:c-Si* ultrafino (< 100 μm), texturizado em ambos os lados com uma solução alcalina. Depositando, sobre a região superior, uma camada emissora de 10 nm de a-Si:H do tipo p (p:a-Si:H) sobre 10 nm de a-Si:H intrínseco (i:a-Si:H), sem dopagem, e, na posterior, 10 nm de a-Si:H do tipo n (n:a-Si:H) sobre 10 nm de i:a-Si:H, como região de campo. Sobre ambos os lados, os contatos metálicos sobre uma camada de filme de óxido transparente condutor (TCO – *Transparent Conductive Oxide*);
- IV) Em 2017, as células de HJ n-TOPCon alcançaram um recorde de 25,7 % (RICHTER et al., 2017) (Fig. 1.2.d), utilizando como estrutura um *bulk de c-Si* do tipo n (n:c-Si), texturizado em solução alcalina. Na região frontal, com camada emissora do tipo p^+ , os pesquisadores utilizaram Al_2O_3 como camada de passivação, seguido por um ARC duplo (DARC) de 50 nm de Si_3N_4 e de 90 nm de fluoreto de magnésio (MgF_2). Na região posterior, um óxido de tunelamento ultrafino com 14 Å espessura – crescido quimicamente em uma solução de ácido nítrico (HNO_3) – foi utilizado como camada de passivação, seguido de ~15nm de uma camada de silício poli tipo-n e Ag como eletrodo;
- V) Dentre os quatro tipos de células aqui citados, as células HJ IBC (Fig. 1.2.e) detêm o maior recorde de eficiência de 26,7 % (YOSHIKAWA et al., 2017). 2,4 % a menos que o 29,1 % limite teórico previsto para células de junção simples de silício. Seu design é baseado na integração de ambas as regiões n^+ e p^+ de junção na parte posterior da lâmina. Utilizando filmes interdigitados de n:a-Si:H e p:a-Si:H, sobre uma camada de i:a-Si:H. Com isto, maximiza-se a região frontal da célula exposta a luz, permitindo boas qualidades ópticas e de passivação.

Dos processos e materiais comuns utilizados nos cinco tipos de células listados acima, observa-se, dentre eles, o uso de procedimentos de baixa temperatura (< 200 °C) para deposição de filmes de a-Si:H em células HJ, tanto para formação de uma junção p/n quanto para passivação das interfaces juntamente com óxidos de silício e de alumínio. O uso de Si_3N_4 como ARC. Texturização randômica de superfície das lâminas de c-Si utilizando solução alcalina e dopagem Al-BSF, no caso das células de HMJ.

1.2. Motivação

Utilizando os procedimentos comuns presentes no estado da arte das células PV, descritas no tópico anterior, como guias para a fabricação destes dispositivos no Centro de Componentes Semicondutores e Nanotecnologias (CCSnano), empregando os materiais e processos presentes neste laboratório. Deu-se continuidade às dissertações de mestrado Silva, Audrey (SILVA, 2012) e Alvarez, Hugo (ALVAREZ, 2017) com os respectivos títulos:

- I) “Texturização da Superfície de Silício Monocristalino com NH_4OH e Camada Antirrefletora para Aplicações em Células Fotovoltaicas compatíveis com tecnologia CMOS” (SILVA, 2012). Neste trabalho, Silva desenvolveu métodos de texturização randômica compatíveis com a tecnologia CMOS, utilizando hidróxido de amônia (NH_4OH) com redução de mais de 60 % da refletância do c-Si, com estruturas cujas alturas médias alcançavam cerca de 5 μm . Seu resultado foi publicado na *Energy Procedia*, em maio de 2014 (SILVA et al., 2014). Como também, caracterizou uma ARC de SiN_x depositado na temperatura ambiente em um sistema de deposição química em fase vapor (CVD – *Chemical Vapor Deposition*) do tipo ECR (*Electron Cyclotron Resonance*), para minimização do stress físico em sua estrutura, conseguindo uma refletância mínima de 1,03 %. Aplicando estes resultados, ele conseguiu fabricar uma célula de HMJ com 12 % de eficiência utilizando difusão de fósforo para a criação de uma camada emissora.
- II) “Formação e Caracterização de Filmes de Silício Amorfo Hidrogenado Depositado por ECR-CVD” (ALVAREZ, 2017), determinou a correlação entre a concentração de hidrogênio ([H]) presentes nos filmes de a-Si:H com as potências de rádio frequência (RF) aplicadas na deposição destes filmes. Sendo de: 30 %, 9,12% e 6,05 para os filmes depositados com 1W, 3W e 5W (a-Si:H_{1W/3W/5W}) de potências de RF, a partir de um espectro FTIR (*Fourier-Transform Infrared*). Como também de sua cristalinidade antes e após as etapas de implantação de íons boro e recozimento rápido (RTA – *Rapid Thermal Annealing*), a partir de seus espectros Raman. Com isto, filmes amorfos foram transformados em parcialmente microcristalinos com correspondentes tamanho de grão de 9 ± 44 nm, 7 ± 6 e 14 ± 4 nm. Este resultado foi publicado posteriormente em setembro de 2019 na *Thin Solid Films* (ALVAREZ et al., 2019). Assim, as primeiras células PV HJ utilizando estes filmes e o de SiN_x de Silva, Audrey foram fabricadas com eficiências de cerca de 1,0 %, filmes com

3W e 5W. Neste trabalho, os filmes de a-Si:H também foram difundidos e dopados com Al em 450 °C, obtendo eficiências de 0,38 % para o filme com 3W de potência RF (MATSUMOTO; YU, 2001; WANG et al., 2010).

Portanto, como complementação destes trabalhos, esta tese de doutorado vem com o objetivo de aumentar a gama de processos aplicados a células PV e a outros dispositivos microeletrônicos no CCSnano. Referente às deposições de filmes ARC, texturização da superfície do c-Si utilizando NH₄OH, caracterização de filmes de a-Si:H depositados no ECR-CVD em temperatura ambiente, corrosão de microcanais de silício (SiMCs – *Silicon microchannels*), fabricação de células PV – com e sem SiMCs – e filmes de a-Si:H dopados com Al. Para isto:

- I) Analisaram-se os espectros de refletância e os índices de refração dos filmes presentes no *sputtering* reativo do CCSnano de: óxido de titânio (TiO₂), óxido de alumínio (Al₂O₃) e óxido de tântalo (Ta₂O₅), para uso como ARC, em comparação com SiN_x depositado no ECR-CVD por Silva, Audrey;
- II) Obtiveram-se os espectros de refletância dos filmes de a-Si:H_{1W/3W/5W} antes e após a difusão de Al em 450 °C (filmes Al-Si_{1W/3W/5W}), como complementação do trabalho da dissertação de mestrado de Alvarez, Hugo como também para uso nesta tese;
- III) Corroeram-se microtexturas ordenadas do tipo V-groove, pirâmides ordenadas e pirâmides invertidas, utilizando a solução de NH₄OH de Silva, Audrey, como um passo além de sua pesquisa, já que estas estruturas tendem a reduzir ainda mais a refletância da superfície do c-Si. Publicado na *IEEE Journal of Photovoltaics* em março de 2021 (ALVAREZ et al., 2021a);
- IV) Continuou-se o processo de fabricação das células PV de HJ com os filmes de a-Si:H depositados e dopados com Al, com intuito de se aumentar a sua eficiência com base nos resultados já adquiridos por Alvarez, Hugo e nesta tese de doutorado.

Como novidade, alheia a estas duas dissertações, SiMCs e máscaras físicas (HM – *hardmask*) foram desenvolvidos para futuro uso como trocadores de calor. Esta tecnologia, já é utilizada para a dissipação de calor em microprocessadores (ALIHOSSEINI et al., 2020; BACK et al., 2019; SREEHARI; SHARMA, 2019), podendo ser também adaptada para uso em células PV de alto desempenho com e sem concentrador, de maneira que seu calor coletado

possa ser reutilizado em um sistema de aquecimento. Pois como já citado anteriormente na Motivação 1, estas células PV têm uma tendência a perder a eficiência conforme aquecem (diminuindo em 0,45 % a eficiência da célula a eficiência do painel para cada aumento de 1 °C (SATO; YAMADA, 2019; SKOPLAKI; PALYVOS, 2009)). Portanto, um sistema de resfriamento com SiMCs integrado seria uma adição interessante a célula. Por isto, esta tese também desenvolveu a corrosão de com 200 µm de profundidade (ideal para esta troca e dissipação de calor) em um sistema ICP-RIE (*Inductively Coupled Plasma – Reactive Ion Etching*) com SF₆/Ar como mistura de gases e utilizando HM de Al, Al nitretado (AlN), Al recozido e AlN recozido.

1.3. Objetivo

Esta tese de doutorado terá como objetivo a caracterização física e elétrica de materiais e processos para a fabricação de células fotovoltaicas.

- I) Caracterização dos filmes de TiO₂, SiN_x, Al₂O₃ e Ta₂O₃, depositados a temperatura ambiente por *sputtering* reativo e no ECR-CVD, para aumento da absorção da luz pela célula PV. Estes filmes serão analisados através de seus espectros de refletância, em comparação a uma amostra de c-Si, e seus índices de refração;
- II) Caracterização dos filmes de a-Si:H depositados com potências de RF de 1W, 3W e 5W, antes da difusão de Al em 450 °C durante 30 min (a-Si:H_{1W/3W/5W}) e após (Al-Si_{1W/3W/5W}), com seus espectros de refletância. Estes filmes foram utilizados na fabricação de células PV de HJ como camada emissora e para complementar o trabalho realizado na dissertação de mestrado Alvarez, Hugo;
- III) Corrosão úmida com solução aquosa de NH₄OH (CMOS compatível e de baixo custo) de microtexturas ordenadas do tipo V-groove, pirâmides verticais e invertidas em c-Si, para aumento da absorção da luz pela célula PV. Estas estruturas foram caracterizadas a partir de seus espectros de refletância e imagens de microscopia óptica e eletrônica de varredura (MEV).
- IV) Corrosão seca por plasma SiMCs de 200 µm de profundidade em um sistema ICP-RIE e SF₆/Ar como mistura de gases, utilizando HM de Al, AlN, Al recozido e AlN recozido e para futuro uso em um sistema de troca de calor. Estas estruturas foram caracterizadas a partir de seus perfis obtidos em um perfilômetro, por imagens ópticas e MEV.

- V) Fabricação de células PV de HMJ com diferentes padrões de contatos e SiMCs na região posterior, caracterizadas por microscopia óptica e medidas elétricas do tipo corrente vs tensão (IV) com e sem iluminação em um simulador solar;
- VI) Fabricação de duas séries de células PV de HJ utilizando os filmes de Al-Si_{1W/3W/5W} com estruturas do tipo SiN_x/Al-Si_{1W/3W/5W}/c-Si e Al-Si_{1W/3W/5W}/c-Si, com a segunda série isolada por um SiO₂ térmico espesso;

1.4. Apresentação da Tese

Esta tese de doutorado é composta por cinco capítulos, que abordam como tema comum os *materiais e processos para fabricação de células fotovoltaicas de silício*.

- I) No Capítulo 1, foi apresentado a motivação e os objetivos para a realização este trabalho através da exibição do estado da arte das células PV atuais;
- II) No Capítulo 2, um breve resumo dos mecanismos por trás da otimização óptica das ARC, corrosão úmida e seca de silício e do funcionamento de células solares serão explicadas;
- III) No Capítulo 3, serão apresentados os procedimentos e esquemáticos para:
 - i. deposição dos filmes finos ARC de TiO₂, Al₂O₃ e Ta₂O₅ por *sputtering* reativo (Fig. 1.3.a);
 - ii. deposição do filme fino ARC de SiN_x no ECR-CVD e dos filmes finos de a-Si:H_{1W/3W/5W} (Fig. 1.3.a);
 - iii. texturização úmida da superfície do silício em estruturas periódicas do tipo canais V-groove, pirâmides invertidas e vertical (Fig. 1.3.b);
 - iv. caracterização e otimização do processo de corrosão de microcanais via ICP-RIE, com definição das HM de Al, AlN, Al recozido e AlN recozido. Corrosão SiMCs com 200 μm de profundidade. E células PV com diferentes padrões de contatos e microcanais em suas regiões posteriores Fig. 1.3.c;
 - v. fabricação de duas séries de células PV de HJ utilizando os filmes de Al-Si_{1W/3W/5W} como camada emissora, Fig. 1.3.d;

Além disso, serão detalhados neste capítulo os procedimentos auxiliares de limpezas piranha + RCA (*Radio Corporation of America*) e orgânica; oxidação térmica de c-Si; fotolitografia (direta, inversão e *lift-off*); plasma *ashing*;

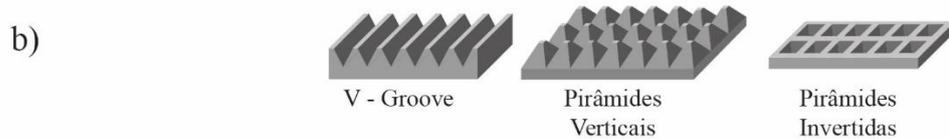
deposição dos metais de contato Al e titânio (Ti), por *sputtering*, e de Al por evaporação térmica.

Estruturas propostas

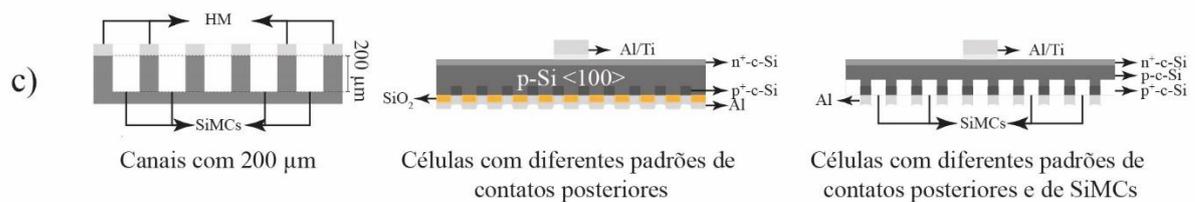
Filmes Finos



Corrosão úmida de c-Si



Corrosão seca de c-Si



Células Fotovoltaicas

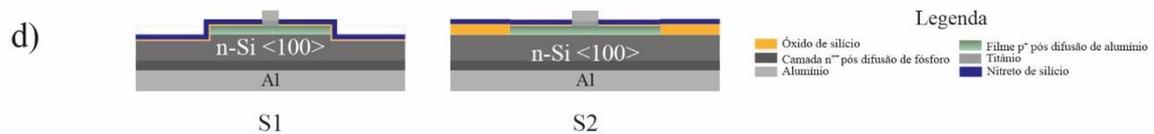


Fig. 1.3: estruturas finais esperadas a serem realizadas neste trabalho. a) filmes finos ARC de TiO_2 , SiN_x , Al_2O_3 e Ta_2O_5 , depositados por *sputtering* reativo e no ECR-CVD, dos filmes de $\text{a-Si:H}_{1W/3W/5W}$ (antes da difusão de Al) e $\text{Al-Si}_{1W/3W/5W}$ (após a difusão de Al); b) microtexturas ordenadas no formato de canais V-groove, pirâmides verticais e pirâmides invertidas, corroídas na superfície do c-Si utilizando uma solução básica de NH_4OH ; b) corrosão de SiMCs com 200 μm de profundidade no ICP-RIE, usando SF_6/Ar como mistura de gases e com HM de Al, AlN, Al recozido, AlN recozido. Células PV com diferentes padrões de SiMCs e contatos posteriores; c) células PV de HJ, série 1 (S1) série 2 (S2), feitas com $\text{Al-Si}_{1W/3W/5W}$ como camada emissora do tipo-p.

- IV) No Capítulo 4 serão discutidos e revelados os resultados referentes aos:
- filmes ARC de TiO_2 , SiN_x , Al_2O_3 e Ta_2O_5 por espectroscopia nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo (UV/VIS/NIR – *Ultraviolet/Visible/ Near-Infrared*) adquiridas em um espectrofotômetro com esfera integrada, e dos filmes de a-Si:H depositados com diferentes potências de RF antes e após a difusão a 450 °C e 30 min de uma camada de Al depositado no *sputtering* por 20 s (Fig. 1.3.a);

- ii. texturização da superfície do silício com as estruturas periódicas do tipo canais V-groove, pirâmides invertidas e pirâmides verticais, por espectroscopia UV/VIS/NIR adquiridas em um espectrofotômetro com esfera integrada, imagens ópticas e MEV (Fig. 1.3.b);
 - iii. SiMCs com a obtenção de seus perfis em perfilômetro, através de imagens ópticas e MEV, além do espectro EDS (Espectroscopia Dispersiva de Raios-x) no topo dos pilares formados pela corrosão para verificação da existência ou ausência das HM de Al nestas regiões. Caracterização óptica e por perfilometria dos SiMCs corroídos atrás de uma célula de HMJ fabricada, juntamente com suas respectivas medidas elétricas IV com e sem iluminação em um simulador solar;
 - iv. medidas elétricas IV no simulador solar das células PV de HJ com os filmes Al-Si_{1W/3W/5W} como camada emissora;
- V) No Capítulo 5, por fim, as conclusões e considerações finais deste trabalho serão apresentadas além de indicar os próximos passos a serem realizados para progressão desta pesquisa.

Capítulo 2

Materiais e processos para células fotovoltaicas

Neste capítulo, será apresentado uma breve introdução dos mecanismos por trás do funcionamento das células fotovoltaicas (PV), das camadas antirrefletoras (ARC), das corrosões úmidas (utilizando uma solução básica de NH_4OH) e secas (via plasma ICP-RIE) de silício monocristalino, e deposição de filmes por ALD, *sputtering* e ECR-CVD.

2.1. Parâmetros Básicos de uma célula fotovoltaica

2.1.a. *Junção pn sob iluminação*

Quando um fóton incidente com um valor de energia maior ou igual ao *band gap* do material, é absorvido por um elétron na camada de depleção da junção pn, um par elétron-lacuna livre é gerado e separado fisicamente pelo campo elétrico existente nesta região. Criando, assim, um potencial elétrico entre os terminais do dispositivo. Dando a este fenômeno o nome de efeito-fotovoltaico (GREEN, 1982; SZE; NG, 2006). Com a sua introdução em um circuito elétrico, uma fotocorrente, dependente principalmente do espectro e da intensidade da luz incidente sobre o material, é gerada externamente entre seus terminais. Este cálculo da correlação entre a energia do fóton e seu comprimento de onda pode ser obtido através da Eq. 2.1, com “h” sendo a constante de Planck ($h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J/Hz), “c” a velocidade da luz no vácuo ($c = 2,988 \cdot 10^8$ m/s), “v” a frequência e “λ” o comprimento de onda deste fóton.

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1,24 \cdot 10^{-6} \text{ eVm}}{\lambda} \quad \text{Eq. 2.1}$$

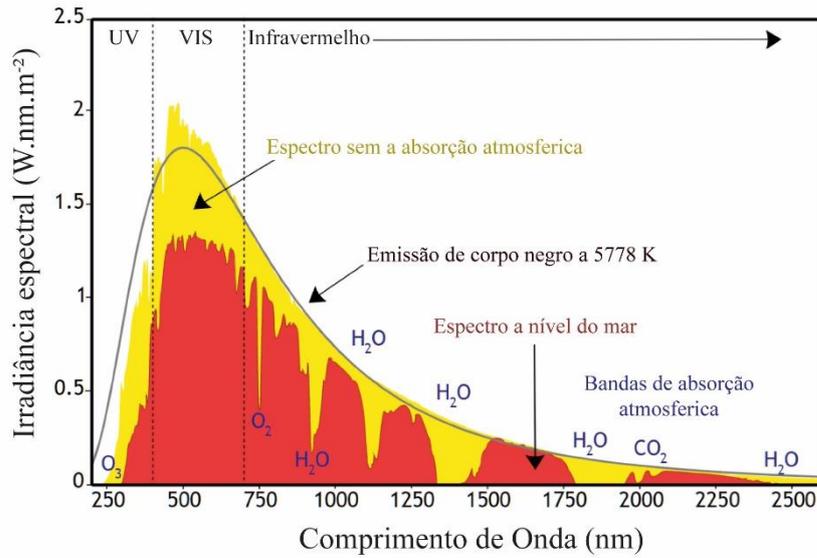


Fig. 2.1: espectro de irradiância solar no nível do mar (vermelho) (NICK84, 2013) (adaptado).

Da Fig. 2.1 (NICK84, 2013), observa-se uma melhor região de foto-absorção entre os comprimentos de onda de 370 – 750 nm (faixa do visível), pois é nela que se encontra um ponto ótimo entre uma elevada densidade de fótons do espectro solar chegando à superfície terrestre. Fazendo-se interessante, portanto, a existência camada de depleção do dispositivo na região onde é absorvido pelo silício.

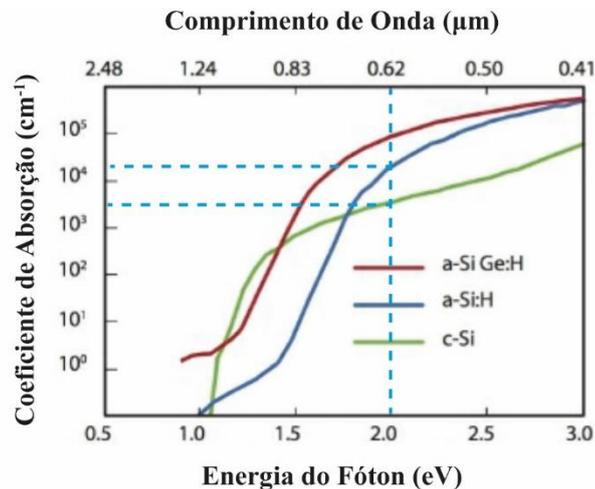


Fig. 2.2: coeficientes de absorção para a-Si:H, c-Si e a-Si Ge:H (silício-germânio)(SMETS et al., 2016) (adaptado).

A Fig. 2.2 (SMETS et al., 2016) mostra a relação entre o coeficiente de absorção (o quanto a energia do fóton é atenuada conforme adentra o material e sendo inversamente proporcional a sua penetração), a energia e o comprimento de onda dos fótons incidentes para

o c-Si, a-Si:H e a-Si Ge:H (silício-germânio amorfo hidrogenado). Como o c-Si e o a-Si:H, utilizados neste trabalho, têm *bandgaps* com energia de $\approx 1,12$ eV e entre 1,6 - 1,8 eV, respectivamente, um fóton com energia de energia de 2 eV ($\lambda = 620$ nm - no meio do espectro da luz visível), por exemplo, consegue gerar um par elétron-lacuna em ambos os materiais. Com o a-Si:H tendo um coeficiente de absorção uma ordem de grandeza maior que o do c-Si.

Para mais detalhes do funcionamento de uma junção PN consultar o anexo A.

2.1.b. Caracterização elétrica de uma célula PV

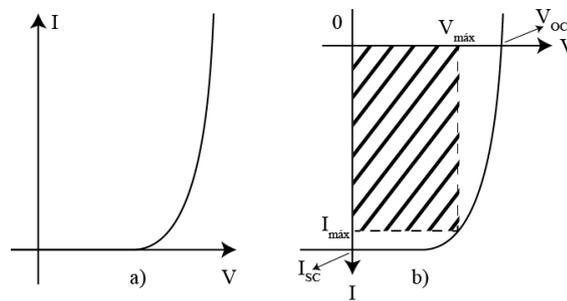


Fig. 2.3: curvas características de uma célula PV sem (a) e sob (b) iluminação, com I_{SC} , $I_{m\acute{a}x}$, V_{OC} e $V_{m\acute{a}x}$ destacados (GREEN, 1982; WENHAM et al., 2007) (adaptado).

A Fig. 2.3 exhibe as curvas de corrente vs tensão (IV) sem (Fig. 2.3.a) e sob (Fig. 2.3.b) iluminação esperadas para as células PV fabricadas. Em um modelo ideal, a corrente total do dispositivo, exposto à luz, é dada pela soma da corrente do diodo (Fig. 2.3.a) e da fotocorrente gerada (Fig. 2.3.b) (GREEN, 1982). Da curva IV sob iluminação, alguns parâmetros básicos podem ser extraídos (GREEN, 1982; WENHAM et al., 2007): i) o potencial de circuito aberto (V_{OC} – *open circuit voltage*), que corresponde à tensão de saída quando uma impedância infinita (ou muito grande, tipicamente $\sim 1M\Omega$) é colocada entre seus terminais; ii) a corrente curto-circuito (I_{SC} – *short-circuit*), ou seja, quando a impedância é zero (ou muito pequena, tipicamente $\sim 10\Omega$). iii) a potência máxima fornecida pela célula ($P_{m\acute{a}x}$), definida como sendo o maior produto de I por V, ou seja, corresponde à “área” máxima do retângulo hachurado inscrito na curva da Fig. 2.3.b. Neste ponto, são definidos $I \equiv I_{m\acute{a}x}$ e $V \equiv V_{m\acute{a}x}$; iv) o fator de forma ou fator de preenchimento (FF) é definido pela razão entre a potência máxima de saída e o produto $V_{OC} * I_{SC}$, como descrito na Eq. 2.2:

$$FF = \frac{P_{\text{máx}}}{V_{\text{OC}} * I_{\text{SC}}} = \frac{V_{\text{máx}} * I_{\text{máx}}}{V_{\text{OC}} * I_{\text{SC}}} \quad \text{Eq. 2.2}$$

Conhecendo o V_{OC} , I_{SC} , FF, a área do dispositivo (A) e a potência da luz incidente sobre a célula ($P_{\text{inc}} = 1000\text{W}/\text{m}^2$ ou $100\text{mW}/\text{cm}^2$), pode-se definir a eficiência de conversão pela Eq. 2.3 (GREEN, 1982; WENHAM et al., 2007):

$$E_{\text{ff}} = \frac{P_{\text{máx}}}{P_{\text{inc}}} = \frac{FF * V_{\text{OC}} * I_{\text{ISC}}}{P_{\text{inc}} * A} * 100\% \quad \text{Eq. 2.3}$$

Uma célula solar real sempre terá resistências em série (R_s) e paralela ($R_{\text{sh}} - \textit{shunt}$) associadas, que modificam as características de conversão da luz em eletricidade. O circuito equivalente da Fig. 2.4 mostra como estas resistências são representadas. Este esquema é constituído por um gerador de corrente I_f (que representa a fotocorrente) em paralelo com um diodo, por onde passa uma corrente I_d (sem iluminação), e com a resistência R_{Sh} . Todo este conjunto encontra-se em série com a resistência R_s . Em uma célula ideal R_{Sh} e R_s deveriam ser iguais a infinito e a zero, respectivamente.

Circuito Equivalente de uma Célula Fotovoltaica

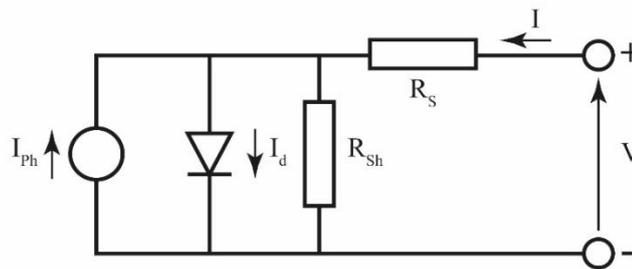


Fig. 2.4: circuito equivalente de uma célula solar (GREEN, 1982; WENHAM et al., 2007) (adaptado).

Para mais detalhes sobre os outros parâmetros elétricos extraídos das células PV no claro e no escuro consultar Anexo B.

2.2. Camada Antirrefletora

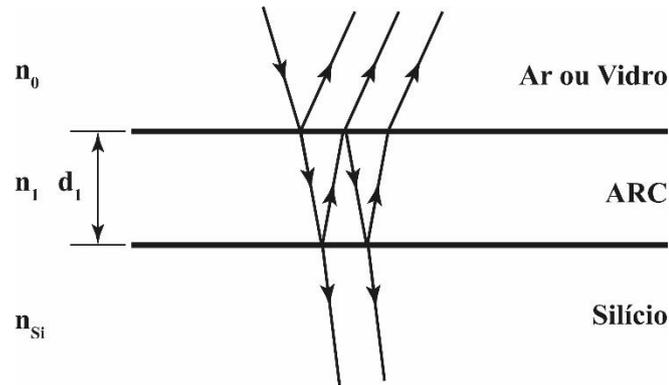


Fig. 2.5: efeitos de interface criados pela ARC de efeito de quarto de onda, com a sua espessura e índices dos refração meios destacados (GREEN, 1982) (adaptado).

A camada antirrefletora (ARC – *antireflective coating*) é um filme fino, transparente, com índices de refração e espessuras pré-definidos, utilizado para a minimização das perdas ópticas causadas pela reflexão na superfície do silício (cerca de 35 % entre os comprimentos de onda de 300 e 1200 nm). Seu funcionamento se baseia no princípio de um quarto de onda, Eq. 2.4, onde a luz incidente à interface ARC/Silício será refletida com uma defasagem de 180° à interface ARC/Ar, causando uma interferência destrutiva, minimizando a reflexão. Sendo, tanto para Fig. 2.5 e Eq. 2.4: n_0 índice de refração do ar/vidro, n_{Si} o índice de refração do silício, λ o comprimento de onda da luz incidente, d_1 a espessura e n_1 o índice de refração do filme ARC (DIOP et al., 2018; GREEN, 1982; HUANG et al., 2019).

$$d_1 = \frac{\lambda}{4n_1} \quad \text{Eq. 2.4}$$

A minimização da refração é ainda mais pronunciada, para o uso como ARC, cujo índice de refração seja equivalente à média geométrica dos índices de refração (n_0 e n_2) de ambos os meios ao qual ela está inserida, Eq. 2.5. Para a configuração Ar/ARC/Silício, com n_0 e n_2 sendo iguais a $\sim 1,0$ e $\sim 3,8$, respectivamente, tem-se que n_1 deverá ser igual a, aproximadamente 1,95.

$$n_1 = \sqrt{n_0 n_2} \quad \text{Eq. 2.5}$$

A Tabela 2.1 faz um apanhado das camadas antirrefletoras utilizadas na literatura tanto como e seus respectivos índices de refração. Dentre estes filmes encontram-se: o óxido de tântalo (Ta_2O_5), nitreto de silício (SiN_2), óxido de índio-estranho (ITO – *Indium Tin Oxide*), óxido de silício (SiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3), fluoreto de magnésio (MgF_2) e sulfeto de zinco (ZnS).

Tabela 2.1: algumas das camadas antirrefletoras utilizadas na literatura com seus respectivos índices de refração.

Camadas antirrefletoras da literatura		
Material	Índice de refração	Referência
Ta_2O_5	2.10–2.30	(KAMINSKI; WOMACK; WALLS, 2014; SARKIN; EKREN; SAĞLAM, 2020)
Si_3N_4	2,05	(YOSHIKAWA et al., 2017); (KIM et al., 2017); (GREEN, 2015); (WANG, 2019); (RICHTER et al., 2017)
ITO	1,9	(ABDULLAH; RUSOP, 2013; TAGUCHI et al., 2014; ZAHID et al., 2021)
SiO_2	1,46	(MANDAL et al., 2020; ZHANG et al., 2013)
Al_2O_3	1.65	(DOBRZAŃSKI et al., 2014; GREEN, 2015; ZAHID et al., 2021)
TiO_2	2.43	(ABDULLAH; RUSOP, 2013; HELSCH; DEUBENER, 2012)
MgF_2	1.32–1.38	(YOSHIKAWA et al., 2017); (RICHTER et al., 2017)
ZnS	2,3	(SARKIN; EKREN; SAĞLAM, 2020; ZHAO; WANG; GREEN, 1994)

2.3. Deposição de filmes

2.3.a. Atomic Layer deposition

O ALD (*Atomic Layer Deposition*) é uma técnica de deposição de filmes finos baseado no controle de reações químicas sequenciais, auto-limitantes, capaz de depositar filmes conformais em complexas topografias com um controle de espessura a nível atômico (Angstroms ou monocamadas de precisão) (GEORGE, 2010). Devido a isto, e graças à capacidade de depositar vários tipos de filmes finos como nitretos, óxidos, oxinoretos, metais, dentre outros (BLAKENEY; WINTER, 2018; DOBRZAŃSKI et al., 2014; OGATA et al., 2000; ZAERA, 2012), o uso do ALD tem se estendido para outras como (BLAKENEY; WINTER, 2018; DOBRZAŃSKI et al., 2014; GEORGE, 2010; JIA; ZHOU; WANG, 2017; OGATA et al., 2000; WANG et al., 2017a; ZAERA, 2012): dispositivos ópticos e magnéticos, CMOS, MOSFET, displays e geração (células fotovoltaicas) e armazenamento (células combustíveis, baterias e supercapacitores) de energia.

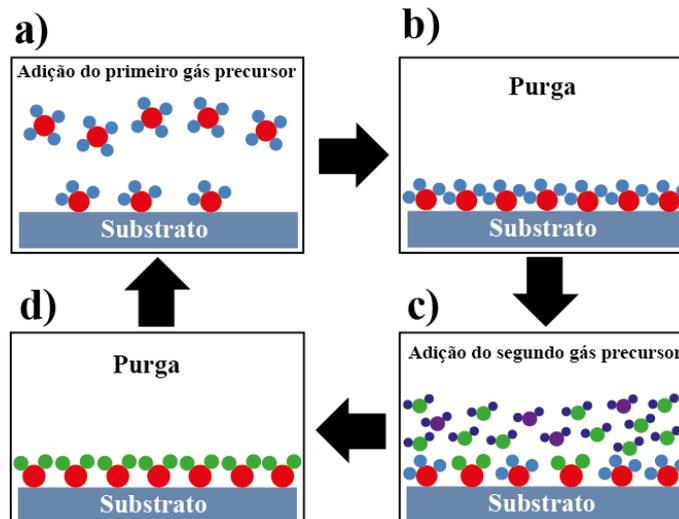


Fig. 2.6: esquematização de uma deposição ALD. a) adição do gás precursor a câmara para adsorção na superfície do substrato; b) purga de remoção do gás precursor; c) adição do segundo gás precursor, para remoção do excesso de ligantes; d) purga de remoção do segundo gás precursor. (ZAERA, 2012) (adaptado).

A Fig. 2.6 exhibe o ciclo de deposição das camadas dos filmes no ALD, com: Fig. 2.6.a sendo a exposição e adsorção do gás precursor contendo o material a ser depositado ao substrato; Fig. 2.6.b purga para remoção do gás precursor; Fig. 2.6.c adição de um segundo gás precursor para reação com o primeiro para a criação de uma camada fina do filme; Fig. 2.6.d segunda purga para remoção do segundo gás precursor, concluindo um ciclo de deposição no ALD. Com a repetição deste processo, controla-se a espessura dos filmes, dependendo do número de ciclos utilizados. Com isto, o processo ALD fornece um bom controle na espessura dos filmes, cobertura de degraus e conformidade sobre toda a área do substrato (ZAERA, 2012).

2.3.b. Sputtering

A pulverização catódica (*sputtering*) é um processo de deposição física a fase vapor (*PVD - Physical Vapour Deposition*), onde a energia e momento de um íon acelerado é transmitido para os átomos de um alvo por colisões sequenciais. Conseqüentemente, estes átomos podem escapar do alvo e evaporarem. Esta pulverização pode ser realizada através de duas configurações diferentes de fontes de alimentação, com corrente direta (DC – *direct current*) – restrito aos materiais condutores – e o de rádio frequência (RF) – que pode ser utilizado também para obtenção de materiais dielétricos. No *sputtering*, o alvo, com o material a ser pulverizado, localiza-se no catodo e o substrato no anodo. Entres estes dois eletrodos, o plasma de um gás inerte é iniciado (geralmente o argônio, por ser um átomo grande (massa atômica = 40 u), barato de fácil obtenção)), utilizando um campo eletromagnético oscilante (RF) ou constante (DC). Estes íons positivos criados no plasma, são então acelerados em direção ao alvo com energia

suficiente para ejetar seus átomos da superfície, de modo que possam ser depositados sobre o substrato.

2.3.c. ECR-CVD

No sistema ECR-CVD (*Electron Cyclotron Resonance – CVD*), um plasma de alta densidade é estabelecido por uma fonte ECR, utilizando uma fonte de microondas (2,54 GHz), geradas por uma válvula magnétron, que ioniza a mistura gasosa injetada dentro da câmara, através de um guia de onda. A câmara ECR também contém bobinas magnéticas, que fornecem um campo magnético, tipicamente 875 Gauss, ao plasma fazendo os elétrons livres girarem em volta das linhas de campo magnético em trajetórias helicoidais e com frequência dependente da intensidade do campo. Estes mecanismos permitem a criação de um plasma de alta densidade em baixas pressões, em torno de 10^{-3} Torr, e em temperatura ambiente. A migração do plasma de onde foi gerado (próximo da fonte ECR) em direção ao substrato é feita por meio do bombeamento do sistema de vácuo. A potência RF (frequência de 13,56 MHz) aplicada ao porta-amostras (*chuck*) com acoplamento capacitivo permite o controle do bombardeamento dos íons proveniente do plasma sobre o substrato. Mais detalhes sobre o funcionamento deste equipamento pode ser encontrado em Alvarez, Hugo (ALVAREZ, 2017) e nas referências (CARNIO et al., 2016; DINIZ; DOI; SWART, 2003; MATEOS et al., 2017; MESTANZA et al., 2006; SILVA, 2012). A Fig. 2.7 mostra o esquemático do aparelho ECR-CVD utilizado neste trabalho com as regiões de entrada de gás, o gerador de microondas ECR de 2,45 GHz e de RF no porta amostras de 13,56 MHz.

Sistema ECR de Plasma de Alta Densidade

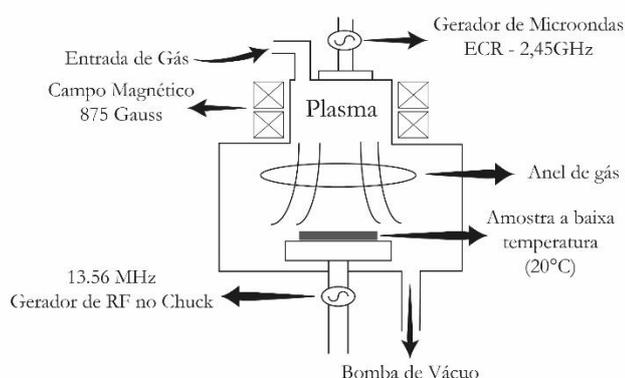


Fig. 2.7: : esquema do sistema ECR-CVD utilizado na deposição dos filmes de SiN_x e de a-Si:H (ALVAREZ, 2017; MANERA, 2004), (adaptado).

2.4. Corrosões úmida e seca

Nesta sessão, serão explicados brevemente os mecanismos por trás das corrosões úmidas de c-Si, utilizando uma solução alcalina com NH_4OH , e seca por plasma SF_6/Ar em um sistema ICP-RIE. Cujos processos são extensivamente utilizados na fabricação dos dispositivos semicondutores. Seja para remoção de uma determinada camada de material, formação de uma determinada estrutura e até mesmo para a lapidação e polimento de uma lâmina recém-serrada.

Para isto, os agentes corrosivos são escolhidos conforme a sua seletividade com relação aos materiais a serem ou não removidos e de sua preferência no sentido da corrosão. Sejam eles isotrópicos, ocorrendo em todas as direções (não desejável para pequenas estruturas), ou anisotrópica em uma orientação preferencial. Possibilitando, assim, o uso de máscaras físicas (HM – *hardmasks*) para a seleção de regiões a serem corroídas (a ser abordado em mais detalhes em um tópico posterior) (FRANSSILA, 2010).

2.4.a. Máscaras físicas – *hardmasks*

Devido a seletividade de determinados reagentes com relação a alguns materiais, máscaras físicas, ou *hardmasks* (HM), são utilizadas como meios de proteção de específicas áreas do dispositivo à corrosão. Para isto, deve-se levar em consideração a espessura e taxa de corrosão da HM com relação ao substrato, de modo a não se tornar um fator limitante da altura/profundidade da estrutura a ser corroída. Sendo-se, às vezes, necessário o uso de HM espessas ($> 4 \mu\text{m}$) que suportem os ataques químicos ou os físicos (caso da corrosão seca por plasma, com o bombardeamento dos radicais ionizados em sua superfície).

Dentre os tipos de HM utilizadas na literatura e referentes aos processos de corrosão de silício cristalino realizados neste trabalho estão: 1) óxido de silício (SiO_2) e SiN_2 para corrosões úmidas e alcalinas com radical hidroxila (-OH), mais detalhes em sessão 2.4.b e Tabela 2.2 (CHEN et al., 2015; FAN et al., 2013; FRANSSILA, 2010; RAHMAN; NAVARRO-CÍA; FOBELETS, 2014; SCHNAKENBERG et al., 1991; WANG et al., 2017b; WILLIAMS et al., 2003); 2) SiO_2 , alumínio (Al), nitreto de alumínio (AlN), Al_2O_3 e fotorresiste para corrosões secas com plasma de hexafluoreto de enxofre (SF_6) em um sistema DRIE (*Dry Reactive Ion Etching*), mais detalhes em sessão 2.4.c. (BAGOLINI et al., 2019; DONNELLY; KORNBLIT, 2013; FRANSSILA, 2010; GANJI; MAJLIS, 2006; PERROS et al., 2012; WILLIAMS et al., 2003).

2.4.b. Corrosão úmida de silício

Planos cristalinos do silício

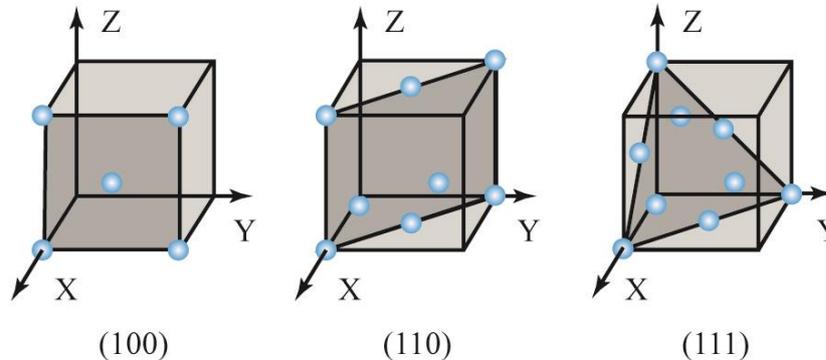


Fig. 2.8: planos cristalinos (100), (110) e (110) do c-Si (GREEN, 1982) (adaptado).

Para a redução da refletância do silício cristalino (100), microtexturas de base piramidal podem ser corroídas em sua superfície, utilizando soluções alcalinas contendo: hidróxidos de sódio (NaOH), potássio (KOH), amônia (NH₄OH) e tetrametilamônio (TMAH), Tabela 2.2. Estes reagentes têm uma dependência direcional na velocidade de sua corrosão com relação aos planos cristalinos do silício. Sendo maior para o plano (100) em comparação ao (111), graças a sua menor quantidade de ligações disponíveis por unidade de área. Formando estruturas piramidais randômicas, cujas suas faces angulam 54,7° com o (100) sobre a superfície do silício (GREEN, 1982; SZE; NG, 2006) (Fig. 2.8 e Fig. 2.9). Contudo, ao se limitar a região de nucleação da corrosão, a revelação do plano cristalino (111) tenderá a seguir as bordas da máscara aplicada. Possibilitando a criação de estruturas do tipo canais V-groove, pirâmides verticais e pirâmides invertidas (mais detalhes na sessão 3.6, do Capítulo 3, e sessão 4.3, no Capítulo 4). Permitindo, assim, uma nova chance de absorção da luz pela superfície do silício, ao aumentar o seus números de reflexões – podendo chegar até três para pirâmides invertidas (SMITH; ROHATGI, 1993). A Fig. 2.9 mostra um esquemático deste fenômeno, com a reflexão de um feixe de luz incidente em uma das facetas (111) corroídas para uma segunda superfície antes de retornar ao ambiente com menor intensidade.

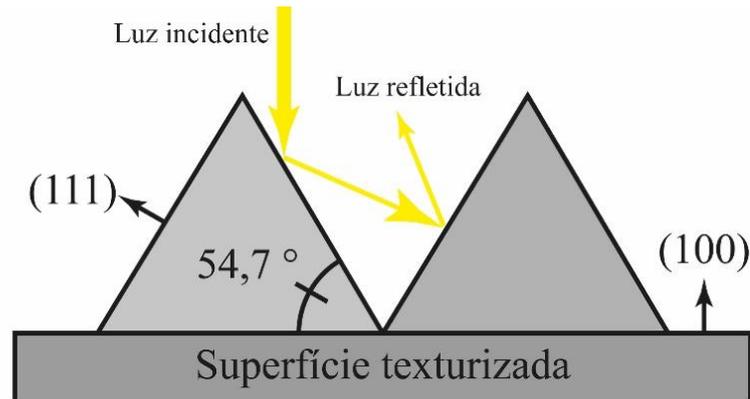


Fig. 2.9: esquemático das interações da luz na superfície do silício. Com a incidência e reflexão da luz em uma das facetas <111> da superfície texturizada, angulada $54,7^\circ$ com relação a superfície (100) do substrato (FASHINA et al., 2015) (adaptado).

A Tabela 2.2 mostra alguns processos de texturização da superfície do c-Si em pirâmides randômicas verticais, pirâmides randômicas invertidas, canais periódicos V-groove, pirâmides periódicas verticais e pirâmides periódicas invertidas encontrados na literatura, com os seus respectivos valores mínimos de refletância e compatibilidade CMOS. Desta tabela, têm-se como corrosões não CMOS compatíveis baseadas em: KOH (BASHER et al., 2018; CHEN et al., 2018b; FAN et al., 2013; RAHMAN; NAVARRO-CÍA; FOBELETS, 2014; WANG et al., 2017b), NaOH (GANGOPADHYAY et al., 2006; MA et al., 2014; VAZSONYI et al., 1999), acetato de sódio (CH_3COONa) (XI et al., 2004), *micromilling* (método mecânico) (YAO et al., 2020) e a assistida por cobre (CACE – *Copper Assisted Chemical Etching*) (CHEN et al., 2018b; WANG et al., 2017c; YANG et al., 2017). E, as CMOS compatíveis, de TMAH (CHEN et al., 2015; FAN et al., 2013; PAPET et al., 2006) e NH_4OH (PAL et al., 2017; SILVA et al., 2014). Esta tabela será revisitada no Capítulo 4, após a análise do espectro de refletância das estruturas corroídas neste trabalho.

Tabela 2.2: processos de texturização da superfície do silício com relação às estruturas de pirâmides verticais randômica, pirâmides invertidas randômicas, canais periódicos V-groove, pirâmides periódicas verticais e pirâmides periódicas invertidas, com os seus respectivos valores mínimos de refletância e compatibilidade CMOS encontrados na literatura. (ALVAREZ et al., 2021a) (adaptado)

Processos de texturização encontrados na literatura				
Estruturas	Processo	Refletância (%)	CMOS compatível	Referência
Pirâmides randômicas verticais	NH_4OH	15,7	Sim	(SILVA et al., 2014)
	NH_4OH	16,6		(PAL et al., 2017)
	TMAH	~11 – 13		(CHEN et al., 2015; LIANG et al., 2021; PAPET et al., 2006)
	NaOH	~11 – 13	Não	(GANGOPADHYAY et al., 2006; MA et al., 2014;

				VAZSONYI et al., 1999)
	KOH	12 – 14		(BASHER et al., 2018; CHEN et al., 2018b)
	Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃	~ 11		(NISHIMOTO; NAMBA, 2000)
	CH ₃ COONa	~ 10		(XI et al., 2004)
Pirâmides randômicas invertidas	CACE	~ 5	Não	(CHEN et al., 2018b; WANG et al., 2017c; YANG et al., 2017)
V-groove	Micromilling mecânico*	5,53	Não	(YAO et al., 2020)
Pirâmides periódicas Verticais	KOH	~ 12,2 – 17	Não	(RAHMAN; NAVARRO-CÍA; FOBELETS, 2014; WANG et al., 2017b)
Pirâmides periódicas invertidas	TMAH	~10 ; ~15	Sim	(CHEN et al., 2015; FAN et al., 2013)
	KOH	~11 – 12	Não	(FAN et al., 2013; WANG et al., 2017b)

*Anel de V-groove

2.4.c. Corrosão seca por plasma ICP-RIE

Da mesma forma que a corrosão úmida, a corrosão seca por plasma RIE (*Reactive Ion Etching*), é amplamente utilizada para a criação de estruturas e remoção de camadas do substrato. Com seu processo envolvendo dois diferentes mecanismos de corrosão: 1) físico, com o bombardeio simultâneo (*sputtering* – pulverização) de íons energéticos com incidência normal à superfície do material, contribuindo como um componente secundário, mas anisotrópico, mas não muito seletivo na corrosão; 2) químico, altamente reativos no sistema dando origem a uma corrosão muito seletiva, mas não anisotrópica. Numa câmara RIE com pressão reduzida entre 1 – 1000 mTorr, o plasma dos gases inseridos é ignizado através da aplicação de uma tensão de rádio frequência (RF – *Radio Frequency*) entre um cátodo e um ânodo, que acelera os elétrons leves do sistema para energias cinéticas muito mais altas (-10 eV) do que os íons mais pesados (FRANSSILA, 2010; STREETMAN; KUMAR BANERJEE, 2006; SZE; NG, 2006). Contudo, como as baixas taxas de corrosão, proporção de aspecto e seletividade são as três principais limitações do deste sistema para corrosões profundas, introduziu-se um sistema de plasma de alta densidade ICP (*Inductively Coupled Plasma*). Podendo produzir um plasma direcional, de alta densidade, alta taxa de corrosão e seletividade de alta densidade, com baixa energia de bombardeamento de íons. O que é ideal para a corrosão de microcanais de silício (SiMC –

Silicon microchannels) com alta profundidade, de paredes retas e baixa rugosidade em seu fundo.

Esquema câmara ICP-RIE

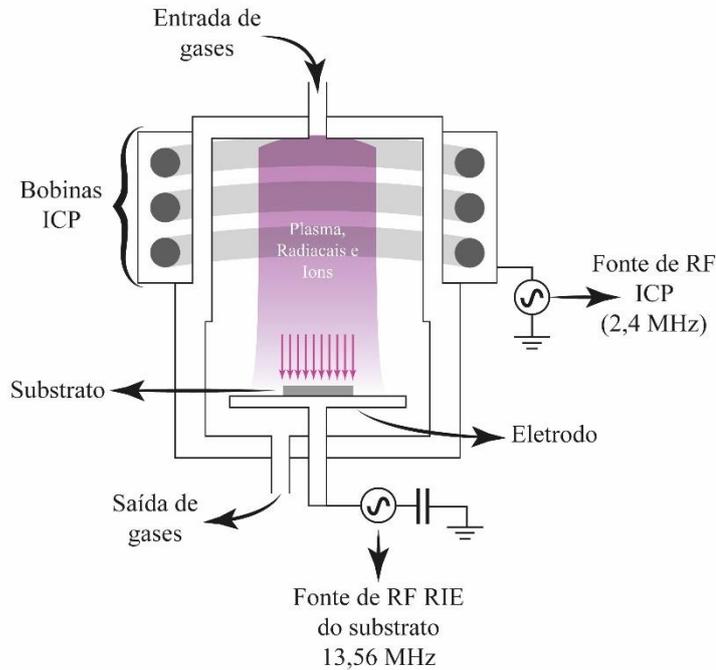


Fig. 2.10: esquema de uma câmara de ICP-RIE (HÖNL et al., 2018; “Inductively Coupled Plasma RIE Etching (ICP) - Oxford Instruments”, [s.d.]; LEE et al., 1998) (adaptado).

A Fig. 2.10 exibe o esquemático de um sistema ICP-RIE utilizando neste trabalho (HÖNL et al., 2018; “Inductively Coupled Plasma RIE Etching (ICP) - Oxford Instruments”, [s.d.]), operando com um conjunto de bobinas ICP com 2,4 MHz (LEE et al., 1998) acoplado com o sistema RIE com uma fonte de frequência de 13,56 MHz. O plasma deste sistema tem sua densidade controlada pela potência aplicada nas bobinas, enquanto a energia de bombardeamento dos íons no substrato é controlado independentemente pela fonte RIE. Resolvendo, portanto, a limitação do RIE ao produzir uma corrosão mais direcional, com alta taxa de corrosão e seletividade (ALANSI et al., 2016).

Capítulo 3

Procedimento experimental

Neste capítulo, serão descritos, em quatro seções as etapas realizadas para elaboração dos temas desta pesquisa: I) os procedimentos experimentais auxiliares para a realização deste trabalho, como os processos de limpeza RCA (*Radio Corporation of America*), orgânica e de plasma *ashing*; crescimento de óxido térmico de silício; fotolitografia direta, por inversão e *lift-off*; corrosões úmidas de *buffer* de ácido fluorídrico (HF), de alumínio (Al) e de silício (Si) com hidróxido de amônia (NH₄OH); deposição de filmes por *sputtering*, evaporação térmica e ECR-CVD. II) os parâmetros físicos de materiais e processos para a caracterização e fabricação de células solares como a texturização da superfície do Si em estruturas ordenadas de V-groove, pirâmides verticais e pirâmides invertidas, para melhor absorção da luz pelo dispositivo; III) corrosão de microcanais de silício (SiMCs) com 200 µm de profundidade em um sistema ICP-RIE, utilizando SF₆/Ar como mistura de gases e máscaras físicas de Al, Al nitretado (AlN), Al recozido, e AlN/Al recozido, para futuro uso como dissipadores de calor em células fotovoltaicas; fabricação de células de homojunção (HMS) por difusão de fósforo e com padrões circulares, canais largos e canais finos de microcanais em suas regiões posteriores de contatos; IV) fabricação e células de heterojunção (HJS) utilizando silício amorfo hidrogenado (a-Si:H), depositado a temperatura ambiente no ECR-CVD, com potências de rádio frequência (RF) de 1W, 3W e 5W, como camada emissora. Estes filmes, foram dopados do tipo-p utilizando Al, difundido a baixa temperatura de 450 °C, para a formação de uma junção pn.

3.1. Limpezas para o silício

As etapas de limpeza têm como principal objetivo, a remoção de contaminantes da superfície nos substratos utilizados, que podem afetar negativamente o funcionamento, a reprodutibilidade e a produção dos dispositivos semicondutores fabricados. Devido à formação de carbetos de silício (Si-C) (com a carbonização de resquícios de compostos orgânicos em ambientes de alta temperatura e não oxidantes), difusão de partículas iônicas e metálicas que podem causar falhas na rede cristalina, correntes de fuga, alteração do tempo de vida dos portadores minoritários, redução do rendimento do dispositivo, entre outros defeitos elétricos. Estas impurezas podem

provir na forma de filmes residuais, partículas discretas e gases adsorvidos como compostos moleculares, iônicos ou atômicos, devido à exposição das amostras ao ambiente durante etapas de processo, manuseio e armazenamento. Seja através da condensação de vapores orgânicos como óleos, resinas, solventes ou graxas; deposição de fotorresiste; adsorção de componentes iônicos (cátions ou ânions) de sódio (Na^+), flúor (F^-) ou cloro (Cl^-); da deposição de metais pesados como cobre (Cu), ouro (Au) e prata (Ag) (KERN, 1990; KERN; PUOTINEN, 1970).

Para mitigar as consequências trazidas pela existência destes contaminantes, realizaram-se, sobre a superfície das amostras, as limpezas piranha + RCA (pré-metalização) e orgânica (pós-metalização), utilizando reagentes com grau de pureza CMOS (99,999% de pureza). Em adição, a limpeza por plasma *ashing* foram feitas em algumas amostras como garantia de remoção dos contaminantes orgânicos, no caso fotorresiste, após as etapas de fotolitografia como garantia de ausência de fotorresiste nas regiões reveladas. Estes procedimentos serão explicados em detalhes nos tópicos a seguir.

3.1.a. *Limpezas piranha + RCA*

Desenvolvida por Werner Kern e David A. Puotinen e publicada na RCA Review em 1970 (KERN; PUOTINEN, 1970), a limpeza RCA (*Radio Corporation of America*) é um procedimento de limpeza padrão baseado na decomposição oxidativa de contaminantes orgânicos, utilizando peróxido de hidrogênio (H_2O_2), e na complexação de metais e íons adsorvidos em solutos por reagentes ácidos ou básicos. Este processo consiste em duas etapas: a *Standard Cleaning 1* (SC-1) para a remoção de contaminantes orgânicos e metais dos grupos I e II, usando solução básica de H_2O_2 e hidróxido de amônia (NH_4OH), e a *Standard Cleaning 2* (SC-2) para a remoção de metais pesados e evitar a redeposição dos complexos solúveis formados durante a limpeza, com uma solução ácida de H_2O_2 e ácido clorídrico (HCl). Preliminar às etapas SC-1 e SC-2, as amostras passaram por solução chamada de piranha para remoção pesada de resíduos orgânicos, como fotorresiste, contendo H_2O_2 e ácido sulfúrico (H_2SO_4). Seguido às etapas SC-1 e SC-2, as amostras são imersas em uma solução contendo ácido fluorídrico (HF), para corrosão da camada de óxido de silício (SiO_2) crescido quimicamente pelo H_2O_2 (KERN, 1990; KERN; PUOTINEN, 1970). A este conjunto de procedimentos realizados, denomina-se como “limpeza completa”, sumarizada em mais detalhes a seguir:

A limpeza completa é composta das seguintes etapas:

- I) **Solução piranha:** $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (4:1) a 80°C por 10 min;
 - i. Remoção resíduos orgânicos através de sua oxidação e da superfície do silício. A solução é exotérmica (o calor liberado já mantém a temperatura da solução em torno de 80°C) e, usualmente, não é necessário aquecê-la.
- II) **1º dip de HF:** $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ (1:10) em temperatura ambiente por pelo menos 30s;
 - i. Remoção do óxido químico residual crescido pelo H_2O_2 .
- III) **SC-1:** $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1:1:5) a 80°C por 10 min;
 - i. Remoção de compostos orgânicos residuais, impurezas iônicas solúveis em bases e metais do grupo IB e IIB (Cu, Ag, Zn, Cd, Au), além de Ni, Co, Cr.
- IV) **SC-2:** $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1:1:5) a 80°C por 10min;
 - i. Remoção dos íons alcalinos e hidróxidos de Fe^{+3} , Al^{+3} e Mg^{+3} , solúveis em ambientes ácidos e contaminantes metálicos resquiciais da SC-1.
- V) **2º Dip de HF;**

Entre cada etapa, as amostras são enxaguadas com água deionizada (desmineralizada, livre de íons) corrente com resistividade de $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ durante 3 min. Isto garante que não existam mais quantidades significativas da substância anterior (ácida ou básica), que poderiam se tornar contaminantes nos processos subsequentes.

3.1.b. *Limpeza Orgânica:*

A limpeza orgânica foi realizada entre cada etapa subsequente a deposição dos metais de contato para remoção dos contaminantes orgânicos utilizando acetona e isopropanol (grau CMOS de pureza), como descrito a seguir:

- I) Imersão das amostras em acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) a 80°C (ajustado na placa aquecedora) por 10 min, para remoção das impurezas orgânicas que ainda

podem afetar negativamente algum processo subsequente a metalização das amostras.

- II) Imersão das amostras em isopropanol (C_3H_8O) em $80^\circ C$ (ajustado na placa aquecedora) por 10 min, para remoção da acetona;

Ao término dos 10 minutos em isopropanol aquecido, as amostras são enxaguadas em água deionizada corrente, com resistividade de $18 M\Omega.cm$ e secas com jato de nitrogênio.

3.2. Oxidação térmica de c-Si

O processo de oxidação térmica foi utilizado neste trabalho para o crescimento de óxido de silício (SiO_2) sobre a superfície das lâminas para uso como: óxido de isolamento, máscara e barreira física para a restrição das regiões a serem corroídas no procedimento de texturização e dopadas do tipo-n ou n^{++} durante o processo de difusão de fósforo. O SiO_2 foi crescido termicamente em um forno de quartzo, a temperatura de $1000^\circ C$ em atmosfera oxidante de oxigênio (O_2) e H_2O , conhecido como oxidação úmida, seguindo as etapas da Tabela 3.1, a seguir:

Tabela 3.1: etapas e parâmetros da oxidação úmida.

Etapa	Ambiente	Tempo (min)	Descrição
1	N_2	>3	Inserção gradual das amostras no forno para evitar <i>stress</i> térmico.
2	N_2	5	Equilíbrio térmico
3	O_2	10	Oxidação seca
4	O_2+H_2O	-	Oxidação úmida propriamente dita para espessamento do óxido.
5	O_2	10	Remoção da água ainda contida no óxido.
6	N_2	10	Recozimento para densificação do óxido e retirada dos íons H^+ restantes da reação de oxidação.
7	N_2	>3	Retirada gradual das amostras para evitar <i>stress</i> térmico.

Como o tempo de processo influencia diretamente na espessura do óxido, este valor não foi explicitado na etapa 4 da Tabela 3.1. Sendo de 110 min, para filmes de SiO_2 com 300 nm de espessura, e 180 min para filmes com 500 nm de espessura.

3.3. Fotolitografia

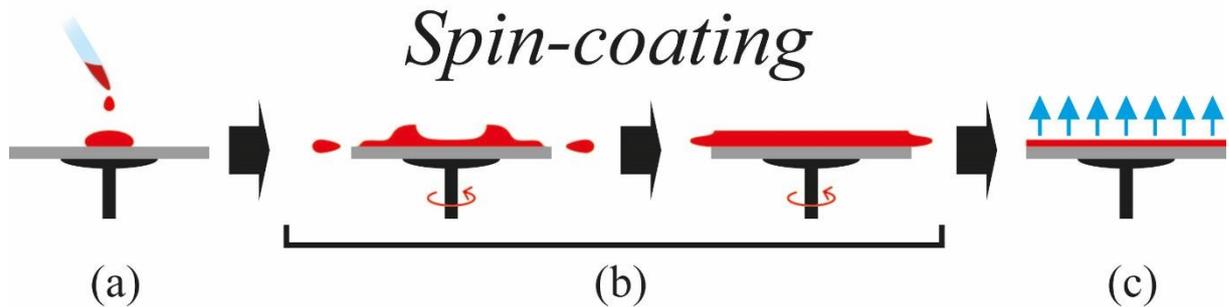


Fig. 3.1: esquemático do espalhamento por *spin-coating* dos filmes de fotorresiste utilizados na fotolitografia. a) deposição do material a ser espalhado no centro da amostra; b) rotação da amostra em altas velocidades para a formação de filmes uniformes; c) filme em repouso para evaporação dos solventes.

A etapa de fotolitografia, ou litografia, consiste na transferência de padrões presentes em uma máscara litográfica para um filme fotossensível (fotorresiste), através de sua exposição a luz ultravioleta (UV). Os filmes utilizados são depositados e espalhados na amostra pela técnica de espalhamento por centrifugação (*spin-coating*), Fig. 3.1. Na Fig. 3.1.a, o fotorresiste é gotejado sobre o centro do substrato e rotacionado a altas velocidades, Fig. 3.1.b, para a formação de filmes uniformes na superfície das amostras. Após a rotação, o filme é deixado em repouso para a evaporação de solventes, Fig. 3.1.c. Este processo é feito com a amostra presa em um centrifugador (*spinner*) por uma bomba de vácuo simples.

Para a gravação dos padrões, utilizou-se a fotoalinhadora Karl Suss MJB3 com fonte de luz UV de 400 nm e resolução de 1 μm ; máscaras físicas de vidro, quartzo ou fotolito com os desenhos dos padrões a serem transferidos gravados em óxido de cromo ou em tinta, de modo que a uma sensibilização do fotorresiste pela luz UV ocorra de maneira seletiva. Estas máscaras podem ser definidas como de: campo claro, cujas regiões a serem trabalhadas estão protegidas por um padrão, representado pela cor preta nos esquemas de máscaras, e de campo escuro cujas regiões a serem trabalhadas não estão protegidas diretamente pelo padrão, mas sim pelo seu negativo, representadas pela cor branca nos esquemas de máscaras; o promotor de aderência *hexamethyldisilazano* (HDMS) entre o fotorresiste e a superfície do silício e o revelador MIF (*Metal Ion Free*) 300. Processos de cura (*soft e hard bakings*) para densificação do fotorresiste, evaporação de solventes e umidade foram realizados em *hot plates* a 90 °C e 120 °C conforme a necessidade de cada receita e a 120 °C durante 30 min antes do uso de cada amostra, após a definição dos padrões.

Neste trabalho, três técnicas de fotolitografia, que dependem do tipo de máscara utilizada e a finalidade do processo, foram aplicadas: a direta, a por inversão e a por *lift-off*, explicadas em mais detalhes nos tópicos a seguir.

3.3.a. Fotolitografia Direta:

Na litografia direta, os padrões desejados são transferidos diretamente para o fotorresiste AZ1518 (MERCK PERFORMANCE MATERIALS GMBH, 2016), utilizado, com a sua exposição à luz UV. A Tabela 3.2 resume as etapas deste processo.

Tabela 3.2: etapas para litografia direta utilizando AZ1518.

Litografia direta AZ1518			
Aplicação HDMS	Aplicação fotorresiste AZ 1518	Exposição	Revelação
Rotação de 6000 RPM durante 30s. 1 minuto para evaporação dos solventes.	Rotação de 6000 RPM durante 30 segundos 1 minuto na <i>hot plate</i> a 90 °C (<i>soft-baking</i>).	15 segundos com máscara	15 segundos com o revelador MIF 300

3.3.b. Fotolitografia por inversão:

Na litografia por inversão, os padrões presentes nas máscaras são invertidos, e seus negativos são transferidos para fotorresiste. Este tipo de processo é geralmente aplicado quando não se possui o padrão complementar de uma determinada máscara, seja ela de campo ou de campo escuro. O fotorresiste utilizado foi o AZ 5214 (MERCK PERFORMANCE MATERIALS GMBH, 2017) e a Tabela 3.3 resume as etapas deste processo.

Tabela 3.3: etapas para litografia de inversão utilizando AZ 5214.

Litografia Inversão - AZ 5214				
Aplicação de HDMS	Aplicação do fotorresiste AZ 5214	Primeira Exposição	Segunda Exposição	Revelação
Rotação de 5000 RPM durante 30s. 1 minuto para evaporação dos solventes.	Rotação de 5000 RPM durante 30 segundos <i>Hot plate</i> 4 minutos a 90 °C (<i>soft-baking</i>).	16 segundos com máscara <i>Hot plate</i> 1 minuto e 45 segundos a 120 °C (<i>hard-baking</i>).	40 segundos sem máscara	40 segundos com o revelador MIF 300

3.3.c. Fotolitografia por Lift-off:

A técnica de fotolitografia por *lift-off*, baseia-se na deposição de filmes finos sobre uma camada de fotorresiste com as paredes dos padrões fotogravados angulados negativamente (para dentro do filme) em relação ao substrato. Com isto, a deposição do filme sobre a parede do fotorresiste não ocorre, permitindo a remoção do fotorresiste com um solvente (acetona) e a suspensão do filme depositado sobre ele. O fotorresiste utilizado foi o AZ 5214 (MERCK PERFORMANCE MATERIALS GMBH, 2017) e a Tabela 3.4 resume as etapas deste processo.

Tabela 3.4: etapas para litografia *lift-off* utilizando AZ 5214.

Litografia <i>lift-off</i> - AZ 5214				
Aplicação de HDMS	Aplicação do fotorresiste AZ 5214	Primeira Exposição	Segunda Exposição	Revelação
Rotação de 5000 RPM durante 30s. 1 minuto para evaporação dos solventes.	Rotação de 5000 RPM durante 30 segundos <i>Hot plate</i> 1 minuto a 90 °C (<i>soft-baking</i>).	Exposição de 1 segundo sem máscara <i>Hot plate</i> 1 minuto e 45 segundos a 120 °C (<i>hard-baking</i>).	Exposição de 40 segundos com máscara	40 segundos com o revelador MIF 300

3.3.a. Limpeza por Plasma Ashing

A limpeza por plasma *ashing* (SZE; NG, 2006; WILLIAMS; MULLER, 1996), ou plasma barril, é um tipo de corrosão por plasma reativo, realizado em uma câmara cilíndrica, de natureza anisotrópica, com alta seletividade, cujas espécies mais energéticas e os elétrons do plasma não chegam à amostra, devido ao formato de barril da câmara e o posicionamento dos eletrodos e das amostras. Neste equipamento, um plasma de O₂ é criado para a remoção de compostos orgânicos presentes na superfície do silício, como fotorresiste. A Tabela 3.5 exhibe os parâmetros aplicados no plasma barril como fluxo de O₂ (Φ_{O_2}), pressão (p), potência (P) e Tempo. Para 10 min de processo, o plasma *ashing* é realizado para garantir a ausência de possíveis resquícios de fotorresistes, ou outros compostos orgânicos, na superfície das amostras, após a limpeza orgânica. Enquanto, o tempo de 2,5 min é utilizado para como método de certificação da ausência de fotorresiste nas regiões abertas e reveladas pelo MIF 300, pós processos de fotolitografia.

Tabela 3.5: parâmetros aplicados no plasma ashing (PASCON, 2016).

Plasma ashing			
Φ_{O_2}	200 sccm	p	100 mTorr
P_{RIE}	300 W	Tempo	10 min/ 2,5 min

3.4. Corrosões Úmidas

Para a delimitação das regiões de processo em camadas de filmes já existentes, através de sua remoção, os seguintes métodos de corrosão foram aplicados:

3.4.a. Buffer de HF

A corrosão por *buffer* de HF (BHF), é uma solução do tipo tampão utilizada na corrosão de óxidos espessos de silício utilizando 5 partes de HF e 1 parte de fluoreto de amônio (NH_4F) (WILLIAMS et al., 2003; WILLIAMS; MULLER, 1996). Nesta solução, o NH_4F é o agente tamponante que repõe gradativamente os íons de flúor (F^-) conforme eles são consumidos pela reação de corrosão, mantendo assim a taxa de corrosão de 1000 Å/min a temperatura ambiente de $\sim 25^\circ C$ e o pH da solução constantes durante o processo.

3.4.b. Corrosão de alumínio:

A corrosão de alumínio foi realizada em uma solução contendo cerca de 95% de H_3PO_4 e 5% de HNO_3 a temperatura de $50^\circ C$. Nesta solução o HNO_3 oxida o Al, enquanto o H_3PO_4 corroi este óxido crescido concomitantemente (WILLIAMS; MULLER, 1996).

3.4.c. Corrosão de silício com NH_4OH

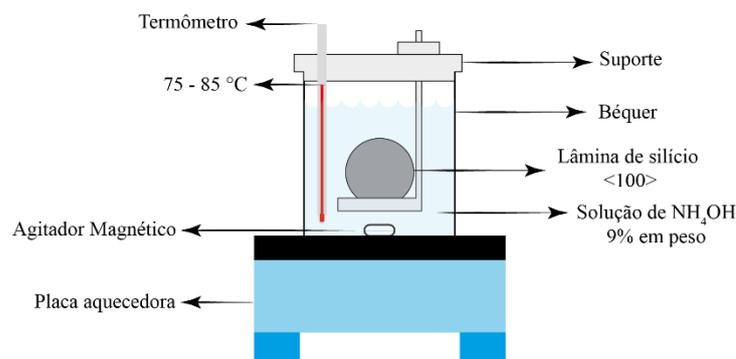


Fig. 3.2: esquemático do reator de corrosão utilizado para a texturização da superfície do silício utilizando solução de NH_4OH (SILVA, 2012) (adaptado).

A corrosão de silício foi realizada neste trabalho para criação de padrões de texturização utilizando uma solução aquosa básica de hidróxido de amônio (NH_4OH), 9% em peso, a uma

temperatura entre 75 e 85 ° C, conforme descrito e realizado por Audrey Silva (SILVA, 2012; SILVA et al., 2014), em sua dissertação de mestrado. Com esquemático do reator (bêquer) utilizado para a realização desta corrosão sendo exibido na Fig. 3.2, juntamente com a placa aquecedora, a lâmina de c-Si <100> imersa na solução de NH₄OH, presa a um suporte, o termômetro para controle de temperatura e um agitador magnético para homogeneização da mistura.

3.5. Deposição de filmes

Os filmes utilizados neste trabalho foram adquiridos em equipamentos de deposição física na fase de vapor (PVD) – pulverização catódica (*sputtering*) reativa e evaporação térmica – cujo material sólido é ejetado e transportado através do vácuo à superfície do substrato. E por deposição química na fase de vapor (CVD) – ECR-CVD – cujos gases inseridos em um reator são transformados em plasma e difundidos à superfície da amostra (FRANSSILA, 2010). Os parâmetros aplicados a estes equipamentos para a deposição dos filmes metálicos de Al e titânio (Ti) – utilizados como material para contato e máscaras físicas – e não-metálicos como os filmes de silício amorfo hidrogenado (a-Si:H), óxido de tântalo (Ta₂O₅), óxido titânio (TiO₂), óxido alumínio (Al₂O₃) e nitreto de silício (SiN_x) estão descritos nos tópicos a seguir. Destes filmes não-metálicos, seus índices de refração e espessura foram calculados a partir das medidas elipsômetro Rudolph Auto-El NIR 2, com comprimento de onda de 6328 Å. Enquanto seus espectros de refletância foram obtidos a partir dos dados fornecidos pelo espectrofotômetro LambdaPerkin 1050 com esfera integradora.

3.5.a. *Sputtering*:

Utilizando o *sputtering* Ulvac MHC-9000 do tipo DC/RF magnétron reativo, foram depositados os filmes de TiO₂ (CÉSAR, 2020), Al₂O₃ (FERNANDES, 2021) e Ta₂O₅ (PASCON, 2016) – sobre a face frontal, polida, de lâminas de silício monocristalino limpas (RCA completa), para obtenção de seus espectros de refletância – e os metais Al e Ti – como fonte de material dopante e contatos das células fotovoltaicas fabricadas neste trabalho. A Tabela 3.6 evidencia os parâmetros de deposição destes filmes: potência, tensão e corrente de magnétron, fluxo de Ar (Φ_{Ar}), fluxo de O₂ (Φ_{O_2}), taxa de deposição (ρ) e tempo de processo.

Tabela 3.6: parâmetros externos aplicados no *sputtering* para deposição dos filmes.

	Potência	Magnétron	Φ_{Ar}	Φ_{O_2}	ρ	Tempo
TiO ₂	1000 W	17 V/ 3,3 A	65 sccm	40 sccm	55 Å/min	10 min
Al ₂ O ₃	1000 W	14 V/ 7 A	70 sccm	30 sccm	100 Å/min	8 min 50s

Ta ₂ O ₅	500 W	21,5 V/ 4A	80 sccm	20 sccm	140 Å/min	4 min 50 s
Ti	1000 W	17 V/ 3,3 A	70 sccm	-	30 Å/min	40 s
Al	1000 W	-	80 sccm	-	86 Å/min	1 min 10 s

3.5.b. Evaporação térmica:

O Al também foi depositado por evaporação térmica na evaporadora Edwards E306, para uso como máscara física para corrosão no ICP-RIE e como metal de contato das células fotovoltaicas fabricadas. O equipamento foi calibrado para depositar um filme de Al com cerca de $1,4 \pm 0,1$ μm de espessura, para cada 500 mg de material evaporado, a uma distância de 10 cm da resistência, tensão de 70 V (marcado no aparelho) e a uma pressão de base na ordem $\sim 10^{-5}$ mTorr. Anterior a evaporação alumínio era derretido com aplicação de uma tensão de 50 V para evaporação de seus possíveis materiais contaminantes.

3.5.c. ECR-CVD:

Para a fabricação das células SHJ, foram depositados no ECR-CVD três tipos filmes de silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) com potências de RF de 1W (a-Si:H_{1W}), 3W (a-Si:H_{3W}) e 5W (a-Si:H_{5W}), com diferentes concentrações de hidrogênio, a temperatura ambiente de 25 °C, sobre a face polida de lâminas de c-Si <100>, limpas com a limpeza RCA completa. Os parâmetros de deposição aplicados aos três filmes estão resumidos na Tabela 3.7, como: fluxo de silana (SiH₄) diluída em 98% em Ar (Φ_{SiH_4}), fluxo de Ar (Φ_{Ar} – para ionização e bombardeamento do fluxo de silana ao ser inserido na parte superior da câmara de ECR – ver Fig. 2.7), pressão (p), pressão de base (p_{base}), potência de ECR (P_{ECR}) e tempo de deposição, Tabela 3.7. Uma análise mais detalhada do funcionamento deste equipamento e das propriedades físicas destes filmes pode ser encontrado na dissertação de mestrado de Alvarez, Hugo como o tema “Formação e caracterização de filmes de silício amorfo hidrogenado depositado por ECR-CVD” (ALVAREZ, 2017) e em no artigo “Hydrogenated amorphous silicon films deposited by electron cyclotron resonance chemical vapor deposition at room temperature with different radio frequency chuck powers” publicado na *Thin Solid Films* (ALVAREZ et al., 2019).

Tabela 3.7: parâmetros de deposição dos filmes de a-Si:H com potências de RF de 1W, 3W e 5W no ECR-CVD.

Deposição de Filmes de a-Si:H no ECR-CVD			
Φ_{SiH_4}	200 sccm	p	4 mTorr
Φ_{Ar}	20 sccm	p_{base}	$5 \cdot 10^{-6}$ Torr
P_{ECR}	500 W	Tempo	20 min

O nitreto de silício (SiN_x) também foi depositado no ECR-CVD para obtenção de seu índice de refração e seu espectro de refletância. Da mesma forma que os filmes de a-Si:H uma melhor análise deste filme pode ser encontrado na dissertação de mestrado de Silva, Audrey “Texturização da Superfície de Silício Monocristalino com NH_4OH e Camada Antirrefletora para Aplicações em Células Fotovoltaicas compatíveis com tecnologia CMOS” (SILVA, 2012). Este filme foi depositado a temperatura ambiente, sobre a face polida de lâminas de c-Si (100), limpas com a limpeza RCA completa e utilizando os parâmetros explicitados na Tabela 3.8.

Tabela 3.8: parâmetros para deposição do filme de SiN_x no ECR-CVD.

Deposição do SiN_x no ECR-CVD			
Φ_{SiH_4}	125 sccm	p	3 mTorr
Φ_{Ar}	10 sccm	p_{base}	$5 \cdot 10^{-6}$ Torr
Φ_{N_2}	2,5 sccm	Tempo	16 min
P_{ECR}	250 W	-	-

Este equipamento também foi utilizado para a oxidação da superfície das amostras para completar as ligações incompletas do silício na superfície do filme (provavelmente devido à liberação do hidrogênio do filme durante o processo RTA de ativação de dopantes). Para isto, utilizou-se um plasma de O_2 com os seguintes parâmetros de crescimento explicitados na Tabela 3.9.

Tabela 3.9: parâmetros de crescimento do SiO_2 no ECR-CVD.

Plasma de O_2 no ECR-CVD			
Φ_{O_2}	10 sccm	p	4 mTorr
Φ_{Ar}	20 sccm	p_{base}	$5 \cdot 10^{-6}$ Torr
P_{ECR}	500 W	Tempo	15 min

3.6. Texturização com NH_4OH

Como já explicado na sessão 2.4.b do Capítulo 2, o processo de texturização tem como principal objetivo a redução da refletância do c-Si, com consequente aumento de sua absorção. Para isto, dentre os métodos mais utilizados, está a corrosão de microestruturas de base piramidal por soluções alcalinas de hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de sódio (NaOH) (BASHER et al., 2018; CHEN et al., 2018b; FAN et al., 2013; GANGOPADHYAY et al., 2006; MA et al., 2014; RAHMAN; NAVARRO-CÍA; FOBELETS, 2014; VAZSONYI et al., 1999; WANG et al., 2017b) e tetrametilamônio (TMAH) (CHEN et al., 2015; FAN et al., 2013; LIANG et al., 2021; PAPET et al., 2006) para a revelação dos planos cristalinos (111) do c-Si. Contudo dentre estes reagentes utilizados, o KOH e o NaOH não são compatíveis com a tecnologia CMOS,

sendo necessário a adição de uma etapa extra de limpeza para a remoção dos íons K^+ e Na^+ (SAHA et al., 2014). Enquanto o TMAH, apesar CMOS compatível, tem um custo elevado (SWARNALATHA et al., 2017) e é ligeiramente tóxico (LIN et al., 2010). Levando estes pontos em consideração, empregou-se neste trabalho o uso de NH_4OH (PAL et al., 2017; SILVA et al., 2014) – CMOS compatível (MADOU, 2002), baixo custo e menor toxicidade (LIN et al., 2010) – para a corrosão de estruturas ordenadas na superfície do c-Si. Com isto, três tipos de microtexturas de padrões ordenados foram corroídos na superfície do silício: (a) V-groove, (b) pirâmides verticais e (c) pirâmides invertidas.

Este trabalho foi publicado na IEEE *Journal of Photovoltaics* em maio de 2021, com o título “ *NH_4OH -B Silicon Texturing of Periodic V-Groove Channels, Upright, and Inverted Pyramids Structures*”(ALVAREZ et al., 2021a).

Texturização da Superfície do Silício

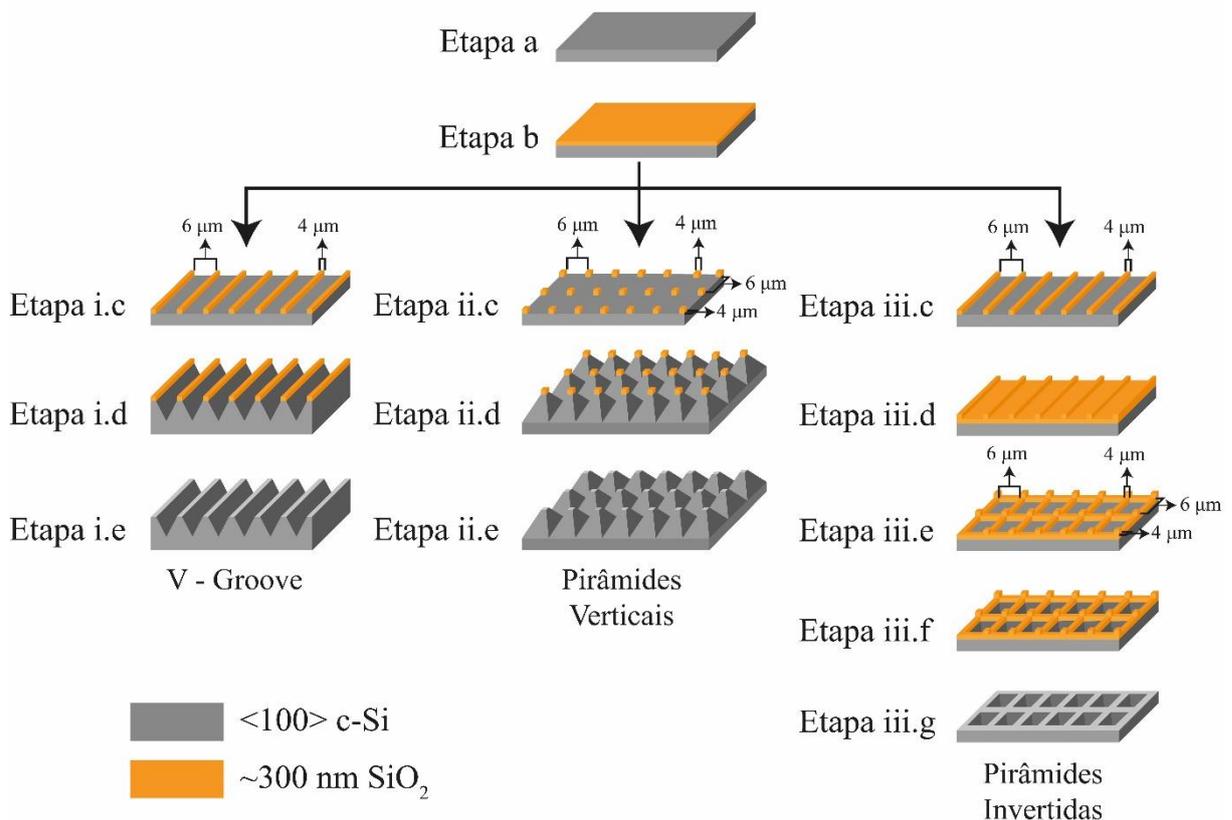


Fig. 3.3: esquemático das etapas do processo realizado para a corrosão microtexturas ordenadas nos padrões de V-groove (a), pirâmides verticais (b) e pirâmides invertidas na superfície de c-Si utilizando NH_4OH . (ALVAREZ et al., 2021a) (adaptado)

A Fig. 3.3 mostra o esquemático do processo de texturização da superfície do silício, com as etapas comuns de processo (**Etapa a** e **Etapa b**) realizados em igual para todas as

lâminas. Após estas, as amostras foram, então, separadas em três diferentes ramos para a delimitação das regiões nucleação da corrosão e exposição dos planos cristalinos (111), criando assim, as estruturas periódicas de: V-groove (Fig. 3.3, ramo i), pirâmides verticais (Fig. 3.3, ramo ii) e pirâmides invertidas (Fig. 3.3, ramo iii). Utilizando uma máscara de cromo de campo claro de linhas paralelas com 4 μm de largura, espaçada por 6 μm entre si (Fig. 3.4).



Fig. 3.4: padrão de linhas paralelas com 4 μm de largura, espaçadas 6 μm entre si, da máscara de cromo de campo claro, utilizada para a texturização das estruturas de V-groove, pirâmides verticais e pirâmides invertidas na superfície do c-Si.

Para as etapas comuns de processo da Fig. 3.3, realizaram-se:

Etapa a: limpeza RCA completa nas lâminas de silício monocristalino $\langle 100 \rangle$ (c-Si) utilizadas neste processo; **Etapa b:** crescimento de um óxido de silício (SiO_2) úmido de 3000 Å nas três lâminas, utilizando a receita da Tabela 3.1.

Para a texturização dos canais de V-groove, Fig. 3.3 ramo i, realizaram-se:

Etapa i.c: transferência do padrão de máscara da Fig. 3.4 para o SiO_2 , por fotolitografia direta seguida por corrosão com BHF, obtendo-se, assim, o padrão de linhas paralelas de SiO_2 . Após esta etapa o fotorresiste foi removido por limpeza RCA completa; **Etapa i.d:** corrosão das regiões desprotegidas da superfície do silício pelo SiO_2 , com a solução de texturização de NH_4OH durante 14 min, para a formação de canais em forma de V entre as linhas de SiO_2 ; **Etapa i.e:** remoção do SiO_2 resquicial com a solução de BHF.

Para a texturização das estruturas de pirâmides verticais ordenadas, Fig. 3.3 ramo ii, realizaram-se:

Etapa ii.c: transferência do padrão de máscara da Fig. 3.4 para o SiO_2 , por fotolitografia direta, com padrão de máscara sendo transferida para o fotorresiste

em duas exposições sequenciais à luz UV, com a segunda girada 90° em relação a primeira, formando um padrão quadrado nas regiões das intersecções não expostas das linhas. Seguido pela corrosão do SiO₂, não protegido pelo fotorresiste, pela solução de BHF e pela RCA completa; **Etapa ii.d:** corrosão das regiões desprotegidas da superfície do silício pelo SiO₂, com a solução de texturização de NH₄OH durante 21 min, para formação de pirâmides verticais ordenadas em baixo e a partir dos quadrados de óxido; **Etapa ii.e:** remoção do SiO₂ residual com a solução de BHF.

Para a texturização das estruturas de pirâmides invertidas ordenadas, Fig. 3.3 ramo iii, realizaram-se:

Etapa iii.c: transferência do padrão de máscara da Fig. 3.4 para o SiO₂, por fotolitografia direta seguida por corrosão com BHF, para remoção do SiO₂ não protegido, obtendo-se o padrão de linhas paralelas de SiO₂. Após esta etapa o fotorresiste foi removido por limpeza RCA completa; **Etapa iii.d:** crescimento de um novo óxido úmido de 3000 Å, utilizando a receita da Tabela 3.1; **Etapa iii.e:** transferência do padrão de máscara da Fig. 3.4, rotacionado 90° com relação a primeira gravação realizada na Etapa iii.c, para o segundo SiO₂ crescido por fotolitografia direta. Em seguida, removeu-se o SiO₂ desprotegido, por corrosão com BHF, obtendo-se o padrão de linhas cruzadas, perpendiculares entre si; **Etapa iii.f:** corrosão das regiões desprotegidas da superfície do silício pelo SiO₂, com a solução de texturização de NH₄OH durante 21 min, para formação de pirâmides invertidas ordenadas entre as linhas cruzadas perpendiculares de SiO₂; **Etapa iii.g:** remoção do SiO₂ residual com a solução de BHF.

As imagens ópticas de superfície das amostras, após a definição dos padrões de SiO₂, foram obtidas usando o microscópio óptico Olympus MX51. Para verificação das estruturas corroídas e suas dimensões finais, imagens por de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas utilizando o sistema Dual FIB (Focused Ion Beam)/ SEM FEI Nanolab 200, juntamente com o perfil em seção transversal (*cross-section*) de uma das estruturas usando um feixe de íons de gálio (Ga⁺). Os espectros de refletância das amostras de controle e texturização foram obtidos usando o espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 1050 UV/VIS/NIR, equipado com esfera integradora, extraídos para comprimentos de onda entre 300 nm e 1200 nm.

3.7. Corrosão de Microcanais via ICP-RIE

Como parte de um projeto FAPESP que visa o uso de dissipadores de calor utilizando líquidos refrigerantes para a manutenção da temperatura de células fotovoltaicas com e sem concentradores, evitando a redução de sua eficiência conforme a temperatura do dispositivo se eleva. Microcanais de silício (SiMCs) com 200 μm foram corroídos e desenvolvidos em amostras de c-Si, utilizando o sistema de corrosão seca por plasma ICP-RIE (*Inductively Coupled Plasma - Reactive Ion Etching*) e hexafluoreto de enxofre e argônio (SF_6/Ar) como mistura de gases. Para a obtenção destes microcanais com esta profundidade, este trabalho foi dividido em três partes: i) abordagem inicial com a verificação da taxa de corrosão de uma receita previamente existente; ii) definição de uma máscara de física de corrosão que agente o tempo necessário para a obtenção dos SiMCs com 200 μm de profundidade; iii) otimização do processo em busca de um ponto ótimo entre taxa de corrosão e os parâmetros estruturais (rugosidade de superfície e curvaturas das paredes) do canal.

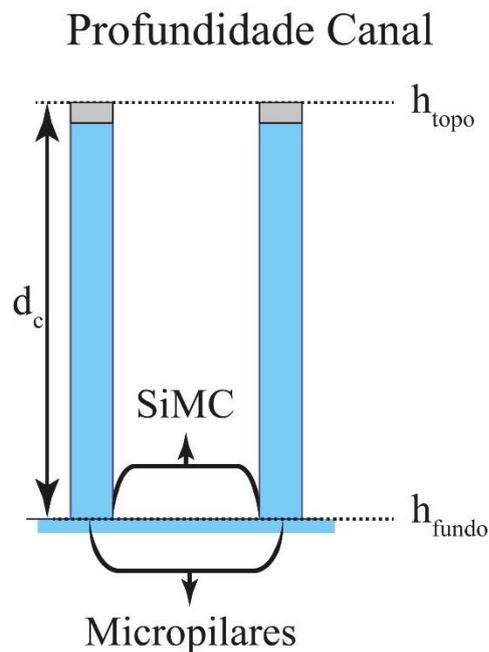


Fig. 3.5: esquemático para obtenção da profundidade, d_c , do canal como a diferença entre a altura do topo do micropilar e de seu fundo.

Os perfis dos SiMCs corroídos foram obtidos utilizando o perfilômetro *Form Talysurf Intra K505/46*. Os valores de profundidade calculados a partir da diferença entre a altura média do topo dos canais (regiões das máscaras) e o fundo o canal (Eq. 3.1 e). Da razão entre o tempo de corrosão e a profundidade do canal, obteve-se a taxa de corrosão (Eq. 3.2). As imagens dos

microcanais, quando adquiridas, foram obtidas pelo sistema FIB/SEM, modelo FEI Nanolab 200.

$$d_c = h_{topo} - h_{fundo} \quad \text{Eq. 3.1}$$

$$\rho_{SiMC} = \frac{d_c}{t} \quad \text{Eq. 3.2}$$

Da Eq. 3.1, “ d_c ” é a profundidade média do canal, “ h_{topo} ” é a média da região de topo dos canais e “ h_{fundo} ” é a média da região de fundo do perfil do canal obtido na perfilometria. Enquanto na Eq. 3.3. “ ρ_{SiMC} ” é a taxa de corrosão dos SiMCs, “ d_c ” é a profundidade do canal e “ t ” é tempo de processo.

Este trabalho foi apresentado em poster na *AVS 66th International Symposium & Exhibition*, em Columbus no ano de 2019, com o título “*Silicon Micro-Channel Definition Via ICP Plasma Etching Process Using Different Hard Masks*”. Na edição virtual da Seminatec em 2021, com o título “*High Aspect Ratio Silicon Microchannel Definition Via ICP Plasma Etching Using SF₆/Ar as gas mixture*”, ganhando o prêmio de melhor apresentação do dia 13/05/2021. E foi publicado no formato de artigo na *Journal of Microelectromechanical Systems* com o título “*Silicon Micro-Channel Definition via ICP-RIE Plasma Etching Process Using Different Aluminum Hardmasks*”.

3.7.a. Abordagem inicial

Caracterização da taxa de corrosão dos SiMCs no ICP-RIE usando SF₆/Ar

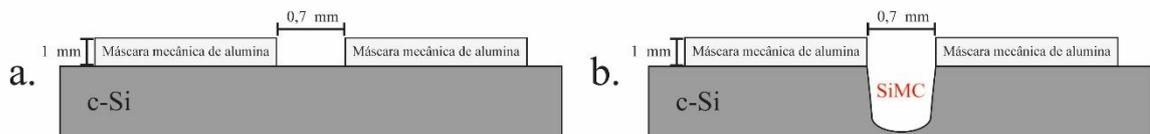


Fig. 3.6: esquemático da corrosão do único SiMC entre duas placas de alumina para obtenção da taxa de corrosão da receita utilizada. a) antes da corrosão no ICP-RIE; b) após a corrosão no ICP-RIE.

Para dar início a corrosão dos SiMCs, precisou-se definir a taxa de corrosão do processo, conforme os parâmetros externos aplicados no ICP-RIE como o fluxo de SF₆, fluxo de Ar, potência de ICP, potência de RIE, pressão e passos (*steps*) com 8 minutos de corrosão e 2 min de resfriamento (Tabela 3.10). Para isto, corroeu-se um único SiMC na superfície de uma amostra de silício durante 100 minutos, utilizando duas placas de alumina removíveis como máscaras físicas (Fig. 3.6). Na Fig. 3.6.a, preparou-se uma lâmina de c-Si <100> com a limpeza

RCA completa e se fixou sobre elas com uma pasta térmica de dióxido de titânio duas placas de alumina com 1 mm de espessura, posicionadas paralelamente entre si para formar um único SiMC, após 100 min de corrosão (Fig. 3.6.b).

Tabela 3.10: parâmetros utilizados para a corrosão dos SiMCs no ICP-RIE.

Receita de corrosão SF ₆ /Ar			
Φ_{SF_6}	10 sccm	P_{ICP}	1200 W
Φ_{Ar}	15 sccm	P_{RIE}	40 W
p	15 mTorr	<i>Steps</i>	8 min/ 2 min

3.7.b. Definição de máscaras físicas para corrosão

Com o intuito de se produzir microcanais com profundidades com cerca de 200 μm , 4 tipos de máscaras físicas (*hardmasks* – HMs) baseadas em alumínio termicamente evaporado foram produzidas. Suas resistências foram analisadas durante a corrosão dos SiMCs no sistema ICP-RIE, com SF₆/Ar como mistura de gases. O resultado deste trabalho foi publicado na *Journal of Microelectromechanical Systems* em junho de 2021, com o título: “*Silicon Micro-Channel Definition via ICP-RIE Plasma Etching Process Using Different Aluminum Hardmasks*”.

Definição de HMs de Al para corrosão dos SiMCs

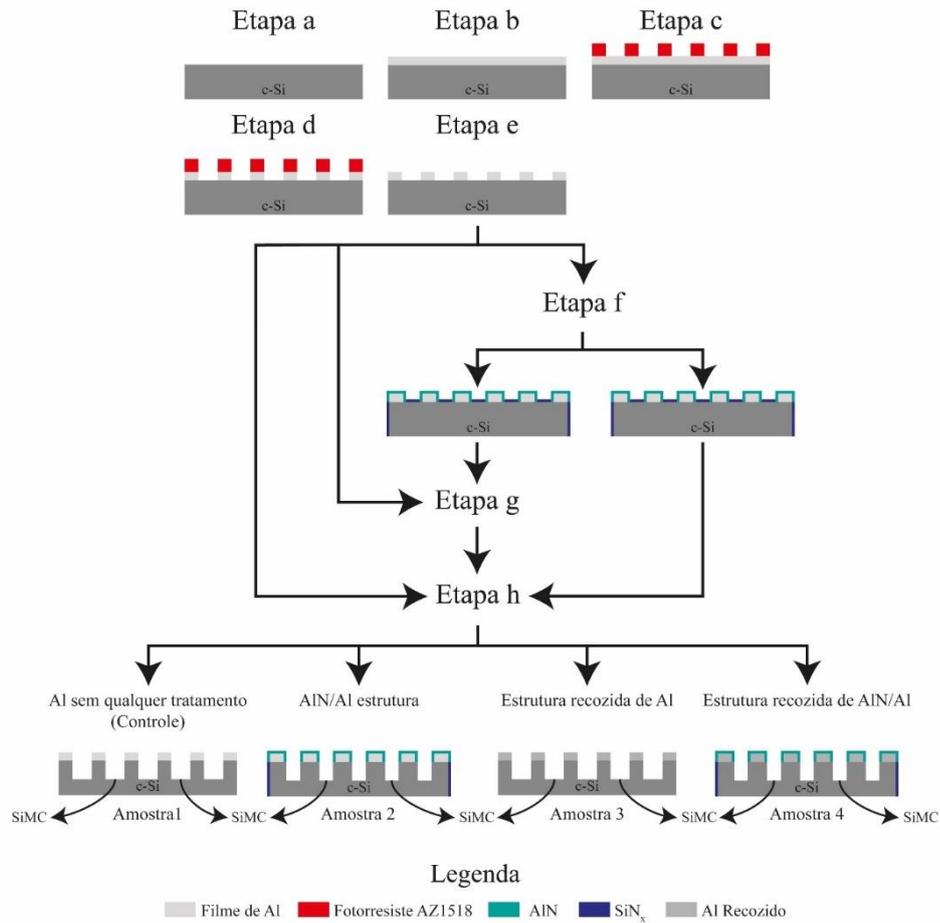


Fig. 3.7: esquema das etapas do processo de fabricação dos SiMCs nas quatro amostras com diferentes estruturas de HMs de Al a Amostra 1 (controle), Amostra 2 (estrutura AlN/Al), Amostra 3 (estrutura Al recozido) e Amostra 4 (estrutura AlN/Al recozido). (ALVAREZ et al., 2021b) (adaptado)

A Fig. 3.7 exibe o esquemático de fabricação das amostras com diferentes as HMs de Al. Com as **Etapa a** a **Etapa e** sendo as comuns, realizadas em igual em todas as lâminas, e as etapas de f a h as específicas, realizadas dependendo da estrutura final desejada em cada amostra. Estes procedimentos executados em cada etapa estão explicitados a seguir:

Máscara para corrosão dos SiMCs
com HMs de Al

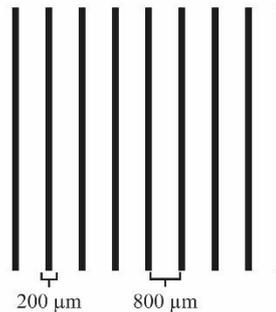


Fig. 3.8: máscara de linhas com 200 μm de largura, espaçadas 800 μm entre si, utilizadas para a corrosão dos SiMCs com HMs de Al.

Etapa a: limpeza RCA completa dos substratos de c-Si com a limpeza; **Etapa b:** deposição de $1,4 \pm 0,1 \mu\text{m}$ de Al por evaporação térmica na face frontal, polida, da lâmina; **Etapa c:** litografia direta para transferência do padrão de máscara de fotolito de campo claro, com linhas de 200 μm de largura, espaçadas 800 μm entre si (Fig. 3.8); **Etapa d:** corrosão do filme de Al desprotegido pelo fotorresiste com a solução de $\text{HNO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$; **Etapa e:** limpeza orgânica para remoção do fotorresiste sobre a superfície da amostra; **etapa f:** nitretação de ICP-RIE da LAM Research (BESSELER, 2008), em ambiente N_2 , durante 30 minutos (Tabela 3.11), para criação de uma camada superficial de AlN nas linhas de Al, resultando em uma estrutura do tipo AlN/Al; **Etapa g:** recozimento utilizando o forno horizontal de quartzo a 450°C , durante 30 min, em um ambiente de N_2 (92%) + H_2 (8%), para reorganização da estrutura interna do filme (densificação) e melhora do contato entre a camada de Al e o substrato de c-Si; **Etapa h:** corrosão seca, por plasma, utilizando o sistema ICP-RIE, com os parâmetros da Tabela 3.10, durante 100 min e 150 min.

Tabela 3.11: receita de nitretação utilizando o ICP-RIE LAM Research (BESSELER, 2008) em atmosfera de N_2 .

Receita de nitretação			
Φ_{N_2}	50 sccm	P_{ICP}	450 W
p	30 mTorr	P_{RIE}	100 W
-	-	Tempo	30 min

Conforme os caminhos ilustrados no esquemático da Fig. 3.7, realizaram-se respectivamente para as amostras de 1 a 4 as seguintes etapas, anteriormente a Etapa h de corrosão no ICP-RIE:

- I) Para a amostra 1, nenhum processo adicional foi realizado nas linhas de Al, para esta servir como amostra-controle;
- II) Para a amostra 2, a Etapa f (nitretação), para formação da estrutura AlN/Al nas linhas de Al da amostra. Como o AlN é considerado um material de HM, devido à sua alta seletividade química em ambiente de gás SF₆, sendo removido principalmente por mecanismo físico (BLIZNETSOV et al., 2015; PERROS et al., 2012; WILLIAMS et al., 2003; YANG et al., 2015). Esta rápida nitretação da superfície sucedeu-se como forma de melhorar a resistência da HM de Al ao ataque de plasma.;
- III) Para a amostra 3, a Etapa g (densificação), para a formação da estrutura de Al recozido;
- IV) Para a amostra 4, a Etapa f (nitretação), seguida pela Etapa g (densificação) para a formação da estrutura AlN/Al recozido;

Para identificar a presença, ou ausência, de Al nas regiões linhas cobertas pelas HM após os 150 min de corrosão, extraiu-se o espectro de EDS (Espectroscopia Dispersiva de Raios-x) destas regiões.

3.7.c. Corrosão de SiMC com 200 μm

Para a corrosão dos SiMCs com 200 μm de profundidade, utilizou-se o mesmo esquemático da Fig. 3.7, tomando o caminho realizado para fabricação da amostra de controle, com a HM de Al sem nenhum tratamento. Para isto, levou-se em consideração as taxas de corrosão da máscara de Al e do c-Si, obtidos nos dois tópicos anteriores. Os detalhes das etapas realizadas estão explicadas no tópico 3.7.b, com as seguintes modificações:

Máscara USP São Carlos

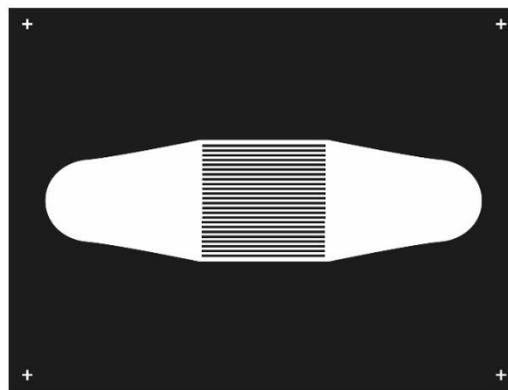


Fig. 3.9: máscara de fotolito em campo escuro disponibilizada pela STEER da USP de São Carlos, para a corrosão dos SiMCs com profundidade de 200 μm , em canais de 200 μm de largura espaçadas por linhas de 200 μm entre si.

Etapa b: deposição de cerca de 1,2 g de Al sobre a lâmina de c-Si, a fim de se obter um filme de Al com $\sim 2,5$ μm de espessura; **Etapa c:** fotolitografia direta utilizando a máscara de fotolito de campo escuro da Fig. 3.9, projetada pela parte do grupo na USP em São Carlos, com uma região de 1,0 x 1,0 cm em seu centro, entre duas regiões que futuramente servirão para inserção e retirada de um líquido refrigerante, com 24 linhas de 200 μm largura, espaçadas 200 μm entre si; **Etapa h:** realização do processo de corrosão no ICP-RIE (Tabela 3.10) em 3 ciclos. Com o primeiro e segundo ciclos tendo, respectivamente, 8 e 9 *steps* de 8 min de corrosão e 2 de resfriamento e o terceiro 5 *steps* de 11 min de corrosão e 2 de resfriamento. Totalizando 191 min efetivos de corrosão em 235 min de processo. Ao final de cada parte, obteve-se o perfil e a profundidade dos microcanais até aquele ponto.

3.7.d. *Otimização de Processo*

Para otimização do processo de obtenção dos SiMCs, objetivou-se primeiramente o aumento da taxa de corrosão e, por consequência, do tempo de processo a partir da modificação dos parâmetros externos presentes na Tabela 3.10. Para isto, as amostras foram preparadas seguindo o esquemático da Fig. 3.7 para a fabricação da amostra de controle com HM de Al (Fig. 3.7), utilizando um filme de Al com 1,3 μm de espessura, e sem nenhum tratamento, durante 5 e 10 min de processo de corrosão.

Os valores de máximos e mínimos do fluxo SF_6 (Φ_{SF_6}), pressão (p), fluxo de Ar (Φ_{Ar}) da P_{RIE} foram variados individualmente conforme o permitido pelo equipamento e necessários para a ignição do plasma. As receitas realizadas estão sumarizadas na Tabela 3.12, com: a receita (i) sendo a representada na Tabela 3.10 e utilizada como referência; a receita (ii) a de variação do fluxo de SF_6 , a cada 20 sccm, entre 0 e 100 sccm e mantendo o restante dos parâmetros da Tabela 3.10 fixos; a receita (iii) a de variação da pressão a cada 10 mTorr entre 20 mTorr e 40 mTorr e entre 50 mTorr e 95 mTorr e a cada 5 mTorr entre 40 e 50 mTorr, com $\Phi_{\text{SF}_6} = 100$ sccm, mantendo o restante dos parâmetros da Tabela 3.10 fixos; a receita (iv) a de variação do fluxo de Ar a cada 15 sccm entre 0 e 45 sccm, com $\Phi_{\text{SF}_6} = 100$ sccm, $p = 45$ mTorr, mantendo o restante dos parâmetros da Tabela 3.10 fixos; a receita (v) a de variação da P_{RIE} a cada 50 W entre 0 e 300 W, com $\Phi_{\text{SF}_6} = 100$ sccm, $\Phi_{\text{Ar}} = 45$ sccm, $p = 45$ mTorr e $\text{P}_{\text{ICP}} = 1200$ W.

Tabela 3.12: receitas utilizadas para o aprimoramento da taxa de corrosão do processo no ICP-RIE, utilizando SF₆/Ar como mistura de gases.

Receita	Φ_{SF_6} (sccm)	p (mTorr)	Φ_{Ar} (sccm)	P _{RIE} (W)	P _{ICP} (W)	Tempo (min)
(i)	10	15	15	40	1200	-
(ii)	Variável	15	15	40	1200	10
(iii)	100	Variável	15	40	1200	5
(iv)	100	45	Variável	40	1200	5
(v)	100	45	45	Variável	1200	5

3.7.e. Células com SiMCs

Como primeira abordagem para a fabricação de células fotovoltaicas com microcanais de silício (SiMCs) e para análise de seu formato com relação a eficiência do dispositivo. Para isto, quatro amostras de c-Si foram produzidas utilizando uma camada emissora do tipo-n: uma de controle, sem os microcanais, e três usando diferentes padrões de máscara. A Fig. 3.10 exibe o esquemático das etapas de fabricação destas amostras, com os procedimentos comuns (Etapa a a Etapa e), sendo realizados em todas as amostras e os processos dos ramos i e ii, feitos nas amostras de controle e de microcanais, respectivamente.

Célula fotovoltaica com SiMCs

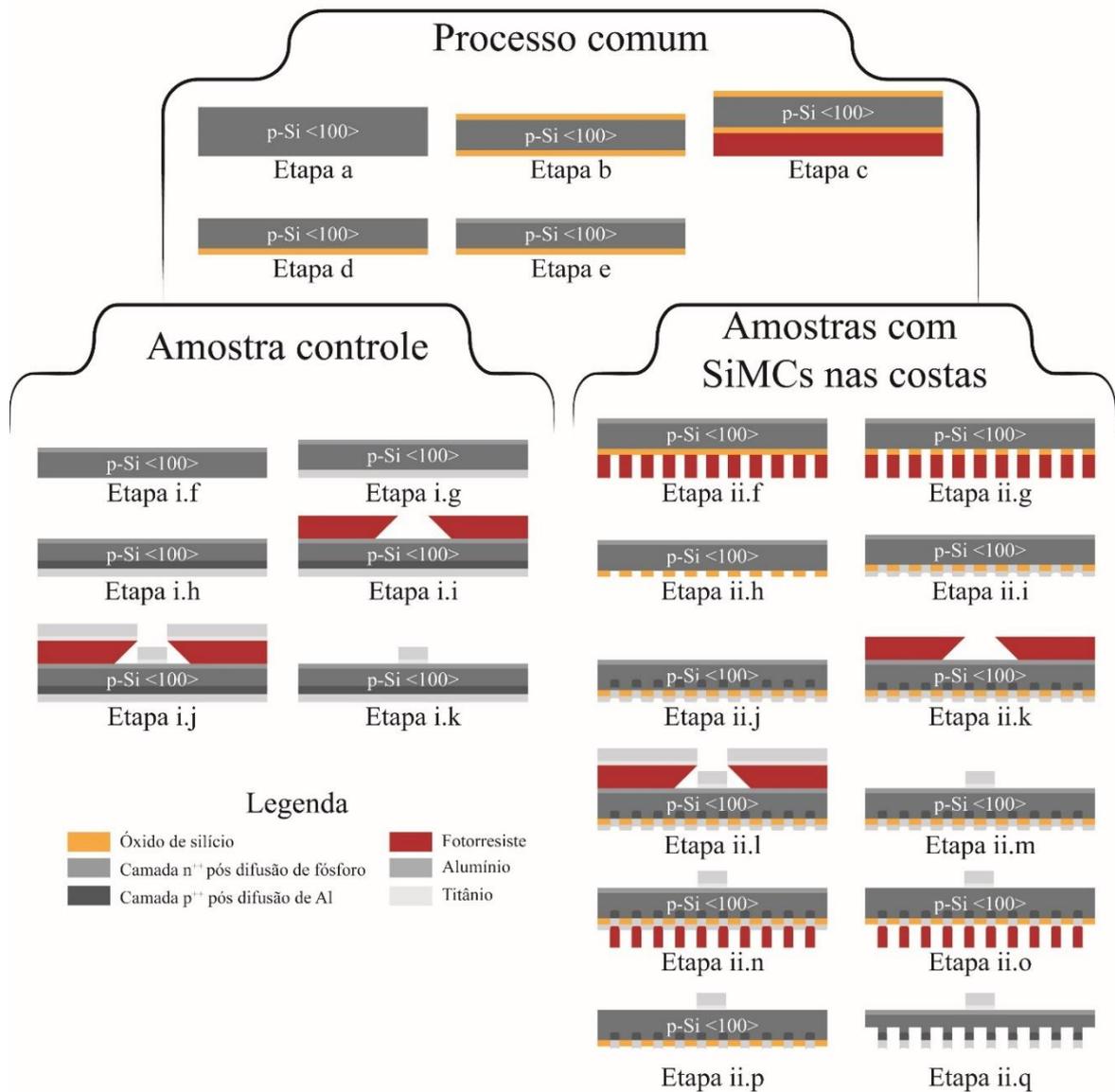


Fig. 3.10: esquema de fabricação das células fotovoltaicas de controle e as SiMCs e da amostra controle.

Para as etapas para a amostra de controle da Fig. 3.10, realizaram-se:

Máscaras utilizadas nas células fotovoltaicas de SiMCs

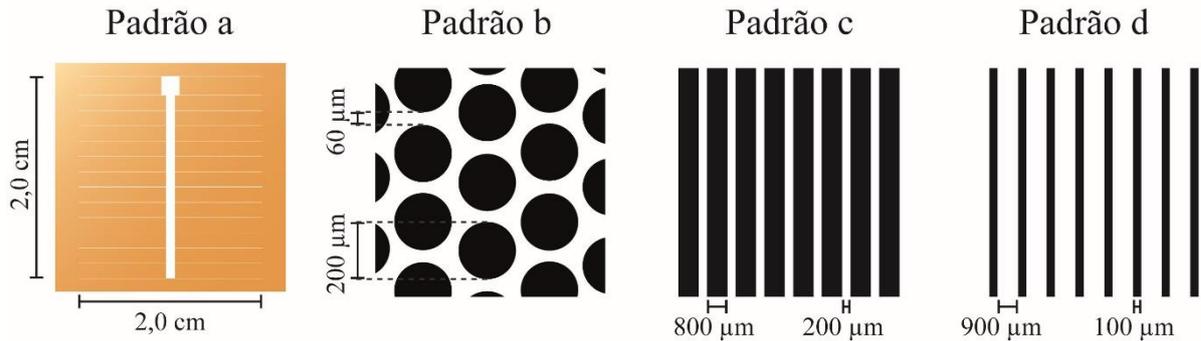


Fig. 3.11: padrões de máscaras utilizados para a fabricação e corrosão dos SiMCs em células fotovoltaicas. Padrão a: padrão máscara de cromo, de contatos frontais com 14 *fingers* com dimensões 2,0 cm x 30 µm, uma *busbar* com dimensões 2,0 x 0,1 cm com um *pad* de medida com dimensões de 2,1 x 2,0 mm; Padrão b: padrão de círculos com 200 µm, em preto, espaçados 60 µm entre si, para os primeiros vizinhos; Padrão c: padrão de linhas paralelas com 800 µm de largura, em preto, espaçadas 200 µm entre si; Padrão d: padrão de linhas paralelas com 100 µm de largura, em preto, espaçadas 900 mm entre si;

Etapa i.f: remoção do SiO₂ não protegido na face de trás da amostra com a solução de buffer de HF, seguido de limpeza RCA completa; **Etapa i.g:** deposição de 1 µm de Al por *sputtering* utilizando a receita da Tabela 3.6 nas costas da lâmina para servir como fonte de material dopante do tipo p e como contato traseiro; **Etapa i.h:** difusão e dopagem p⁺ da face trás da lâmina, após difusão do Al depositado durante 30 min a 800 °C; **Etapa i.i:** litografia por *lift-off* utilizando a máscara de cromo em campo escuro (Fig. 3.14 padrão a) para metalização dos contatos frontais realizados na face da frente da lâmina com dimensões de 2,0 x 2,0 cm, 19 *fingers* com dimensões 2,0 cm x 30 µm, um *busbar* com dimensões de 2,0 x 0,1 cm e um *pad* de medida com dimensões de 2,1 x 2,0 mm; **Etapa i.j:** deposição de 1800 Å de alumínio e 200 Å de titânio por *sputtering*, Tabela 3.6; **Etapa i.k:** remoção do fotorresiste remanescente da Etapa i.h e Etapa i.i com limpeza orgânica;

Para as etapas das amostras com SiMCs da Fig. 3.10 (amostras com SiMCs nas costas), realizaram-se:

Etapa ii.f: litografia de inversão dos padrões b, c e d de máscara da Fig. 3.11, em três amostras distintas sobre a camada de SiO₂ na face de trás das lâminas. Com os padrões das máscaras sendo: Padrão b: padrão de círculos, com 200 µm de diâmetro espaçados 60 µm entre si, em uma máscara de vidro em campo claro (Fig. 3.11 - Padrão b); Padrão c: padrão de linhas, em máscara de fotolito, de 800 µm espaçados 200 µm entre si (Fig. 3.11 Padrão c); Padrão d: padrão linhas de 100 µm, em

máscara de fotolito, espaçadas 900 mm entre si (Fig. 3.11 Padrão d). Como as máscaras utilizadas são de campo claro e os SiMCs serão corroídos nas regiões desprotegidas, fez-se a litografia de inversão, para abrir as áreas no SiO₂ de deposição do Al na face de trás das lâminas; **Etapa ii.g:** corrosão do SiO₂ exposto, não protegido por fotorresiste, com a solução de *buffer* de HF; **Etapa ii.h:** limpeza RCA completa; **Etapa ii.i:** deposição de 1 µm por *sputtering* na face de trás de lâmina, seguindo os parâmetros da Tabela 3.6; **Etapa ii.j:** difusão do Al depositado diretamente sobre o substrato de p-c-Si no forno de quartzo a uma temperatura de 800 °C, durante 30 min, em atmosfera de nitrogênio, para criação de uma camada p⁺ nestas regiões; **Etapa ii.k:** litografia por *lift-off* utilizando a máscara de cromo em campo escuro (Fig. 3.14 Padrão a) para metalização de contatos; **Etapa ii.l:** deposição de 3800 Å de Al e 200 Å de titânio por *sputtering* na face frontal das lâminas, seguindo os parâmetros da Tabela 3.6; **Etapa ii.m:** remoção do fotorresiste remanescente da Etapa ii.k e Etapa ii.l com limpeza orgânica; **Etapa ii.n:** litografia direta com os respectivos padrões de máscaras da Fig. 3.11 utilizados nas amostras, para remoção das camadas de Al/SiO₂ sobre o substrato de p-c-Si; **Etapa ii.o:** remoção do Al não protegido pelo fotorresiste, depositado sobre o SiO₂, com a solução de corrosão de Al; **Etapa ii.p:** limpeza orgânica para remoção do fotorresiste remanescente da Etapa ii.n e Etapa ii.o; **Etapa ii.q:** corrosão do SiO₂ e dos SiMCs no reator ICP da LAM Research (BESSELER, 2008) adaptado para funcionar como ICP-RIE, utilizando como mistura de gases SF₆/N₂ e os seguintes parâmetros de corrosão, presentes na Tabela 3.13: fluxos de SF₆ e N₂, pressão, potência RIE (P_{RIE}), potência ICP (P_{ICP}) e tempo de processo.

Tabela 3.13: parâmetros de corrosão aplicados no ICP-RIE para a corrosão dos SiMCs nas costas das células fotovoltaicas

Corrosão c-Si - ICP-LAM			
Fluxo SF ₆	48 sccm	P _{ICP}	450 W
Fluxo N ₂	87 sccm	P _{RIE}	100W
Pressão	30 mtorr	Tempo	90 min

3.8. Células Fotovoltaicas

Dando continuidade a dissertação de mestrado de Alvarez, H. S. (ALVAREZ, 2017), cujo o trabalho baseou-se na fabricação de células fotovoltaicas HJS, utilizando filmes de silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) depositados no ECR-CVD com diferentes potências de rádio

frequência (RF), novos dispositivos foram fabricados usando como base os processos já realizados e os dados adquiridos nesta pesquisa. Para isto, fizeram-se duas séries de células HJS utilizando como região emissora estes filmes de a-Si:H com potências de RF de 1W, 3W e 5W, dopados do tipo-p com Al difundido a baixa temperatura. Com a primeira série sendo a inicial, teste, e a segunda com alguns parâmetros já otimizados.

3.8.a. Células HJS – Primeira série

Para a primeira série de células HJS, fabricaram-se células com filmes a-Si:H depositados no ECR-CVD com potências de 1W, 3W e 5W, dopados do tipo-p com Al difundido a temperatura de 450 °C como camada emissora. Após esta etapa, as laterais do filme foram isoladas do restante da base de c-Si, via corrosão ICP. Depositaram-se os metais de contatos de Al e Ti, por *sputtering*, com a passivação de superfície sendo realizada com um plasma de O₂ no ICP-RIE. Como ARC, utilizou-se SiN_x do ECR-CVD. A Fig. 3.12, exibe o esquemático das etapas de fabricação deste dispositivo, que estão explicadas em mais detalhes a seguir:

Esquema de fabricação da primeira série de células HJS

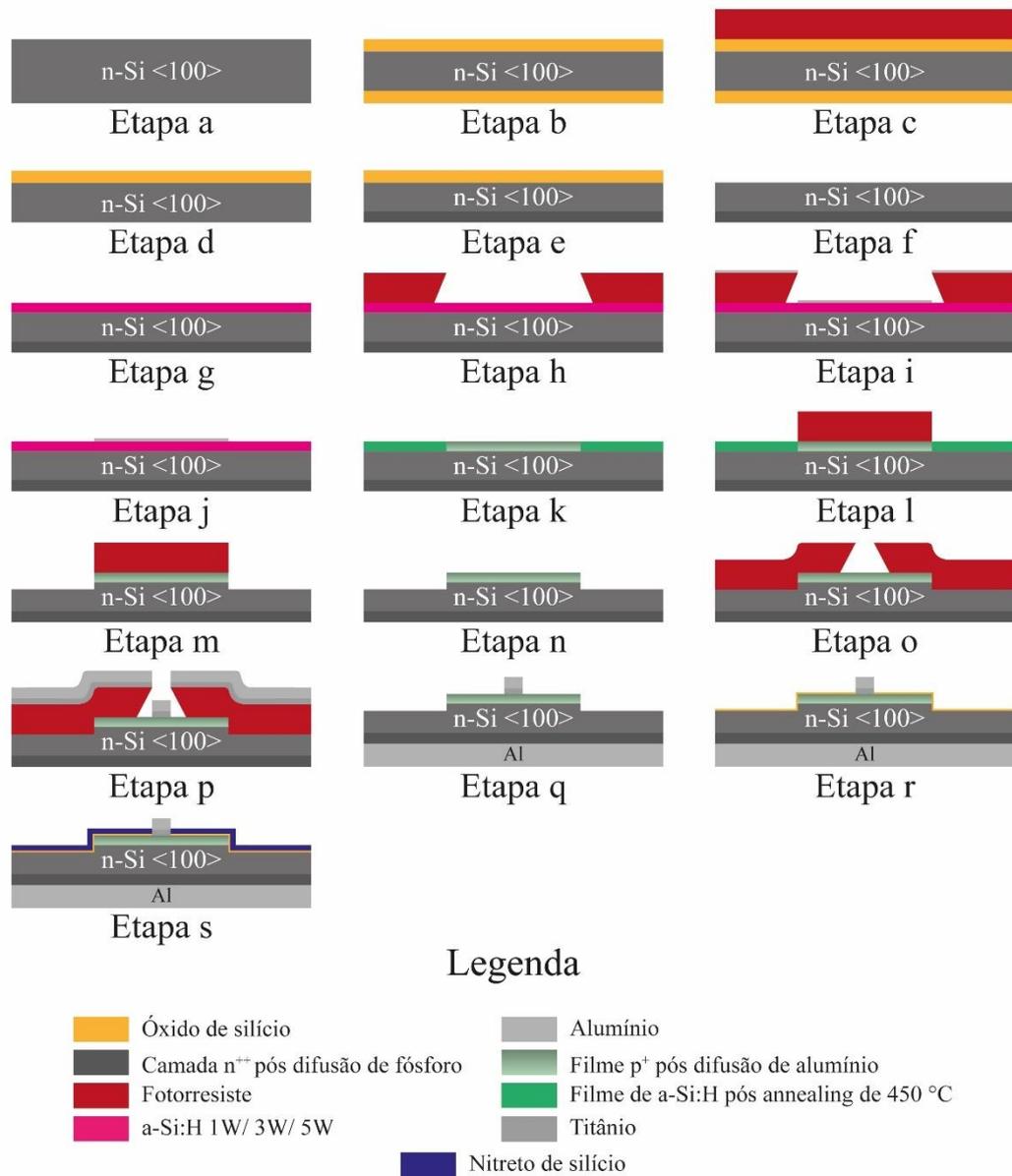


Fig. 3.12: esquema de fabricação da primeira série de células HJS fabricadas, utilizando os filmes de a-Si:H depositado por ECR-CVD e dopados do tipo-p com Al.

Etapa a: limpeza RCA completa dos substratos c-Si, <100>, do tipo n (n-c-Si), com resistividade entre 1-10 Ω .cm e espessura de $400 \pm 25 \mu\text{m}$, fornecidos pelo fabricante; **Etapa b:** crescimento de um óxido térmico com $\sim 500 \text{ nm}$ de espessura, em ambas as faces da lâmina, utilizando os procedimentos descritos na Tabela 3.1. Este óxido foi crescido para que a difusão do fósforo, na etapa e, ocorra somente nas costas da lâmina, onde se pretende criar uma região n⁺⁺; **Etapa c:** proteção do óxido térmico crescido na face frontal da lâmina com o fotorresiste AZ 1518,

depositado por *spin-coating*, para a remoção do óxido na parte de trás das amostras com o *buffer* de HF. Este óxido frontal servirá como barreira para impedir a difusão do fósforo, na etapa seguinte, nesta região do dispositivo; **Etapa d:** remoção do SiO₂ não protegido pelo fotorresiste na face de trás das lâminas de c-Si utilizando a solução de buffer de HF, seguido por uma limpeza RCA completa; **Etapa e:** difusão de fósforo nas costas das lâminas de c-Si foi feita no LPF (Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas), do Instituto de Física "Gleb Wataghin" (IFGW), em um forno horizontal, com um borbulhador de nitrogênio (N₂) contendo uma solução contendo cloreto de fosforila (POCl₃). A difusão ocorreu durante 15 minutos, a uma temperatura 900 °C, com fluxo de N₂ no borbulhador de 55 sccm e de 2000 sccm no forno (CAMPINAS et al., 1984; CORTES, 2011). Esta camada n⁺⁺ servirá para garantir o contato ôhmico entre o metal do cátodo (eletrodo inferior) e a célula fotovoltaica; **Etapa f:** corrosão do óxido frontal remanescente nas lâminas de c-Si com a solução de *buffer* de HF; **Etapa g:** deposição dos filmes de a-Si:H de 1W, 3W e 5W, utilizando a receita da Tabela 3.5, em amostras separadas, após um *dip* de HF para remoção de um possível óxido nativo no c-Si;

Padrões de máscaras para as células solares HJS

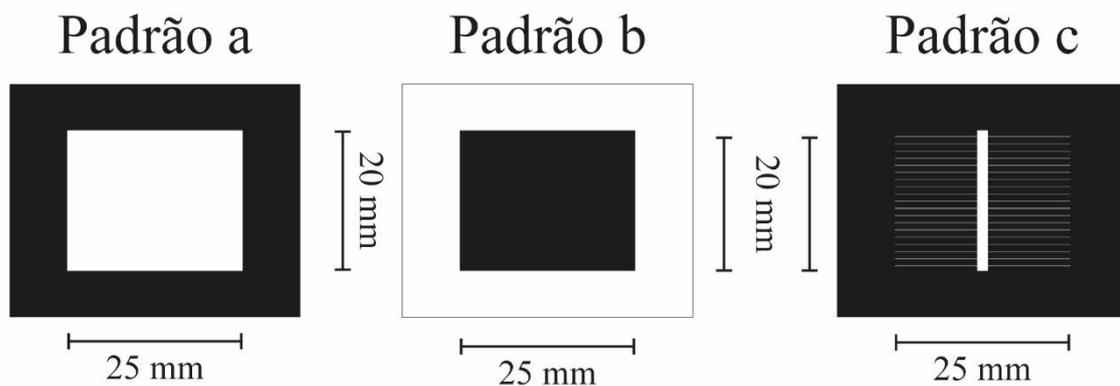


Fig. 3.13: padrões de máscara de fotorresista utilizados nas etapas de fotolitografia para a fabricação das células solares HJS utilizando a-Si:H depositado por ECR-CVD e dopado com Al difundido a baixa temperatura. Padrão a: máscara de campo escuro para deposição de Al sobre a-Si:H em uma região de 25 x 20 mm; Padrão b: máscara de campo claro para proteção de uma região de 25 x 20 mm; Padrão c: máscara de campo escuro da região de contatos de 25 x 20 mm, com 19 *fingers* com dimensões de 25 mm x 24 µm um *busbar* com dimensões de 20 mm x 1,5 mm.

Etapa h: litografia de *lift-off* para deposição de uma fina camada de Al por *sputtering*, utilizando a máscara de fotorresista de campo escuro da Fig. 3.13 Padrão a, para a delimitação da região do dispositivo com dimensões de 25 mm de comprimento e 20 mm de largura; **Etapa i:** deposição do filme de Al por 20 s

usando os parâmetros da Tabela 3.6 para deposição de Al; **Etapa j:** remoção do fotorresiste remanescente das Etapas h e Etapa i por limpeza orgânica; **Etapa k:** difusão do filme de Al depositado a uma temperatura de 450 °C em um forno de quartzo com fluxo de gás verde de 1 l/min durante 30 minutos; **Etapa l:** litografia direta utilizando a máscara de fotolito de campo claro da Fig. 3.13 Padrão b, para a proteção da região difundida com Al, contra a corrosão por plasma no ICP-RIE na etapa seguinte; **Etapa m:** corrosão no ICP-RIE utilizando a receita da Tabela 3.10, durante três minutos, para isolamento da região da célula com o restante do silício em um gap de 3,0 µm; **Etapa n:** remoção do fotorresiste remanescente da Etapa l e Etapa m com a limpeza RCA completa; **Etapa o:** litografia por *lift-off* do padrão da máscara de fotolito de campo escuro para a metalização de contatos da Fig. 3.13 Padrão c, com 19 linhas (*fingers*) de dimensões de 25 mm de comprimento e 24 µm de largura e um coletor (*busbar*) com 20 mm de comprimento e 1,5 mm de largura; **Etapa p:** deposição de 1800 Å de alumínio e 200 Å de titânio por *sputtering*, seguindo os parâmetros da Tabela 3.6, na face frontal das lâminas; **Etapa q:** remoção do fotorresiste remanescente da Etapa o e Etapa p por limpeza orgânica; **Etapa r:** oxidação da superfície dos dispositivos para redução das ligações incompletas de Si na superfície do filme (provavelmente devido à liberação do hidrogênio do filme durante o processo RTA de ativação de dopantes) e na lateral das lâminas (devido aos defeitos criados pela clivagem das lâminas). Esta oxidação foi realizada com um plasma de oxigênio no ICP-RIE para crescimento de uma fina camada de óxido utilizando um fluxo de 40 sccm de oxigênio, pressão de 20 mTorr, potência ICP de 500 W e 0 W de potência RIE, durante 20 min; **Etapa s:** deposição da camada ARC de SiN_x no ECR-CVD como explicado na Tabela 3.8, com a região de medida protegida fisicamente por um caco de silício.

3.8.b. Células HJS – Segunda série

Na segunda série, ao contrário da primeira, as células foram construídas entre uma camada de SiO₂ crescido termicamente, os filmes de Al foram depositados durante 10 s, ao invés dos 20 s. Como também, após cada etapa de fotolitografia fez-se um rápido plasma *ashing* de 2,5 min para a remoção de qualquer resíduo orgânico sobre a superfície da amostra. A Fig. 3.14 exibe o esquemático das etapas de fabricação destas amostras, explicadas em mais detalhes a seguir:

Esquemático de fabricação da segunda leva de células HJS utilizando o a-Si:H do ECR-CVD dopado com alumínio



Fig. 3.14: esquema de fabricação da segunda série de células HJS fabricadas, utilizando os filmes de a-Si:H depositado por ECR-CVD e dopados do tipo-p com Al.

Etapa a: limpeza RCA completa dos substratos n-c-Si, com resistividade entre 1-10 Ω .cm e espessura de 400 ± 25 μ m, fornecidos pelo fabricante. **Etapa b:** crescimento do óxido térmico com ~ 5000 Å de espessura, em ambas as faces da lâmina, utilizando os procedimentos descritos na Tabela 3.1, para servir de barreira contra a difusão de fósforo na frente da lâmina e para servir, nesta região, como óxido de isolamento das laterais da célula HJS; **Etapa c:** proteção do óxido térmico crescido na face frontal da lâmina com o fotorresiste AZ 1518, depositado por *spin-coating*; **Etapa d:** remoção do SiO₂ não protegido pelo fotorresiste na face de trás das lâminas de c-Si, utilizando a solução de *buffer* de HF, seguido por uma limpeza RCA completa; **Etapa e:** difusão de fósforo nas costas das lâminas de c-Si feita no LPF, no IFGW durante 40 min, a uma temperatura 900 °C, com fluxo de N₂ no

borbulhador de 55 sccm e de 2000 sccm no forno; **Etapa f:** limpeza RCA completa nas amostras. Transferência do padrão de abertura da célula no óxido (Fig. 3.13 Padrão a) por litografia direta; **Etapa g:** corrosão do óxido de silício não protegido pelo fotorresiste utilizando a solução de *buffer* de HF. **Etapa h:** deposição dos filmes de a-Si:H de 1W, 3W e 5W, utilizando a receita da Tabela 3.5, em amostras separadas, após um *dip* de HF para remoção de um possível óxido nativo no c-Si; **Etapa i:** deposição do filme de Al por 10 s usando os parâmetros da Tabela 3.6 para deposição de Al; **Etapa j:** remoção do fotorresiste remanescente da Etapa f, Etapa g, Etapa h e Etapa i, em imersão por limpeza orgânica; **Etapa k:** difusão do filme de Al depositado a uma temperatura de 450 °C em um forno de quartzo com fluxo de gás verde de 1 l/min durante 30 minutos; **Etapa l:** deposição de Al por evaporação térmica nas costas da lâmina utilizando 1 pastilha; **Etapa m:** litografia por *lift-off* com o padrão de máscaras em campo escuro (Fig. 3.13 Padrão c) para deposição dos materiais de contato; **Etapa n:** deposição de 1800 Å de alumínio e 200 Å de titânio por E-Beam no LPD (Laboratório de Pesquisa em Dispositivos) no IFGW; **Etapa o:** remoção do fotorresiste remanescente da Etapa m e Etapa n por limpeza orgânica; **Etapa p:** deposição de uma camada de óxido de silício, para a redução das ligações de superfície incompletas na superfície dos filmes de p-Si utilizando a receita de deposição de óxido de silício no ECR-CVD da Tabela 3.1; **Etapa p:** deposição da camada ARC de SiN_x no ECR-CVD como explicado na Tabela 3.8, com a região de medida protegida fisicamente por um caco de silício.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo, serão exibidos e analisados os resultados referentes aos procedimentos e dos dispositivos fotovoltaicos fabricados neste trabalho. Esta apresentação será realizada em duas partes, com a primeira sendo referente aos parâmetros físicos dos procedimentos de: I) deposição dos possíveis filmes ARCs (TiO_2 , Al_2O_3 , Ta_2O_5 e SiN_x) a serem utilizadas e dos filmes de a-Si:H do ECR-CVD (a-Si:H_{1W}, a-Si:H_{3W} e a-Si:H_{5W}) antes e depois da difusão de Al, com a obtenção de seus espectros de refletância, índices de refração e espessura; II) texturização da superfície do silício utilizando NH_4OH em estruturas V-groove, pirâmides invertidas e verticais, com seus espectros de refletância, imagens SEM e ópticas de seus padrões SiO_2 gravados predecessores. III) corrosão dos SiMCs, com máscaras mecânicas de alumina e HM de Al, AlN, Al recozido e AlN recozido para aquisição de parâmetros de corrosão através de medidas de perfilometria, imagens SEM e ópticas, taxas de corrosões para os diferentes parâmetros de processos aplicados no ICP-RIE e os efeitos dos formatos dos SiMCs na eficiência de células fotovoltaicas. E, na segunda parte, os resultados referentes aos parâmetros elétricos, dos dispositivos fabricados nas duas séries de células HJS com os filmes a-Si:H_{1W}, a-Si:H_{3W} e a-Si:H_{5W} dopados com Al.

4.1. Camada antirrefletora

Para a análise dos filmes finos disponíveis nos equipamentos do CCSNano, e já utilizados por outros autores, como possíveis materiais para camada antirrefletora (ARC), foram depositados sobre a face polida de uma lâmina de c-Si: óxido de titânio (TiO_2) (CÉSAR, 2020), óxido de alumínio (Al_2O_3) (FERNANDES, 2021) e óxido de tântalo (Ta_2O_5) (PASCON, 2016), por pulverização catódica (*sputtering*) reativa, seguindo os procedimentos e parâmetros descritos na seção 3.5.a e na Tabela 3.6. Como comparativo – e por já ter sido analisado previamente por Silva, Audrey (SILVA, 2012) em sua dissertação de mestrado – nitreto de silício (SiN_x) foi depositado no ECR-CVD seguindo os parâmetros e procedimentos descritos na sessão 3.5.c e na Tabela 3.8. Destes filmes e de uma amostra de controle de c-Si polido em uma das faces, obtiveram-se, utilizando um espectrofotômetro LambdaPerkin 1050 com esfera integradora, os

espectros de refletância entre os comprimentos de onda de 300 –1200 nm (região de grande parte do espectro solar) (Fig. 4.1).

Espectro de refletância dos filmes depositados

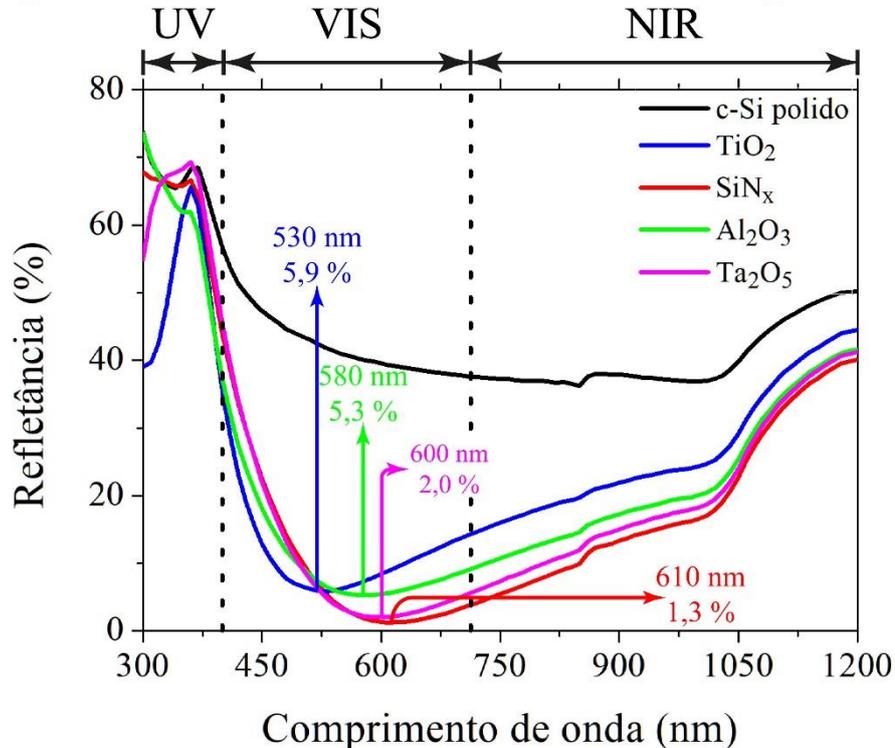


Fig. 4.1: espectro de refletância entre os comprimentos de onda de 300 nm e 1200 nm da amostra de controle de c-Si polido (linha preta), dos filmes de TiO₂ (linha azul), SiN_x (linha vermelha), Al₂O₃ (linha verde) e Ta₂O₅ (linha rosa), com as regiões dos espectros do UV, VIS e NIR evidenciados e seus respectivos valores de R_{\min} e λ_{\min} .

A Fig. 4.1 exibe os espectros de refletância da amostra de controle de c-Si polido (em linha preta), TiO₂ (em linha azul), SiN_x (em linha vermelha), Al₂O₃ (em linha verde) e Ta₂O₅ (em linha rosa) nas regiões do ultravioleta (UV, entre 300 nm e 380 nm), visível (VIS, entre 380 nm e 750 nm) e infravermelho próximo (NIR – near infrared, entre 750 nm e 1200 nm). Destes espectros, extraíram-se os valores mínimos de refletância obtidos (R_{\min}) e seus respectivos comprimentos de onda (λ_{\min}), destacados na própria figura para cada filme. As variações da refletância total dos filmes (ΔR_{Total}) foram calculadas, com relação a refletância integrada do substrato de c-Si polido ($R_{\text{c-Si}}$), em porcentagem, a partir razão $R_{\text{c-Si}}$ sob a diferença entre a refletância integrada dos filmes depositados (R_{Filmes}) e $R_{\text{c-Si}}$ (Eq. 4.1). Estes parâmetros estão sumarizados na Tabela 4.1 juntamente com os índices de refração (η) e espessura (d) dos filmes, calculados a partir das variáveis delta e psi obtidas pelo elipsômetro Rudolph Auto-El NIR 2, com comprimento de onda do feixe de 6328 Å.

$$\Delta R = \frac{R_{Filme} - R_{c-Si}}{R_{c-Si}} * 100 \quad \text{Eq. 4.1}$$

Destes dados, observa-se uma redução em mais de 50 % da refletância total do c-Si polido com a deposição dos filmes. Sendo as maiores variações de 58,6% e 56,5% provindos respectivamente para os filmes de SiN_x e Ta₂O₅, nos comprimentos de onda de 610 nm e 600 nm – próximos ao máximo de energia no espectro solar em 630 nm ($\lambda_{630\text{nm}}$). Com correspondentes mínimos de refletância de 1,4% e 2,5%. Seguidos dos filmes de TiO₂ e Al₂O₃, com correspondentes reduções da ΔR_{Total} de 54,6 % e 51,7 %, com R_{min} de 5,3 % e 5,9 % nos λ_{min} de 580 nm e 530 nm – deslocados no sentido do UV em relação ao valor ideal de 630 nm.

Tabela 4.1: parâmetros calculados a partir do espectro de refletância e das variáveis de elipsometria Δ e ψ dos filmes depositados sobre c-Si por *sputtering* e ECR-CVD.

	ARCs				
	ΔR_{Total} (%)	R _{min} (%)	λ_{min} (nm)	η	d (Å)
TiO ₂	- 51,7	5,9	530	2,437	540
SiN _x	- 58,6	1,3	610	1,890	802
Al ₂ O ₃	- 54,6	5,3	580	1,636	861
Ta ₂ O ₅	- 56,5	2,0	600	2,140	682

Apesar de se buscar filmes cujos índices de refração sejam iguais a 1,95, para minimização de sua refletância no comprimento de onda de 630 nm – entre os meios Ar e c-Si, como demonstrado na Eq. 2.5 e discutido na sessão 2.2 – somente o filme de SiN_x aproximou-se deste valor, com $\eta_{\text{SiN}_x} = 1,890$. Em sua dissertação de mestrado, Silva, Audrey (SILVA, 2012) conseguiu alcançar $\eta_{\text{SiN}_x} = 1,92$, com os mesmos parâmetros de deposição, espessura de 76 nm, resultando em uma R_{min} de 1,03 % para um $\lambda_{\text{min}} = 561$ nm. Enquanto, os índices de refração encontrados para os filmes de Al₂O₃ e TiO₂ estão de acordo com os obtidos pelos autores César, Rodrigo ($\eta_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2,39 - 2,44$ (CÉSAR, 2020)) e Fernandes, Sérgio ($\eta_{\text{TiO}_2} = 1,6 - 1,65$ (FERNANDES, 2021)). Para o Ta₂O₅ este parâmetro não foi fornecido por Pascon, Aline (PASCON, 2016).

Destes resultados, pode-se observar também a estequiometria dos filmes – ao qual suas composições se aproximam de suas fórmulas moleculares (FRANSSILA, 2010) – comparando os índices de refração, aqui obtidos, com o dos materiais estequiométricos disponíveis na literatura. Estes sendo $\eta_{\text{TiO}_2} = 2,437$, $\eta_{\text{SiN}_x} = 1,890$, $\eta_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,636$ e $\eta_{\text{Ta}_2\text{O}_5} = 2,140$, resumidos na Tabela 4.1, para os filmes de TiO₂, SiN_x, Al₂O₃ e Ta₂O₅ depositados, com os seus respectivos valores estequiométricos: 2,5837, 2,0395, 1,7659 e 2,1203, medidos com o comprimento de

onda de 6328 Å (POLYANSKIY, 2008). Com este confronto, constata-se a obtenção de um índice de refração do Ta₂O₅, próximo ao seu valor estequiométrico. Enquanto os outros filmes, apresentarem índices de refração menores que os seus respectivos valores estequiométricos, já citados, indicando uma maior concentração de oxigênio ou nitrogênio em sua composição. Permitindo a atualização de sua fórmula molecular utilizada neste trabalho de TiO₂ para TiO_x e Al₂O₃ para AlO_x, devido ao desconhecimento de sua real proporção química.

Como o índice de refração é um parâmetro óptico inerente às características físicas do material e, conseqüentemente, aos processos que levaram à sua formação, sua alteração para que cheguem ao valor ideal 1,95 ou estequiométrico requer um tempo de estudo e análise por si só. Portanto, levando-se em consideração os índices de refração medidos, os valores de espessura medidos dos filmes não correspondem aos ideais previstos pelo princípio de um quarto de onda (Eq. 2.4), para $\lambda = 630$ nm. Por tanto, vê-se necessário um ajuste em seus respectivos valores, para uma maior redução do mínimo reflexão, de 540 Å, 802 Å, 861 Å e 682 Å para 646 Å, 833 Å, 962 Å e 736 Å. Com novos tempos de deposição de 10 min e 30 s, 24 min e 08 s, 8 min e 44 s e 4 min e 24 s. Simulando o espectro de refletância destes filmes com estas novas espessuras e os antigos índices de refração medidos, a partir do software presente no site da *Filmetrics* (FILMETRICS, [s.d.]). Estes novos valores de espessura, tempo de deposição e refletância mínima e seu respectivo comprimento de onda, estão resumidos, juntamente com o índice de refração utilizado na Tabela 4.2. Desta tabela, nota-se uma redução das refletâncias mínimas de todos os filmes, com aproximação de seus comprimentos de onda para 630 nm. Nesta simulação os R_{min} dos filmes de SiN_x e Ta₂O₅ se aproximam a 0 %, enquanto para os filmes de TiO_x e AlO_x estes valores ainda ficam acima de 3,0 %.

Tabela 4.2: parâmetros extraídos das curvas do espectro de refletância simulados no site *Filmetrics* utilizando os índices de refração dos filmes depositados, seus respectivos comprimentos de onda (calculados pelo princípio de um quarto de onda) e seus novos tempos de deposição.

	Novos parâmetros ARCs				
	η	d (Å)	t	R _{min} (%)	λ_{min} (nm)
TiO _x	2,437	646	10 min e 30 s	4,3	620
SiN _x	1,890	833	24 min e 08 s	0,2	620
AlO _x	1,636	962	8 min e 44 s	3,4	630
Ta ₂ O ₅	2,140	736	4 min e 24 s	0,7	620

4.2. Filmes de a-Si:H

Dando continuidade aos estudos dos filmes de silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) depositados por ECR-CVD, com potências de rádio frequência (RF) de 1W (a-Si:H_{1W}), 3W (a-Si:H_{3W}) e

5W (a-Si:H_{5W}), obtiveram-se os espectros de refletância destes filmes (Fig. 4.2) antes e depois da difusão de Al a 450 °C (Al-Si_{1W}, Al-Si_{3W} e Al-Si_{5W}). Dos dados destas curvas, da mesma forma para os filmes ARC, foram calculadas a variação total da refletância do c-Si com a deposição dos filmes em porcentagem (ΔR), Eq. 4.1, para antes (ΔR_{antes}) e depois da difusão de Al (ΔR_{depois}). Como também, extraíram-se, para os dois casos, os $R_{\text{mín}}$ dos filmes depositados, e seus respectivos $\lambda_{\text{mín}}$, sumarizados na Tabela 4.3.

Refletância filmes de a-Si:H e Al-Si:H

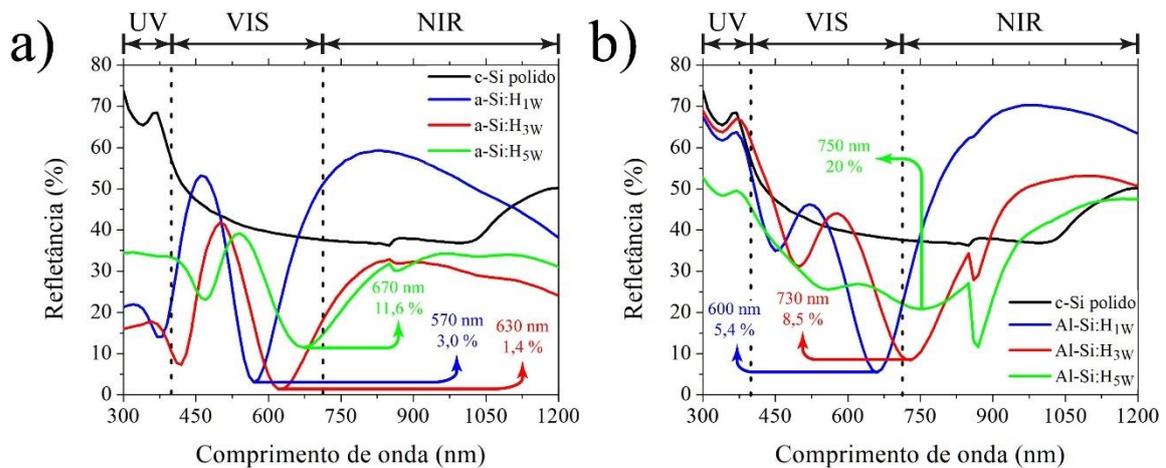


Fig. 4.2: espectros de refletância entre os comprimentos de onda de 300 nm e 1200 nm da amostra de controle de c-Si polido (em linhas pretas) e dos filmes a-Si:H_{1W} e Al-Si_{1W} (em linha azul), a-Si:H_{3W} e Al-Si_{3W} (em linha vermelha) e a-Si:H_{5W} e Al-Si_{5W} (em linha verde), antes (a) e depois (b) da difusão de alumínio a 450°C durante 30 min, com as regiões dos espectros do UV, VIS e NIR evidenciados e seus respectivos valores de $R_{\text{mín}}$ e $\lambda_{\text{mín}}$.

A Fig. 4.2 exhibe espectros de refletância dos filmes a-Si:H depositados no ECR-CVD antes (Fig. 4.2.a) e depois (Fig. 4.2.b) da difusão de Al a 450°C durante 30 min, com as regiões UV, VIS e NIR do evidenciados entre os respectivos comprimentos de onda de 300 – 380 nm, 380 nm – 750 nm, 750 nm e 1200 nm. Em ambas as imagens, as amostras de controle de c-Si polido a-Si:H_{1W} e Al-Si_{1W}, a-Si:H_{3W} e Al-Si_{3W}, a-Si:H_{5W} e Al-Si_{5W} estão representadas em linhas pretas, azuis, vermelhas e verdes. A partir das áreas sob as curvas da Fig. 4.2, foram calculados os valores das variações de refletâncias na superfície do c-Si polido (Eq. 4.1), nas regiões do UV (ΔR_{UV}), VIS (ΔR_{VIS}), NIR (ΔR_{NIR}) e total (ΔR_{Total}), antes, amostras a-Si:H, e depois da difusão de Al, amostras Al-Si, como também, foram extraídos as suas correspondentes refletâncias mínimas ($R_{\text{mín}}$) e comprimentos de onda para o qual a refletância é mínima ($\lambda_{\text{mín}}$), resumidos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: dados de variação das refletâncias nas regiões de UV, VIS, NIR e total calculados a partir dos espectros de refletância dos filmes de a-Si:H e Al-Si de 1W, 3W e 5W depositados sobre c-Si polido, como também as refletâncias mínimas e seus respectivos comprimentos de onda.

	Refletância dos Filmes de a-Si:H e Al-Si					
	a-Si:H _{1W}	Al-Si _{1W}	a-Si:H _{3W}	Al-Si _{3W}	a-Si:H _{5W}	Al-Si _{5W}
ΔR_{Total} (%)	- 8,2	12,6	- 47,4	- 8,2	- 35,1	- 24,8
ΔR_{UV} (%)	- 70,0	- 6,5	- 75,2	- 3,6	- 49,7	- 26,9
ΔR_{VIS} (%)	- 28,3	- 25,4	- 59,3	- 15,6	- 41,6	- 30,2
ΔR_{NIR} (%)	25,4	51,2	- 29,7	- 2,8	- 25,6	- 19,5
R_{min} (%)	3,0	5,4	1,4	8,5	11,6	20,0
λ_{min} (nm)	570	660	630	730	670	750

Destes dados, notam-se para a Tabela 4.3 e Fig. 4.2.a:

- I) Para a amostra de a-Si:H_{1W}, a presença de regiões entre 440 – 500 nm e 660 - 1100 nm espectro VIS-NIR com valores de refletância maiores que o c-Si polido, o que lhe rendeu a menor redução de refletância total de - 8,2 %, apesar de ter uma refletância mínima de 3,0 % em 570 nm;
- II) Para a amostra de a-Si:H_{3W}, o maior valor da redução da refletância total de - 47,4 % e em todas as regiões do espectro, como também a menor refletância mínima de 1,4 % para o comprimento de onda de 630 nm;
- III) Para a amostra de a-Si:H_{5W}, o valor intermediário da redução da refletância total de - 35,1 %, com redução em todas as regiões do espectro e refletância mínima de 11,6 % em 670 nm.

Da Fig. 4.2.b, verifica-se, após a difusão de Al, um aumento da refletância total e NIR para os três filmes e na região do VIS para os filmes Al-Si_{1W} e Al-Si_{3W}, com o deslocamento de seus mínimos de refletância para a região de IR em uma média 90 nm. Para estes dois filmes, há também uma interferência do equipamento, devido a mudança de sua fonte de luz, entre os comprimentos de onda de 850 a 950 nm, causando a exclusão dos dados desta região no cálculo da refletância total e na região do NIR para estas amostras. Observa-se também, uma aproximação do formato das curvas de Al-Si com relação ao c-Si polido, na região do UV, com as amostras Al-Si_{1W} e Al-Si_{3W} tendo praticamente a mesma intensidade (redução de - 6,5 % e - 3,6 %), enquanto Al-Si_{5W} ainda mantém uma considerável redução nesta região do espectro (- 26,9 %). Tal fato provavelmente se deve a cristalização induzida do a-Si em poli-Si pelo Al para a temperaturas inferiores a 650 °C (MARCINS et al., 2011; MATSUMOTO; YU, 2001; NAST et al., 1998; NAST; WENHAM, 2000; PENG et al., 2015; WANG et al., 2010; ZELLAMA et al., 1979).

Dos dados extraídos e calculados desta figura, sumarizados na Tabela 4.3, constatam-se:

- I) Para o filme de Al-Si_{1W}, há um aumento da refletância total, em comparação com c-Si polido, de + 12,6 %, com o filme agora refletindo mais que o próprio substrato principalmente na região do IR com + 51,2 %. Possui agora a menor refletância mínima dentre os filmes com valor de 5,4 % em 660 nm, ainda na região do VIS;
- II) Para o filme de Al-Si_{3W}, também há um aumento de refletância total, subindo para o valor de - 8,2 % e deslocamento de sua refletância mínima para 8,5 % (valor intermediário dentre os três) com respectivo comprimento de onda agora em 730 nm, próximo ao NIR;
- III) Para a amostra Al-Si_{5W}, apesar de ter a maior refletância mínima de 20,0 % no comprimento de onda 750 nm (limiar das regiões VIS-NIR) é que a mais reduz a reflexão da superfície do c-Si em todas as três regiões, após a difusão de Al, com valor de - 24,8 %.

Com resultados, é aceitável esperar que os dispositivos fabricados com os filmes de a-Si:H_{3W}/Al-Si_{3W} e a-Si:H_{5W}/Al-Si_{5W} irão produzir eficiências razoáveis com base na redução da refletância da superfície do c-Si em -8,2 % e - 24,8 %. Da mesma forma, pode-se esperar uma eficiência reduzida em razão do aumento da refletância total do c-Si polido, em 16,2 %.

4.3. Texturização

Nesta seção, serão exibidos e discutidos os resultados referentes a texturização de superfície de lâminas c-Si em padrões ordenados de V-groove, pirâmides verticais e pirâmides invertidas. A partir de espectros de refletância, imagens de superfície ópticas e por microscopia eletrônica de varredura (MEV), pré e pós texturização.

Padrões de SiO₂, pré-exturização

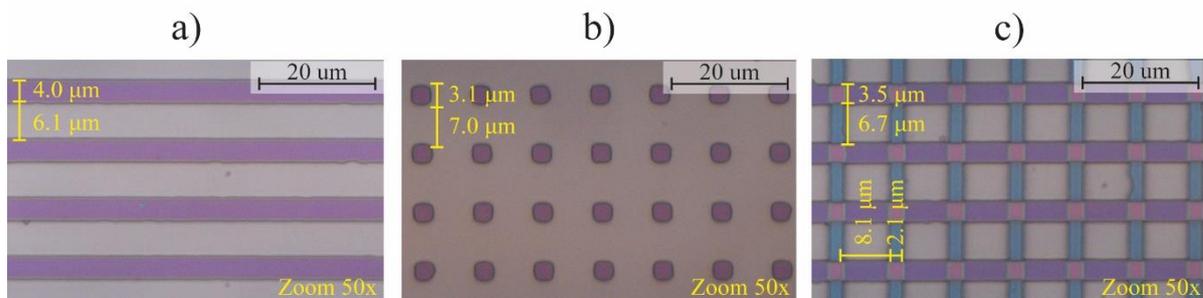


Fig. 4.3: imagens de microscopia óptica das superfícies das amostras de c-Si, após as Etapas i.c, ii.c e iii.f do processo de texturização, com os padrões periódicos de: a) linhas paralelas, para definição dos canais V-groove; b) de quadrados, para definição das pirâmides verticais; c) linhas cruzadas, para definição das pirâmides invertida (com as diferentes cores dos filmes de SiO₂). (ALVAREZ et al., 2021a) (adaptado)

A Fig. 4.3 apresenta, com aproximação (*zoom*) de cinquenta vezes, as imagens ópticas dos três padrões de máscaras físicas de SiO₂ (Fig. 3.3, Etapas i.c, ii.c e iii.f) na superfície das amostras, com as suas respectivas dimensões explicitadas. Sendo: a Fig. 4.3.a o padrão para a corrosão dos canais periódicos de V-groove; Fig. 4.3.b para a corrosão das pirâmides periódicas verticais; Fig. 4.3.c para a corrosão das pirâmides periódicas invertidas. Na Fig. 4.3.a, a linha fotolitografada de SiO₂ apresenta uma largura de $4,0 \pm 0,1 \mu\text{m}$ espaçadas $6,0 \pm 0,2 \mu\text{m}$, valores esperados e presentes do padrão de máscara transferido. Na Fig. 4.3.b, os quadrados de SiO₂ fotolitografados não apresentam vértices retos e arestas com $4,0 \mu\text{m}$ de largura, espaçadas $6,0 \mu\text{m}$ entre si, como esperado da transferência do padrão de máscara, mas sim, bordas arredondadas com $3,1 \pm 0,2 \mu\text{m}$ de lado, espaçadas $7,0 \pm 0,1 \mu\text{m}$. Esta alteração, pode-se dever à dupla exposição do fotorresiste a luz UV, durante a fotolitografia. Na Fig. 4.3.c, observa-se uma diferença entre as larguras dos dois conjuntos fotolitografados de linhas, perpendiculares entre si, e ao padrão de máscara utilizado. Com a linha mais espessa tendo uma largura de $2,1 \pm 0,1 \mu\text{m}$, espaçadas $8,1 \pm 0,1 \mu\text{m}$, e a mais fina tendo uma largura de $3,5 \pm 0,1 \mu\text{m}$, espaçadas $6,7 \pm 0,2 \mu\text{m}$. Este resultado possivelmente se devem às duas etapas de oxidação de 300 nm e de remoção do óxido crescido com BHF, nas regiões não protegidas pelo fotorresiste (Fig. 3.3, etapas c.iii e c.v). A partir das três diferentes colorações dos SiO₂, podem-se estimar as suas respectivas espessuras baseado na tabela de cores da Addison Engineering Inc. (ENGINEERING INC, 2000) e Buysemi (“Semiconductor Process”, 2020), nas três diferentes regiões da amostra: $\sim 3200 \text{ \AA}$, para linha mais fina de coloração azul para azul esverdeado; $\sim 2750 \text{ \AA}$ para a linha mais espessa de tom vermelho-violeta; $\sim 6000 \text{ \AA}$ para a intersecção de cor cravo-rosa. Valores esperados já que a linha mais fina é o primeiro óxido crescido, que foi corroído mais vezes, o a mais espessa é o segundo óxido e a intersecção é a soma destes dois.

Microtexturas corroídas

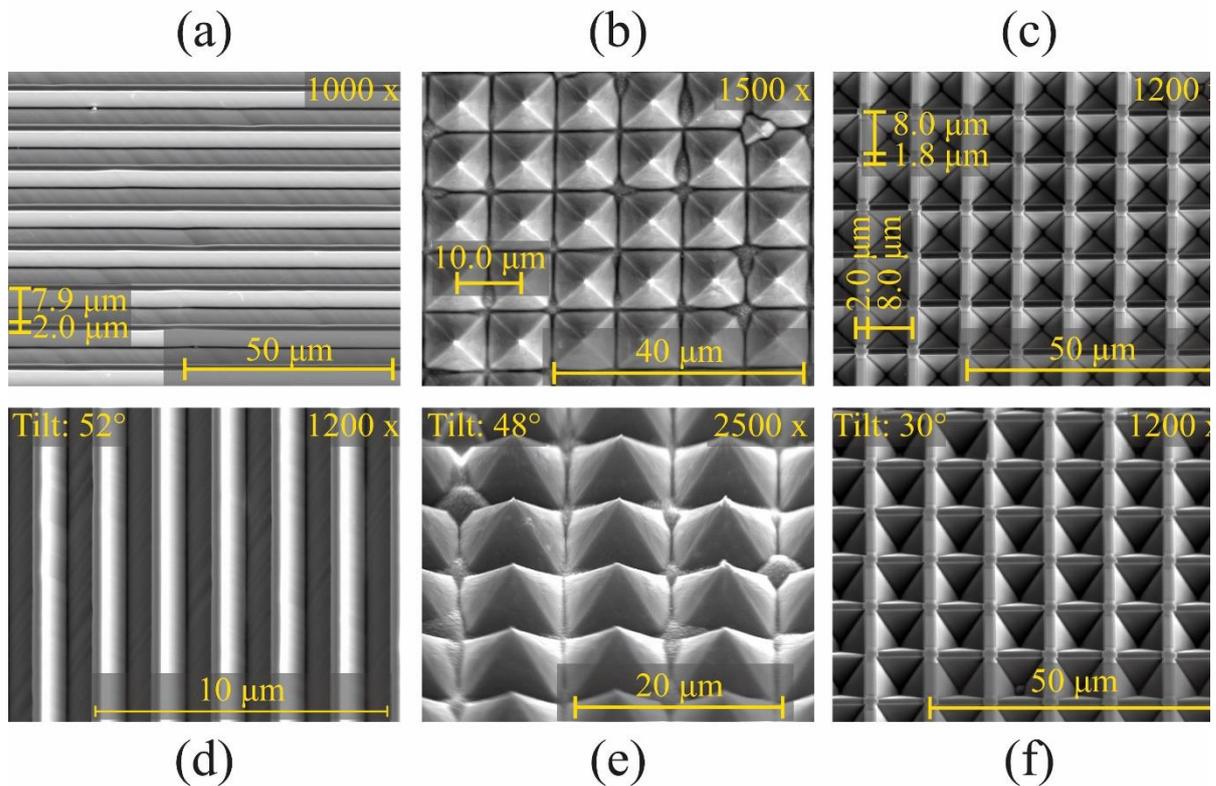


Fig. 4.4: imagens SEM das superfícies das amostras de c-Si após o processo de texturização e remoção de SiO₂. (a) vistas de topo e (d) 52 ° inclinadas dos canais periódicos de V-groove; (b) vistas de topo e (e) 48 ° inclinadas das pirâmides periódicas verticais; (c) vista superior e (f) vistas inclinadas de 30 ° das pirâmides periódicas invertidas. (ALVAREZ et al., 2021a) (adaptado)

Após as Etapas i.d, ii.d e iii.f, de corrosão das regiões não protegidas pelo SiO₂ com NH₄OH, Etapas i.e, ii.e e iii.g, de remoção do óxido remanescente, obtiveram-se as imagens MEV da superfície das amostras (Fig. 4.4). Nestas, estão explicitados as dimensões das estruturas, os ângulos de inclinação (*tilt*) e a aproximação utilizados nas em suas obtenções. Destas figuras, observa-se o sucesso no procedimento de texturização das amostras, com a exposição dos planos (111), com facetas lisas, e no formato das estruturas pretendidas. A Fig. 4.4.a mostra o canal de V-groove corroído com uma largura de $7,9 \pm 0,2 \mu\text{m}$, espaçados $2,0 \pm 0,1 \mu\text{m}$ por linhas paralelas entre si e profundidade $5,9 \pm 0,1 \mu\text{m}$, medida a partir da Fig. 4.4.d com inclinação de 52°. A Fig. 4.4.b mostra as pirâmides periódicas verticais corroídas sobre a superfície de c-Si com os picos agudos, a uma distância de $10,0 \pm 0,2 \mu\text{m}$ entre si e uma altura de $6,9 \pm 0,1 \mu\text{m}$, medida a partir da Fig. 4.4.e, com inclinação de 48°. A Fig. 4.4.c mostra as pirâmides periódicas invertidas com uma borda de base quadrada de $8,0 \mu\text{m} \pm 0,2 \mu\text{m}$, formada pela interseção perpendicular dos dois conjuntos de linhas com largura de $1,6 \pm 0,2 \mu\text{m}$ e $2,0 \pm$

0,2 μm , e profundidade de $5,7 \pm 0,4 \mu\text{m}$, medidas a partir da Fig. 4.4.f, com inclinação de 30° . Destas dimensões obtidas, pode-se inferir a ocorrência de uma corrosão pelo NH_4OH na região abaixo protegidas (*underetching*) pelos padrões de SiO_2 . Este efeito pode explicar:

- I) a redução de $2,0 \pm 0,1 \mu\text{m}$ da região sob os padrões de SiO_2 das linhas paralelas da amostra de V-groove (Fig. 4.3.a, Fig. 4.4.a e Fig. 4.4.d);
- II) a ausência dos padrões quadrados de $3,0 \times 3,0 \mu\text{m}$ no topo das pirâmides periódicas verticais (Fig. 4.3.b, Fig. 4.4.b e Fig. 4.4.e);
- III) a redução das larguras de $1,4 \pm 0,1 \mu\text{m}$ e $0,3 \pm 0,2 \mu\text{m}$ para os dois conjuntos de linhas das pirâmides periódicas invertidas (assumindo a manutenção das razões de proporção das larguras das linhas) (Fig. 4.3.c, Fig. 4.4.c e Fig. 4.4.f).

Usando essas dimensões finais das linhas e dos espaçamentos, e, assumindo que a corrosão segue corretamente o ângulo de $54,7^\circ$ (entre os planos (111) e (100)), pode-se esperar as respectivas profundidades de $\sim 6,0 \mu\text{m}$ e $\sim 5,6 \mu\text{m}$ para os canais V-groove e pirâmides invertidas, e de $\sim 7,0 \mu\text{m}$ de altura para as pirâmides verticais. Esses valores estão próximos aos calculados a partir dos comprimentos das facetas de cada estrutura, de canais V-groove, pirâmides verticais e invertidas (medidos as correspondentes Fig. 4.4.d, Fig. 4.4.e e Fig. 4.4.f) de $5,9 \pm 0,1 \mu\text{m}$, $6,9 \pm 0,1 \mu\text{m}$ e $5,7 \pm 0,4 \mu\text{m}$, respectivamente. Indicando um seguimento, em parte, do ataque de NH_4OH a orientação cristalina imposta pela delimitação dos padrões de SiO_2 .

Cross-section pirâmides verticais + a-Si:H_{5W}

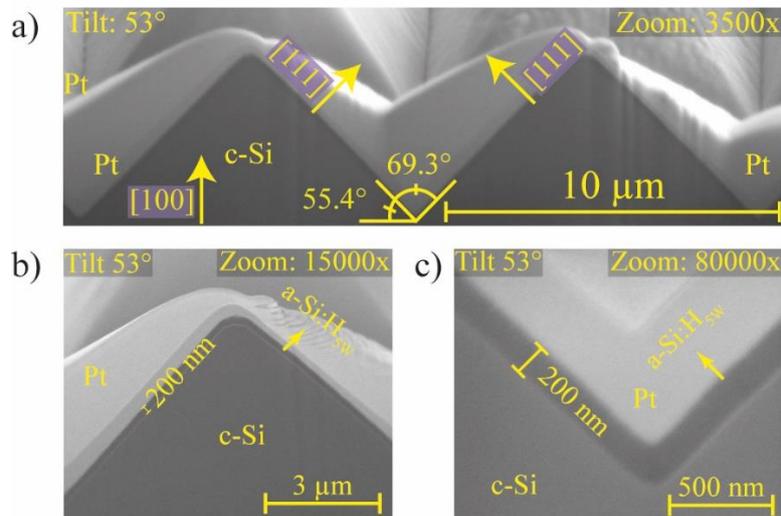
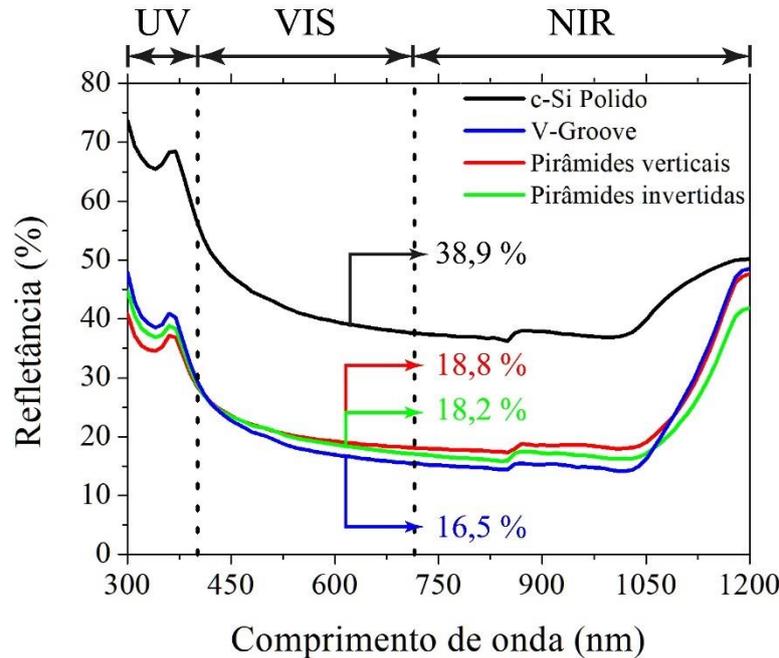


Fig. 4.5: imagem SEM em corte transversal de duas pirâmides periódicas verticais, com ângulos de $69,3^\circ$ e $55,4^\circ$, respectivamente, entre as facetas das pirâmides e entre as facetas e a base do substrato de Si. (ALVAREZ et al., 2021a) (adaptado)

A Fig. 4.5, adquirida por MEV com *tilt* de 53° , mostra a seção transversal (*cross-section*) de duas pirâmides verticais. Desta imagem, observa-se, sob a camada a camada de platina (Pt) – utilizada como barreira protetora durante a corrosão física (*milling*) – uma camada de a-Si:H_{5W}, depositado com o intuito de se observar a conformidade de deposição dos filmes a-Si:H do ECR-CVD sobre estas estruturas. Com a Fig. 4.5.a destacando, com uma aproximação de 3500 x, o ângulo de $69,3^\circ$ entre as duas (111) das pirâmides e o ângulo complementar de $55,4^\circ$ entre as facetas (111) e o plano (100) do substrato. Valor próximo ao de $54,7^\circ$ esperado e utilizado para obtenção das dimensões das estruturas nas Fig. 4.4.d, Fig. 4.4.e e Fig. 4.4.f. As Fig. 4.5.b e Fig. 4.5.c detalham, respectivamente, as regiões do topo das pirâmides, com aproximação de 15000 x, e intersecção (fundo), com aproximação de 80000 x. Destas imagens, nota-se a deposição conforme do filme de a-Si:H_{5W} em ambas as regiões, com uma largura média de $200 \pm 7 \mu\text{m}$ (medido), como esperado pela taxa de deposição aplicada.

Espectro de refletância das amostras texturizadas



Após a remoção do SiO_2 remanescente, a refletância integrada das amostras foi adquirida entre os comprimentos de onda de 300 nm e 1200 nm. A Fig. 4.6 apresenta os espectros das estruturas periódicas de canais V-groove e pirâmides verticais e invertidas em linhas: azul, vermelha e verde, em comparação com uma amostra de controle de c-Si polida descoberta na linha preta. Na região de intensidade máxima do espectro de radiação solar, em torno de 630 nm (GREEN, 1982), $R_{630\text{nm}}$, os valores de refletância dessas amostras (c-Si polido, V-groove, pirâmides verticais e pirâmides invertidas) são: 38,9 %, 16,5 %, 18,9 %, e 18,2 %. Quando os valores de refletância das superfícies texturizadas são comparados a amostra de controle de c-Si polido (ΔR – Eq. 4.1), há reduções superiores a 50%, com valores de 57,6 %, 51,6 % e 53,3 %. Com o melhor resultado de redução da refletância sendo para a amostra com canais V-groove, seguido pelas pirâmides invertidas e verticais. Estes valores estão resumidos na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: refletância no comprimento de onda de 630 nm e redução da refletância total das estruturas periódicas de canais de V-groove, pirâmides verticais e pirâmides invertidas em comparação ao c-Si polido.

	Refletância Texturização	
	$R_{630\text{nm}}$ (%)	ΔR (%)
c-Si polido	38,9	-
V-groove	16,5	57,6
Pirâmides verticais	18,9	51,6

Pirâmides invertidas	18,2	53,3
----------------------	------	------

Atualizando a Tabela 2.2 com os resultados obtidos e resumidos na Tabela 4.4, resultando na Tabela 4.5, pode-se enfatizar:

- I) a flexibilidade do método de corrosão de NH_4OH (CMOS compatível e de baixo custo) em diferentes texturas de ordenadas de V-groove, pirâmides verticais aleatórias e periódicas e pirâmides invertidas periódicas;
- II) semelhança dos resultados obtidos e os encontrados na literatura, com valores de refletância abaixo dos 20 %;
- III) proximidade do valor de refletância mínima obtida de 18,9 %, próximo aos 17 % encontrados para a corrosão com KOH (não CMOS compatível);

Tabela 4.5: valores de refletância para de estruturas utilizadas na texturização da superfície do c-Si obtidos na literatura e neste trabalho. (ALVAREZ et al., 2021a) (adaptado)

Processos de texturização encontrados na literatura e neste trabalho				
Estruturas	Processo	Refletância	CMOS compatível	Referência
Pirâmides randômicas verticais	NH_4OH	15,7%	Sim	(SILVA et al., 2014) Nosso Grupo
	NH_4OH	16,6%		
	TMAH	~11-13%	Não	(PAL et al., 2017) (CHEN et al., 2015; LIANG et al., 2021; PAPET et al., 2006)
	NaOH	~11-13%		
	KOH	12-14%		
	$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$	~11%		
	CH_3COONa	~10%	(XI et al., 2004)	
Pirâmides randômicas invertidas	CACE	~5%	Não	(CHEN et al., 2018b; WANG et al., 2017c; YANG et al., 2017)
V-groove	NH_4OH	16.5%	Sim	Este trabalho
	Micromilling mecânico*	5,53%	Não	(YAO et al., 2020)
Pirâmides periódicas Verticais	NH_4OH	18.9%	Sim	Este trabalho
	KOH	~12,2-17%	Não	(RAHMAN; NAVARRO-CÍA; FOBELETS, 2014; WANG et al., 2017b)

Pirâmides periódicas invertidas	NH ₄ OH	18.2%		Este trabalho
	TMAH	~10%; ~15%	Sim	(CHEN et al., 2015; FAN et al., 2013)
	KOH	~11-12%	Não	(FAN et al., 2013; WANG et al., 2017b)

*Anel de V-groove

Deste resultado também é importante se enfatizar o método de micro-fresamento mecânico alternativo (YAO et al., 2020), os autores podem ajustar as dimensões do anel V-groove para obter os valores mínimos de refletância de até 5,53% (Tabela 4.5). Em comparação com nossos resultados, nossos canais em V são retos, não em forma de anel, para reduzir os valores de refletância. No entanto, em trabalhos futuros, pretendemos alterar as dimensões dos canais em V para reduzir a refletância obtida em 16,5%. Para isso, as larguras e espaçamentos das linhas serão modificados em diferentes padrões de máscara.

4.4. Corrosão de microcanais

Nesta seção serão apresentados os resultados referentes à corrosão dos microcanais de silício (SiMCs) no sistema ICP-RIE, utilizando SF₆/Ar como mistura de gases. Com base nos dados apresentados dos artigos já citados na seção 3.7.e.

4.4.a. Abordagem inicial

Corrosão alumina hardmask

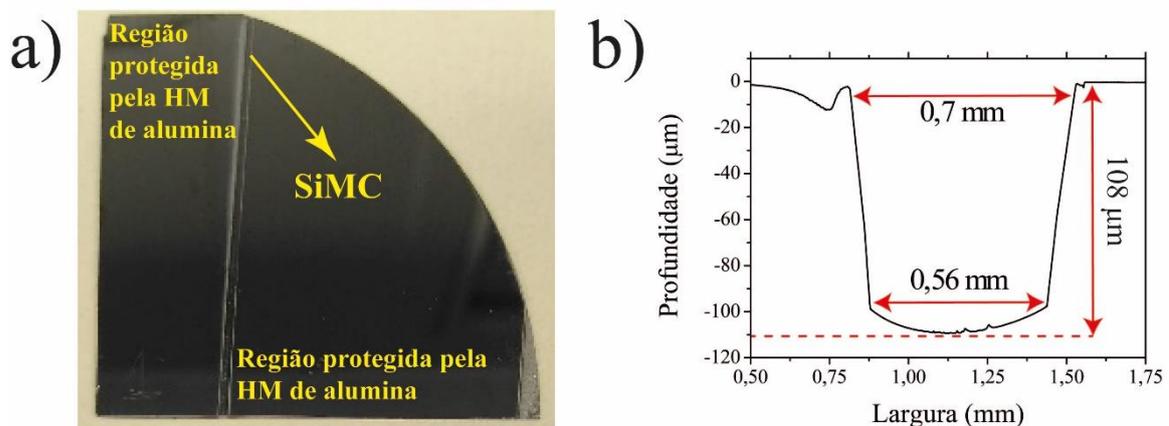


Fig. 4.7: corrosão de um único SiMC entre duas placas de alumina em uma lâmina de c-Si no sistema ICP-RIE, utilizando SF₆/Ar como mistura de gases. a) fotografia desta amostra após a corrosão, explicitando o único SiMC corroído e as regiões não atacadas pelo plasma protegidas pela alumina; b) perfil do único SiMC corroído com as suas respectivas dimensões (largura e profundidade), obtido por perfilometria.

Conforme descrito na seção 3.7.a do Capítulo 3, corroeu-se um único SiMC sobre a superfície de uma lâmina de silício, utilizando duas placas de alumina de 1 mm (Fig. 3.6), como máscaras mecânicas, e a receita de corrosão no ICP-RIE da Tabela 3.10, com SF₆/Ar como misturas de gases. A Fig. 4.7 mostra os resultados deste procedimento, com: Fig. 4.7.a) sendo fotografia da lâmina com o seu único microcanal após a corrosão; Fig. 4.7.b) o perfil deste SiMC, adquirido por perfilometria, com as suas respectivas dimensões explicitadas: $0,70 \pm 0,01$ mm de abertura máxima do canal, $0,56 \pm 0,1$ mm de largura mínima no seu fundo e $108 \pm 1 \mu\text{m}$ de profundidade. Com este último valor, calculou-se a taxa de corrosão (ρ_{Si}) da receita utilizada de $1,08 \pm 0,01 \mu\text{m}/\text{min}$, Eq. 3.2, para um tempo de processo de 100 min. O DCbias médio da corrosão foi de 150 V.

4.4.b. Máscaras físicas:

Com a definição da taxa de corrosão da receita da Tabela 3.10 como $1,08 \mu\text{m}/\text{min}$, procurou-se uma máscara física baseada em alumínio (HM de Al) que possa aguentar o processo de corrosão dos SiMCs com 200 μm de profundidade. Para isto, produziram-se 4 tipos de HM de Al conforme o esquemático da Fig. 3.7 e o explicado na seção 3.7.b, do capítulo 3.

Corrosão de SiMCs utilizando HMs de Al

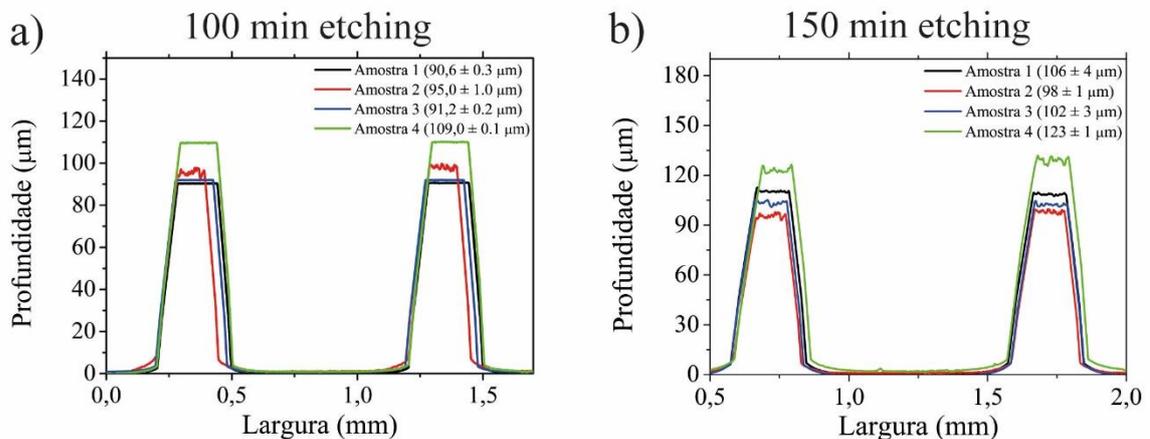


Fig. 4.8: perfil dos SiMCs corroídos no ICP-RIE utilizando SF₆/Ar como mistura de gases e quatro diferentes tipos de HM de Al após: a) 100 min de corrosão e b) 150 min de corrosão. (ALVAREZ et al., 2021b) (adaptado)

A Fig. 4.8 apresenta os perfis dos SiMCs corroídos nas amostras de 1 a 4 utilizando as HM de Al após 100 min (Fig. 4.8.a) e 150 min (Fig. 4.8.b) de processo, em linhas preta, vermelha, azul e verde, respectivamente. Desta figura, calcularam-se (Eq. 3.2) as seguintes profundidades dos SiMCs: $90,6 \pm 0,3 \mu\text{m}$, $95,0 \pm 1,0 \mu\text{m}$, $91,2 \pm 0,2 \mu\text{m}$, $109,0 \pm 0,1 \mu\text{m}$, após os 100 min de corrosão (Fig. 4.8.a), e $106 \pm 4 \mu\text{m}$, $98 \pm 1 \mu\text{m}$, $102 \pm 3 \mu\text{m}$ e $123 \pm 1 \mu\text{m}$, após os 150 min de

corrosão (Fig. 4.8.b), para as amostras de 1 a 4, respectivamente. Destes resultados, pode-se concluir:

- i) Com uma taxa de corrosão de $1,08 \mu\text{m}/\text{min}$, se esperou obter micropilares de c-Si com $108 \mu\text{m}$ de altura (após 100 min de corrosão) mais $1,4 \mu\text{m}$ das HMs de Al em seu topo, proporcionando SiMCs com $109,4 \mu\text{m}$ de profundidade, espaçados $0,8 \text{ mm}$ entre si, como mostrado na Fig. 4.9.a;
- ii) Com esta mesma taxa, se esperou obter SiMCs micropilares de c-Si com $162 \mu\text{m}$ de altura (para 150 min de corrosão) mais $1,4 \mu\text{m}$ das HMs de Al em seu topo, proporcionando SiMCs com $163,4 \mu\text{m}$ de profundidade, espaçados $0,8 \text{ mm}$ entre si, como mostrado na Fig. 4.9.b;
- iii) Para as amostras de 1 a 4, os valores das profundidades dos SiMCs são distintos e bem inferiores aos $109,4 \mu\text{m}$ e aos $163,4 \mu\text{m}$ esperados (micropilar de c-Si + HMs de Al), após os 100 min (Fig. 4.8.a) e 150 min (Fig. 4.8.b) de corrosão;
- iv) Este fato indica diferentes taxas de corrosão para as HMs de Al, já que a profundidade do microcanal está diretamente ligada a resistência da máscara ao plasma.

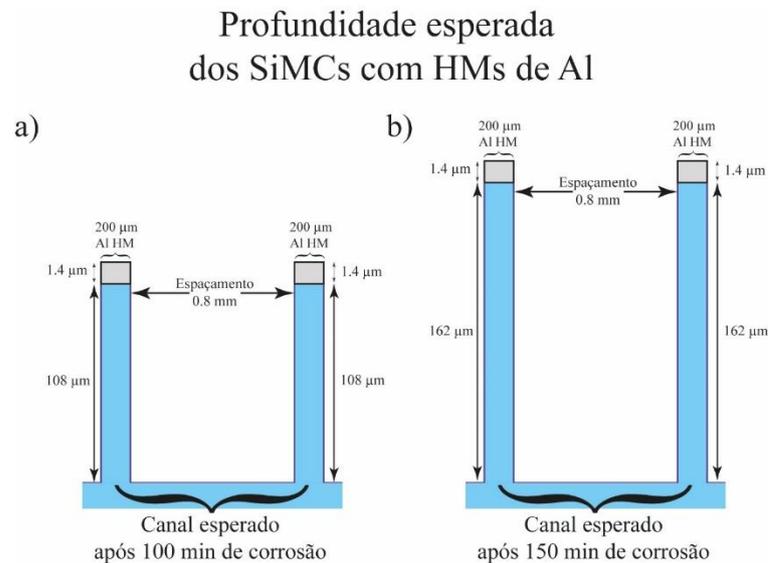


Fig. 4.9: dimensões dos SiMCs esperados após 100 min e 150 min de corrosão no ICP-RIE utilizando SF_6/Ar como mistura de gases e quatro diferentes tipos de HM de Al após. (ALVAREZ et al., 2021b) (adaptado)

A Fig. 4.10 apresenta o esquemático dos micropilares de c-Si nas amostras de 1 a 4, após os 100 minutos de processo no ICP-RIE, em comparação com o pilar de Si esperado. Nesta

figura, estão explicitadas as profundidades dos SiMCs das amostras 1 a 3: de 90,6 μm , 95 μm , 91,2 μm , respectivamente, e a sua diferença com relação ao tamanho de 108 μm esperado: 17,4 μm , 13 μm e 16,8 μm , respectivamente. Desta diferença com relação ao resultado aguardado, pode-se inferir um total consumo pelo plasma das HMs de Al próximo ao término dos 100 min de processo no ICP-RIE. Com isto, os substratos de c-Si ficam expostos ao plasma de SF_6/Ar . Quando isso ocorre, as profundidades dos SiMCs se tornam constante em referência às linhas acima para o resto do tempo, já que os substratos c-Si expostos têm a mesma taxa de corrosão em ambas as regiões. Com este raciocínio, pode-se igualar o tempo de corrosão das HMs de Al (t_{HM}) com o de abertura dos SiMCs (t_{SiMC}), com as suas respectivas taxas de corrosões (ρ_{HM} e ρ_{SiMC}), e assim escrever as equações:

$$t_{SiMC} = t_{HM} \quad \text{Eq. 4.2}$$

$$\rho_{HM} = \frac{d_{HM}}{d_{SiMC}} \rho_{SiMC} \quad \text{Eq. 4.3}$$

Sendo ρ_{HM} , a taxa de corrosão das HMs de Al, t_{HM} , a espessura de 1,4 μm das HM de Al, d_{SiMC} , a profundidade do SiMCs e ρ_{SiMC} a taxa de corrosão c-Si de 1,08 $\mu\text{m}/\text{min}$.

Esquemático dos micropilares de c-Si obtidos

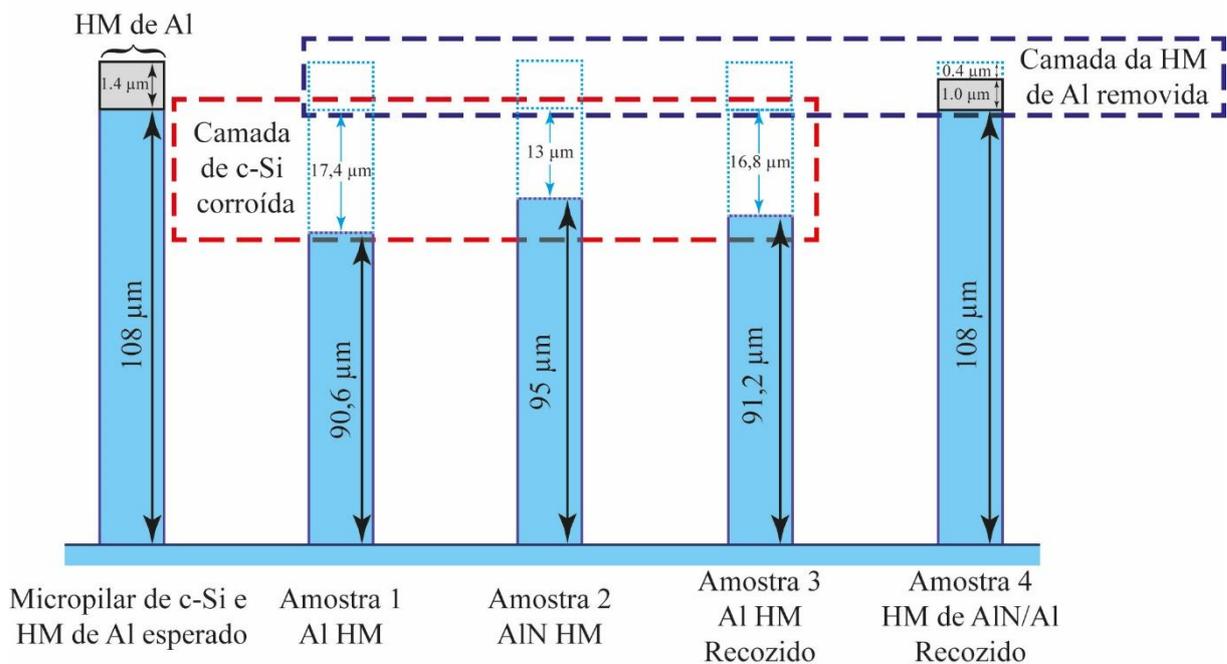


Fig. 4.10: esquemático dos micropilares de c-Si dos SiMCs nas amostras de 1 a 4 após os 100 min de processo no ICP-RIE, em comparação com o micropilar esperado. (ALVAREZ et al., 2021b) (adaptado)

Substituindo os valores das profundidades do SiMCs na equação Eq. 4.3, obtêm-se as taxas de corrosão das HMs de Al das amostras de 1 a 3 como sendo: 17 ± 2 nm/min, 16 ± 2 nm/min, e 17 ± 2 nm/min. Fazendo o caminho inverso da equação, pode-se encontrar com estes valores, o tempo de corrosão dos SiMCs e das HMs de Al de: 85 ± 11 min, 88 ± 11 min e 84 ± 11 min e, conseqüentemente, o restante do tempo de processo sem as suas respectivas máscaras: 15 ± 11 min, 12 ± 11 min e 16 ± 11 min, durante os 100 minutos. E, multiplicando estes valores com a taxa de corrosão de $1,08 \mu\text{m}/\text{min}$, encontram-se: $17 \pm 11 \mu\text{m}$, $13 \pm 11 \mu\text{m}$ e $16,8 \pm 11 \mu\text{m}$, o restante dos micropilares correspondentes, em comparação com os $108 \mu\text{m}$ esperados, caso as HMs de Al aguentassem os 100 min de processo no ICP-RIE, comprovando a Eq. 4.3.

Após mais 50 min de processo (Fig. 4.8.b), os SiMCs das amostras de 1 a 4 apresentam microcanais com profundidades de $106 \mu\text{m} \pm 4 \mu\text{m}$, $98 \pm 1 \mu\text{m}$, $102 \pm 3 \mu\text{m}$ e $123 \pm 1 \mu\text{m}$, um aumento em $15 \pm 4 \mu\text{m}$, $3 \pm 1 \mu\text{m}$, $11 \pm 3 \mu\text{m}$ e $14 \pm 1 \mu\text{m}$, em comparação com seus valores após 100 minutos de corrosão. Para as amostras de 1 a 3, estes valores ainda são inferiores aos $108 \mu\text{m}$ e $162 \mu\text{m}$ esperados e estão próximo ou dentro da profundidade esperada para estes SiMCs, calculados a partir da Eq. 4.3 de $91 \pm 11 \mu\text{m}$, $95 \pm 12 \mu\text{m}$ e $91 \pm 11 \mu\text{m}$. Para a amostra 4, como ela mostrou um pilar c-Si + HM de AlN/Al recozido com $109 \mu\text{m}$ de altura, próximo ao esperado, este valor de $14 \mu\text{m}$ foi levado em consideração no cálculo da taxa de corrosão da HM desta amostra, como explicado a seguir e na Fig. 4.11.

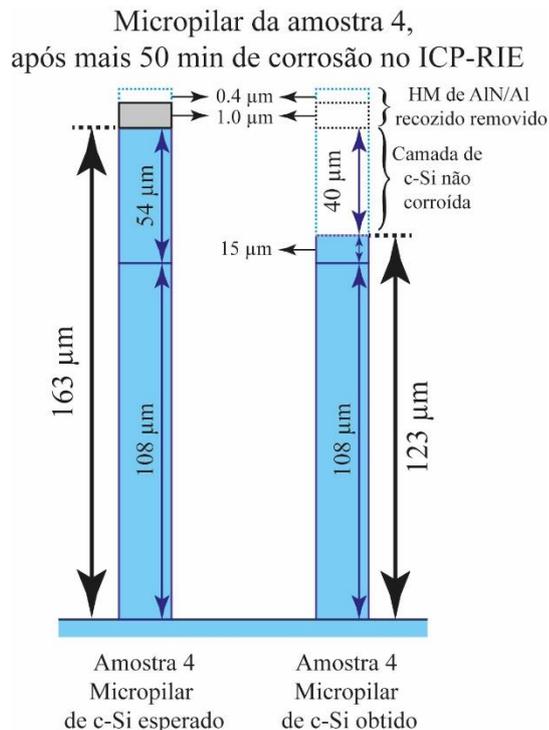


Fig. 4.11: esquemático da estrutura de micropilar dos SiMCs na amostra 4 após 150 min de corrosão no ICP-RIE, em comparação com o resultado esperado. (ALVAREZ et al., 2021b) (adaptado)

O esquemático da Fig. 4.11 mostra a camada de HM de AlN/Al recozido da amostra 4, com os supostos 1 μm de largura, após 100 min de corrosão, sobre um pilar de 108 μm c-Si, contudo, após mais de 50 min de corrosão esta HM foi totalmente removida. Se esta HM, com 1 μm de largura, tivesse suportado a corrosão por mais 50 minutos, a profundidade adicional esperada para o pilar de c-Si seria de 54 μm . Totalizando SiMCs com profundidade de 164 μm , para a amostra 4, sendo: 1 μm (HM) + 108 μm (micropilar de c-Si corroído com 100 min de processo) + 54 μm (micropilar de c-Si corroído com 100 min de processo) = 164 μm . No entanto, o micropilar presente no perfil da amostra 4, na Fig. 4.8.b, é de 123 μm (108 μm do micropilar de c-Si corroído com 100 min de processo mais 15 μm do micropilar de c-Si corroído nos 50 min a mais processo), e não de 164 μm como esperado, resultando em uma diferença de 41 μm faltante (1 μm da HM de AlN/Al recozido e 40 μm do micropilar restante de c-Si). Assim, com base na Eq. 4.3, calculou-se taxa de corrosão da HM de AlN/Al recozido de 12 ± 1 nm/min, com um tempo total de corrosão de 114 ± 15 $\mu\text{m}/\text{min}$, 14 min a mais nos 50 min extras de corrosão. Este valor é a menor taxa de corrosão obtida em comparação com as outras três amostras de: 17 ± 2 nm/min, 16 ± 2 nm/min, e 17 ± 2 nm/min.

Dos perfis dos SiMCs após os 100 min e 150 min de corrosão, Fig. 4.8.a e Fig. 4.8.b, observa-se a redução da largura dos micropilares de cada amostra. Para o topo de cada micropilar de c-Si, estes valores são respectivamente: 162 ± 2 μm e 130 ± 8 μm , para a amostra 1, 125 ± 5 μm e 81 ± 8 μm , para a amostra 2, 156 ± 2 μm e 154 ± 2 μm , para a amostra 3, 152 ± 1 μm e 123 ± 1 μm , para a amostra 4. Assim, a redução dos valores da largura no topo do pilar de c-Si são de 32 ± 8 μm , 44 ± 9 μm , 2 ± 3 μm e 29 ± 1 μm . Na largura na metade da altura máxima (FWHM - *Full-Width at Half-Maximum*), estes valores são: 236 ± 1 μm e 210 ± 6 μm , para a amostra 1, 231 ± 1 μm e 192 ± 4 μm , para a amostra 2, 229 ± 2 μm e 201 ± 2 μm , para a amostra 3, 235 ± 1 μm e 220 ± 7 μm , para a amostra 4. Portanto, uma redução de 26 ± 6 μm , 39 ± 4 μm , 28 ± 3 μm e 15 ± 7 μm nas FWHM dos respectivos pilares de c-Si.

Os valores da largura no topo e no FWHM dos micropilares de c-Si estão relacionados com os efeitos de corrosão das espécies iônicas presentes no plasma. Seja pela promoção do mecanismo de pulverização (*sputtering*) pelos íons de argônio (Ar^+) na superfície das amostras, ou pelas reações químicas causadas pelos íons de flúor (F^+) no silício. Estes efeitos podem, assim, diminuir a largura do pilar de c-Si, quando comparado com as dimensões originais das linhas de 200 μm (Fig. 3.8) transferidas ao Al por fotolitografia. Esta redução dos valores da

largura no topo dos pilares de c-Si, podem ser confirmadas nas imagens SEM da Fig. 4.11. No entanto, os valores de FWHM de cada pilar de c-Si, estão próximos aos das linhas HM originais de 200 μm , pois, nesta região, o bombardeio iônico é reduzido, com as reações químicas ocorrendo preferencialmente nas paredes dos microcanais. Vale a pena notar que as larguras do topo e FWHM indicam um processo de corrosão não totalmente anisotrópico, pois cada pilar de Si apresenta uma seção transversal em forma de trapézio. Para anisotropia total, as larguras do topo e FWHM e os pilares deveriam ser iguais, com formato retangular.

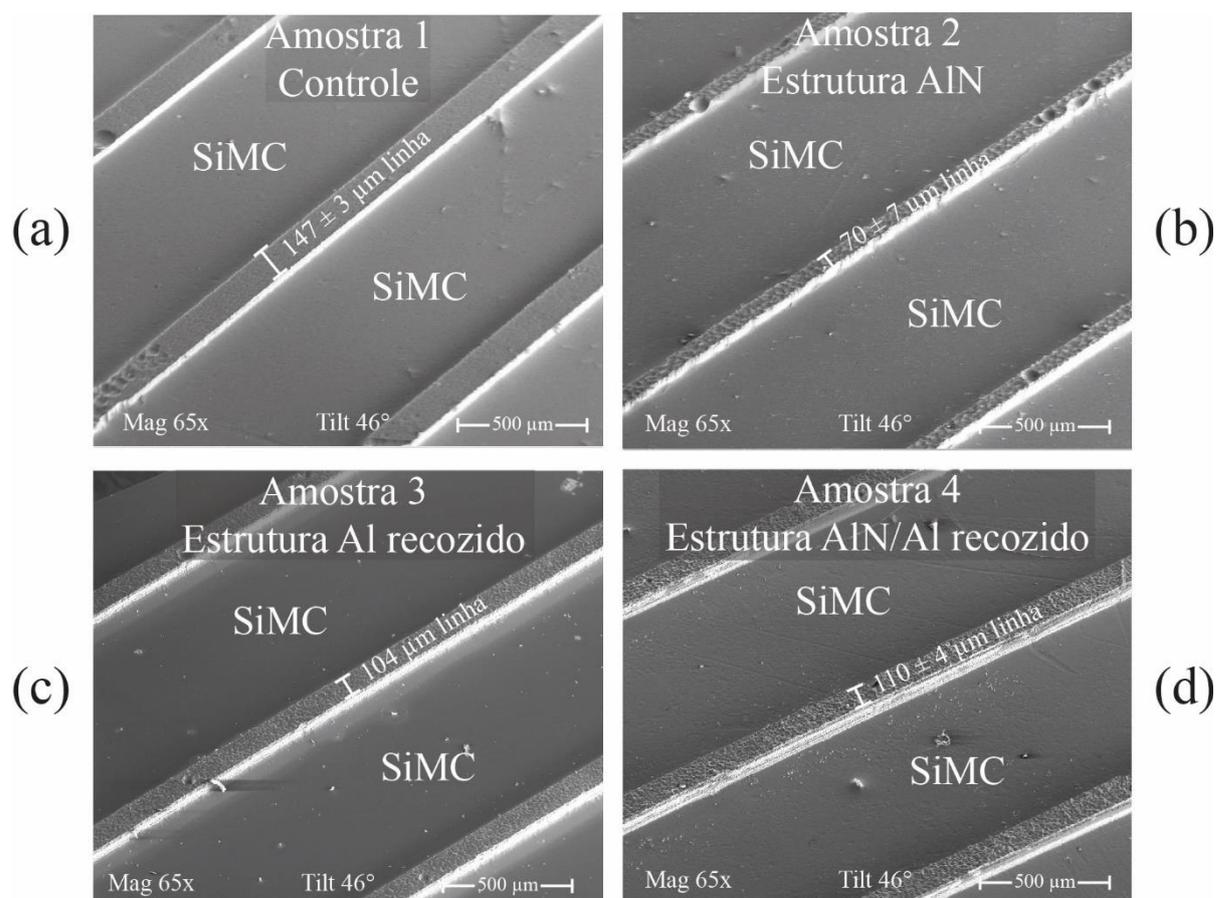


Fig. 4.12: imagens SEM da superfície das amostras após 150 min de corrosão no ICP-RIE. (a) amostra 1, controle, com HM de Al sem tratamentos; (b) amostra 2, com HM de Al nitretado (estrutura AlN/Al); (c) amostra 3, com a estrutura Al recozido; (d) amostra 4, com HM de Al recozido e nitretado (estrutura AlN/Al recozido). (ALVAREZ et al., 2021b) (adaptado)

A Fig. 4.12 mostra as imagens SEM da superfície das quatro amostras de HMs de Al, após o processo de corrosão por 150 min no ICP-RIE, com a amostra 4 (Fig. 4.12.d) sendo exibida em mais detalhes na Fig. 4.13. A partir destas imagens pode-se constatar:

- i) As ausências das HMs de: Al sem tratamento (Fig. 4.12.a), Al recozido (Fig. 4.12.b), AlN/Al (Fig. 4.12.c) e AlN/Al HM recozido (Fig. 4.12.d e Fig. 4.13) no topo dos

pilares de Si das amostras de 1 a 4, respectivamente, após os 150 min de corrosão por plasma ICP-RIE;

- ii) A corrosão uniforme e visualmente anisotrópica dos micropilares de c-Si e dos SiMC para todas as amostras;
- iii) As diferentes larguras do topo dos micropilares de c-Si entre as amostras de 1 a 4;
- iv) As diferentes rugosidades entre o topo dos micropilares de c-Si, mais áspera e granulada, e o fundo dos SiMCs mais lisa e menos granulada;
- v) Além disso, não foi observado a existência de uma micro-relva nas imagens SEM no fundo dos canais (Fig. 4.12 e Fig. 4.13.d), após a corrosão no ICP-RIE;

Da Fig. 4.13, extraíram-se as larguras dos topos dos micropilares de c-Si, após os 150 min de processo de corrosão. Para a amostra 1 este valor é de $147 \pm 2 \mu\text{m}$, para a amostra 2 é de $70 \pm 7 \mu\text{m}$, para a amostra 3 de $104 \pm 2 \mu\text{m}$ e para a amostra 4, $110 \pm 4 \mu\text{m}$. Neste contexto, estes valores de largura obtidos estão de acordo com os resultados dos perfis de SiMCs na Fig. 4.8.a e Fig. 4.8.b.

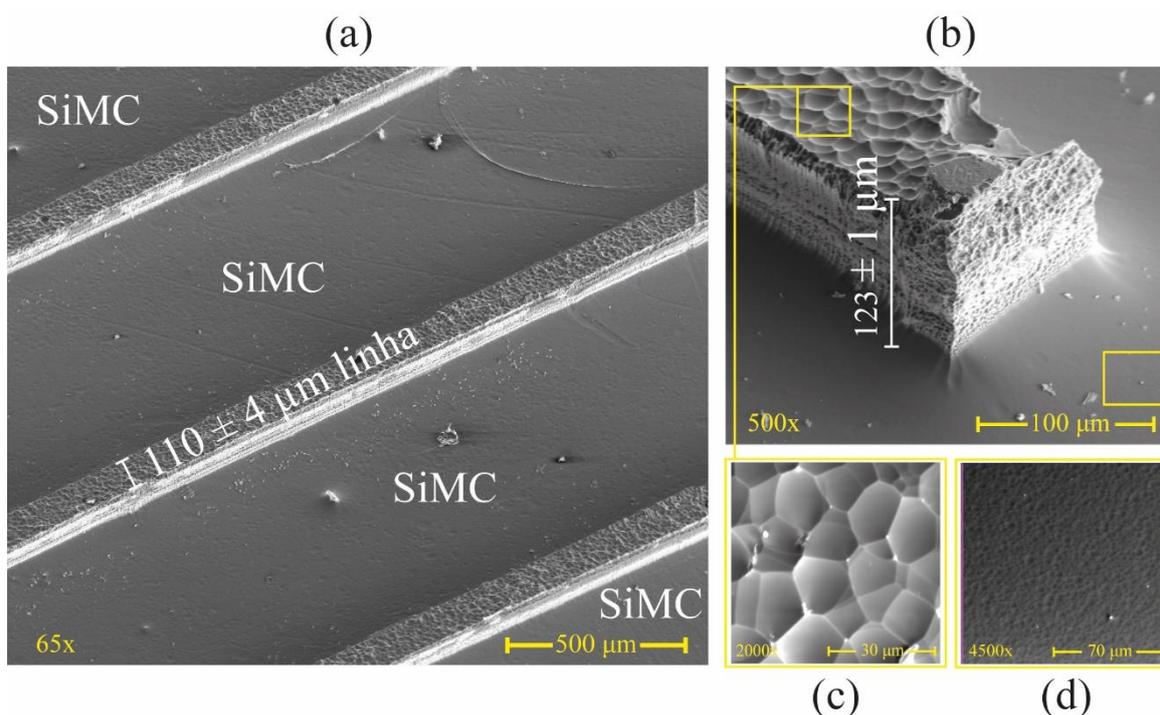


Fig. 4.13: imagens SEM da superfície da amostra 4, com a HM de AlN/Al recozido, após os 150 min de corrosão. (a) vista de cima da amostra; (b) vista lateral das paredes dos micropilares c-Si; (c) detalhe da vista superior do aspecto granular e áspero do micropilar de c-Si; (d) detalhe da vista superior do fundo do canal. (ALVAREZ et al., 2021b) (adaptado)

Das Fig. 4.13.b, Fig. 4.13.c e Fig. 4.13.d, observa-se com mais detalhes o aspecto granular e áspero da superfície superior dos micropilares e o aspecto liso e de baixa granulação no fundo dos SiMCs. O valor das rugosidades destas regiões podem ser

respectivamente extraídos do perfil dos SiMCs na Fig. 4.13.b: $0,46 \pm 0,06 \mu\text{m}$ e $22 \pm 2 \text{ nm}$, para a amostra 1 (Fig. 4.12.a); $1,0 \pm 0,1 \mu\text{m}$ e $0,12 \pm 0,02 \mu\text{m}$, para amostra 2 (Fig. 4.12.b); $1,0 \pm 0,3 \mu\text{m}$ e $20 \pm 3 \text{ nm}$ para a amostra 3 (Fig. 4.12.c); $1,2 \pm 0,3 \mu\text{m}$ e $0,15 \pm 0,5 \mu\text{m}$ para a amostra 4 (Fig. 4.12.d e Fig. 4.13). Destes resultados, observa-se uma alta granularidade, acima de $1,0 \mu\text{m}$ para as amostras de 2 a 4 e $0,46 \mu\text{m}$ para a amostra 1, nas regiões onde havia as HMs de Al, e uma baixa granularidade, abaixo entre 120 e 150 nm para as amostras 2 e 4 e 20 e 22 nm para as amostras 1 e 3. Esta diferença na rugosidade entre as duas regiões, deve-se possivelmente a preferência dos diferentes tipos de corrosão promovidos pelo plasma nestas superfícies. Com as HMs de Al sendo removidas pelo bombardeamento de íons de Ar^+ , já que o Al e AlN tem uma baixa reatividade na presença do SF_6 (BLIZNETSOV et al., 2015; PERROS et al., 2012; WILLIAMS et al., 2003; YANG et al., 2015), enquanto o c-Si exposto foi removido quimicamente pelo plasma. Esta alta rugosidade no topo dos pilares pode ser evitada com o uso de uma HM de Al mais espessa ou mais resistente à corrosão. Portanto, o c-Si sob o HM ficaria protegido até o término do processo, evitando o desgaste da superfície dos pilares com o bombardeio iônico.

Espectro EDS da superfície dos micropilares de c-Si

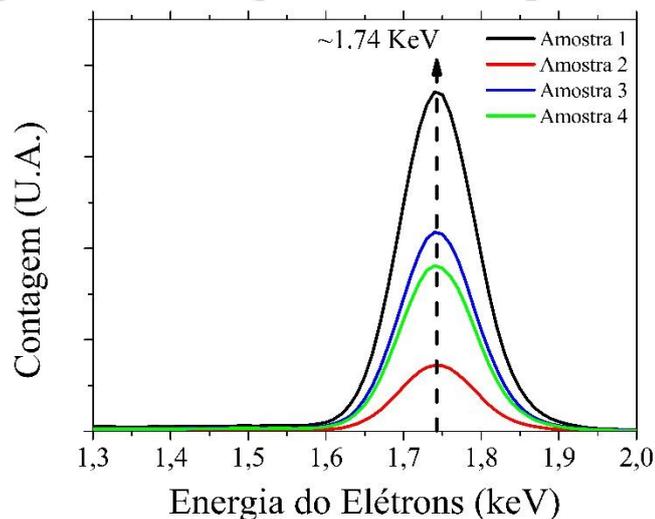


Fig. 4.14: espectro EDS na superfície dos micropilares de c-Si da Amostra 1 com HM de Al (controle), Amostra 2 com HM de AlN, Amostra 3 com HM de Al recozido e Amostra 4 com HM de AlN recozido, representados respectivamente pelas linhas preta, vermelha, azul e verde, após os 150 min de corrosão no ICP-RIE. (ALVAREZ et al., 2021b) (adaptado)

A Fig. 4.14 exibe os espectros de EDS no topo dos micropilares de c-Si, região das linhas de Al, obtidos com a energia de 5 keV, após os 150 min de corrosão, das amostras de 1 a 4 representadas respectivamente em linhas preta, vermelha, verde e azul. Deste espectro, apenas os picos de emissão K_{α} do Si, na posição em 1,739 keV (“Periodic Table and X-Ray

Emission Line Lookup Chart – Amptek – X-Ray Detectors and Electronics”, [s.d.]), estão representados (em torno de 1,74 keV), com ausências dos picos K_{α} do Al, na posição de 1,486 keV (“Energy Table for EDS Analysis”, [s.d.]). A ausência destes picos de Al indica e confirma a remoção das quatro camadas das HM de Al antes do término dos 150 min do tempo de processo, conforme estimado pelos esquemas e discussões anteriores nas Fig. 4.8 e Fig. 4.10. As diferentes intensidades e formatos dos picos de c-Si nos espectros EDS, podem se dever às diferentes rugosidades de superfície do topo dos pilares. Porém, serão necessárias outras análises, como SIMS (*Secondary Ion Mass Spectroscopy*), para identificar os perfis de Si, Al e N em todas as amostras. No trabalho futuro, essa análise SIMS será realizada.

Devido à menor taxa de corrosão da HM utilizada na amostra 4, esta estrutura Al/AlN recozido pode ser usado como HM para corrosão de SiMCs com 200 μm de profundidade e como contato traseiro de uma célula fotovoltaica de silício com estes canais corroídos. Como esta HM tem uma taxa de corrosão de 12,3 nm/min, uma camada de Al com pelo menos 2,3 μm de espessura deve ser depositada para produzir os SiMCs com 200 μm juntamente com uma camada de Al de 1,0 μm de espessura a ser utilizada posteriormente como contato. Com isso, não seria necessário uma etapa adicional de fotolitografia para a deposição de metal nos pilares dos microcanais, possibilitando a fabricação dos microcanais no verso das células fotovoltaicas. Assim, a partir dos perfis (Fig. 4.7 e Fig. 4.8), dos esquemas (Fig. 3.6 e Fig. 3.7) e das imagens SEM (Fig. 4.12 e Fig. 4.13), a HM que obteve o melhor resultado, com menor taxa de corrosão, é a amostra 4. A Tabela 4.6 resume todos os parâmetros calculados referentes à corrosão dos SiMCs utilizando as HMs de Al, AlN/Al, Al recozido e AlN/Al recozido, juntamente com os tempos de corrosão destas HM e a rugosidade nas regiões de topo e fundo destes microcanais

Tabela 4.6: resumo das dimensões dos SiMCs corroídos no ICP-RIE, com mistura de gases de SF₆/Ar, utilizando HM de Al, AlN, Al recozido e AlN recozido, para os tempos de 100 e 150 min de processo. Nesta tabela, estão resumidos as taxas de corrosão destas HM e a rugosidade das regiões de topo e fundo dos canais após os 150 min de processo.

		Resumo da corrosão dos SiMCs			
		Al	AlN	Al recozido	AlN recozido
Profundidade (μm)	100 min	90,6 \pm 0,3	95,0 \pm 1,0	91,2 \pm 0,2	109,0 \pm 0,1
	150 min	106 \pm 4	98 \pm 1	102 \pm 3	123 \pm 1
Larguras Topo (μm)	100 min	162 \pm 2	125 \pm 5	156 \pm 2	152 \pm 1
	150 min	130 \pm 8	81 \pm 8	154 \pm 2	123 \pm 1
FWHM (μm)	100 min	236 \pm 1	231 \pm 1	229 \pm 2	235 \pm 1
	150 min	210 \pm 6	192 \pm 4	201 \pm 2	220 \pm 7
Rugosidade	Topo (μm)	0,46 \pm 0,06	1,0 \pm 0,1	1,0 \pm 0,3	1,2 \pm 0,3
	Fundo (nm)	22 \pm 2	120 \pm 20	20 \pm 3	150 \pm 50

Taxa de corrosão da máscara (nm/min)	17 ± 2	16 ± 2	17 ± 2	12 ± 1
---	--------	--------	--------	--------

Um resultado geral é baseado nas imagens SEM (Fig. 4.12 e Fig. 4.13), que indicam uma uniformidade de corrosão nas paredes e no fundo dos canais profundos para todas as amostras. Este parâmetro é um requisito necessário na integração da tecnologia de refrigeração líquida de microcanais, como dissipadores de calor, em células PV e microprocessadores CMOS.

4.4.c. Corrosão de SiMC com 200 μm

Corrosão dos SiMCs com 200 μm de profundidade

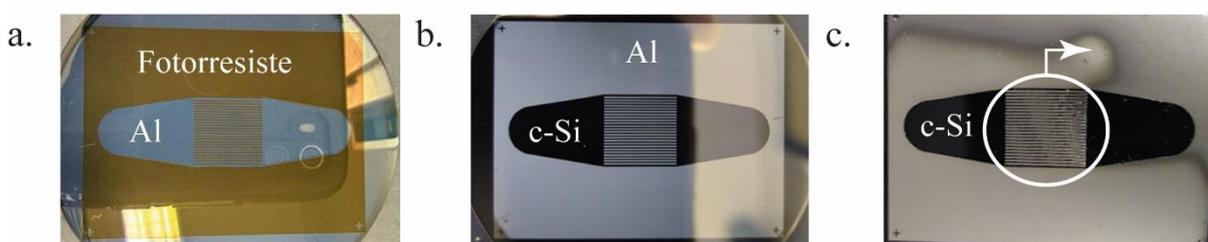


Fig. 4.15: fotografias da superfície da lâmina de c-Si, após as etapas de: a. transferência do padrão da máscara para o fotorresiste; b. corrosão das regiões não protegidas do filme de Al; c. corrosão do c-Si no ICP-RIE por 225 min de processo utilizando SF₆/Ar como mistura de gases.

Para a corrosão dos SiMCs com profundidades de 200 μm , depositou-se um filme de Al por evaporação térmica com $2,5 \pm 0,1$ μm de espessura, conferido por perfilometria, em uma lâmina de c-Si de 3". Esta amostra seguiu então para os processos descritos no tópico 3.7.c, do Capítulo 3, tendo duas condições pós-processos registradas na Fig. 4.15. Com a Fig. 4.15.a exibindo os padrões da máscara de microcanais (Fig. 3.9) transferidos para o fotorresiste, a Fig. 4.15.b o filme de alumínio corroído nas regiões não protegidas pelo fotorresiste (Fig. 3.9.) e a Fig. 4.15.c a amostra pós-corrosão dos SiMCs no ICP-RIE durante três ciclos de 80 min, 90 min e 65 min, totalizando 235 min de processo. No canto superior direito da amostra nesta figura, pode-se observar que a HM de Al já estava prestes a ser totalmente removida pela corrosão devido a diferença de coloração nas duas regiões. Ao final de cada ciclo, a profundidade da corrosão foi medida no perfilômetro, em uma das regiões de inserção e retirada do fluido refrigerante Fig. 4.16. Devido as dimensões alcançadas pelos microcanais e da agulha de medida do equipamento, que não chegava ao final do microcanal antes de terminar de percorrer a sua largura, esta medida indireta da profundidade foi realizada.

Corrosão dos SiMCs com 200 μm de profundidade

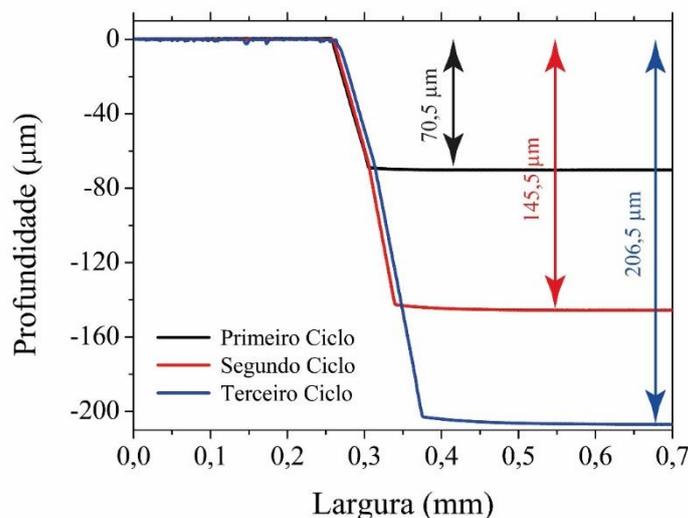


Fig. 4.16: perfil da profundidade obtida em uma das regiões ao lado dos SiMCs corroídas usando o sistema ICP-RIE com SF_6/Ar como mistura de gases e após o fim do primeiro ciclo (linha preta), segundo ciclo (linha vermelha) e terceiro ciclo (linha azul).

A Fig. 4.16 mostra o perfil de profundidade da corrosão, como descrito anteriormente. Em preto o perfil após o fim do primeiro ciclo de processo com $70,5 \pm 0,2 \mu\text{m}$, em vermelho, após o fim do segundo ciclo de processo com $145,5 \pm 0,3 \mu\text{m}$ e, em azul, após o fim do terceiro ciclo $206,5 \pm 0,7 \mu\text{m}$. Contando com a espessura do filme de Al nas medidas do perfil da amostra ao final de cada ciclo, pode-se estimar a taxa de corrosão ao final de cada respectivo ciclo como sendo: $1,102 \pm 0,002 \mu\text{m}/\text{min}$, $1,070 \pm 0,002 \mu\text{m}/\text{min}$ e $1,081 \pm 0,004 \mu\text{m}/\text{min}$, o que dá uma taxa de corrosão média total de $1,084 \pm 0,005 \mu\text{m}/\text{min}$, que é o valor aproximado da taxa de corrosão do c-Si. Os DCbias médios medidos aos 4 min de corrosão em cada *step* dos ciclos 1 e 2 e aos 5,5 min dos *steps* do ciclo 3 foram, respectivamente, de: $118 \pm 2 \text{ V}$, $117 \pm 0,3 \text{ V}$ e $124 \pm 1,0 \text{ V}$. Resultando em um DCbias médio total de todo o processo de $117 \pm 2 \text{ V}$.

Portanto, utilizando a receita da Tabela 3.10, com um tempo de corrosão total efetivo e 191 min, e uma HM de Al com uma espessura mínima de $2,5 \mu\text{m}$ é possível a corrosão de SiMCs com mais de $200 \mu\text{m}$ de profundidade.

4.4.d. Otimização de processo

Otimização de Processo

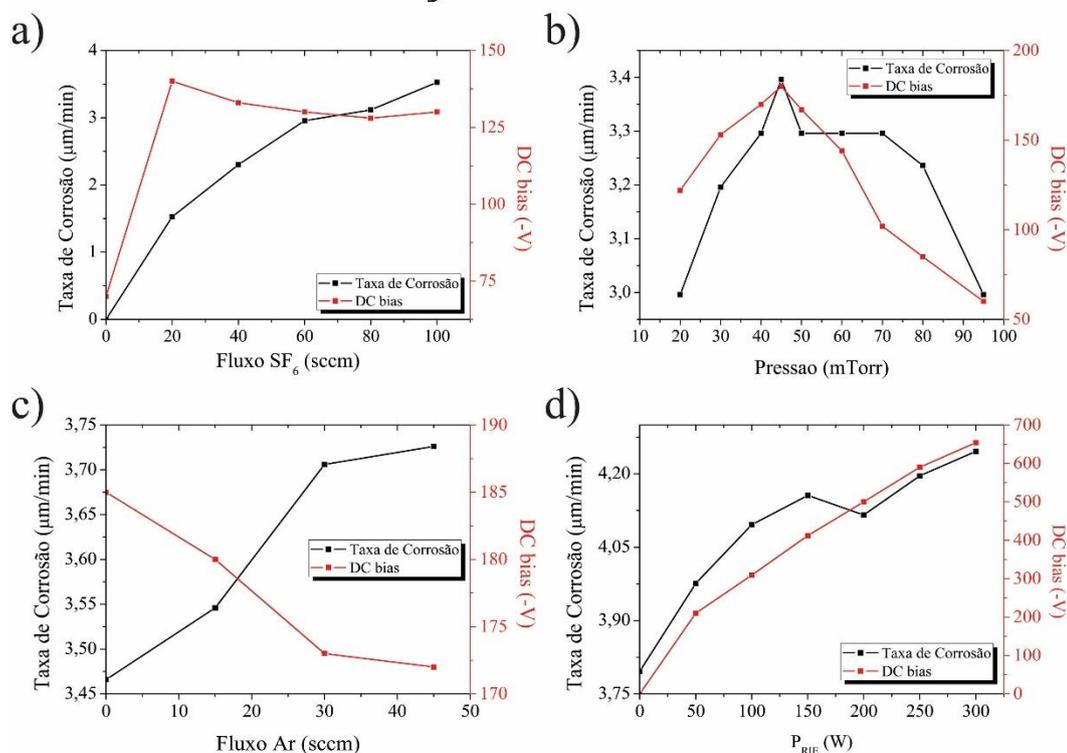


Fig. 4.17: taxas de corrosão e DC bias, em linhas pretas e vermelhas, das amostras corroídas com: a) a receita (ii) com variação do fluxo de SF_6 ; b) a receita (iii) com variação da pressão; c) a receita (iv) com variação do fluxo de Ar; d) a receita (v) com variação da P_{RIE} .

Para a otimização do processo de corrosão no ICP-RIE, alterou-se individualmente os parâmetros da Tabela 3.10, procurando os valores de fluxo de SF_6 (Φ_{SF_6}), pressão (P), fluxo de Ar (Φ_{Ar}) e potência de ICP (P_{ICP}) que aumentem a taxa de corrosão e reduzam, consequentemente, o seu tempo do processo. Para isto, amostras de c-Si foram corroídas utilizando HM de Al, com aproximadamente $1,3 \mu\text{m}$ de espessura, e as quatro receitas de corrosão de (ii) a (v) da Tabela 3.12, cujas taxas de corrosão foram calculadas a partir das profundidades dos SiMCs alcançadas. Estas medidas estão resumidas na Fig. 4.17 juntamente com o DC bias obtido em pontos e linhas pretas e vermelhas, respectivamente. Nas Fig. 4.17.a) a Fig. 4.17.d) as amostras foram corroídas utilizando as respectivas receitas (ii) a (v), da Tabela 3.12, com as correspondentes variações do fluxo de SF_6 , pressão, fluxo de Ar e P_{RIE} . Destes dados adquiridos, pode-se ser observado:

- I) Na Fig. 4.17.a, um crescimento contínuo da taxa de corrosão, conforme se amplia o fluxo de SF_6 e, consequentemente, a quantidade de íons de F^+ disponíveis para a

corrosão do c-Si, e do DC bias até o valor de 140 V em 20 sccm, se estabilizando em seguida em um valor médio de 130 V para o restante do processo. Estes fatos indicam um processo de corrosão majoritariamente químico, devido ao aumento da quantidade de F^+ e seu baixo DC bias (~ 130 V).

- II) Na Fig. 4.17.b, três regiões com comportamentos distintos da taxa de corrosão e do DC bias conforme se aumenta a pressão da câmara:
- i) Para pressão entre 20 – 45 mTorr, ambos os parâmetros crescem, pois há um aumento na quantidade de íons de F^+ e Ar^+ presentes no plasma e chegando na superfície da amostra;
 - ii) Para pressão entre 45 – 70 mTorr, ambos os parâmetros declinam. Devido ao aumento da quantidade de partículas no plasma há uma redução de seus caminhos livres médios, o que influencia na queda de ambos os parâmetros. No caso da taxa de corrosão devido à manutenção de uma maior quantidade de íons de F^+ na câmara, a taxa de corrosão se tornando estável em um platô de $\sim 3,3$ $\mu\text{m}/\text{min}$, enquanto o DC bias diminui continuamente, devido a colisão contra outras partículas;
 - iii) Para pressão entre 70 – 95 mTorr, há uma grande redução do caminho médio livre das partículas, impedindo as suas chegadas no substrato, diminuindo, assim, tanto a taxa de corrosão quanto o DC bias.
- III) Na Fig. 4.17.c, com a ampliação de fluxo de Ar, há um aumento da quantidade de íons de Ar^+ , que influenciam diretamente no crescimento da taxa de corrosão, por *sputtering*, e da diminuição do livre caminho médio destas partículas, reduzindo o DC bias.
- IV) Na Fig. 4.17.d, com o aumento da P_{RIE} há uma ampliação da energia e na aceleração dos íons presentes no plasma, há um crescimento da taxa de corrosão, por *sputtering*, até 100 W onde se estabiliza em um valor de 4,2 $\mu\text{m}/\text{min}$. Enquanto o DC bias continua aumentando conforme mais partículas chegam na amostra e não colaborando na taxa de corrosão. Estes altos valores não são desejados durante o processo, pois além de aumentarem a taxa de corrosão do substrato também o fazem para máscara;
- V) Como a P_{ICP} influencia diretamente no número de partículas dos gases ionizadas no plasma e de sua energia, e o valor de 1200 W utilizado na Tabela 3.10 e Tabela 3.12

(receita (i)) já está no máximo permitido pelo equipamento este não foi alterado. Pois valores inferiores a este irão proporcionar uma menor taxa de corrosão.

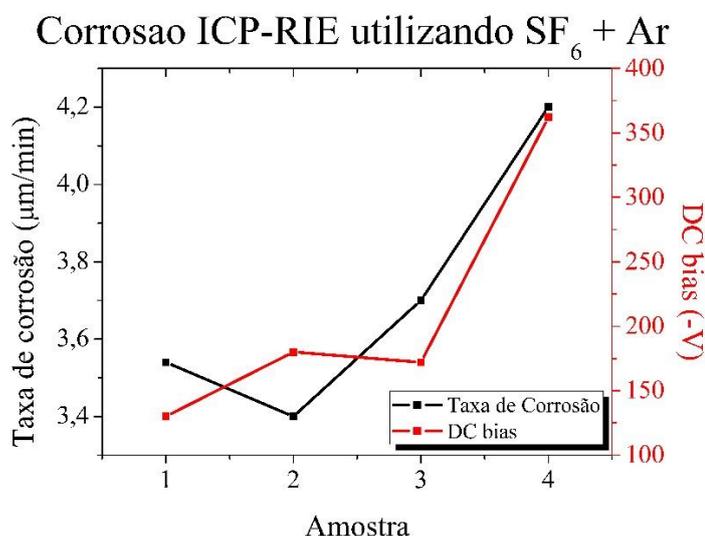


Fig. 4.18: resumo das melhores taxas de corrosão para cada processo de otimização realizado no ICP-RIE utilizando SF₆/Ar como mistura de gases. Com: a Amostra 1 sendo a amostra com a melhor taxa de corrosão a partir da variação do fluxo de SF₆, a Amostra 2 sendo a amostra com a melhor taxa de corrosão a partir da variação da pressão, a Amostra 3 sendo a amostra com a melhor taxa de corrosão a partir da variação do fluxo de Ar e a Amostra 4 sendo a amostra com a melhor taxa de corrosão a partir da variação da P_{RIE}.

Um resumo dos resultados obtidos das receitas de (ii) a (v), da Tabela 3.12, e apresentados na Fig. 4.17, estão sumarizados na Tabela 4.7 com a exibição das melhores taxas de corrosão referentes aos valores de fluxos de SF₆ (Φ_{SF_6}), pressão (p), fluxo de Ar (Φ_{Ar}) e P_{RIE}, comparados com os seus valores originais da receita (i), DC bias e magnitude da mudança. E na Fig. 4.18 com uma comparação gráfica do crescimento da taxa de corrosão entre os parâmetros.

Da Tabela 4.7, observa-se uma ampliação dos fluxos de SF₆ e Ar em 10 e 2,5 vezes, respectivamente, da pressão em 3 vezes, a P_{RIE} 2,5 x, e o DC bias em ~3 vezes (indicando que a corrosão se tornou mais física do que química com a ampliação da P_{RIE}) e a taxa de corrosão do c-Si em aproximadamente 4 vezes. Com estes novos parâmetros, definiu-se a receita da Tabela 4.8 com alta taxa de corrosão de 4,2 µm/min e ciclos de 9 min efetivos de corrosão e 2 min de resfriamento.

Tabela 4.7: resumo dos parâmetros modificados, seus valores e magnitudes de ampliação que proporcionaram a maior taxa de corrosão em cada receita.

Receita	Parâmetro alterado	De	Para	Magnitude	DC bias (-V)	ρ_{Si} (µm/min)
(i)	-	-	-	-	120	1,08
(ii)	Φ_{SF_6} (sccm)	10	100	10 x	130	3,5
(iii)	p (mTorr)	15	45	3 x	180	3,4

(iv)	Φ_{Ar} (sccm)	15	45	3 x	172	3,7
(v)	P_{RIE} (W)	40	100	2,5 x	362	4,2

Tabela 4.8: parâmetros da receita com alta taxa de corrosão de 4,2 $\mu\text{m}/\text{min}$.

Φ_{SF_6}	100 sccm	P_{ICP}	1200 W
Φ_{Ar}	45 sccm	P_{RIE}	100 W
p	4 mTorr	Ciclo	9 min/ 2 min

Com esta nova taxa de corrosão, corroeu-se uma amostra de c-Si utilizando a HM de Al, com aproximadamente 2,5 μm de espessura, e a receita da Tabela 4.8 durante 6 ciclos de 9 min efetivos de corrosão e 2 min de resfriamento e DC bias de 337 ± 13 V. Com este tempo, espera-se obter SiMCs com profundidades de 221,4 μm . Os resultados deste processo estão expostos na Fig. 4.19, com a Fig. 4.19.a exibindo o perfil dos SiMCs corroídos, adquirido por perfilometria, e as Fig. 4.19.b e Fig. 4.19.c as imagens SEM da superfície da amostra.

SiMCs corroídos com a receita 2

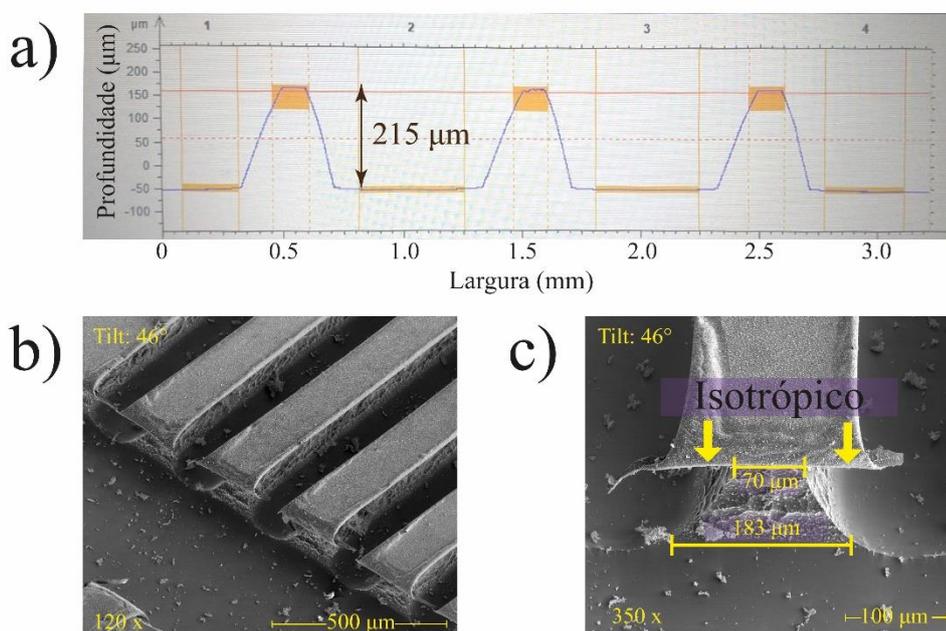


Fig. 4.19: SiMCs corroídos no ICP-RIE, utilizando SF_6/Ar como mistura de gases e a receita com alta taxa de corrosão de 4,2 $\mu\text{m}/\text{min}$ da Tabela 4.8. a) perfil da amostra obtido por perfilometria; b) imagem SEM mostrando os microcanais corroídos; c) imagem SEM frontal de um dos micropilares corroídos, mostrando em detalhes o perfil da corrosão.

Do perfil dos SiMCs na Fig. 4.19.a, calculou-se a média de suas profundidades e sua taxa de corrosão, após os 54 min efetivos de corrosão e utilizando a receita da Tabela 4.8, como

sendo respectivamente $215 \pm 1 \mu\text{m}$ e $3,98 \pm 0,02$. Uma diferença de $6,4 \mu\text{m}$ e $0,22 \mu\text{m}/\text{min}$ em comparação com os $221,4 \mu\text{m}$ e $4,2 \mu\text{m}/\text{min}$ esperados. Como o DCbias de $337 \pm 13 \text{ V}$, medido durante o processo, foi menor que o citado na Tabela 4.8 de 362 V , esta variação indicaria uma redução na quantidade de íons que chegam do plasma para amostra. Podendo tanto afetar a taxa de corrosão física, por bombardeio, quanto química pelo SF_6 , afetando assim a taxa de corrosão da receita.

Das imagens de MEV nas Fig. 4.19.b e Fig. 4.19.c, observa-se primeiramente a resistência da HM de Al ao processo de corrosão no ICP-RIE utilizando a receita da Tabela 4.7 por 6 ciclos e o encurvamento de suas bordas devido à ausência de material. Esta redução nas dimensões dos micropilares de c-Si, abaixo da HM de Al (*underetching*), se dá em diferentes taxas de corrosão, com a região próxima ao seu topo tendo uma largura de $70 \mu\text{m}$ e $183 \mu\text{m}$ próximo a sua base. Este fato, juntamente com o encurvamento das paredes do micropilar, indicam uma anisotropia de corrosão indesejada por parte plasma, já que se espera SiMCs com paredes retas. Tal aspecto pode-se dever à quantidade íons de SF_6 presentes no plasma, devido ao seu alto fluxo de 100 sccm , e à pressão média de 45 mTorr .

4.4.e. Células com SiMCs

Seguindo o esquemático da Fig. 3.10, fabricaram-se células solares de homojunção com microcanais de silício em suas faces não polidas (costas ou face traseira) e camada emissora do tipo-n, dopada por difusão de fósforo. Para isto, no processo comum de fabricação, três lâminas de 3" de silício monocristalino no tipo p (p-c-Si) foram utilizadas com resistividades de $5,7 \pm 0,2 \Omega\cdot\text{cm}$, com dopagens $8,0 \cdot 10^{14} \text{ átomos}/\text{cm}^3$ (**Etapa a**). Um óxido térmico úmido com aproximadamente $\sim 500 \text{ nm}$ de espessura foi crescido na superfície destas lâminas (**Etapa b**), com remoção do presente em suas faces polidas com solução de buffer de HF (**Etapa d**), pós proteção da face traseira com fotorresiste (**Etapa c**). Na região exposta (**Etapa e**) fósforo foi difundido para a redução da resistência de folha das três amostras de um valor médio de $151,8 \pm 0,5 \Omega/\square$, do tipo-p, para $0,005 \pm 0,002 \Omega/\square$, tipo-n, resultando em uma dopagem da ordem de $\sim 10^{19} \text{ átomos}/\text{cm}^3$ ("Sheet resistance calculator", [s.d.]), com profundidade de junção de $400 \pm 10 \text{ nm}$. Em seguida, as lâminas seguiram para diferentes de tratamentos em sua fabricação.

I) Para a fabricação da amostra de controle:

Removeu-se o SiO_2 remanescente (**Etapa i.f**) nas costas das lâminas com a solução de *buffer* de HF, para difusão* do filme de Al de $1,0 \mu\text{m}$, depositado por *sputtering* (**Etapa i.g**),

a uma temperatura de 850 °C durante 30 min (**Etapa i.h**), nesta região. Em seguida, realizou-se a metalização dos contatos frontais de Al/Ti (**Etapa i.j** e **Etapa i.k**), também por *sputtering*, após a definição de seu padrão de máscara (Fig. 3.11.a) por fotolitografia de *lift-off* (**Etapa i.i**). Medidas elétricas foram realizadas nesta amostra após: Etapa i.k, com 5 min 10 min totais de recozimento.

*O Al não foi removido após esta etapa, para ser futuramente usado como metal de contato, a resistência de folha desta face não foi obtida, pós-difusão de Al.

II) Para a fabricação das amostras com os SiMCs:

Costas das células de SiMCs, após corrosão de Al

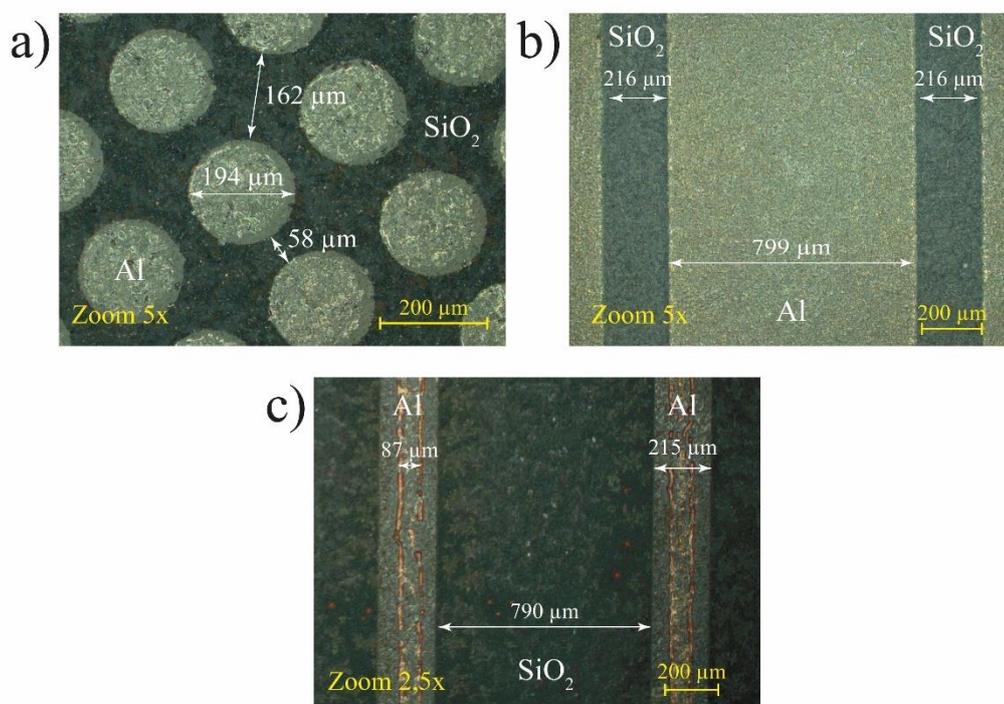


Fig. 4.20: imagens ópticas da superfície das costas das amostras, após a definição dos contatos de Al utilizando os padrões da Fig. 3.11 (Etapa ii.o) e remoção do fotorresiste utilizado (Etapa ii.p). a) com zoom de 5x, amostra com o padrão de contatos circulares de Al (Fig. 3.11.b) com $\sim 194 \mu\text{m}$ de diâmetro, espaçados entre $\sim 58 \mu\text{m}$ entre os primeiros vizinhos e $162 \mu\text{m}$ entre os segundos por uma camada de SiO_2 ; b) com zoom de 5x, amostra com o padrão de canais finos (Fig. 3.11.c) com $\sim 216 \mu\text{m}$ de largura, espaçados $799 \mu\text{m}$ entre si, pelos contatos de Al; c) com zoom de 2,5x, amostra com o padrão de canais largos (Fig. 3.11.c) de $790 \mu\text{m}$, espaçados $215 \mu\text{m}$ entre si, por linhas de Al $215 \mu\text{m}$, cuja a deposição foi realizada sobre as linhas do padrão da Fig. 3.11.d.

Abertura das regiões no SiO_2 para a deposição dos contatos de traseiros de Al, utilizando fotolitografia de inversão (**Etapa ii.f**) e as máscaras das Fig. 3.11.b (padrão circular), Fig. 3.11.c (padrão canais finos) e Fig. 3.11.d (padrão canais largos), seguido pela corrosão com buffer de HF das regiões não protegidas pelo fotorresiste (**Etapa ii.g**). Deposição de $1,0 \mu\text{m}$

de Al por *sputtering* (**Etapa ii.i**) sobre a região de contatos aberta e sobre o SiO₂ remanescente, seguido por sua difusão a uma temperatura de 850 °C durante 30 min para criação de regiões p⁺ abaixo das regiões de contato entre as regiões de óxido e canais (**Etapa ii.j**). Definição, por fotolitografia de *lift-off* (Etapa ii.k), e metalização (Etapa ii.l), Ti/Al por *sputtering*, da região de contatos frontais utilizando a máscara da Fig. 3.11.a. Em seguida, os padrões de contatos traseiros foram evidenciados através da remoção do Al excedente sobre as regiões com SiO₂ (**Etapa ii.o**). A Fig. 4.20, mostra estes padrões de contatos de Al revelados, após a remoção do fotorresiste utilizado (**Etapa ii.p**), em meio ao SiO₂ ainda presente. Com as respectivas dimensões dos contatos de Al obtidos e de seus futuros canais explicitados: para a Fig. 4.20.a com zoom de 5 x, tem-se a amostra com o padrão de contatos circulares (Fig. 3.11.b) com $194 \pm 2 \mu\text{m}$ de diâmetro, espaçados $58 \pm 4 \mu\text{m}$, entre seus primeiros vizinhos, e $162 \pm 3 \mu\text{m}$ para os seus segundos vizinhos; para a Fig. 4.20.b com zoom de 10x, a amostra com o padrão de canais finos com largura de $216 \pm 5 \mu\text{m}$ espaçados $799 \pm 5 \mu\text{m}$ entre si por linhas de contato de Al; para a Fig. 4.20.c com zoom de 2,5x a amostra com canais largos com largura de $790 \pm 3 \mu\text{m}$, espaçados $215 \pm 5 \mu\text{m}$ entre si por linhas de Al, com região de contato $87 \pm 3 \mu\text{m}$. Esta diferença entre a largura da linha de Al e a região efetiva de contato para a amostra com canais largo, se dá pela dificuldade em se alinhar e revelar esta região de $87 \pm 3 \mu\text{m}$ com a máscara de fotolito da Fig. 3.11.d, portanto, preferiu-se utilizar uma outra máscara de linhas com 200 μm de região de campo escuro contato e 800 μm de região de campo claro (Fig. 3.11.c). Destas dimensões, pode-se calcular as suas respectivas áreas efetivas de contato como sendo: 66,3 % (área de um hexágono regular), 76,7 % e 8,7 %, inferiores ao pretendido de 71,6 %, 80,0 % e 10,0 %, pelas áreas dos padrões nas máscaras. O SiO₂ remanescente foi então removido durante a corrosão por plasma de SF₆/N₂ no ICP-RIE LAM *Research* adaptado, com um DCbias médio de $546 \pm 11 \text{ V}$ e utilizando os parâmetros presentes na receita da Tabela 3.13 (**Etapa ii.q**). Após esta etapa, foram obtidas as imagens ópticas da superfície das costas das amostras em campo escuro (Fig. 4.21) e os perfis dos SiMCs corroídos nesta região (Fig. 4.22).

Costas das células, pós-corrosão no ICP-RIE

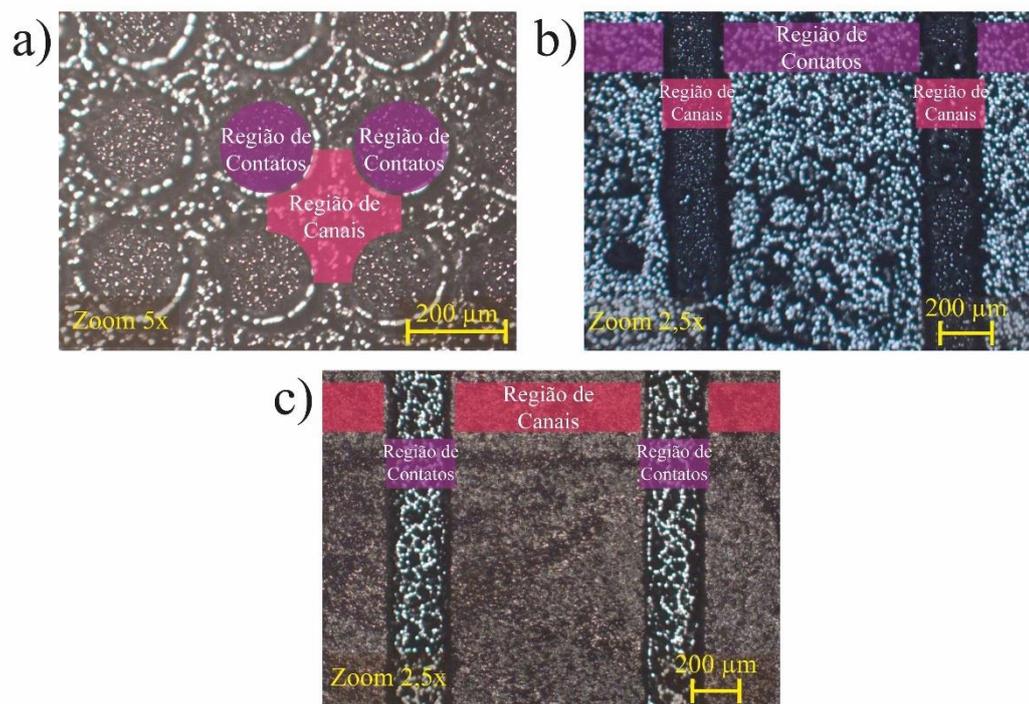


Fig. 4.21: imagens ópticas de superfície, em campo escuro, da superfície das costas das amostras com máscaras físicas e Al, em meio a uma camada de SiO_2 , após a corrosão de 90 min no ICP-RIE LAM *Research* adaptado (Etapa ii.q).

Com as regiões de canais em magenta e a de contatos em rosa. a) com zoom de 5x, a amostra com o padrão de contatos circulares nas costas; b) com zoom de 2,5x, a amostra com o padrão de canais finos nas costas e contatos largos; c) com zoom 2,5x, a amostra com o padrão de canais largos e contatos finos.

A Fig. 4.21 exhibe as imagens ópticas da superfície das costas das amostras, em campo escuro, após os 90 min de corrosão no ICP-RIE, como descrito na Etapa ii.q, com as respectivas regiões de contatos destacados em rosa e as de canais em magenta. Com a Fig. 4.21.a sendo a amostra com a região contatos circulares, com aproximação de 5 x, a Fig. 4.21.b com a região de contatos largos e com canais finos, com aproximação de 2,5 x, e a Fig. 4.21.c com a região de contatos finas e canais largos, com aproximação de 2,5 x. Nestas imagens, observa-se a ausência do Al sobre a região dos contatos, removido majoritariamente pelo processo de bombardeamento físico do plasma devido à alta energia em que os íons chegam à superfície da amostra (DCBias de 546 ± 11 V). Enquanto, a taxa de corrosão química do Al é bastante reduzida devido a sua baixa reatividade na presença do plasma de SF_6 . Mais detalhes sobre este processo de corrosão será abordado no Tópico 4.4 de corrosão de microcanais. Destas imagens, ainda pode-se observar a possível presença do Al difundido no silício na Etapa ii.j (pontos claros nas regiões de contatos).

O perfil desta corrosão está representado na Fig. 4.20, com a amostra corroída com o padrão de circular nas costas na Fig. 4.20.a, o de canais finos na Fig. 4.20.b e o de canais largos na Fig. 4.20.c. Nestas imagens estão destacados: as alturas médias dos pilares, profundidade média do canal, largura a meia altura máxima (FWHM - *Full-Width at Half-Maximum*) média dos canais e dos pilares destacados em cada imagem e sumarizados na Tabela 4.9, juntamente com rugosidade RMS (*Root Mean-Square*) das regiões do topo do pilar (onde ficavam os filmes de 500 nm de Al) e fundo do canal (onde ficavam os SiO₂ termicamente crescidos).

Perfil dos SiMCs nas costas das células

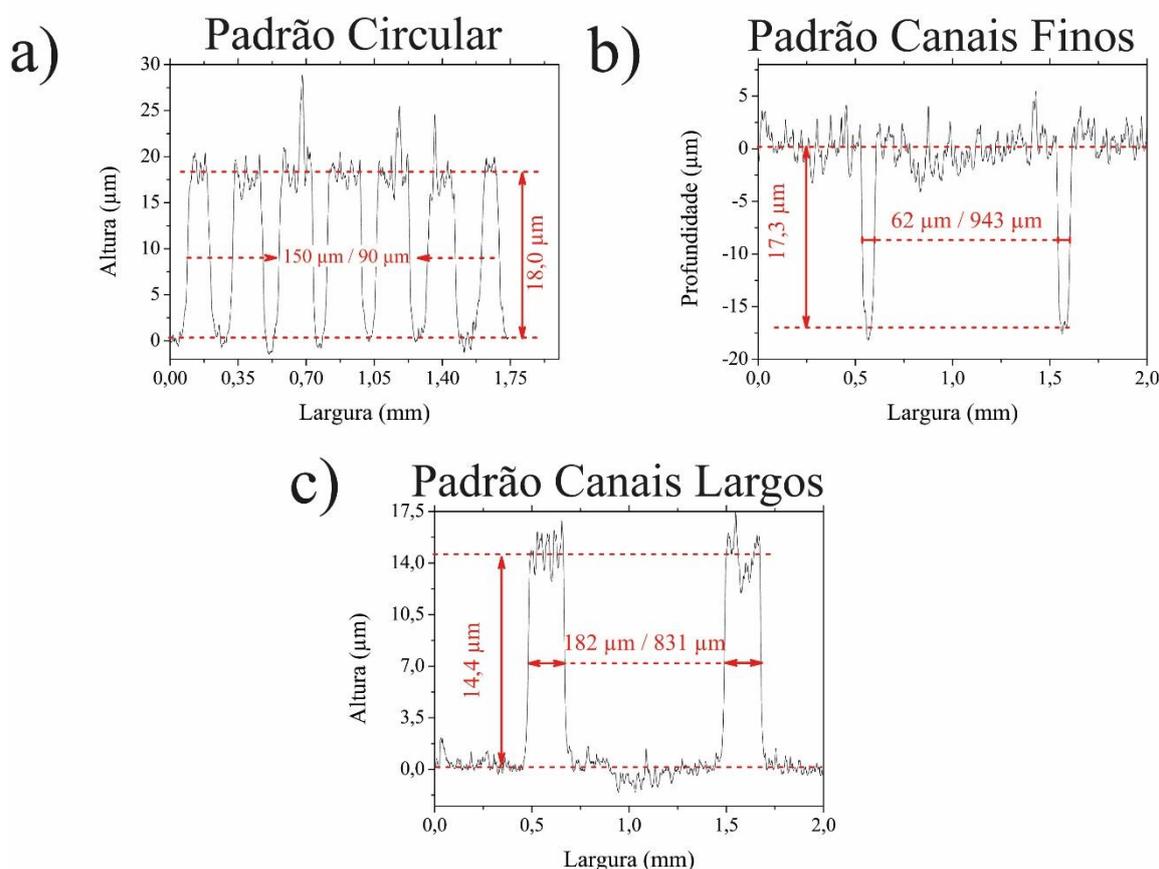


Fig. 4.22: perfil dos SiMCs corroídos nas costas dos dispositivos fabricados, e suas dimensões, utilizando a receita de corrosão da Tabela 3.13 com o plasma de SF₆/N₂ no ICP-RIE LAM Research adaptado e máscaras físicas de Al em padrão circular (a), padrão de canais finos (b) e padrão de canais largos (c).

Destes resultados, observa-se uma alta rugosidade nos topos das regiões de contatos para as amostras com os padrões circular, de canais finos e de canais largos com valores de $2,1 \pm 0,9 \mu\text{m}$, $1,5 \pm 0,9 \mu\text{m}$ e $1,1 \pm 0,1 \mu\text{m}$, respectivamente. E, para a região dos fundos dos canais, valores de $0,8 \pm 0,2 \mu\text{m}$, $0,6 \pm 0,3 \mu\text{m}$ e de $0,6 \pm 0,2 \mu\text{m}$, respectivamente. Esta diferença se deve, possivelmente, a presença de grãos do Al difundido na Etapa ii.j, para a

criação de uma camada p^+ sob os contatos, como observado nas ópticas da Fig. 4.21. Estes grãos podem criar um segundo mascaramento nas superfícies dos pilares, após a remoção do Al de contato, fazendo com que a rugosidade no topo dos pilares seja maior do fundo do canal. Contudo, em ambas as regiões, as altas rugosidades podem também provir da alta energia de bombardeamento dos íons do plasma na superfície das amostras (DCBias de 546 ± 11 V). Ademais, a profundidade dos canais obtidos foram desiguais, apesar do processo de corrosão ter sido realizado nas amostras ao mesmo tempo, com a amostra com padrão de contatos circulares tendo a maior profundidade de 18 ± 1 μm , seguido pela de canais finos e de canais largos, talvez devido a diferença de espessura do SiO_2 e da máscara física de Al utilizada como contato. Dos dados extraídos dos perfis, nota-se também uma redução da largura dos pilares e conseqüente aumento da largura de seus canais, em suas FWHM, de: 194 ± 2 μm para 150 ± 30 μm e de 58 ± 4 μm para 90 ± 17 μm , para a amostra com padrão de contatos circular; 215 ± 1 para 182 ± 1 e de 790 ± 3 μm para 831 ± 3 μm na amostra de canais largos. Enquanto, para a amostra com canais finos, houve um aumento na FWHM da região, se comparado com as medidas obtidas com as imagens da Fig. 4.20.b, de 799 ± 5 μm para 943 ± 1 μm e uma redução para a região de contatos de 216 ± 5 μm para 62 ± 2 μm .

Tabela 4.9: parâmetros extraídos dos perfis dos SiMCs com padrões circular, canais finos e canais largos corroídos atrás das células fabricadas.

	Profundidade / Altura média (μm)	Taxa de corrosão (nm/min)	FWHM		RMS	
			Pilar (μm)	Canal (μm)	Fundo (μm)	Topo (μm)
Circular	18 ± 1	200 ± 10	150 ± 30	90 ± 17	$2,1 \pm 0,9$	$0,8 \pm 0,2$
Canais Finos	$17,3 \pm 0,1$	192 ± 2	943 ± 2	62 ± 2	$1,5 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,2$
Canais Largos	$14,4 \pm 0,4$	161 ± 3	182 ± 1	831 ± 1	$1,1 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,2$

Para a caracterização da célula fotovoltaica com SiMCs, foram seguidos os procedimentos de caracterização elétrica no anexo B. A obtenção destas curvas sem (escuro) e com (claro) iluminação, se teve através do uso de um simulador solar com potência luminosa incidente (P_{inc}) de 100 mW/cm^2 com um filtro de espectro AM 1.5. Dos dados destas amostras foram extraídos: módulo da corrente de saturação ($|I_s|$), módulo da corrente de fuga para tensão igual a $-1,0$ V ($|I_{-1,0 \text{ V}}|$), resistências em paralelo (R_p) e em série (R_s), tensão de condução (V_D), fator de idealidade (η), corrente de condução em $1,0$ V ($I_{1,0 \text{ V}}$), tensão de circuito aberto (V_{OC}), módulo da densidade de corrente de curto-circuito ($|J_{SC}|$), fator de forma (FF) e eficiência (E_{ff}). Contudo, foram somente sumarizados os parâmetros extraídos referentes a amostra com melhores

parâmetros de conversão de energia (E_{ff} , $P_{m\acute{a}x}$, V_{oc} e $|J_{sc}|$) e após a última etapa executado na célula.

Célula fotovoltaica com SiMCs

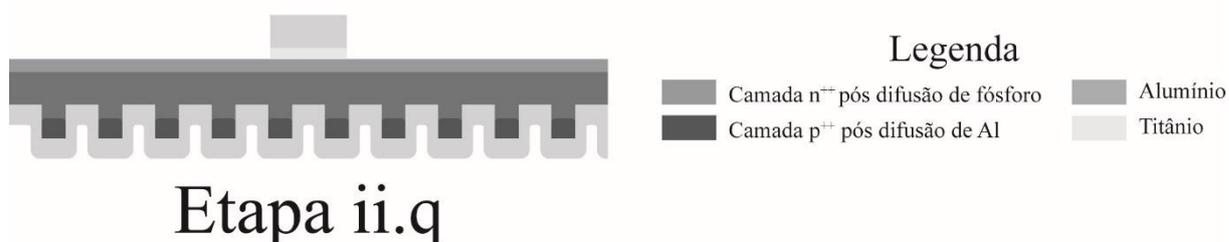


Fig. 4.23: Etapa ii.q extra de deposição de 500 nm para de Al por *sputtering* nas costas das amostras, para repor o metal de contato removido durante a corrosão dos SiMCs no ICP-RIE.

Para a amostra de controle, as medidas elétricas, com e sem iluminação, foram realizadas após: a **Etapa i.k** e o tempos de recozimento (forno de quartzo, a 450 °C e em atmosfera de gás verde) de 5 min e 10 min. Enquanto para as amostras com os padrões de microcanais nas costas, estas medidas foram realizadas após: a **Etapa ii.p**, com 5 min de recozimento, após redeposição do contato de Al nas costas das amostras (pós-**Etapa ii.m** – 90 min de corrosão) e aos 10 min de recozimento. A seguir, serão exibidas as curvas obtidas para os tempos de 5 min de recozimento, pós-**Etapa ii.m**, pré-remoção do Al excedente sobre o SiO₂ (Fig. 4.24 linhas sólidas e **Tabela 4.10**), considerado uma medida interessante pelo autor, pois este tipo de estrutura mimetiza o padrão de contatos traseiros utilizados em células PERC. E pós-redeposição do Al de contato traseiro (Etapa ii.r, Fig. 4.23) e 10 min de recozimento (Fig. 4.24 linhas pontilhadas e **Tabela 4.10**), como última etapa realizada nas amostras.

Curvas IV - Células SiMCs

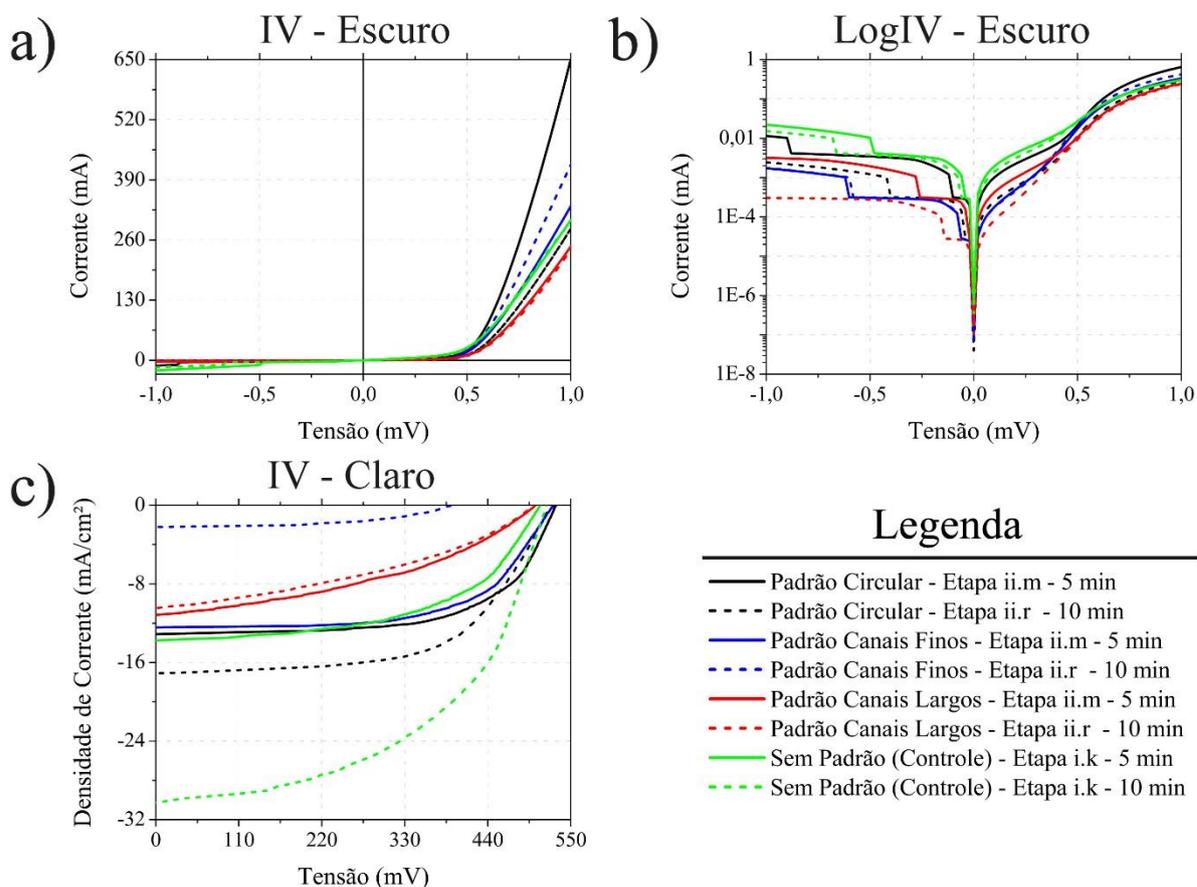


Fig. 4.24 curvas características IV - Escuro (a), logIV - Escuro (b) e IV - Claro (c) das células SiMCs fabricadas, pós-Etapa ii.m - 5 min, em linhas sólidas, e pós-Etapa ii.r - 10 min, em linhas pontilhadas, para as amostras com padrão circular, canais finos e canais largos, representados respectivamente em linhas pretas, azuis e vermelhas. E, para a amostra sem padrão de controle, em linhas verdes, pós-Etapa i.k - 5 min e pós-Etapa i.k - 10 min.

A Fig. 4.24 exibe as respectivas curvas características das amostras com microcanais com contatos em padrões circulares, canais finos e canais largos, em linhas pretas, azuis e vermelhas, pós-Etapa **m** com 5 min de recozimento (Etapa ii.m - 5 min), em linhas sólidas, e pós-Etapa **ii.r** com 10 min de recozimento (Etapa ii.r - 10 min). Para amostra de controle, sem padrão de contatos da região de contatos traseiros, pós-Etapa **i.k** com 5 min (Etapa i.k - 5 min) e 10 min (Etapa i.k - 10 min) de recozimento. Nesta imagem estão representados os plots: linear IV sem iluminação (IV - Escuro), realizado entre as tensões de -1,0 V e 1,0 V (Fig. 4.24.a); semilog IV sem iluminação e com a corrente em módulo (LogIV - Escuro), realizado entre as tensões de -1,0 V e 1,0 V (Fig. 4.24.b); linear IV com iluminação (IV - Claro), entre as tensões de 0 V e 550 mV (Fig. 4.24.c). Os dados extraídos e calculados destas curvas estão sumarizados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10: parâmetros externos extraídos das curvas IV – Escuro, LogIV – Escuro e IV Claro da Fig. 4.24 das amostras com SiMCs nas costas com padrões de contatos circulares, canais finos e canais largos, pós Etapa ii.m -5 min e Etapa ii.r – 10 min e a para a amostra de controle, sem padrão, pós-Etapa i.k – 5 min e pós-Etapa i.k -10 min.

		Contatos Circulares		Contatos Largos		Contatos Finos		Sem Padrão	
		Etapa ii.m – 5 min	Etapa ii.r – 10 min	Etapa ii.m – 5 min	Etapa ii.r – 10 min	Etapa ii.m – 5 min	Etapa ii.r – 10 min	Etapa i.k – 5 min	Etapa i.k – 10 min
Escuro	I_S (mA)	3,5	1,5	0,3	0,3	0,3	0,3	3,6	3,5
	$ I_{-1,0V} $ (mA)	11,5	2,4	1,7	1,7	3,2	0,3	22,2	15,3
	R_P ($k\Omega.cm^2$)	1,9	2,1	15,0	48,5	12,3	63,6	1,5	1,1
	V_D (mV)	587	552	535	540	557	563	570	504
	η	5,9	5,0	3,8	4,2	4,3	3,5	6,0	5,4
	$I_{1,0V}$ (mA)	651	285	333	423	246	240	303	300
	R_S (Ω)	3,0	3,7	5,7	4,4	5,7	5,9	8,6	5,1
Claro	V_{OC} (mV)	530	523	527	519	504	501	510	517
	$ J_{SC} $ (mA/cm ²)	13,1	17,2	12,4	12,3	11,2	10,5	13,7	30,4
	FF (%)	62,8	59,8	61,8	61,9	40,2	38,1	53,8	50,6
	E_{ff} (%)	4,37	5,38	4,05	3,94	2,26	2,00	3,76	7,97

Comparando as amostras com os três tipos padrões de SiMCs pós-Etapa ii.m – 5 min, antes da corrosão no ICP-RIE, e pós-Etapa ii.r – 10 min, depois da corrosão no ICP-RIE e da redeposição do metal traseiro de contato, e para amostra de controle, pós-Etapa i.k – 5min e pós-Etapa i.k – 10 min.

- I) Para a região de polarização reversa no escuro:
- i. Para a amostra de contatos circulares, nota-se uma melhora de seus parâmetros principalmente com redução das correntes de fuga e de saturação com o melhor isolamento do dispositivo com a corrosão no ICP-RIE:
 - a. $|I_S|$ reduz de 3,5 mA para 1,5 mA;
 - b. $|I_{-1,0V}|$ reduz de 11,5 mA para 2,4 mA;
 - c. R_S permanece praticamente constante entre 1,9 $\Omega.cm^2$ e 2,1 $\Omega.cm^2$;
 - ii. Para a amostra contatos largos, seus parâmetros mantiveram-se praticamente constantes, com a corrente em paralelo aumentando devido ao maior isolamento do dispositivo com a corrosão no ICP-RIE:
 - a. $|I_S|$ constante em 300 μA ;
 - b. $|I_{-1,0V}|$ constante em 1,7 mA;

- c. R_P aumentou de $15,0 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ para $48,5 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$;
- iii. Para a amostra com contatos finos, melhora de seus parâmetros, possivelmente devido a melhor isolamento do dispositivo com a corrosão no ICP-RIE:
 - a. $|I_S|$ reduziu de $290 \mu\text{A}$ para $260 \mu\text{A}$;
 - b. $|I_{-1,0\text{V}}|$ reduziu de $3,2 \text{ mA}$ para $0,31 \text{ mA}$;
 - c. R_P aumentou de $12,3 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ para $63,6 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$;
- iv. Para a amostra de controle, melhora na maioria de seus parâmetros devido à adição de 5 min de recozimento:
 - a. $|I_S|$ constante entre $3,6 \text{ mA}$ e $3,5 \text{ mA}$;
 - b. $|I_{-1,0\text{V}}|$ reduziu de $22,2 \text{ mA}$ para $15,3 \text{ mA}$;
 - c. R_P reduziu de $1,50 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ para $10,7 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$;

Dos resultados referentes a região de polarização reversa para as amostras com contatos circulares, contatos largos, contatos finos, em comparação à amostra de controle, e pós-Etapa ii.m – 5 min e Etapa i.k – 5 min, observam-se: uma reduzida corrente de saturação e corrente de fuga em $-1,0 \text{ V}$ para as amostras com SiMCs do que com contato contínuo, como também com o aumento da resistência em paralelo. Um resultado já esperado devido à redução das regiões de recombinação de superfície na interface semiconductor-metal, devido à existência do SiO_2 de isolamento entre os contatos. Com a remoção do SiO_2 , corrosão do Si e redeposição do Al (Pós-Etapa ii.r – 10 min), conseguiu se aprimorar a corrente de saturação, de fuga e resistência em paralelo destas amostras.

- II) Para a região de polarização direta no escuro:
 - i. Para a amostra de contatos circulares, nota-se uma redução da maioria de seus parâmetros, com o aumento de sua resistência em série, podendo se dever a corrosão e redeposição de um novo contato de Al em suas costas:
 - a. V_D reduziu de 587 mV para 522 mV ;
 - b. η reduziu de $5,9$ para $5,0$;
 - c. $I_{1,0\text{V}}$ reduziu de 651 mA para 285 mA ;
 - d. R_S aumentou de $2,97 \Omega\cdot\text{cm}^2$ para $3,71 \Omega\cdot\text{cm}^2$;
 - ii. Para a amostra de canais largos, há uma melhora na maioria dos parâmetros:
 - a. V_D praticamente constante entre 535 mV para 540 mV ;
 - b. η aumentou de $2,8$ para $4,2$;
 - c. $I_{1,0\text{V}}$ aumentou de 333 mA para 423 mA ;
 - d. R_S reduziu de $5,67 \Omega\cdot\text{cm}^2$ para $4,41 \Omega\cdot\text{cm}^2$;

- iii. Para a amostra de canais finos, manteve-se praticamente igual entre as duas etapas:
 - a. V_D praticamente constante entre 557 mV e 563 mV;
 - b. η reduziu de 4,3 para 3,5;
 - c. $I_{1,0V}$ praticamente constante entre 246 mA para 240 mA;
 - d. R_S praticamente constante entre 5,71 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ para 5,86 $\Omega \cdot \text{cm}^2$;
- iv. Para a amostra de controle, manteve-se praticamente constante na maioria de seus parâmetros, com a resistência em série reduzindo devido à melhora de contato devido aos 10 min de recozimento:
 - a. V_D reduziu de 570 mV para 540 mV;
 - b. η reduziu de 6,0 para 5,4;
 - c. $V_{1,0V}$ praticamente constante entre 303 mA e 300 mA;
 - d. R_S reduziu de 8,64 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ e 5,06 $\Omega \cdot \text{cm}^2$;

Com relação a região de polarização direta, no escuro, as amostras com SiMCs, mesmo com a redeposição de uma nova camada de Al sobre a região de contato posterior e remoção da camada de isolamento e passivação de SiO_2 , mostraram, principalmente para a amostra com SiMCs finos, um melhor desempenho com relação à amostra de controle.

- III) Para a região de polarização direta no claro:
 - i. Para a amostra de contatos circulares, observa-se o melhor desempenho dentre as três amostras de SiMCs, com uma melhoria na maioria de seus parâmetros:
 - a. V_{OC} manteve-se praticamente constante entre 530 mV e 523 mV, seguindo a tendência da tensão de condução;
 - b. $|J_{SC}|$ aumentou de 13,1 mA/cm² para 17,2 mA/cm² - devido a redução das correntes de fuga e melhora do contato frontal com +5 min de recozimento;
 - c. FF manteve-se praticamente constante entre 62,8 % e 59,8%, seguindo a tendência do aumento da resistência em série, enquanto a em paralelo permanece praticamente constante;
 - d. E_{ff} aumentou de 4,37 % para 5,38 %;
 - ii. Para a amostra com contatos largos, seus parâmetros no claro permaneceram praticamente constantes, apesar da melhora de alguns no escuro entre as duas etapas:

- a. V_{OC} manteve-se praticamente constante entre 527 mV e 519 mV, contrário a tendência da tensão de condução;
 - b. $|J_{SC}|$ manteve-se constante entre 12,4 mA/cm² e 12,3 mA/cm²;
 - c. FF manteve-se constante entre 61,8 % e 61,9 %;
 - d. E_{ff} manteve-se praticamente constante entre 4,05 % e 3,94 %, devido a tendência de redução da tensão de circuito aberto;
- iii. Para a amostra de contatos finos, seus parâmetros mantiveram-se praticamente constantes com uma ligeira redução:
- a. V_{OC} constante entre 504 mV e 501 mV, contrário a tendência da tensão de condução;
 - b. $|J_{SC}|$ manteve-se praticamente constante entre 11,2 mA/cm² para 10,5 mA/cm²;
 - c. FF reduziu ligeiramente de 40,2 % para 38,1 %;
 - d. E_{ff} reduziu ligeiramente de 2,26 % para 2,00 %, seguindo as tendências de $|J_{SC}|$ e FF;
- iv. Para a amostra de controle, devido a um maior tempo de sinterização de contato, +5 min, houve melhora na maioria de seus parâmetros:
- a. V_{OC} aumentou de 510 mV para 517 mV, contrário a tendência da tensão de condução;
 - b. $|J_{SC}|$ aumentou de 13,7 mA/cm² para 30,4 mA/cm²;
 - c. FF reduziu de 53,8 % para 50,6 %;
 - d. E_{ff} aumentou de 3,76 % para 7,97 %, seguindo a tendência de $|J_{SC}|$;

Comparando os parâmetros das amostras com SiMCs com iluminação após a Etapa ii.r – 10 min, observa-se um aumento de desempenho somente para a amostra de contatos circulares, tendo a maior eficiência, dentre as três, de 5,38 % apesar de não ter o melhor desempenho no escuro. Tal fato possivelmente se deve ao valor intermediário e distribuição das regiões p⁺ sob os contatos de Al, ao agir como uma barreira, impedindo a difusão dos elétrons minoritários fotogerados para superfície e conseqüente recombinação em seus defeitos (como deve ocorrer para a amostra de contatos largos). Contudo, fazer esta mesma comparação com a amostra de controle na Etapa i.k – 10 min é incerta, pois somente os contatos frontais de ambos tipos de amostras tem o mesmo tempo de recozimento de 10 min, enquanto o posterior, devido a remoção e redeposição do Al, tem 5 min de diferença de sinterização.

4.5. Célula Fotovoltaica HJS

Nesta seção, serão exibidos e discutidos em detalhes os resultados obtidos das células fotovoltaicas realizadas durante os seus procedimentos de fabricação, explicitados na seção 3.7, como também as suas medidas elétricas realizados no simulador solar. Para isto, obteve-se curvas sem (escuro) e no (claro) – com iluminação de 100 mW/cm² e espectro AM 1.5 – das amostras e destes dados extraíram-se: o módulo da corrente de saturação ($|I_S|$), o módulo da corrente de fuga para tensão igual a -1,0 V ($|I_{-1,0V}|$), as resistências em paralelo (R_P) e em série (R_S), tensão de condução (V_D), o fator de idealidade (η), corrente de condução em 1,0 V ($I_{1,0V}$), tensão de circuito aberto (V_{OC}), a densidade de corrente de curto-circuito (J_{SC}), fator de forma (FF) e eficiência (E_{ff}). Contudo, foram sumarizados somente os parâmetros extraídos referentes a amostra com melhores parâmetros de conversão de energia (E_{ff} , $P_{m\acute{a}x}$, V_{OC} e J_{SC}) e após a última etapa executado na célula.

4.5.a. Células HJS – Primeira série

Seguindo o esquemático da Fig. 3.12, fabricaram-se células solares de heterojunção (HJS) com camada emissora do tipo-p de filmes de a-Si:H depositados no ECR-CVD e dopadas com Al difundido a baixa temperatura de 450 °C. Para isto, foram utilizadas três lâminas 3” de silício cristalino (c-Si) do tipo-n (n-c-Si), com resistividades de $5,1 \pm 0,3 \Omega \cdot \text{cm}$ e dopagens da ordem de $8 \cdot 10^{14}$ átomos/cm³ (**Etapa a**). Um óxido térmico úmido foi crescido na superfície destas lâminas com aproximadamente ~500 nm de espessura (**Etapa b**). Removeu-se o óxido crescido em suas faces não polidas (**Etapa d**), com a solução de *buffer* de HF, pós proteção da face polida com fotorresiste (**Etapa c**) e difundiu-se fósforo nesta região não exposta (**Etapa e**). Desta difusão, diminui-se a resistência da resistência de folha das três amostras de um valor médio de $124 \pm 8 \Omega/\square$ para $14,0 \pm 0,1 \Omega/\square$, resultando em uma dopagem n^{++} da ordem de $\sim 10^{20}$ átomos/cm³ nas costas das lâminas, estimado pelo programa “*Sheet Resistance Calculator*” da PV *lighthouse* (“Sheet resistance calculator”, [s.d.]). Em seguida, o SiO₂ ainda presente na parte superior das lâminas (**Etapa f**) foi removido para a deposição dos filmes de a-Si:H no ECR-CVD com potências de rádio frequência (RF) de 1W, 3W e 5W (**Etapa g**). Sobre estes, um filme de Al por *sputtering* durante 20 s (**Etapa i**) em uma região de célula pré-determinada por fotolitografia (**Etapa h**). O Al, então, foi difundido para os filmes de a-Si:H no forno de quartzo a uma temperatura a uma temperatura de 450 °C durante 30 min (**Etapa k**). Após esta difusão, estes filmes ficaram dopados do tipo-p, conferido pelo método de ponta quente. O Al residual foi removido com a solução de H₃PO₄ e HNO₃ quente, mediu-se para os 3 filmes as

resistências de folhas de: $290 \pm 3 \Omega/\square$, para a amostra depositada com o filme de 3W, e $7 \pm 1 \Omega/\square$, para a amostra depositada com filme de 5W, enquanto para a amostra depositada com o filme de 1W, este parâmetro não pôde ser adquirido. O dispositivo foi então isolado com uma lacuna de $1,8 \pm 0,4 \mu\text{m}$ de profundidade (**Etapa n**) e os metais de contato Ti e Al (**Etapa q**) foram depositados. A célula foi finalizada com a oxidação de sua superfície e laterais em plasma de O_2 , durante 35 min, no ICP-RIE (**Etapa r**) e com a deposição da ARC de SiN_x no ECR-CVD (**Etapa s**).

Ao final, foram produzidos três dispositivos com os filmes de a-Si:H depositados no ECR-CVD com potências de RF de 1W, 3W e 5W e difundidos com Al: o Al-Si_{1W}, o Al-Si_{3W} e o Al-Si_{5W}. As medidas elétricas destas amostras, com e sem iluminação, foram realizadas após: **Etapa q**, **Etapa r**, etapas de recozimento a cada 2 min (forno de quartzo, a 450 °C e em atmosfera de gás verde) nos tempos de 2 min, 4 min, 6 min, 8 min e 10 min, com os dois últimos sendo realizados pós-**Etapa s**. A seguir, serão exibidas as medidas relacionadas aos tempos de 2 min de recozimento, pós-**Etapa r** (Fig. 4.25 linhas sólidas e Tabela 4.11), a ser utilizado como comparativo com os dados obtidos da Série 2, e ao tempo de 10 min de recozimento, pós-**Etapa s** (Fig. 4.25 linhas pontilhadas e Tabela 4.11), como último processo realizado e de melhor eficiência obtida.

Curvas IV - células HJS S1

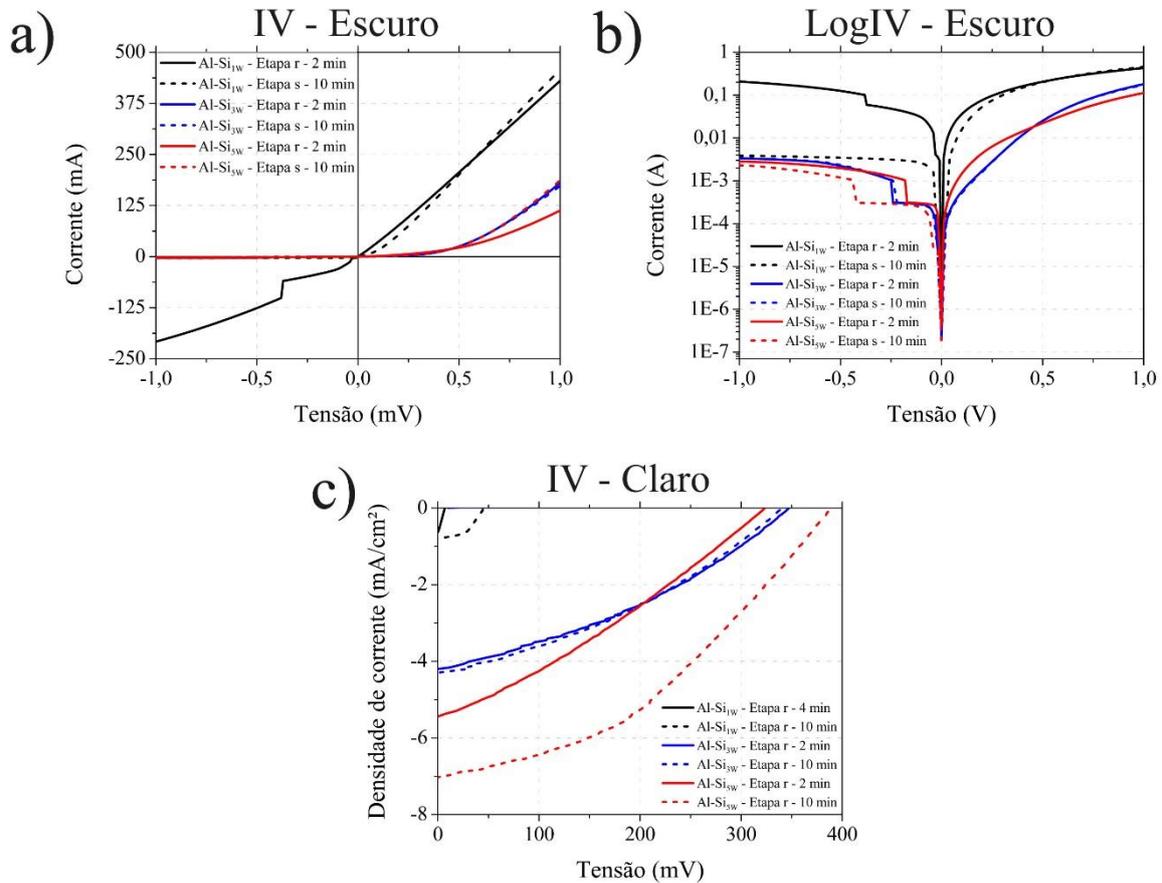


Fig. 4.25: curvas características lineares IV no escuro (a) logIV no escuro (b) e linear IV no claro (c) das células HJS fabricadas na SI, pós-Etapa r - 2 min (linhas sólidas) e pós Etapa s - 10 min (linhas pontilhadas), para as amostras Al-Si_{1W}^{*}, Al-Si_{3W} e Al-Si_{5W} representadas em linhas pretas, azuis e vermelhas, respectivamente.

*4 min de recozimento

A Fig. 4.25 exhibe as respectivas curvas características das amostras Al-Si_{1W}, Al-Si_{3W} e Al-Si_{5W} em linhas pretas, azuis e vermelhas, pós-Etapa r com 2 min de recozimento (Etapa r – 2 min), em linhas sólidas, e pós-Etapa s com 10 min de recozimento (Etapa s – 10 min), em linhas pontilhadas. Nesta imagem, estão representados os plotes: linear IV sem iluminação (IV – Escuro), entre as tensões de -1,0 V e 1,0 V (Fig. 4.25.a); semi-logarítmica IV (corrente em módulo) sem iluminação (LogIV – Escuro), entre as tensões de -1,0 V e 1,0 V (Fig. 4.25.b); linear IV com iluminação (IV – Claro), entre as tensões de 0 V e 400 mV (Fig. 4.25.c). Os dados extraídos e calculados destas curvas, pós-Etapa r - 2 min e pós-Etapa s – 10min, estão sumarizados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11: parâmetros externos extraídos das curvas IV – Escuro, LogIV – Escuro e IV Claro da Fig. 4.26 da S1, pós-Etapa r - 2 min e pós-Etapa s - 10 min.

		Al-Si _{1w}		Al-Si _{3w}		Al-Si _{5w}	
		Etapa r - 2 min	Etapa s - 10 min	Etapa r - 2 min	Etapa s - 10 min	Etapa r - 2 min	Etapa s - 10 min
Escuro	I _S (mA)	45,3	3,5	0,3	0,3	0,3	0,3
	I _{-1,0 V} (mA)	208	3,9	3,3	3,4	2,8	2,3
	R _P (kΩ.cm ²)	0,1	4,2	22,7	19,6	16,1	42,2
	V _D (mV)	40,0	104	527	473	450	492
	η	3,4	2,6	2,5	2,6	3,9	2,2
	I _{1,0 V} (mA)	431	457	181	173	113	187
	R _S (Ω.cm ²)	11,1	8,5	13,2	15,6	25,0	14,0
Claro	V _{OC} (mV)	6,9	45,2	348	340	323	389
	J _{SC} (mA/cm ²)	0,7	0,9	4,7	4,8	6,1	7,8
	FF (%)	26,3	49,2	34,8	34,7	30,0	39,2
	E _{ff} (%)	0,001	0,02	0,60	0,60	0,60	1,2

Comparando as curvas das amostras após as Etapa r - 2 min e Etapa s - 10 min, no escuro, presentes nas Fig. 4.25.a e Fig. 4.25.b, juntamente com seus dados extraídos sumarizados na Tabela 4.11, observam-se:

- I) Na região de polarização reversa no escuro:
- i. Para a amostra Al-Si_{1w}, há uma drástica redução das suas correntes de saturação e de fuga em -1,0 V, com a deposição da ARC de SiN_x e recozimento de contato, com considerável aumento de sua resistência em paralelo:
 - a. |I_S| reduziu de 45,3 mA, calculado entre -100 mV e -350 mV, para 3,5 mA, calculado entre -200 mV e 1,0 V;
 - b. |I_{-1,0 V}| reduziu de 208 mA para 3,85 mA;
 - c. R_P aumentou de 100 Ω.cm² para 4,21 kΩ.cm²;
 - ii. Para a amostra Al-Si_{3w}, a maioria de seus parâmetros ficaram constantes com uma ligeira redução da corrente em paralelo:
 - a. |I_S| constante em 300 μA, calculado entre 100 mV e 220 mV e -40 mV e -200 mV;
 - b. |I_{-1,0 V}| constante entre 3,3 mA e 3,4 mA;
 - c. R_P reduziu ligeiramente de 22,7 kΩ.cm² para 19,6 kΩ.cm²;

- iii. Para a amostra Al-Si_{5W}, houve uma ligeira redução da corrente de fuga com a deposição da ARC de SiN_x e com +8 min de recozimento, apesar do significativo aumento da resistência em paralelo:
- |I_S| constante em 300 μA, calculado entre 40 mV e 200 mV e entre -200 mV e -400 mV;
 - |I_{-1,0 V}| praticamente constante entre 2,8 mA e 2,3 mA;
 - R_P aumentou de 16,1 Ω.cm² para 42,2 Ω.cm²;

Dos resultados referentes às amostras Al-Si_{1W}, Al-Si_{3W} e Al-Si_{5W} na região de polarização reversa, acima sumarizados, concluiu-se: melhora na corrente de fuga presente em -1,0 V, com a passivação trazida pela deposição de uma ARC e recozimento dos contatos por mais oito minutos. Tal fato fica claramente evidenciado ao se observar a redução da I_{-1,0 V} da amostra Al-Si_{1W} de 208 mA para 2,85 mA, ficando próximo à sua corrente de saturação de 3,52 mA, também atenuada de 45,3 mA, e dos valores de 3,36 mA e 2,30 mA, medidos para as outras duas amostras. Contudo, a I_S calculada para Al-Si_{1W} ainda pode ser considerada como alta, se comparada com as das amostras Al-Si_{3W} e Al-Si_{5W} (praticamente constantes após as duas etapas), da ordem de microampères. Indicando a presença de uma alta corrente de fuga para os três dispositivos, já que I_{-1,0 V} é cerca de doze e oito vezes com relação aos correspondentes I_S de Al-Si_{3W} e Al-Si_{5W}. Devido a estes fatos, observa-se um grande aumento da resistência em paralelo da amostra Al-Si_{1W} de 50 Ω.cm² para 4,21 kΩ.cm², mesma ordem, mas inferior ao das outras duas amostras que tiveram uma redução de, aproximadamente, 3 kΩ.cm², e aumento de 26 kΩ.cm², para Al-Si_{3W} e Al-Si_{5W}, respectivamente.

II) Na região de polarização direta:

- Para a amostra Al-Si_{1W}, observa-se a atenuação do comportamento tipo resistivo de rápida condução, pós-Etapa r – 2min (Fig. 4.25.a e Fig. 4.25.b linhas sólidas), para uma aparência mais retificadora, pós-Etapa s – 10 min (Fig. 4.25.a e Fig. 4.25.b linhas pontilhadas), devido ao aumento da tensão de condução, juntamente com a melhora de todos os seus parâmetros:
 - V_D aumentou de 40 mV para 104 mV;
 - η reduziu de 3,4 para 2,6;
 - I_{1,0 V} permaneceu praticamente constante entre 431 mA para 457 mA;

- d. R_S reduziu de $11,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para $8,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$;
- ii. Para a amostra Al-Si_{3W}, observa-se um comportamento retificador, com o formato da curva se mantendo após ambas as etapas, apesar da piora na maioria de seus parâmetros:
 - a. V_D reduziu de 527 mV para 473 mV;
 - b. η constante entre 2,5 para 2,6;
 - c. $I_{1,0V}$ praticamente constante entre 181 mA para 173 mA;
 - d. R_S aumentou ligeiramente de $13,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para $15,6 \Omega \cdot \text{cm}^2$;
- iii. Para a amostra Al-Si_{5W}, observa-se um comportamento retificador após ambas as etapas, com aumento de sua condução pós-Etapas – 10 min, com uma melhora de todos os seus parâmetros:
 - a. V_D aumentou de 450 mV para 492 mV;
 - b. η reduziu de 3,9 para 2,2;
 - c. $I_{1,0V}$ aumentou de 113 mA para 187 mA;
 - d. R_S reduziu de $25,0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para $14,0 \Omega \cdot \text{cm}^2$;

Dos resultados referentes às amostras Al-Si_{1W}, Al-Si_{3W} e Al-Si_{5W} na região de polarização direta, acima sumarizados, constata-se: uma melhora na condução das três amostras após a deposição de camada ARC de SiN_x e recozimento de contatos por mais oito minutos, para as amostras Al-Si_{1W} e Al-Si_{5W}, e uma leve piora para Al-Si_{3W}. Isto pode ser constatado com o aumento da inclinação das curvas de condução nas Fig. 4.25.a e Fig. 4.25.b, das correntes em 1,0 V, das tensões de condução, melhora dos fatores de idealidade e redução das resistências em séries das amostras Al-Si_{1W} e Al-Si_{5W}. Enquanto para Al-Si_{3W} quase não se nota mudanças de suas curvas nas Fig. 4.25.a e Fig. 4.25.b, apesar de haver uma redução de sua $I_{1,0V}$, V_d , ligeira piora de seu η há uma declinação e aumento de seu R_S .

Destes resultados, pode-se notar uma possível dependência da qualidade do dispositivo com a potência RF de deposição dos filmes. Pois, conforme se avança nas etapas de fabricação dos dispositivos e no recozimento de seus contatos, nota-se uma possível influência da densidade de defeitos, causados pela saída de hidrogênio dos filmes de a-Si:H (estáveis até a temperatura de 270 °C) na Etapa k de difusão de Al a 450 °C, com os parâmetros extraídos das curvas no escuro das amostras. Pois, à medida que se diminui a concentração de hidrogênio ([H]) nos filmes, há também uma redução nas quantidades de vacâncias causadas pelas quebras das ligações de Si-H. Estas densidades defeitos podem afetar diretamente a corrente de difusão na junção, como também a fotocorrente, ao aumentar

taxa de recombinação dos portadores, ao diminuir os seus tempos de vida, além facilitar a presença de correntes parasitas que afetam negativamente os parâmetros extraídos (MEGHERBI et al., 2018; PELLEGRINO et al., 2021; SZE; NG, 2006).

Devido a estas correntes de fuga, a amostra Al-Si_{1W}, com [H] de 30,0% (ALVAREZ, 2017), apresenta altas correntes de saturação e em -1,0 V, na região polarização e baixíssima resistência em paralelo, ordem de $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Estas correntes se reduzem com a complementação das ligações abertas do silício, na superfície da amostra, com oxigênio e do recozimento dos contatos por mais oito minutos, enquanto R_p ganha valores da ordem de $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Contudo, possivelmente por causa da grande quantidade de ligações ainda incompletas no volume (*bulk*) do filme, Al-Si_{1W} apresenta uma alta I_s , com relação a Al-Si_{3W} e Al-Si_{5W}. Enquanto Al-Si_{3W} e Al-Si_{5W}, com [H] de 10% e 5% respectivamente (ALVAREZ, 2017), apresentam uma redução de I-1,0 V de 3,31 mA e 2,79 mA, pós-Etapa r – 2 min.

Da mesma forma, comparando as curvas das amostras após as Etapa r – 2 min e Etapa s – 10 min, no claro, presentes nas Fig. 4.25.c e de seus dados extraídos sumarizados na Tabela 4.11:

- I) Para a amostra Al-Si_{1W}, devido a passivação e redução da refletância da superfície do c-Si trazidos pela deposição do ARC, observam-se:
 - i. V_{OC} aumentou de 6,9 mV para 45,2 mV;
 - ii. $|J_{SC}|$ aumentou de 0,7 mA/cm² para 0,9 mA/cm²;
 - iii. FF aumentou de 26,3 % para 49,2 %;
 - iv. E_{ff} aumentou de 0,001 % para 0,02%;
- II) Para a amostra Al-Si_{3W}, não houve mudanças significativas para seus parâmetros no claro entre as duas etapas de fabricação:
 - i. V_{OC} praticamente constante entre 348 mV e 340 mV;
 - ii. $|J_{SC}|$ constante entre 4,7 mA/cm² e 4,8 mA/cm²;
 - iii. FF constante entre 34,8 % e 34,7%;
 - iv. E_{ff} constante com valor de 0,57 %;
- III) Para a amostra Al-Si_{5W}, houve um significativa melhora do desempenho do dispositivo:
 - i. V_{OC} aumentou de 323 mV para 389 mV (maior valor obtido nesta série);
 - ii. $|J_{SC}|$ aumentou de 6,1 mA/cm² para 7,8 mA/cm² (maior valor obtido nesta série);
 - iii. FF aumentou de 30,0 % para 39,2 % (maior valor obtido nesta série);

iv. E_{ff} aumentou de 0,59 % para 1,2 % (maior valor obtido nesta série);

Destes resultados constata-se primeiramente uma melhora dos parâmetros no claro para as amostras Al-Si_{1W} e Al-Si_{5W}, enquanto Al-Si_{3W}, permaneceu praticamente estável dentre os dois processos realizados. Como também o aumento da tensão de circuito devido ao aumento de suas tensões de condução redução de suas resistências em série, para Al-Si_{1W} e Al-Si_{5W}, enquanto para Al-Si_{3W} a diminuição de sua VD e aumento de sua R_S, afetou negativamente o seu VOC. A ampliação das correntes de curto-circuito para as três amostras, possivelmente deve-se à redução de vacâncias em suas superfícies, com a deposição da camada ARC de SiN_x e melhora dos contatos com recozimento. Aumento dos fatores de forma com a redução das resistências em série e aumento das em paralelo para Al-Si_{1W} e Al-Si_{5W}, enquanto para Al-Si_{3W} a redução de sua R_S e diminuição da R_P, praticamente não alterou o seu FF. Devido a isto, a melhora destes parâmetros possibilitou o aumento das eficiências das amostras Al-Si_{1W} e Al-Si_{5W}, enquanto para Al-Si_{3W} permaneceu o mesmo.

Comparando estes resultados com os melhores obtidos na dissertação de mestrado de Alvarez, Hugo (ALVAREZ, 2017), resumidos na Tabela 4.12. Entre as células de silício microcristalino ($\mu\text{c-Si}$) feitas com os filmes de a-Si:H_{1W/3W/5W}, dopados por implantação iônica de boro e ativados por RTA (*Rapid Thermal Annealing*). Para os parâmetros das células com iluminação, obteve-se:

- I) o aumento do maior valor obtido anteriormente de 1,03 % para 1,2 % para a amostra de Al-Si_{5W}, apesar da redução para as amostras com os filmes de 1W e 3W;
- II) melhores fatores de forma para todos os 3 filmes;
- III) maiores tensões de circuito aberto para as amostras com os filmes de 3W e 5W;
- IV) maior densidade de corrente para a amostra com o filme de 5W, mas redução para as com os de 1W e 3W;

Tabela 4.12: parâmetros externos extraídos a partir dos dados presentes na dissertação de mestrado de Alvarez, Hugo (ALVAREZ, 2017) e comparados com os alcançados nesta primeira série.

		1W		3W		5W	
		$\mu\text{c-Si}$	Al-Si	$\mu\text{c-Si}$	Al-Si	$\mu\text{c-Si}$	Al-Si
Claro	V_{OC} (mV)	89	45,2	296	340	462	389
	 J_{SC} (mA/cm²)	21,2	0,9	12,2	4,8	6,7	7,8
	FF (%)	24,8	49,2	28,6	34,7	31,0	39,2
	E_{ff} (%)	0,47	0,02	1,03	0,60	0,98	1,2

Como também entre as primeiras células de Al-Si_{1W/3W/5W} fabricadas na dissertação de mestrado, representados em itálico na Tabela 4.13. Conseguiu-se:

- I) uma melhora na grande maioria dos parâmetros entre a primeira fabricação de células de Al-Si;
- II) aumento das eficiências entre os três tipos de filmes e de suas respectivas densidades de correntes de curto-circuito, saindo de um máximo (Al-Si_{5W}) amostra de 0,38 % para 1,2 % e 26,0 mA/cm² para 39,2 mA/cm²;
- III) aumento de seus fatores de forma indicando uma melhora nas suas tensões e correntes de máxima potência;
- IV) redução da tensão de circuito para a amostra Al-Si_{1W} (de 89,6 mV para 45,2 mV), com aumento da de Al-Si_{3W} (de 296 mV para 340 mV) e manutenção da de Al-Si_{5W} (384 mV e 389 mV);

Tabela 4.13: parâmetros externos extraídos a partir dos dados presentes na dissertação de mestrado de Alvarez, Hugo (ALVAREZ, 2017) com relação as amostras de Al-Si_{1W/3W/5W}, e comparados aos alcançados neste trabalho.

		1W		3W		5W	
		<i>Al-Si</i>	Al-Si	<i>Al-Si</i>	Al-Si	<i>Al-Si</i>	Al-Si
Claro	V_{OC} (mV)	89,6	45,2	296	340	384	389
	 J_{SC} (mA/cm²)	0,01	0,9	0,32	4,8	3,75	7,8
	FF (%)	25	49,2	21	34,7	26	39,2
	E_{ff} (%)	<0,001	0,02	0,02	0,60	0,38	1,2

Com estes primeiros resultados para a fabricação de células HJS, com camada emissora do tipo-p de filmes de silício depositados no ECR-CVD e dopados com Al, difundido a baixa temperatura de 450 °C, fez-se uma segunda série com intuito de se melhor e otimizar os resultados já obtidos.

4.5.b. Células HJS – Segunda Série

Seguindo o esquemático da Fig. 3.14, fabricou-se a segunda série de células solares de heterojunção (HJS) com camada emissora do tipo-p de filmes de a-Si:H depositados no ECR-CVD e dopadas com Al difundido a baixa temperatura de 450 °C. Para isto, foram utilizadas três lâminas 3” de n-c-Si com resistividades de $7,13 \pm 0,08 \Omega \cdot \text{cm}$, com dopagens da ordem de $6,4 \cdot 10^{14}$ átomos/cm² (**Etapa a**). Um óxido térmico úmido foi crescido com aproximadamente ~500 nm de espessura na superfície destas lâminas (**Etapa b**), com remoção do presente em suas faces não polidas com solução de buffer de HF (**Etapa d**), pós proteção da frontal com fotorresiste (**Etapa c**). Difundiu-se fósforo na região exposta (**Etapa e**), para redução da

resistência de folha das três amostras de um valor médio de $170 \pm 1 \Omega/\square$ para $11 \pm 1 \Omega/\square$, resultando em uma dopagem da ordem de $\sim 10^{20}$ átomos/cm³ (“Sheet resistance calculator”, [s.d.]). Removeu-se uma região do SiO₂ ainda presente na frente da lâmina (**Etapa g**), após definição por fotolitografia (**Etapa f**). Depositou-se sobre esta região os filmes de a-Si:H no ECR-CVD com potências de rádio frequência (RF) de 1W, 3W e 5W (**Etapa g**) e, sobre estes, um filme de Al por *sputtering* durante 10s e 20 s (**Etapa i**). Difundiu-se o Al depositado, pós limpeza das amostras (Etapa j), a uma temperatura de 450 °C durante 30 min (**Etapa k**). Após esta difusão, estes filmes ficaram dopados do tipo-p, conferido pelo método de ponta quente. Remoção do Al residual com a solução de H₃PO₄ e HNO₃ quente, desta vez não se foi possível medir a resistência de folha dos filmes. Deposição dos contatos traseiros de Al (**Etapa l**) e frontais (**Etapa m**). Deposição do SiO₂ no ECR-CVD (**Etapa o**). A **Etapa p** de deposição da camada ARC de SiN_x no ECR-CVD não pôde ser realizada, devido a problemas no equipamento.

Ao final destas etapas de processo, três dispositivos com os filmes de a-Si:H depositados no ECR-CVD com potências de RF de 1W, 3W e 5W e difundidos com Al de 10 s foram produzidos: o Al-Si_{1W}, o Al-Si_{3W} e o Al-Si_{5W}. Contudo, como as amostras difundidas com o filme de Al de 20 s tiveram eficiências máximas baixas inferiores a 0,2%, devido a problemas na deposição dos contatos de Al/Ti, estas não serão apresentadas. Portanto, as medidas elétricas das amostras Al-Si_{1W}, o Al-Si_{3W} e o Al-Si_{5W}, com e sem iluminação, foram realizadas após: Etapa n, etapas de recozimento a cada 2 min (forno de quartzo, a 450 °C e em atmosfera de gás verde), nos tempos de 2 min, 4 min e 6 min, sendo os dois últimos realizados pós-Etapa o. A seguir, exibe-se as medidas relacionadas aos tempos de 2 min de recozimento, pós-Etapa n (Fig. 4.26 linhas sólidas e **Tabela 4.14**), etapa com maior eficiência obtida. E ao tempo de 6 min, pós-Etapa o (Fig. 4.26 linhas pontilhadas e **Tabela 4.14**), como última etapa realizada nas amostras.

Curvas IV - células HJS S2

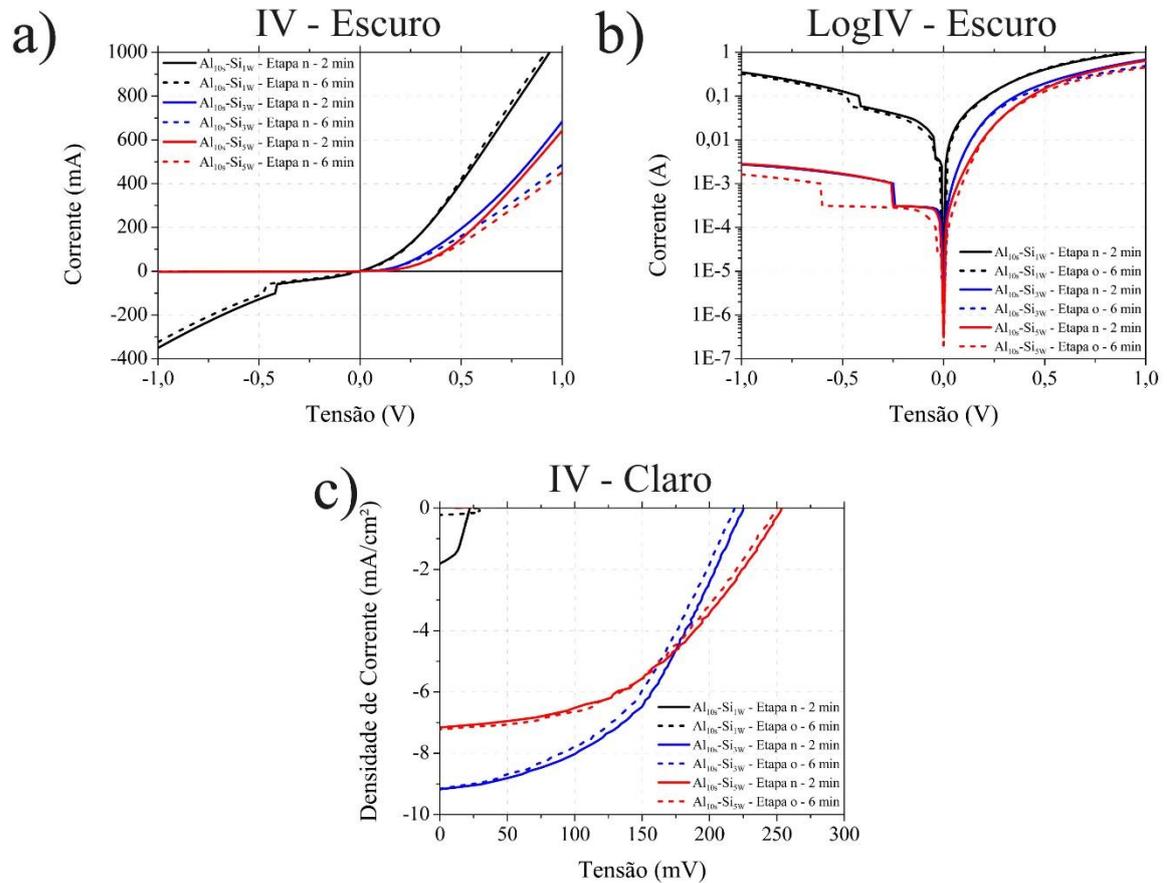


Fig. 4.26: curvas características IV - Escuro (a), logIV - Escuro (b) e IV - Claro (c) das células HJS fabricadas na S2, pós-Etapa n - 2 min, em linhas sólidas, e pós-Etapa o - 6 min, em linhas pontilhadas. As amostras Al_{10s}-Si_{1w}, Al_{10s}-Si_{3w} e Al_{10s}-Si_{5w} estão representadas em linhas pretas, azuis e vermelhas, respectivamente.

A Fig. 4.26 exibe as respectivas curvas características das amostras Al_{10s}-Si_{1w}, Al_{10s}-Si_{3w} e Al_{10s}-Si_{5w} em linhas pretas, azuis e vermelhas, pós **Etapa n** com 2 min de recozimento (Etapa n - 2 min), em linhas sólidas, e pós-**Etapa o** com 6 min de recozimento (Etapa o - 6 min), em linhas pontilhadas. Nesta imagem, estão representados os plots: linear IV sem iluminação (IV - Escuro), realizado entre as tensões de -1,0 V e 1,0 V (Fig. 4.26.a); semilog IV sem iluminação e com a corrente em módulo (LogIV - Escuro), realizado entre as tensões de -1,0 V e 1,0 V (Fig. 4.26.b); linear IV com iluminação (IV - Claro), entre as tensões de 0 V e 300 mV (Fig. 4.26.c). Os dados extraídos e calculados destas curvas estão sumarizados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14: parâmetros externos extraídos das curvas IV – Escuro, LogIV – Escuro e IV Claro da Fig. 4.26, das amostras Al_{10s}-Si_{1w}, Al_{10s}-Si_{3w} e Al_{10s}-Si_{5w} da S2, pós-Etapa n - 2 min e pós-Etapa o - 6 min.

		Al _{10s} -Si _{1w}		Al _{10s} -Si _{3w}		Al _{10s} -Si _{5w}	
		Etapa n - 2 min	Etapa s - 6 min	Etapa n - 2 min	Etapa s - 6min	Etapa n - 2 min	Etapa s - 6min
Escuro	I _s (mA)	40,9	34,7	0,3	0,3	0,3	0,3
	I _{-1,0V} (mA)	350	324	2,7	2,7	2,79	1,6
	R _p (kΩ.cm ²)	0,02	0,02	34,6	35,2	35,1	42,4
	V _D (mV)	172	188	350	266	367	313
	η	2,9	3,0	1,6	1,6	2,1	1,9
	I _{1,0V} (A)	1,0*	1,0**	0,68	0,49	0,6	0,5
	R _s (Ω.cm ²)	1,8	1,7	4,8	7,6	5,0	7,6
Claro	V _{OC} (mV)	22,2	30,1	226	219	254	250
	J _{SC} (mA/cm ²)	2,0	0,2	9,3	9,2	7,3	7,2
	FF (%)	45,6	59,8	46,9	45,4	45,7	46,7
	E _{ff} (%)	0,02	0,004	0,98	0,92	0,85	0,84

* Saturação de 1,0 A em 937 mV;

** Saturação de 1,0 A em 920 mV;

Comparando as curvas das amostras no escuro após a Etapa n - 2 min e a Etapa o - 6 min, presentes na Fig. 4.26.a e na Fig. 4.26.b, com seus dados extraídos e sumarizados na Tabela 4.14:

- I) Na região de polarização reversa no escuro:
- i. Para a amostra Al_{10s}-Si_{1w}, houve uma melhora para a maioria de seus parâmetros, com redução de suas correntes de saturação e de fuga em -1,0 V, possivelmente devido a deposição de SiO₂ em sua superfície e recozimento de mais 4 min:
 - a. |I_s| reduzindo de 40,9 mA, calculado entre -110 mV e -400 mV, para 34,7 mA, calculado entre -100 mV e -400 mV;
 - b. |I_{-1,0 V}| reduzindo de -350 mA para -324 mA;
 - c. R_p permanecendo constante com valor de 20 Ω.cm²;
 - ii. Para a amostra Al_{10s}-Si_{3w}, a maioria de seus parâmetros permaneceram praticamente constantes entre as duas etapas, com:
 - a. |I_s| igual a 300 μA;
 - b. |I_{-1,0 V}| igual a 2,7 mA;
 - c. R_p entre 34,6 kΩ.cm² e 35,2 kΩ.cm²;

- iii. Para a amostra $Al_{10s}-Si_{5w}$, houve uma melhora na maioria de seus parâmetros, com redução da corrente de fuga em $-1,0\text{ V}$ e aumento da resistência em paralelo:
- $|I_s|$ constante em $300\ \mu\text{A}$ para ambas as etapas (calculado entre -100 mV e -250 mV e 100 mV e -420 mV);
 - $|I_{-1,0\text{ V}}|$ reduziu de $2,79\text{ mA}$ para $1,63\text{ mA}$;
 - R_p aumentou de $35,1\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ para $42,4\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$; valores maiores aos de $16,1\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ (Etapa r – 2 min) e $42,2\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ (Etapa s – 10 min), adquiridos na S1;

Dos resultados referentes às amostras $Al_{10s}-Si_{1w}$, $Al_{10s}-Si_{3w}$ e $Al_{10s}-Si_{5w}$, na região de polarização reversa, acima sumarizados, conclui-se, assim como na S1: as reduções nas correntes de fuga presente em $-1,0\text{ V}$ e de saturação (para $Al_{10s}-Si_{1w}$ e $Al_{10s}-Si_{5w}$, enquanto $Al_{10s}-Si_{3w}$ permanece constante) com a oxidação de suas superfícies no plasma de O_2 , realizado no ECR-CVD, e com o recozimento de seus contatos por mais de 4 min. Contudo, mesmo após a passivação de superfície, a amostra $Al_{10s}-Si_{1w}$ não demonstrou uma brusca redução em suas correntes $I_{-1,0\text{ V}}$ e I_s , assim como na S1, ainda exibindo altos valores da ordem de centenas e dezenas de mA, para estes dois parâmetros. Devido a isto, a sua resistência em paralelo permanece baixa e de mesmo valor de $20\ \Omega\cdot\text{cm}^2$. Enquanto, para $Al_{10s}-Si_{3w}$ e $Al_{10s}-Si_{5w}$, estes parâmetros não passam da ordem de mA e de centenas de μA , respectivamente, e suas R_p são da ordem de $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, aumentam conforme a progressão das etapas. Esta alta diferença entre os valores de $I_{-1,0\text{ V}}$ e I_s , principalmente pós passivação de superfície e recozimento de contatos, possivelmente deve-se a alta densidade de defeitos presentes no *bulk* dos filmes devido a saída de hidrogênio, como já discutido previamente para a S1.

II) Na região de polarização direta no escuro:

- Para a amostra $Al_{10s}-Si_{1w}$, observa-se um comportamento do tipo retificador, sem muitas mudanças no formato de sua curva, após as duas etapas. Com a corrente de condução em $1,0\text{ V}$ saturando em 1 A (máximo de corrente do aparelho de medida) antes de $1,0\text{ V}$. Apesar disso a maioria de seus parâmetros permaneceram constantes:
 - V_d praticamente constante entre 172 mV e 188 mV ;
 - η constante entre $2,9$ e $3,0$;
 - Corrente de condução saturando em 1 A em 937 mV , para Etapa n – 2 min, e em 920 mV , para Etapa o – 6 min;

- d. R_S constante entre $1,8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e $1,7 \Omega \cdot \text{cm}^2$;
- ii. Para a amostra $\text{Al}_{10s}\text{-Si}_{3W}$, observa-se um comportamento retificador, após ambas as etapas, com redução da maioria de seus parâmetros e aumento da resistência em série:
 - a. V_D reduz de 350 mV para 266 mV;
 - b. η constante entre 1,6 e 1,5 (melhor valor das duas séries);
 - c. $I_{1,0V}$ reduz de 684 mA para 487 mA;
 - d. R_S aumenta de $4,84 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e $7,63 \Omega \cdot \text{cm}^2$;
- iii. Para a amostra $\text{Al}_{10s}\text{-Si}_{5W}$, observa-se um comportamento retificador após ambas as etapas, com redução da maioria dos parâmetros e aumento da resistência em série:
 - a. V_D reduz de 367 mV para 313 mV; valores menores aos de 450 mV (Etapa r – 2 min) e 492 mV (Etapa s – 10 min), adquiridos na S1;
 - b. η reduz de 2,1 para 1,9; valores menores aos de 3,9 (Etapa r – 2 min) e 2,1 (Etapa s – 10 min), adquiridos na S1;
 - c. $I_{1,0V}$ reduz de 643 mA para 453 mA, valores maiores ao de 131 mA e 187 mA, adquiridos na S1;
 - d. R_S aumenta de $5,0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para $7,6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, valores menores aos de $25,0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (Etapa r – 2 min) e $14 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (Etapa s – 10 min), adquiridos na S1;

Dos resultados referentes às amostras $\text{Al}_{10s}\text{-Si}_{1W}$, $\text{Al}_{10s}\text{-Si}_{3W}$ e $\text{Al}_{10s}\text{-Si}_{5W}$, após a oxidação de suas superfícies no plasma de O_2 – no ECR-CVD – e recozimento de seus contatos por mais de 4 min, na região de polarização reversa, acima sumarizados, observam-se: um leve aumento na condução da amostra $\text{Al}_{10s}\text{-Si}_{1W}$, uma leve redução na condução da amostra $\text{Al}_{10s}\text{-Si}_{3W}$ e uma relevante atenuação na condução da amostra $\text{Al}_{10s}\text{-Si}_{5W}$. Com a amostra $\text{Al}_{10s}\text{-Si}_{1W}$ tendo uma melhora no formato de sua curva, apesar do incremento em 0,1 de seu fator de idealidade, com aumento de 16 mV de sua tensão condução, redução em 17 mV da tensão de saturação em 1,0 A (máxima corrente medida) e de sua resistência em série em $0,11 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Respectiva redução das V_D das amostras $\text{Al}_{10s}\text{-Si}_{3W}$ e $\text{Al}_{10s}\text{-Si}_{5W}$, em 84 mV e 54 mV, das $V_{1,0V}$, em 190 mV e em 210 mV e consequente aumento de suas R_S , em $2,79 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e em $2,64 \Omega \cdot \text{cm}^2$, apesar de seus fatores de idealidade terem se mantido os mesmos ou reduzidos em 0,2.

Comparando os resultados aqui discutidos, com os presentes para as respectivas amostras Al-Si_{1W}, Al-Si_{3W} e Al-Si_{5W} na região de polarização reversa e direta da S1, entre as duas etapas com dois minutos de recozimento (Etapa r – 2min e Etapa n – 2min) e entre as duas últimas etapas realizadas (Etapa s – 10min e Etapa o – 6 min), observam-se:

- I) Para a região de polarização reversa:
- i. Redução das correntes de saturação de 4,4 mA, para as amostras fabricadas com o filme de a-Si:H_{1W}, entre as Etapas r – 2min e n – 2min, e 20 μ A, para as fabricadas com o de a-Si:H_{5W}, entre as Etapas s – 10 min e o – 6 min. Aumento da I_S de 31,18 mA fabricadas com o filme de a-Si:H_{1W}, entre as Etapas s – 10 min e o 6 min, e de 30 μ A, para a amostra com o filme de a-Si:H_{3W}, entre as Etapas s – 10 min e o 6 min. Enquanto, após as Etapas r – 2min e n – 2min, as I_S tiveram os mesmos valores de, aproximadamente, 300 μ A, para as amostras com os filmes de a-Si:H_{3W} e a-Si:H_{5W};
 - ii. Aumento das correntes de fuga para as amostras fabricadas com o filme a-Si:H_{1W} de 142 mA e 320 mA. Redução das $I_{-1,0V}$ para as amostras fabricadas com os filmes de a-Si:H_{3W} e a-Si:H_{5W} entre 600 μ A e 700 μ A. Entretanto para as fabricadas com o filme de a-Si:H_{5W} nas Etapas r – 2 min e n – 2 min, $I_{-1,0V}$ registrou o mesmo valor de 2,79 mA;
 - iii. Redução das resistências em paralelo para as amostras fabricada com o a-Si:H_{1W} de 30 Ω .cm² e de 4,19 k Ω .cm², e, para as amostras fabricadas com os filmes de a-Si:H_{3W} e a-Si:H_{5W}, um aumento entre 0,2 k Ω .cm² e 19 k Ω .cm²;
- II) Para a região de polarização direta:
- i. Aumento da tensão de condução entre as amostras fabricadas com os filmes de a-Si:H_{1W} de 132 mV e 84 mV e, para as fabricadas com os filmes de a-Si:H_{3W} e a-Si:H_{5W}, redução de V_D entre 80 mV e 210 mV
 - ii. Aumento das correntes de condução em 1,0 V entre 570 mA e 260 mA, para as três amostras;
 - iii. Redução de seus fatores de idealidade, entre 2,0 e 0,3, com exceção de um aumento de 0,4 entre as amostras fabricadas com o filme de a-Si:H_{1W}, para as Etapas s – 10 min e o – 6 min;
 - iv. Redução de suas resistências em série, entre 20 Ω .cm² e 6 Ω .cm²;

Dos resultados explicitados e comparados nos tópicos I e II, referentes às comparações realizadas entre as amostras S1 e S2, observa-se uma redução das correntes de fuga, na região

de polarização reversa, para as amostras fabricadas com os filmes de a-Si:H_{3W} e a-Si:H_{5W}, possivelmente provindo do melhor isolamento das bordas do dispositivo, fabricado em meio uma camada de SiO₂. Enquanto, a ampliação das correntes em -1,0 V de tensão e da saturação, para a amostra com o filme de a-Si:H_{1W}, provavelmente descendem do aumento número de ligações de Si-H, quebradas saída do hidrogênio do filme, e não completadas pelo Al em sua difusão, devido à redução de sua quantidade. Tornando-se necessário uma segunda etapa de passivação para esta amostra a ser realizada com a deposição da camada ARC de SiN_x, como executado na Etapa s, da S1. Pois, assim como o SiO₂, o SiN_x completaria as ligações ainda vacantes dos átomos de silício, reduzindo as suas correntes de fuga. Para a região de polarização direta, há o aumento da condução para os três dispositivos, com melhora de seus fatores de idealidade e resistência em série (pós etapas r – 2min e o – 2 min), apesar da redução da tensão de condução das amostras Al_{10s}-Si_{3W} e Al_{10s}-Si_{5W}.

Da mesma forma, comparando as curvas das amostras após as Etapa n – 2 min e Etapa o – 6 min, no claro, presentes nas Fig. 4.26.c e de seus dados extraídos sumarizados na Tabela 4.14, observam-se:

- I) Para a amostra Al_{10s}-Si_{1W}, observa-se uma redução de seu desempenho, principalmente devido a corrente de curto-circuito e apesar do aumento de seu fato de forma:
 - i. V_{OC} aumentou de de 22,2 mV para 30,1 mV;
 - ii. |J_{SC}| reduziu de 2,0 mA/cm² para 0,2 mA/cm²;
 - iii. FF aumentou de 45,6 % para 59,8 % (maior da S2);
 - iv. E_{ff} reduziu de 0,02 % para 0,004 %;
- II) Para a amostra Al_{10s}-Si_{3W}, seus parâmetros ficaram praticamente constantes, apesar de apresentarem uma ligeira redução:
 - i. V_{OC} praticamente constante entre 226 mV e 219 mV;
 - ii. |J_{SC}| praticamente constante entre 9,3 mA/cm² (maior da S2) e 9,2 mA/cm²;
 - iii. FF praticamente constante entre 46,9 % para 45,9 %;
 - iv. E_{ff} praticamente constante entre 0,98 % (maior da S2) para 0,92 %;
- III) Para a amostra Al_{10s}-Si_{5W}, seus parâmetros também são praticamente constantes;
 - i. V_{OC} constante entre 254 mV (maior da S2) e 250 mV;
 - ii. |J_{SC}| constante entre 7,3 mA/cm² para 7,2 mA/cm²;
 - iii. FF constante entre 45,7 % para 46,7%;
 - iv. E_{ff} constante entre 0,85% para 0,84 %;

Dos resultados explicitados e comparados nos tópicos I, II e III, acima, e dos parâmetros externos extraídos das curvas da Fig. 4.26.c e sumarizados na Tabela 4.14, observa-se uma brusca redução na densidade de corrente apresentada da amostra $Al_{10s}-Si_{1w}$. Apesar disto, a atenuação de sua resistência em série afeta positivamente no aumento de seu fator de forma (maior dentre as três amostras), assim como a ampliação de sua tensão. Enquanto, para as amostras $Al_{10s}-Si_{3w}$ e $Al_{10s}-Si_{5w}$, há uma atenuação de todos os seus parâmetros, possivelmente devido a mudança do espectro de absorção do dispositivo, devido a fina camada de óxido de silício crescida.

Comparando a Etapa n – 2 min com a Etapa r – 2 min, da S1, nota-se primeiramente uma melhora do fator de forma das amostras fabricadas com os filmes de $Al-Si_{3w}$ e $Al-Si_{5w}$. Tal resultado pode-se dever à redução da quantidade de alumínio depositado e difundido no filme, que pode aumentar a refletância dos filmes ao não ser totalmente dissolvido por ele e fazer parte de uma ligação Si-Al. Juntamente, a melhor isolamento das laterais das amostras, com o SiO_2 , ajudou a reduzir a recombinação dos portadores fotogerados em defeitos, aumentando, assim, a eficiência dos dispositivos. Possivelmente devido a isto, e ao aumento das resistências em paralelo e redução das em série, as amostras $Al-Si_{3w}$ e $Al-Si_{5w}$ puderam alcançar valores melhores que as equivalentes à S1, tendo somente dois minutos de recozimento.

Capítulo 5

Conclusão

Neste capítulo, serão apresentadas as conclusões finais referentes às pesquisas realizadas neste trabalho. Com relação: 1) à refletância dos filmes ARCs de TiO_2 , SiN_x , Al_2O_3 e Ta_2O_5 ; dos filmes de a-Si:H_{1W} , a-Si:H_{3W} e a-Si:H_{5W} ; destes mesmos filmes difundidos com Al (Al-Si_{1W} , Al-Si_{3W} e Al-Si_{5W}) em baixa temperatura de 450 °C; 2) à corrosão e caracterização de estruturas periódicas e ordenadas do tipo V-groove, pirâmides verticais e pirâmides invertidas utilizando NH_4OH ; 3) à corrosão e caracterização do processo de corrosão de SiMCs no ICP-RIE utilizando SF_6/Ar como mistura de gases, com: i) HM de Al, AlN, Al recozido e AlN recozido; ii) profundidade de 200 μm ; iii) otimização com aumento da taxa de corrosão do processo aplicado a partir da modificação dos parâmetros externos das misturas gasosas SF_6/Ar ; 4) à caracterização de uma célula fotovoltaica fabricada com diferentes padrões de SiMCs de contatos circulares, contatos largos, contatos finos; 5) à obtenção dos parâmetros elétricos das células fotovoltaicas de HJS com camada emissora do tipo-p dos filmes de Al-Si_{1W} , Al-Si_{3W} e Al-Si_{5W} em três diferentes séries.

5.1. Conclusões finais

Na primeira parte deste trabalho, foram caracterizados:

- I) os filmes de TiO_2 , SiN_x , Al_2O_3 e Ta_2O_5 - como possíveis ARC para as células PV fabricadas, a partir de seus espectros de refletância, índices de refração (η) e espessura (d). Dentre estes, os melhores resultados foram obtidos para os filmes de SiN_x e Ta_2O_5 , respectivamente depositados em temperatura ambiente em um sistema ECR-CVD e *sputtering*. Ambos alcançaram as maiores reduções da refletância em comparação à superfície do c-Si polido (ΔR_{Total}), em -58,3 % e -56,5 %, com correspondentes valores de mínimos de refletância ($R_{\text{mín}}$) de 1,3 % e 2,0 %, nos comprimentos de onda ($\lambda_{\text{mín}}$) de 610 nm e 600 nm, valores estes próximos ao máximo de energia no espectro solar no comprimento de onda de 630 nm. Obtendo-se índices de refração de 1,890 e 2,140 com espessuras de 80 nm e 68 nm. Com o mesmo filme de SiN_x obtido por Silva, Audrey (SILVA,

2012), foram extraídos $R_{\min} = 1,03 \%$, no $\lambda_{\min} = 561 \text{ nm}$, $\eta = 1,92$ e $d = 76 \text{ nm}$. Portanto, os filmes obtidos neste trabalho alcançaram as mínimas refletâncias mais próximas do comprimento desejado de 630 nm ;

- II) os filmes de silício amorfo hidrogenado (a-Si:H), depositados com potências de rádio frequência (RF) de 1 W , 3 W e 5 W (a-Si:H_{1W/3W/5W}) e em temperatura ambiente no sistema ECR-CVD. Como continuação do trabalho iniciado na dissertação de mestrado de Alvarez, Hugo (ALVAREZ, 2017), com a obtenção de seus espectros de refletância. Dos espectros destes filmes foram observados: uma redução da ΔR_{Total} com o melhor resultado provindo para o a-Si:H_{3W} com $-47,4 \%$, com $R_{\min} = 1,4 \%$, para $\lambda_{\min} = 630 \text{ nm}$. Seguido pela amostra com o a-Si:H_{5W} com $\Delta R_{\text{Total}} = 35,1 \%$ e $R_{\min} = 11,6 \%$, para $\lambda_{\min} = 670 \text{ nm}$. Enquanto, para o filme de a-Si:H_{1W} – devido à presença de valores de refletância maiores que o c-Si polido (entre 440 e 500 nm e entre 660 e 1100 nm) – obteve-se $\Delta R_{\text{Total}} = -8,2 \%$, apesar de ter $R_{\min} = 3,0 \%$, em $\lambda_{\min} = 570 \text{ nm}$;
- III) os filmes de a-Si:H_{1W/3W/5W} após a difusão do filme ultrafino de Al (com 20 s de deposição) em temperatura de $450 \text{ }^\circ\text{C}$ (Al-Si_{1W/3W/5W}) – utilizados como camada emissora do tipo p^+ em células PV – através da obtenção de seus espectros de refletância. Sendo estes analisados com base nas suas curvas nas regiões do ultravioleta/visível/infravermelho próximo (UV/ VIS/ NIR). Comparando estes resultados com os de antes da difusão, observa-se o surgimento – para os filmes de Al-Si_{3W} e Al-Si_{5W} – e aumento – para o filme de Al-Si_{1W} – de seus valores de refletância em seus espectros, além dos valores obtidos de c-Si polido, garantindo-lhes ampliação de seus valores de ΔR_{Total} e R_{\min} . Com o filme de Al-Si_{5W} tendo a menor alteração em seu ΔR_{Total} , garantindo-lhe os melhores resultados de $\Delta R_{\text{Total}} = -24,8 \%$, com $R_{\min} = 20,0 \%$ em $\lambda_{\min} = 750 \text{ nm}$. E a amostra Al-Si_{1W}, um $\Delta R_{\text{Total}} = +12,6 \%$, positivo, indicando uma maior refletância que o substrato de c-Si polido. Enquanto a Al-Si_{3W} teve um valor intermediário de $\Delta R_{\text{Total}} = 8,2 \%$. Além de uma possível indicação da mudança na estrutura cristalina dos filmes, induzida do Al, com a aproximação e semelhança de seus espectros na região do UV (MARCINS et al., 2011; MATSUMOTO; YU, 2001; NAST et al., 1998; NAST; WENHAM, 2000; PENG et al., 2015; WANG et al., 2010; ZELLAMA et al., 1979);

- IV) as microestruturas ordenadas de canais V-groove, pirâmides verticais e invertidas, continuando o trabalho de texturização randômica desenvolvido por Silva, Audrey (SILVA, 2012), empregando-se a mesma solução alcalina de NH_4OH , que é CMOS compatível e de baixo custo. As análises obtidas foram de imagens ópticas dos padrões (linhas e quadrados) de SiO_2 (pré-corrosão) e imagens MEV e espectros de refletância (pós-corrosão). Dos resultados adquiridos, obtiveram-se os padrões de SiO_2 de: i) linhas paralelas de $4,0 \pm 0,1 \mu\text{m}$, espaçadas $6,0 \pm 0,2 \mu\text{m}$ entre si; ii) quadrados de bordas arredondas com $3,1 \pm 0,2 \mu\text{m}$ de aresta; iii) linhas perpendiculares cruzadas de $2,1 \pm 0,1 \mu\text{m}$, espaçadas $8,1 \pm 0,1 \mu\text{m}$, e de $3,5 \pm 0,1 \mu\text{m}$, espaçadas $6,7 \pm 0,2 \mu\text{m}$. Aos quais, entre as regiões desprotegidas pelo óxido, corroeram-se as correspondentes estruturas pretendidas de: i) canais V-groove com $7,9 \pm 0,2 \mu\text{m}$, espaçados $2,0 \pm 0,1$ entre si; ii) pirâmides verticais com distância de $10 \mu\text{m} \pm 0,2 \mu\text{m}$ entre seus picos agudos; iii) pirâmides invertidas com aresta de $8,0 \mu\text{m} \pm 0,2 \mu\text{m}$ entre dois conjuntos de linhas de $1,6 \pm 0,2 \mu\text{m}$ e $2,0 \pm 0,2 \mu\text{m}$. Estas estruturas tiveram uma redução de mais de 50 % da refletância do c-Si, melhor resultado de 57,6 provindo das estruturas V-groove, seguido pelo de 53,3 % de pirâmides invertidas e de 51,3 % para as pirâmides verticais. Cujos *cross-section* desta última estrutura revelou o ângulo de $69,3^\circ$ entre si, próximo ao esperado de $70,6^\circ$, entre as duas facetas $\langle 111 \rangle$ destas estruturas. Deste perfil, também se observou a deposição conforme de um filme de a-Si:H_{5W} realizado pelo ECR-CVD nas regiões de pico e intersecção das pirâmides;
- V) corrosão dos microcanais de c-Si (SiMCs) como uma das novidades deste trabalho. A partir dos perfis de corrosão obtidos com um perfilômetro, para a obtenção das dimensões, perfis, taxa de corrosão e rugosidade dos SiMCs corroídos utilizando plasma SF_6/Ar no ICP-RIE, além de imagens ópticas e MEV para a conferência visual do processo:
- i. Utilizando uma máscara mecânica de alumina, obteve-se a taxa de corrosão de $1,08 \mu\text{m}/\text{min}$ do processo de corrosão do plasma de SF_6/Ar realizado no ICP-RIE;
 - ii. Com HM de Al, AlN, Al recozido e AlN/Al, alcançou-se profundidade de canais aos 100 min e 150 min corrosão de $109,0 \pm 0,1 \mu\text{m}$ e $129 \pm 1 \mu\text{m}$ (ambas para a HM de AlN recozido). Devido isto, fez-se possível a obtenção

das taxas de corrosão das HM utilizadas, a partir das profundidades esperadas dos canais 108 μm e 163 μm , respectivamente, caso alguma delas resiste ao processo corrosão. Com HM de AlN/Al recozido sendo a de menor taxa de corrosão de $1,2 \pm 0,3$ nm/min, tanto devido à maior seletividade do plasma de SF₆ ao AlN, em comparação ao Al, quanto a maior resistência à corrosão trazida pela densificação do Al. Contudo, o uso deste tipo máscara produz uma alta rugosidade de $1,5 \pm 0,2$ μm no topo dos pilares (caso a HM utilizada seja totalmente consumida durante a corrosão) e no fundo dos canais de 150 ± 50 nm. Em comparação, o uso da HM de Al produz a menor rugosidade nestas de regiões, de 460 ± 60 nm e 22 ± 2 nm, apesar de sua alta taxa de corrosão de 17 ± 2 nm. As paredes dos pilares produzidos são retas o que é parâmetro ideal para a produção de SiMCs;

iii. Após a obtenção taxas de corrosão do c-Si e das HM, conseguiu-se corroer SiMCs com 200 μm de profundidade cuja HM utilizada resistisse ao processo de corrosão;

iv. Com a alteração dos fluxos de SF₆, Ar, p e P_{RIE} para, respectivamente, 100 sccm, 45 sccm, 4 mTorr, 100 W, mantendo-se a P_{ICP} em 1200 W, ampliou-se a taxa de corrosão dos SiMCs de 1,08 $\mu\text{m}/\text{min}$ para 4,2 $\mu\text{m}/\text{min}$. Da mesma forma, o DCbias foi de -120 V para -362 V, indicando uma maior participação da corrosão física, em comparação com a química, na remoção do silício. Apesar disso, observa-se da Fig. 4.19.b e Fig. 4.19.c, um aumento da isotropia da corrosão, possivelmente devido ao acúmulo de SF₆ e Ar próximo às paredes dos pilares.

v. Utilizando formatos de contatos posteriores de Al (circulares, largos, finos e sem padrão (contínuo)) como HM para corrosão de SiMCs com profundidades entre 18,0 μm e 14,4 μm , em células PV de HM. Obteve-se a maior E_{ff} para amostra com padrões circular de 4,37 %, com FF de 62,8 % em comparação com a amostra de controle (sem padrão) com E_{ff} = 3,76 % e FF = 62,8 %, antes da corrosão dos SiMCs e, após a corrosão de E_{ff} = 5,38 % com FF = 59,8 %, para a amostra circular, e E_{ff} = 7,97 % com FF = 50,6 %. Referente aos resultados da primeira parte do processo, o melhor desempenho da célula com contatos circulares sobre a contínua, possivelmente deve-se a redução da área de contato posterior garantido a não

recombinação dos portadores gerados na frente da célula na superfície desta região e sejam recombinados pelos eletrodos. Enquanto, na segunda parte do processo, como o tempo de recozimento de contatos posteriores para ambas as amostras são diferentes, com 5 min de diferença, além da redeposição do Al com ampliação da área de contato posterior devido a corrosão dos SiMCs é de se esperar uma eficiência reduzida entre as duas. Apesar da amostra de contatos circulares ainda manter um fator de forma maior que a primeira.

- VI) Para as duas séries de células de HJS, superou-se os desempenhos alcançados na dissertação de mestrado de Alvarez, Hugo de cerca de 1,0 % para as células com os filmes de $\mu\text{c-Si}_{1W/3W/5W}$ para as células de Al-Si $_{1W/3W/5W}$ de 0,38 %, com as células de SiN $_x$ /Al-Si/c-Si (S1) e Al-Si/c-Si (S2) com respectivas eficiências = 1,2 % e 0,98 %. Sendo que a segunda série ainda pode ser aprimorada com adição de uma ARC e mais tempos de recozimento, podendo até ultrapassar a primeira série.

Para finalizar, utilizando os melhores processos e resultados alcançados neste trabalho, sugere-se fortemente a fabricação de uma célula fotovoltaica utilizando a série 2, com óxido de silício de isolamento nas bordas do dispositivo. Neste dispositivo, a texturização de estruturas V-groove para redução da refletância total da superfície do c-Si (ΔR_{Total}) de -58,3 %, com $R_{\text{min}} = 1,3$ % no $\lambda_{\text{min}} = 610$ nm, pode ser utilizado. Juntamente com os filmes de a-Si:H $_{5W}$, com melhor estabilidade dentre os três, tendo menor alteração no ΔR_{Total} tanto antes quanto após à etapa de difusão de Al, de -35,1 % para -24,8 %. E o filme de SiN $_x$ depositado no ECR-CVD como ARC, já utilizado nas células da série 1, com maior ΔR_{Total} de -58,3 %, com $R_{\text{min}} = 1,3$ % no $\lambda_{\text{min}} = 610$ nm. Nestas mesmas células, um conjunto de SiMCs pode ser corroído nas suas costas, utilizando como padrões de contatos circulares que obtiveram a maior eficiência em células de HMJ, difundidas com fósforo, com eficiência de 7,97 % e fator de forma de 50,6 %. Utilizando o Al, tanto para como contato, quanto para máscara física, devido à sua baixa taxa de corrosão, em plasma de SF $_6$ /Ar no ICP-RIE, de 12 ± 1 nm/min (com nitretação e recozimento – estrutura AlN recozido) e de 17 ± 2 nm/min (sem os tratamentos de nitretação e recozimento), em comparação ao substrato de silício de 1,08 $\mu\text{m}/\text{min}$.

5.2. Contribuições científicas

Em conclusão, este trabalho tem como contribuições científicas:

- I) Obtenção do espectro de refletância total, índices de refração e espessuras dos filmes de óxidos, TiO_2 , Al_2O_3 e Ta_2O_5 , e de nitreto. SiN_x , depositados em temperatura ambiente, tanto por *sputtering* reativo, quanto por ECR-CVD, respectivamente. Os desenvolvimentos destes filmes complementam a gama de filmes obtidos (SiO_2 , SiO_xN_y , SiN_x depositados por ECR-CVD) nos trabalhos anteriores executados no CCSnano utilizados como ARC;
- II) Continuação do trabalho de mestrado, finalizado em 2016, sobre o estudo do a-Si:H depositado por ECR-CVD, com diferentes concentrações de [H], tendo os resultados publicados na *Thin Solid Films* em 2019 (ALVAREZ et al., 2019). Nesta tese, foram obtidos os espectros de refletância destes filmes, antes e após a difusão de Al em baixa temperatura de 450 °C, utilizados posteriormente como camadas emissoras do tipo-p em células HJ;
- III) Redução da refletância da superfície do c-Si com a corrosão de microtexturas periódicas V-groove, pirâmides verticais e pirâmides invertida, utilizando solução alcalina, CMOS compatível, de baixo custo e baixa toxicidade, comparado com TMAH, de NH_4OH . Publicado na *IEEE Journal of Photovoltaics* (ALVAREZ et al., 2021a);
- IV) Fabricação de células PV de HJ, com o Al-Si como camada emissora do tipo-p, com eficiências acima e próximas a 1,0 %, cujo caminho para aperfeiçoamento ainda está em aberto com os resultados e procedimentos realizados neste trabalho;
- V) Como novidade, está o desenvolvimento de HM de Al para a corrosão SiMCs de c-Si com 200 μm de profundidade e paredes retas no ICP-RIE, utilizando como mistura de gases SF_6/Ar . A serem incluídos futuramente em células PV como dissipadores e coletores de calor. Publicado na *IEEE Journal of Microelectromechanical Systems* (ALVAREZ et al., 2021b);

Como consequência dos trabalhos realizados nesta tese de doutorado, artigos três artigos foram publicados em revistas internacionais (com um deles sendo consequência da dissertação de mestrado, continuada aqui), apresentações científicas em congressos internacionais e nacionais (com duas premiações):

- I) Artigo publicado na *IEEE Journal of Photovoltaics* em março de 2021, com o título: “*NH₄OH-B Silicon Texturing of Periodic V-Groove Channels, Upright,*

- and Inverted Pyramids Structures*”, doi: 10.1109/JPHOTOV.2021.3059421 (ALVAREZ et al., 2021a);
- II) Artigo publicado na *IEEE Journal of Microelectromechanical Systems* em junho de 2021, com o título “*Silicon Micro-Channel Definition via ICP-RIE Plasma Etching Process Using Different Aluminum Hardmasks*”, doi: 10.1109/JMEMS.2021.3088640 (ALVAREZ et al., 2021b)
- III) Artigo publicado na *Thin Solid Films* em setembro de 2019, referente ao trabalho realizado na dissertação de mestrado e concluído nesta tese de doutorado, com o título: “*Hydrogenated amorphous silicon films deposited by electron cyclotron resonance chemical vapor deposition at room temperature with different radio frequency chuck powers*”, doi: 10.1016/j.tsf.2019.137534 (ALVAREZ et al., 2019);
- IV) Apresentação de poster na *AVS 66th International Symposium & Exhibition*, em 20 outubro de 2019, com o título: “*Silicon Micro-Channel Definition Via ICP Plasma Etching Process Using Different Hard Masks*”, em Columbus, Ohio, Estados Unidos. Este trabalho está publicado na forma de *abstract* no *program book* do evento sob identificação PS-TuP12 na página 105 (GASVODA, 2019);
- V) Apresentação de poster na *AVS 65th International Symposium & Exhibition*, em 21 de outubro de 2018, com o título “*The Increased Efficiency Of The Amorphous/ Silicon Heterojunction Solar Cells With Silicon Micro-Channels In Back Side Substrate*”, em Long Beach, Califórnia, Estados Unidos. Este trabalho está publicado na forma de *abstract* no *program book* do evento sob a identificação PS-TuP-18 na página 123 (BIP, 2018);
- I) Apresentação online de poster na 2021 Seminatec no dia 14 de maio de 2021, com o título: “*High Aspect Ratio Silicon Microchannel Definition Via ICP Plasma Etching Using SF₆/Ar as gas mixture*”. Este trabalho está publicado na forma de *abstract* estendido no *proceedings* do evento, nas páginas 54 e 55 da sessão 4, como *paper* 17. ISBN: 978-65-00-25116-6 (MARTINO, 2021). Este trabalho também foi premiado como melhor apresentação de poster do dia;
- I) Apresentação de poster na 2019 Seminatec no dia 11 de abril de 2019, na Unicamp, com o título “*The Increased Efficiency of The Amorphous/ Silicon Heterojunction Solar Cells with Silicon Micro-Channels In Back Side Substrate*”, em Campinas, São Paulo, Brasil. Este trabalho está publicado na

forma de *abstract* estendido no *proceedings* do evento, nas páginas 17 e 18 da sessão 4, como *paper* 17, ISBN: 978-65-5093-000-4 (SWART et al., 2019);

5.3. Trabalhos futuros

Como trabalhos futuros podem ser citados:

- I) A obtenção dos índices de refração dos filmes de a-Si:H, através da deposição destes filmes em material refratário, como ouro, ou através da deposição de uma camada mais espessa ($\sim 1 \mu\text{m}$) sobre um substrato transparente ($\sim 1 \mu\text{m}$), utilizando o método explicado por Swanepoel, R (MULATO et al., 2000);
- II) A obtenção dos espectros FTIR, Raman e os índices de refração dos filmes de Al-Si, para compreender as estruturas destes filmes, como afetam a eficiência do dispositivo e determinação de uma ARC ideal;
- III) Melhoramento do processo de texturização, com redução da refletância de cada estrutura, ao utilizar uma máscara própria para cada padrão, estruturas menores de linhas mais finas, com possível uso de uma solução *buffer* $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$. Baseado em (NISHIMOTO; NAMBA, 2000; XI et al., 2004) com o uso $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ e CH_3COONa como soluções tipo tampo para controle dos íons Na^+ na solução;
- IV) Uma melhor investigação para corrosão dos SiMCs, no ICP-RIE utilizando SF_6/Ar como mistura de gases, com alta taxa de corrosão e paredes retas não pôde ser realizada. Contudo, conforme se aumenta o fluxo de gases, tanto de SF_6 e Ar, aumenta-se o seu consumo, apesar da diminuição do tempo de corrosão. Portanto, vale-se a pena testar a alteração dos outros parâmetros de corrosão, como pressão e PRIE, mantendo-se os valores de fluxos constantes;
- V) Fabricação de células de HMJ com os SiMCs de Al de $200 \mu\text{m}$, com os diferentes padrões de contatos posteriores abordados nesta tese, levando em consideração a espessura necessária tanto para contato quanto a ser consumida pelo plasma;
- VI) Fabricação de uma célula do tipo PERC com padrões posteriores abordados nesta tese;

- VII) Fabricação de uma célula de HJ utilizando a configuração de estrutura da S2 com: uma ARC ideal para o filme de Al-Si:H, diferentes espessuras de filmes de a-Si:H (variando de 200 nm a 1,0 μm), SiMCs com 200 μm , contatos enterrados, novo comparativo de desempenho com filmes 10 s e 20 s de Al difundidos e teste de difusão com o Al depositado sob e sobre o a-Si:H;
- VIII) A continuidade do processo de fabricação de células solares HJ com Al-Si, utilizando filmes de a-Si:H mais com maiores espessuras de 400 μm , 600 μm , 800 μm e 1000 μm ;

Referências

- ABDULLAH, M. H.; RUSOP, M. Novel ITO/arc-TiO₂ antireflective conductive substrate for transmittance enhanced properties in dye-sensitized solar cells. **Microelectronic Engineering**, v. 108, p. 99–105, 2013.
- AL-ASHOURI, A. et al. Monolithic perovskite/silicon tandem solar cell with >29% efficiency by enhanced hole extraction. **Science**, v. 370, n. 6522, p. 1300–1309, 11 dez. 2020.
- AL-SHAHRI, O. A. et al. Solar photovoltaic energy optimization methods, challenges and issues: A comprehensive review. **Journal of Cleaner Production**, v. 284, p. 125465, 2021.
- ALANSI, M. et al. Etching Process Development of SiO₂ Etching Using Inductively Coupled Plasma. **Wireless Personal Communications**, v. 86, n. 3, p. 1241–1263, 2016.
- ALIHOSSEINI, Y. et al. Effect of a micro heat sink geometric design on thermo-hydraulic performance: A review. **Applied Thermal Engineering**, v. 170, p. 114974, 1 abr. 2020.
- ALVAREZ, H. DA S. et al. Hydrogenated amorphous silicon films deposited by electron cyclotron resonance chemical vapor deposition at room temperature with different radio frequency chuck powers. **Thin Solid Films**, v. 690, n. October 2018, p. 137534, 3 set. 2019.
- ALVAREZ, H. S. **Formação e caracterização de filmes de silício amorfo hidrogenado depositado por ECR-CVD**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2017.
- ALVAREZ, H. S. et al. NH₄OH-B silicon texturing of periodic v-groove channels, upright, and inverted pyramids structures. **IEEE Journal of Photovoltaics**, v. 11, n. 3, p. 570–574, 2021a.
- ALVAREZ, H. S. et al. Silicon Micro-Channel Definition via ICP-RIE Plasma Etching Process Using Different Aluminum Hardmasks. **Journal of Microelectromechanical Systems**, v. 30, n. 4, p. 668–674, 2021b.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State of Physics**. [s.l.] Holt-Saunders, 1976.
- BACK, D. et al. Design, Fabrication, and Characterization of a Compact Hierarchical Manifold Microchannel Heat Sink Array for Two-Phase Cooling. **IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology**, v. 9, n. 7, p. 1291–1300, 1 jul. 2019.
- BACKGROUNDERS, S. I. A. The International Technology Roadmap for. **37th European**

Photovoltaic Solar Energy Conference (EUPVSEC), n. September, p. 7–11, 2020.

BAGOLINI, A. et al. Silicon Deep Reactive Ion Etching with aluminum hard mask. **Materials Research Express**, v. 6, n. 8, 2019.

BASHER, M. K. et al. Effect of pyramidal texturization on the optical surface reflectance of monocrystalline photovoltaic silicon wafers. **Optik**, v. 172, n. July, p. 801–811, 2018.

BENDA, V.; ČERNÁ, L. PV cells and modules – State of the art, limits and trends. **Heliyon**, v. 6, n. 12, 2020.

BESSELER, E. **Construção e caracterização de um reator indutivo : ICP para corrosão de materiais**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Eletrica e de Computaçã, 2008.

BIP, A. V. S. **65th AV 2018, Program Book**. Disponível em: <<https://avssymposium.org/AVS2018/Meetings/ProgramBookDownload/FinalAbstract>>. Acesso em: 11 jun. 2021.

BLAKENEY, K. J.; WINTER, C. H. Atomic Layer Deposition of Aluminum Metal Films Using a Thermally Stable Aluminum Hydride Reducing Agent. **Chemistry of Materials**, v. 30, n. 6, p. 1844–1848, 2018.

BLAKERS, A. W. et al. 22.8% efficient silicon solar cell 22.8 % efficient siHcon solar cell. **Citation: Applied Physics Letters J. Appl. Phys. Appl. Phys. Lett.7% efficiency Appl. Phys. Lett. Appl. Phys. Lett. Phys. Lett**, v. 551, n. 48, p. 2998–602, 1989.

BLIZNETSOV, V. et al. Deep SiO₂ etching with Al and AlN masks for MEMS devices. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, v. 25, n. 8, p. 87002, 2015.

CAMPINAS, U. E. D. E. et al. rxi-uV!-0. 1984.

CARNIO, C. V. et al. **TiN gate electrodes fabrication by Ti e-beam evaporation and ECR plasma nitridation**. Materials for Advanced Metallization - MAM 2016. **Anais...**Brussels, Belgium: 2016

CÉSAR, R. R. **Desenvolvimento de dispositivos de efeito de campo sensível a íons (EIS e ISFET) com diferentes eletrodos integrados (Al, Al₂O₃/Al, Grafeno/TiN, TiN e Au/Ti) de referência**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2020.

CHAPIN, D. M.; FULLER, C. S.; PEARSON, G. L. A New Silicon p-n Junction Photocell for

Converting Solar Radiation into Electrical Power. **Silicon Solar Energy Converters Journal of Applied Physics**, v. 25, p. 534, 1954.

CHEN, H. Y. et al. Enhanced photovoltaic performance of inverted pyramid-based nanostructured black-silicon solar cells passivated by an atomic-layer-deposited Al₂O₃ layer. **Nanoscale**, v. 7, n. 37, p. 15142–15148, 2015.

CHEN, P. L. et al. **Investigation of P-type Hydrogenated Nanocrystalline Silicon Grown by VHF-PECVD as Emitter in Silicon Heterojunction Solar Cells**. 2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, WCPEC 2018 - A Joint Conference of 45th IEEE PVSC, 28th PVSEC and 34th EU PVSEC. **Anais...**2018a

CHEN, W. et al. Difference in anisotropic etching characteristics of alkaline and copper based acid solutions for single-crystalline Si. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 2–9, 2018b.

CORTES, A. D. S. **Desenvolvimento de células fotovoltaicas utilizando silício grau metalúrgico melhorado (Si-GMM)**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2011.

DINIZ, J. A.; DOI, I.; SWART, J. W. Insulators obtained by electron cyclotron resonance plasmas on Si or GaAs. **Materials Characterization**, v. 50, n. 2, p. 135–147, 2003.

DIOP, M. M. et al. Optimization and Modeling of Antireflective Layers for Silicon Solar Cells : In Search of Optimal Materials. p. 705–722, 2018.

DOBZANÓSKI, L. A. et al. Silicon solar cells with Al₂O₃ antireflection coating. **Central European Journal of Physics**, v. 12, n. 9, p. 666–670, 2014.

DONNELLY, V. M.; KORNBLIT, A. Plasma etching: Yesterday, today, and tomorrow. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 31, n. 5, p. 050825, set. 2013.

Energy Table for EDS Analysis. Disponível em: <<https://www.unamur.be/services/microscopie/sme-documents/Energy-20table-20for-20EDS-20analysis-1.pdf>>. Acesso em: 3 abr. 2020.

ENGINEERING INC, A. **Silicon Dioxide Thickness Color Chart - Addison Engineering Inc**. Disponível em: <https://irp-cdn.multiscreensite.com/934e04a5/files/uploaded/ColorChart_SiliconDioxide.pdf>. Acesso em: 14 ago. 2020.

FAN, Y. et al. Differences in etching characteristics of TMAH and KOH on preparing inverted pyramids for silicon solar cells. **Applied Surface Science**, v. 264, p. 761–766, 2013.

FASHINA, A. A. et al. Surface texture and optical properties of crystalline silicon substrates. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 7, n. 6, 2015.

FELDMANN, F. et al. Passivated rear contacts for high-efficiency n-type Si solar cells providing high interface passivation quality and excellent transport characteristics. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 120, n. PART A, p. 270–274, 2014.

FERNANDES, S. H. **Desenvolvimento de transistor de efeito de campo com porta estendida (EGFET) para quantificação da massa de fósforo removida de pacientes renais crônicos nas sessões de hemodiálise**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2021.

FILMETRICS. **Spectral Reflectance Calculator for Thin-Film Stacks**. Disponível em: <[https://www.filmetrics.com/reflectance-calculator?wmin=200&wmax=1000&wstep=1&angle=0&pol=s&units=A&mat\[\]=Air&d\[\]=0&mat\[\]=2.140&d\[\]=736&mat\[\]=Si&d\[\]=0&sptype=r](https://www.filmetrics.com/reflectance-calculator?wmin=200&wmax=1000&wstep=1&angle=0&pol=s&units=A&mat[]=Air&d[]=0&mat[]=2.140&d[]=736&mat[]=Si&d[]=0&sptype=r)>.

FRANSSILA, S. **Introduction to Microfabrication**. [s.l.: s.n.].

GANGOPADHYAY, U. et al. Role of hydrazine monohydrate during texturization of large-area crystalline silicon solar cell fabrication. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 90, n. 18–19, p. 3094–3101, 2006.

GANJI, B. A.; MAJLIS, B. Y. **Deep trenches in silicon structure using DRIE method with aluminum as an etching mask**. IEEE International Conference on Semiconductor Electronics, Proceedings, ICSE. **Anais...2006**

GASVODA, R. **66th AVS 2019, Program Book**. Disponível em: <https://www2.avso.org/symposium2019/ProgramBooks/ProgramBook_Topic_TF.pdf>. Acesso em: 11 jun. 2021.

GEISZ, J. F. et al. Six-junction III–V solar cells with 47.1% conversion efficiency under 143 Suns concentration. **Nature Energy** **2020 5:4**, v. 5, n. 4, p. 326–335, 13 abr. 2020.

GEORGE, S. M. Atomic Layer Deposition : An Overview. p. 111–131, 2010.

GLOECKLER, M.; SANKIN, I.; ZHAO, Z. CdTe solar cells at the threshold to 20% efficiency. **IEEE Journal of Photovoltaics**, v. 3, n. 4, p. 1389–1393, 2013.

GREEN, M. A. **Solar cells: operating principles, technology, and system applications**. [s.l.] Englewood Cliffs, 1982.

GREEN, M. A. The Passivated Emitter and Rear Cell (PERC): From conception to mass production. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 143, p. 190–197, 2015.

GREEN, M. A. et al. Solar cell efficiency tables (Version 58). **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 29, n. 7, p. 657–667, 2021.

HELSCH, G.; DEUBENER, J. Compatibility of antireflective coatings on glass for solar applications with photocatalytic properties. **Solar Energy**, v. 86, n. 3, p. 831–836, 2012.

HERNÁNDEZ, J. L. et al. High efficiency silver-free heterojunction silicon solar cell. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 51, n. 10 PART 2, p. 3–5, 2012.

HÖNL, S. et al. Highly selective dry etching of GaP in the presence of Al_xGa_{1-x}P with a SiCl₄/SF₆ plasma. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 51, n. 18, 2018.

HUANG, Y. et al. UV-Raman scattering of thin film Si with ultrathin silicon oxide tunnel contact for high efficiency crystal silicon solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 192, n. December 2018, p. 154–160, 2019.

Inductively Coupled Plasma RIE Etching (ICP) - Oxford Instruments. Disponível em: <<https://plasma.oxinst.com/technology/icp-etching>>. Acesso em: 12 jan. 2021.

ISE, P. R. I. F. O. R. S. E. S. **Photovoltaics Report**. Freiburg: [s.n.].

JÄGER-WALDAU, A. **PV Status Report 2019**. [s.l.: s.n.].

JIA, X.; ZHOU, C.; WANG, W. Optimization of the Surface Structure on Black Silicon for Surface Passivation. **Nanoscale Research Letters**, v. 12, n. 1, p. 0–6, 2017.

KAMINSKI, P. M.; WOMACK, G.; WALLS, J. M. Broadband anti-reflection coatings for thin film photovoltaics. **2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference, PVSC 2014**, n. 1, p. 2778–2783, 2014.

KERN, W. Evolution of silicon wafer cleaning technology. **Proceedings - The Electrochemical Society**, v. 90, n. 9, p. 3–19, 1990.

KERN, W.; PUOTINEN, D. A. Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology. **Rca Review**, v. 31, n. 2, p. 187–206, 1970.

KIM, K. H. et al. Record high efficiency of screen-printed silicon aluminum back surface field solar cell: 20.29%. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 56, n. 8S2, p. 08MB25, 2017.

LAMBERTZ, A. et al. Preparation and measurement of highly efficient a-Si:H single junction solar cells and the advantages of $\mu\text{-SiO}_x\text{:H}$ n-layers. n. May, 2015.

LEE, J. W. et al. Comparison of dry etch damage in GaAs/AlGaAs heterojunction bipolar transistors exposed to ECR and ICP Ar plasmas. **Solid-State Electronics**, v. 42, n. 5, p. 733–742, 1998.

LIANG, W. et al. Highly reproducible c-Si texturing by metal-free TMAH etchant and monoTEX agent. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 222, n. June 2020, p. 110909, 2021.

LIN, C. C. et al. Tetramethylammonium hydroxide poisoning. **Clinical Toxicology**, v. 48, n. 3, p. 213–217, 2010.

MA, K. et al. Texturization and rounded process of silicon wafers for heterojunction with intrinsic thin-layer solar cells. **Frontiers of Optoelectronics**, v. 7, n. 1, p. 46–52, 4 mar. 2014.

MADOU, M. J. **Fundamentals of Microfabrication The Science of Miniaturization**. [s.l.] Boca Raton, 2002.

MANDAL, N. C. et al. Evolution of PERC from Al-BSF: optimization based on root cause analysis. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 126, n. 7, p. 1–10, 2020.

MANERA, G. A. **Dieletricos de porta de oxinitreto de silicio obtidos por plasma ECR**. Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas, 2004.

MARCINS, G. et al. Crystallization processes of amorphous Si by thermal annealing and pulsed laser processing. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 23, n. 1, 2011.

MARTINO, J. A. **Proceedings of XV Workshop on Semiconductors and Micro & Nano Technology - 2021**. [s.l.: s.n.].

MATEOS, D. et al. Thin $\text{SiO}_2/\text{a-Si:H}/\text{SiO}_2$ multilayer insulators obtained by electron cyclotron resonance chemical vapor deposition at room temperature for possible application in non-volatile memories. **Thin Solid Films**, v. 628, p. 96–100, 2017.

MATSUMOTO, Y.; YU, Z. P-type polycrystalline Si films prepared by aluminum-induced

crystallization and doping method. **Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers**, v. 40, n. 4 A, p. 2110–2114, 2001.

MEGHERBI, M. L. et al. Analysis of the Forward I–V Characteristics of Al-Implanted 4H-SiC p-i-n Diodes with Modeling of Recombination and Trapping Effects Due to Intrinsic and Doping-Induced Defect States. **Journal of Electronic Materials**, v. 47, n. 2, p. 1414–1420, 2018.

MERCK PERFORMANCE MATERIALS GMBH. Technisches Datenblatt AZ 1500 Series. v. 49, n. 611, p. 3, 2016.

MERCK PERFORMANCE MATERIALS GMBH. Technical Data Sheet AZ 5214 E Photoresist. http://www.microchemicals.net/micro/Az_5214E.pdf, v. 49, n. 611, 2017.

MESTANZA, S. N. M. et al. Characterization and modeling of antireflective coatings of SiO₂, Si₃N₄, and SiO_xN_y deposited by electron cyclotron resonance enhanced plasma chemical vapor deposition. **Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena**, v. 24, n. 2, p. 823–827, 2006.

MULATO, M. et al. Determination of thickness and optical constants of amorphous silicon films from transmittance data. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 14, p. 2133–2135, 2000.

MULLIGAN, W. W. P. et al. Manufacture of solar cells with 21% efficiency. **Proc. 19th EPVSEC**, n. 408, p. 3–6, 2004.

NAST, O. et al. Aluminum-induced crystallization of amorphous silicon on glass substrates above and below the eutectic temperature. **Applied Physics Letters**, v. 73, n. 22, p. 3214–3216, 1998.

NAST, O.; WENHAM, S. R. Elucidation of the layer exchange mechanism in the formation of polycrystalline silicon by aluminum-induced crystallization. **Journal of Applied Physics**, v. 88, n. 1, p. 124–132, 2000.

NEUDECK, G.; NEUDECK, G. W. **The PN Junction Diode Volume 2 of Modular series on solid state devices**. Segunda ed. [s.l.] Addison-Wesley, 1989.

NICK84. **Spectrum of Solar Radiation (Earth)**. Disponível em: <<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=24648395>>.

NISHIMOTO, Y.; NAMBA, K. Investigation of texturization for crystalline silicon solar cells with sodium carbonate solutions. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 61, n. 4, p. 393–402, 2000.

NREL. **Best Research-Cell Efficiencies**. Disponível em: <<https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies-rev210726.pdf>>. Acesso em: 13 out. 2021.

OGATA, Y. H. et al. Oxidation of Porous Silicon in Dry and Wet Environments under Mild Temperature Conditions. **Journal of Porous Materials**, v. 7, n. 1, p. 63–66, jan. 2000.

PAL, B. et al. Texturization of Multi Crystalline Silicon without Conventional Alkaline and Acidic Solution for Solar Cell Processing. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 14, p. 12684–12688, 2017.

PAPET, P. et al. Pyramidal texturing of silicon solar cell with TMAH chemical anisotropic etching. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 90, n. 15, p. 2319–2328, 2006.

PASCON, A. M. **Desenvolvimento de transistores de efeito de campo baseados em eletrodos de Nitreto de Tântalo e em canais de Grafeno transferidos por dieletroforese (DEF) ou por litografia e corrosão seca**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2016.

PELLEGRINO, D. et al. Ion-Irradiated 4H-SiC p – n Junctions. p. 1–16, 2021.

PENG, S. et al. Grown Low-Temperature Microcrystalline Silicon Thin Film by VHF PECVD for Thin Films Solar Cell. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, p. 1–5, 2015.

Periodic Table and X-Ray Emission Line Lookup Chart – Amptek – X-Ray Detectors and Electronics. Disponível em: <<https://www.amptek.com/resources/periodic-table-and-x-ray-emission-line-lookup-chart>>. Acesso em: 3 abr. 2020.

PERROS, A. et al. Plasma etch characteristics of aluminum nitride mask layers grown by low-temperature plasma enhanced atomic layer deposition in SF₆ based plasmas. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 30, n. 1, p. 011504, 2012.

PETER, W.; ULI, W. **Physics of Solar Cells: From Principles to New Concepts**. 2nd. ed. [s.l.] Weinheim : Wiley-VCH, 2005.

POLYANSKIY, M. N. **Refractive index database**. Disponível em:

<<https://refractiveindex.info/>>. Acesso em: 28 out. 2021.

RAHMAN, T.; NAVARRO-CÍA, M.; FOBELETS, K. High density micro-pyramids with silicon nanowire array for photovoltaic applications. **Nanotechnology**, v. 25, n. 48, 2014.

RICHTER, A. et al. n-Type Si solar cells with passivating electron contact: Identifying sources for efficiency limitations by wafer thickness and resistivity variation. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 173, n. March, p. 96–105, 2017.

SAHA, S. et al. Improved Cleaning Process for Textured ~25 µm Flexible Mono-Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cells with Metal Backing. **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, v. 3, n. 7, p. Q142–Q145, 2014.

SARKIN, A. S.; EKREN, N.; SAĞLAM, Ş. A review of anti-reflection and self-cleaning coatings on photovoltaic panels. **Solar Energy**, v. 199, n. June 2019, p. 63–73, 2020.

SATO, D.; YAMADA, N. Review of photovoltaic module cooling methods and performance evaluation of the radiative cooling method. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 104, n. December 2018, p. 151–166, 2019.

SCHNAKENBERG, U. et al. NH₄OH-based Etchants for Silicon Micromachining: Influence of Additives and Stability of Passivation Layers. v. 27, p. 25–27, 1991.

Semiconductor Process. Disponível em: <<http://www.buysemi.net/?r=s142801&c=95/106>>. Acesso em: 14 ago. 2020.

Sheet resistance calculator. Disponível em: <[https://www2.pvlighthouse.com.au/calculators/Sheet resistance calculator/Sheet resistance calculator.aspx](https://www2.pvlighthouse.com.au/calculators/Sheet%20resistance%20calculator/Sheet%20resistance%20calculator.aspx)>. Acesso em: 17 ago. 2021.

SILVA, A. R. **Texturização da Superfície de Silício Monocristalino com NH₄OH e Camada Antirrefletora para Aplicações em Células Fotovoltaicas compatíveis com tecnologia CMOS**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação, 2012.

SILVA, A. R. et al. The surface texturing of monocrystalline silicon with NH₄OH and ion implantation for applications in solar cells compatible with CMOS technology. **Energy Procedia**, v. 44, n. May 2013, p. 132–137, 2014.

SKOPLAKI, E.; PALYVOS, J. A. On the temperature dependence of photovoltaic module

electrical performance: A review of efficiency/power correlations. **Solar Energy**, v. 83, n. 5, p. 614–624, 2009.

SLADE, A.; GARBOUSHIAN, V. 27.6% Efficient Silicon Concentrator Solar Cells for Mass Production. **Technical Digest, 15th International ...**, n. January 2005, p. 1–2, 2005.

SMETS, A. et al. **Solar Energy: The physics and engineering of photovoltaic conversion, technologies and systems**. Cambridge: UIT Cambridge Limited, 2016.

SMITH, A. W.; ROHATGI, A. Ray tracing analysis of the inverted pyramid texturing geometry for high efficiency silicon solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 29, n. 1, p. 37–49, 1993.

SREEHARI, D.; SHARMA, A. K. On thermal performance of serpentine silicon microchannels. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 146, n. August, p. 106067, 2019.

STREETMAN, B. G.; KUMAR BANERJEE, S. **Solid State Electronic Devices**. 2006.

SWARNALATHA, V. et al. Modified TMAH based etchant for improved etching characteristics on Si{1 0 0} wafer. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, v. 27, n. 8, 2017.

SWART, J. et al. **Workshop Proceedings of the XIV Workshop on Semiconductors and Micro & Nano Technology: Seminatec 2019**. [s.l.: s.n.].

SZE, S. M.; NG, K. K. **Physics of Semiconductor Devices**. [s.l.] Wiley, 2006.

TAGUCHI, M. et al. HITTM Cells - High-Efficiency Crystalline Si Cells with Novel Structure. **Prog. Photovolt: Res. Appl.**, v. 8, n. January, p. 503–513, 2000.

TAGUCHI, M. et al. 24.7% Record efficiency HIT solar cell on thin silicon wafer. **IEEE Journal of Photovoltaics**, v. 4, n. 1, p. 96–99, 2014.

TAYLOR, N.; JÄGER, W. A. **JRC Photovoltaics Market development report**. [s.l.: s.n.].

VAZSONYI, E. et al. Improved anisotropic etching process for industrial texturing of silicon solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 57, n. 2, p. 179–188, 1999.

VDMA. International Technology Roadmap for Photovoltaic. **Itrpv**, v. 11th Editi, n. April, p. 76, 2020.

- VICTORIA, M. et al. Solar photovoltaics is ready to power a sustainable future. **Joule**, v. 5, n. 5, p. 1041–1056, 2021.
- WANG, C. et al. Poly-Si films with low aluminum dopant containing by aluminum-induced crystallization. **Science China: Physics, Mechanics and Astronomy**, v. 53, n. 1, p. 111–115, 2010.
- WANG, G. et al. pMOSFETs Featuring ALD W Filling Metal Using SiH₄ and B₂H₆ Precursors in 22 nm Node CMOS Technology. **Nanoscale Research Letters**, v. 12, p. 4–9, 2017a.
- WANG, P. et al. Periodic Upright Nanopyramids for Light Management Applications in Ultrathin Crystalline Silicon Solar Cells. **IEEE Journal of Photovoltaics**, v. 7, n. 2, p. 493–501, 2017b.
- WANG, Q. **Status of Crystalline Silicon Thin Film Solar Cells**. NIST/UL Workshop on Photovoltaic Materials Durabilit. **Anais...**Gaithersburg, MD USA: 2019Disponível em: <<https://www.nist.gov/system/files/documents/2020/01/15/Wang.pdf>>. Acesso em: 17 out. 2021
- WANG, Y. et al. Micro-structured inverted pyramid texturization of Si inspired by self-assembled Cu nanoparticles. **Nanoscale**, v. 9, n. 2, p. 907–914, 2017c.
- WENHAM, S. R. et al. **Applied Photovoltaics**. Second ed. [s.l.] Earthscan, 2007.
- WILLIAMS, K. R. et al. Etch Rates for Micromachining Processing — Part II. **Journal of Microelectromechanical Systems**, v. 12, n. 6, p. 761–778, dez. 2003.
- WILLIAMS, K. R.; MULLER, R. S. Etch rates for micromachining processing. **Journal of Microelectromechanical Systems**, v. 5, n. 4, p. 256–269, 1996.
- WILSON, G. M. et al. The 2020 photovoltaic technologies roadmap. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 53, n. 49, 2020.
- XI, Z. et al. Investigation of texturization for monocrystalline silicon solar cells with different kinds of alkaline. **Renewable Energy**, v. 29, n. 13, p. 2101–2107, 2004.
- YANG, J. et al. Researching the Aluminum Nitride Etching Process for Application in MEMS Resonators. **Micromachines**, v. 6, n. 2, p. 281–290, 16 fev. 2015.
- YANG, L. et al. 18.87%-efficient inverted pyramid structured silicon solar cell by one-step Cu-

assisted texturization technique. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 166, n. November 2016, p. 121–126, 2017.

YAO, L. et al. Analysis of Antireflection Performance of V-Ring Groove Structures for Photovoltaic Crystal Silicon Solar Cells. **Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science**, v. 217, n. 5, p. 1–12, 2020.

YOSHIKAWA, K. et al. Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%. **Nature Energy**, v. 2, n. 5, 2017.

YU, P. Y.; CARDONA, M. **Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties** Springer Science & Business Media, , 2010.

ZAERA, F. **The surface chemistry of atomic layer depositions of solid thin films** *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012.

ZAHID, M. A. et al. Improved optical and electrical properties for heterojunction solar cell using Al₂O₃/ITO double-layer anti-reflective coating. **Results in Physics**, v. 28, p. 104640, 2021.

ZELLAMA, K. et al. Crystallization in amorphous silicon. **Journal of Applied Physics**, v. 50, n. 11, p. 6995–7000, 1979.

ZHANG, D. et al. Design and fabrication of a SiO_x/ITO double-layer anti-reflective coating for heterojunction silicon solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 117, p. 132–138, 2013.

ZHAO, J.; WANG, A.; GREEN, M. A. Double Layer Antireflection Coating for High-Efficiency Passivated Emitter Silicon Solar Cells. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 41, n. 9, p. 1592–1594, 1994.

Anexo A

Neste anexo uma breve introdução sobre as junções pn e metal-semicondutor (M-S) será realizada.

Junção pn

Materiais semicondutores podem ser definidos como aqueles cuja condução é ausente a uma temperatura de zero Kelvins, mas se torna observável a temperaturas inferiores ao seu ponto de fusão. Isto se deve a existência de uma banda proibida (*band gap* ou *energy gap*) de energia do material entre o topo da camada de valência (região de maior densidade, para $T > 0$, e totalmente ocupada por elétrons para $T = 0$ K) e o fundo da camada de condução (região de menor densidade, para $T > 0$, e totalmente desocupada por elétrons para $T = 0$ K). Sua energia (E_g) tem como tamanho definido sendo a diferença entre o limite do nível mínimo de energia da camada de condução (E_c) e o limite do nível máximo da camada de valência (E_v). Sendo esta, a energia necessária para que os elétrons saia de do fundo da camada de condução para do topo da camada de valência devido a perturbação térmica, eletromagnética, magnética e de pequenas quantidades de impurezas. Para os materiais semicondutores convencionais, como Si, GaAs e Ge, E_g tem como valor máximo de 2,0 eV (ASHCROFT; MERMIN, 1976; NEUDECK; NEUDECK, 1989; SZE; NG, 2006; YU; CARDONA, 2010).

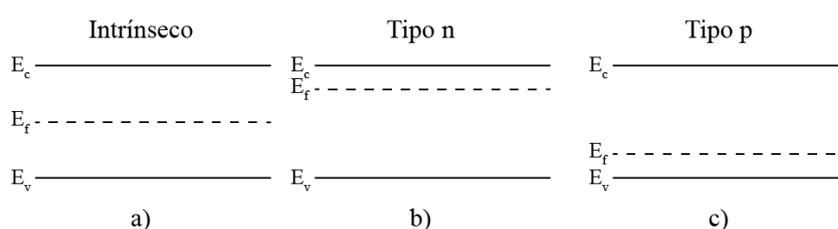


Fig. A.0.1: diagrama de bandas de um semicondutor intrínseco (a), tipo n (b) e tipo p (c). (SZE; NG, 2006) (adaptado)

A Fig. A.0.1 exhibe o diagrama de banda de um semicondutor intrínseco (Fig. A.0.1.a), sem impurezas, e degenerados do tipo-n (Fig. A.0.1.b), dopados com impurezas doadoras (elétrons), e do tipo-p (Fig. A.0.1.c), dopado com impurezas receptoras (lacunas ou *holes*). Nesta imagem, indica-se também a probabilidade de ocupação dos elétrons em diferentes níveis de energia (nível de Fermi ou potencial químico), para estes três tipos de semicondutores,

estando: a) no meio do band gap, para o semiconductor intrínseco; b) próximo da camada de condução, para o semiconductor do tipo-n; c) próximo a camada de valência, para o semiconductor do tipo-p.

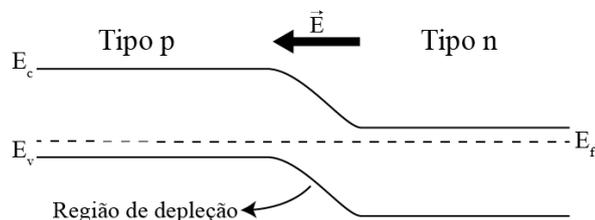


Fig. A.0.2: estrutura física de uma junção pn com o campo elétrico (\vec{E}) indicado. (SZE; NG, 2006) (adaptado)

Ao se realizar o contato (junção) entre os semicondutores do tipo p e n, há a difusão de seus portadores majoritários (elétrons do semiconductor do tipo n para o p e lacunas do semiconductor do tipo p para o n), causando o aparecimento de uma densidade de cargas positivas na borda da junção do semiconductor do tipo n e, da mesma forma, o aparecimento de cargas negativas na borda da junção do semiconductor do tipo p. Após o equilíbrio térmico, com o alinhamento do nível de Fermi dos dois materiais, este excesso de portadores minoritários em cada lado da junção (elétrons no semiconductor do tipo p e lacunas no do tipo n) formam uma barreira de potencial (região de depleção), de tamanho proporcional a dopagem de cada lado e um campo elétrico (\vec{E}).

Junção M-S

Ao se depositar um metal sobre um semiconductor do tipo p ou n, no caso deste trabalho alumínio (Al) sobre silício monocristalino (c-Si) do tipo p (p:c-Si) e n (n:c-Si), cria-se, devido aos seus diferentes níveis de energia, junções metal-semiconductor (M-S) retificadoras e a não retificadoras (ôhmica). Estes dois tipos de comportamentos, em face a aplicação de potencial elétrico externo, podem ser caracterizados pela dificuldade do elétron (e^-), no caso de um junção M-S:n, ou da lacuna (h^+), junção M-S:p, de trespassar a barreira de potência formada. A Fig. A.0.3 mostra a diagramação desta junção, antes e após o contato, com exemplificação dos tipos de curvas retificadoras e ôhmicas. Nesta imagem, estão indicados as respectivas funções trabalho (diferença de energias entre o nível de vácuo e o nível de Fermi) de cada material, além de E_F , E_c , E_v . Como o Al tem uma função trabalho (ϕ_{Al}) menor que o p:c-Si ($\phi_{p:c-Si}$), Fig. A.0.3.a, uma barreira de potencial Schottky de altura Φ_B , é criada na região da camada de valência, Fig. A.0.3.b. Quando um potencial externo é aplicado, um fluxo não linear (retificador) de lacunas

é criado, Fig. A.0.3.c, aumentando a resistência de contato entre as interfaces desta junção. Contudo, ao se deslocar o seu nível de Fermi para mais próximo da camada de valência, com o aumento de sua dopagem ($p:c\text{-Si} \rightarrow p^+:c\text{-Si}$), amplia-se a sua função trabalho ($\phi_{p^+:c\text{-Si}} > \phi_{p:c\text{-Si}}$) Fig. A.0.3.d, e, conseqüentemente, a altura da barreira Schottky, enquanto estreita-se a largura da depleção desta junção Fig. A.0.3.e. Possibilitando, a criação de um fluxo linear de corrente (ôhmico) devido ao tunelamento quântico das lacunas pela barreira e a redução da de contato entre as interfaces desta junção Fig. A.0.3.f. No caso de uma junção M-S:n para qual $\phi_{Al} < \phi_{n:c\text{-Si}}$, Fig. A.0.3.g, cria-se uma pequena barreira de potencial, que ainda possibilita o fluxo de livre de elétrons do semiconductor para o metal (Fig. A.0.3.h). Por isto, neste trabalho, dopou-se as correspondentes regiões de contatos posteriores das lâminas de n:c-Si e p:c-Si n^+ , com difusão de fósforo, e p^+ , com difusão de alumínio, para a redução da resistência de contato entre o metal e o semiconductor (PETER; ULI, 2005).

Diagrama de banda de junção M-S

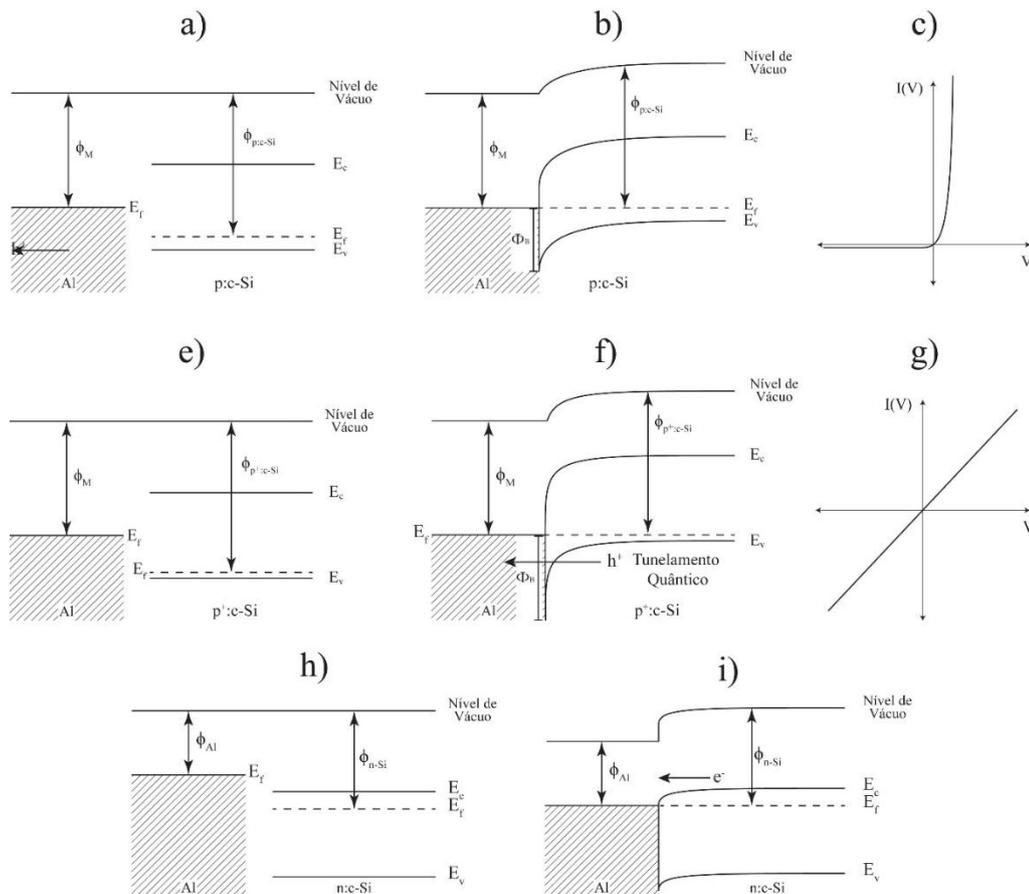


Fig. A.0.3: diagrama de bandas de uma junção do M-S, para o semiconductor n:c-Si e $n^+:c\text{-Si}$, tal que antes (a e d) e depois (b e e) do contato, com a esquematização da barreira Schottky (Φ_B) formada por estas junções, e as curvas

retificadora (c) e ôhmica (f) obtidas após estes contatos. Com E_c sendo a energia da banda de condução, E_v a energia da banda de valência e E_f a energia do nível de Fermi. (ASHCROFT; MERMIN, 1976; SZE; NG, 2006)

Anexo B

Neste anexo, serão explicitados os métodos de caracterização realizados nas células PV a partir de suas curvas IV obtidas com e sem iluminação.

Caracterização sem Iluminação

Como uma célula fotovoltaica nada mais é que um diodo de junção pn, sua curva característica sem iluminação, apresenta um comportamento retificador, com o dispositivo conduzindo consideravelmente na região de tensão maior que zero ($V > 0$), região de polarização direta, e quase nada de maneira constante na região de tensão menor que zero ($V < 0$), região de polarização reversa. Em sua região direta de operação, sua curva pode aproximada pode ser descrita a partir de uma relação exponencial, como mostrado na Eq. B.0.1:

$$I(V) = I_s e^{\frac{V}{\eta V_T}} \quad \text{Eq. B.0.1}$$

Sendo:

I_s - A corrente de saturação, um termo constante extraído da região reversa do plote semilog das curvas IV ou calculado através da Eq. B.0.1, caso não apresente tal comportamento devido a alguma possível corrente de fuga;

η - o fator idealidade, um termo intrínseco ao dispositivo que varia idealmente entre 1 e 2. Sendo valores maiores ou próximos 2 indicativos de uma alta corrente de recombinação e próximos ou iguais a 1 (ideal) o domínio das correntes de difusão. Este parâmetro foi calculado a partir da razão entre o coeficiente angular da reta de variação da tensão para uma década de corrente na região de polarização direta no plote semilog das curvas IV, próximo a região de condução, e a variação de 60 mV/década para um diodo ideal (Eq. B.0.2);

$$\eta = \frac{\alpha}{60 \text{ mV}} \quad \text{Eq. B.0.2}$$

V_T - o potencial térmico, uma constante dependente da temperatura, descrita como sendo:

$$V_T = \frac{k_B T}{q} \quad \text{Eq. B.0.3}$$

Com k_B a constante de Boltzmann igual a $8,62 \cdot 10^{-5}$ eV/K, T a temperatura absoluta em Kelvins e q o valor da carga elétrica igual a $1,60 \cdot 10^{-19}$ C. Para a temperatura ambiente de 25 °C, o valor de V_T utilizado foi de 25,3 mV.

Além destes parâmetros intrínsecos pertencentes a equação do diodo (Eq. B.0.1) obtiveram-se também:

V_{1mA} – a tensão para a qual a corrente é 1 mA, onde começa alguma condução (*cut-in voltage*);

V_d – a tensão de condução (*cut-in voltage*) para a qual há um rápido crescimento de corrente. Este parâmetro foi obtido a partir da extrapolação da região quase linear da curva do diodo, região de queda de tensão (*voltage drop*), até cruzar com o eixo de tensão. Para os diodos usais o valor deste parâmetro varia entre 0,6 V e 0,8 V, tendo como ideal 0,7 V;

R_s – a resistência em série do diodo, foi calculada a partir do inverso do coeficiente angular da reta (α) formado pelos pontos de tensão maiores que V_d e as respectivas correntes maiores que I_s :

$$R_s = \frac{1}{\alpha} \quad \text{Eq. B.0.4}$$

Esta equação provém da queda de tensão devido a influência da resistência em série com relação a tensão ideal (V_d):

$$V = V_d - R_s I \quad \text{Eq. B.0.5}$$

Com isto pode-se reescrever a equação do diodo como sendo:

$$I (IR_s) = I_s \exp \frac{(V_d - R_s I)}{\eta V_T} \quad \text{Eq. B.0.6}$$

Com $\exp \frac{V_d}{\eta V_T}$ sendo o tempo de corrente ideal do diodo e $\exp \frac{R_s I}{\eta V_T}$ o fator de redução devido a resistência em série.

Caracterização com Iluminação

Sob iluminação, uma fotocorrente (I_{ph}), gerada pelo fluxo de portadores minoritários, se adiciona à corrente do diodo quando uma tensão é aplicada, deslocando a curva IV do diodo negativamente para uma junção pn (Eq. B.0.7).

$$I(V) = I_s \exp\left(\frac{V}{\eta V_T}\right) - I_{ph} \quad \text{Eq. B.0.7}$$

Desta nova curva, os seguintes parâmetros básicos foram extraídos e calculados para caracterizar a performance das células fotovoltaicas fabricadas, utilizando uma irradiância total de 100 mW/cm² com o espectro AM1.5, e uma temperatura constante de 25 °C:

I_{SC} – a corrente de curto-circuito, a corrente que corre através dos terminais de medida da célula quando os eletrodos estão em curto-circuito ($V = 0$). I_{SC} é dependente do fluxo de fótons incidente, das propriedades ópticas da célula e de sua área. Esta é máxima corrente que a célula pode gerar.

$$I = I_{1S} \left[\exp\left(\frac{V - IR_S}{\eta_1 V_T}\right) - 1 \right] + \frac{V - IR_S}{R_p} - I_{ph} \quad \text{Eq. 0.8}$$

V_{OC} – tensão de circuito aberto, é o potencial intrínseco do dispositivo para quando não há nenhuma corrente fluindo nos terminais da célula ($I = 0$). Dependente da densidade de fotocorrente gerada e da corrente de saturação (Eq. 0.9). Este é a máxima tensão que a célula pode gerar.

$$V_{OC} = V_T \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1\right) \approx V_T \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s}\right) \quad \text{Eq. 0.9}$$

$P_{m\acute{a}x}$ – potência no ponto máximo de geração

$$P_{m\acute{a}x} = V_{m\acute{a}x} I_{m\acute{a}x} \quad \text{Eq. B.0.10}$$

FF – fator de forma ou fator de preenchimento é a razão entre a potência máxima gerada pela célula ($P_{\text{máx}} = I_{\text{mpp}} * V_{\text{mpp}}$), nos pontos de máxima potência (mpp - *maximum power point*), ponto de operação das células e dos painéis fotovoltaicos, e o produto I_{sc} e V_{oc} :

$$FF = \frac{I_{\text{mpp}} V_{\text{mpp}}}{I_{\text{sc}} V_{\text{oc}}} \quad \text{Eq. B.0.11}$$

Sendo o fator de forma ideal descrito como sendo:

$$FF_0 = \frac{v_{\text{oc}} - \ln(v_{\text{oc}} + 0,72)}{v_{\text{oc}}} \quad \text{Eq. B.0.12}$$

Com relação a resistência em série:

$$FF = FF_0 \left(1 - \frac{R_s}{R_{\text{CH}}}\right) \quad \text{Eq. B.0.13}$$

Com relação a resistência em paralelo:

$$FF = FF_0 \left[1 - \frac{(v_{\text{oc}} + 0,7) FF_0}{v_{\text{oc}} r_{\text{sh}}}\right] \quad \text{Eq. B.0.14}$$

E_{ff} – a eficiência de conversão da célula e é calculada como sendo a razão entre a potência máxima gerada pelo dispositivo ($P_{\text{máx}}$), em seu ponto de máxima potência, e a potência incidente (P_{in}) de 100 mW/cm² (Eq. B.0.15) e A a área do dispositivo.

$$E_{\text{ff}} = \frac{P_{\text{máx}}}{P_{\text{in}}} = \frac{I_{\text{sc}} V_{\text{oc}}}{P_{\text{in}} A} \quad \text{Eq. B.0.16}$$

Parâmetros típicos de uma célula fotovoltaica comercial são $J_{\text{sc}} \approx 35 \text{ mA/cm}^2$, $V_{\text{oc}} \approx 0,65 \text{ V}$, $FF \approx 0.75 - 0.80$ e $E_{\text{ff}} \approx 17\% - 18\%$.