

# CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E MICROESTRUTURAL DE FILMES DE SILÍCIO POLICRISTALINO DEPOSITADOS POR CVD TÉRMICO PARA SUBSTRATOS DE CÉLULAS SOLARES

Igor Alessandro Silva Carvalho – [igor.carvalho@cetec.br](mailto:igor.carvalho@cetec.br)

Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC), Rede Temática em Engenharia de Materiais (REDEMAT)  
Universidade do Estado de Minas Gerais (UEMG)

André Luis Pimenta de Faria – [andrepmf@yahoo.com.br](mailto:andrepmf@yahoo.com.br)

Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC), Rede Temática em Engenharia de Materiais (REDEMAT)

José Roberto Tavares Branco – [jose.branco@cetec.br](mailto:jose.branco@cetec.br)

Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC), Rede Temática em Engenharia de Materiais (REDEMAT)

Antônia Sônia Alves Cardoso Diniz – [asacd@pucminas.br](mailto:asacd@pucminas.br)

Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais (PUC-MG)

**Resumo.** O silício cristalino (c-Si) mantém sua posição de destaque como importante produto mercadológico com uma projeção de eficiência de conversão de 28% até 2050. Camadas de filmes semicondutores de elevada pureza comprometem 50% do custo de uma célula fotovoltaica e melhorias em seus processos de produção são fundamentais para a redução dos custos. Além disso, a indústria de dispositivos fotovoltaicos é bastante dependente dos resíduos de lâminas Si com alta qualidade da indústria de microeletrônica, que possuem aproximadamente 470  $\mu\text{m}$  de espessura. Com a redução do tamanho dos dispositivos de microeletrônica esses resíduos se tornam proporcionalmente escassos. Os esforços atuais se concentram no preparo de dispositivos fotovoltaicos alternativos, baseados na redução da espessura da camada absorvedora de luz da célula solar e na busca de substratos alternativos de menor custo conhecidos como wafers equivalentes de filmes finos de silício. É bem conhecido que, nesses dispositivos, menores valores de tamanho de grão são fatores limitantes ao aumento da eficiência de células solares produzidas com pc-Si. O objetivo desse trabalho é caracterizar óptica e micro estruturalmente filmes de pc-Si preparados por deposição química de vapor de gases (CVD térmico) para servirem de referência inicial na produção de substrato de células solares de baixo custo (wafer equivalent). As caracterizações foram realizadas por microscopia Raman, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura com sinais de EBSD. Os resultados foram correlacionados com medidas adicionais de difração de raios X. Eles demonstraram a deposição de filme de Si numa estrutura multicristalina (mc-Si) de alta qualidade. Também foram observados valores de tamanho de grão consideravelmente maiores e taxas de deposição de mc-Si três vezes maiores do que valores recentemente reportados por outros autores.

**Palavras-chaves:** Silício Policristalino, Célula Solar, CVD térmico, Wafers Equivalentes, Mapeamento Raman

## 1 INTRODUÇÃO

O silício policristalino (pc-Si) mantém sua posição de destaque como importante produto mercadológico com uma projeção de eficiência de conversão de 28% até 2050 (Luque e Egedus, 2003). Camadas de filmes semicondutores de elevada pureza comprometem 50% do custo de uma célula fotovoltaica e melhorias em seus processos de produção são fundamentais para a redução dos custos (Goetzberger *et al*, 2002). Além disso, é bem conhecido que menores valores de tamanho de grão são fatores limitantes ao aumento da eficiência de células solares produzidas com pc-Si (Ghannam 1995; Beaucarne *et al*, 2004; Fujisaki *et al*, 2002; Kurbove *et al*, 2001).

A idéia de se depositar filmes de silício por CVD em substratos de baixo custo não é recente (Chu, 1977). No entanto, segundo Beaucarne *et al* (2004), muitos autores acreditam que o potencial de técnicas que atendam a essa idéia ainda não foi suficientemente explorado. Esses autores acrescentam que um dos maiores motivos para isso são os resultados iniciais desencorajadores. A restrição no crescimento dos grãos em determinados substratos, alcançando em média 1 $\mu\text{m}$ , é um desses motivos. Grãos com essa ordem de tamanho implicam em filmes com grande densidade de defeitos limitando a eficiência das células dependentes desse processo a 2% (Beaucarne *et al*, 2004). Dentre as técnicas que têm sido menos investigadas encontram-se a deposição de filmes diretamente por solução de crescimento (Gutjahr *et al*, 2000) ou a deposição química de vapores de gases (CVD).

Beaucarne *et al* (2004) relatam que, identificando-se a zona de recristalização por fusão do Si depositado, é possível se obter grãos maiores que 1mm, resultando em células solares de alta eficiência. Esses autores também estudaram em detalhes os fatores determinantes de eficiência de células solares. A análise realizada por eles permitiu identificar as áreas em que se necessita de mais atenção para que o foco de trabalho seja direcionado. Eles diagnosticaram que tanto a parte estrutural quanto a ativa do filme de Si necessitam de melhores estudos que resultem

em progressos no aumento da eficiência das células solares, cujos filmes são depositados por CVD. Também afirmam que a velocidade de recombinação nos contornos de grão de filmes de silício depositados por CVD de alta temperatura é bastante elevada ( $>30.000$  cm/s). Além disso, em células com difusão de emissores, o fenômeno da dopagem preferencial, em que os dopantes se difundem preferencialmente nos contornos de grão, domina a coleta dos portadores de carga numa região de maior profundidade do filme, criando em consequência, uma estrutura coletora bem abaixo da superfície do filme. Sendo assim, um aumento no tamanho de grão numa faixa de 1-10 $\mu$ m não implica num aumento significativo de coleta de portadores de carga e da corrente de curto circuito ( $J_{sc}$ ), mas uma difusão mais profunda nos contornos de grão sim. A maior parte das junções  $p-n$  é obtida a partir de grãos de silício policristalino que possuem uma baixa tensão de circuito aberto, tipicamente abaixo de 370 mV (Luke *et al*, 2003; Kurobe *et al*, 2001). A curva de corrente  $I-V$ , sob condições escuras para esse tipo de junção, revela que esses valores existem em função de valores de corrente de recombinação ( $J_r$ ) muito altos.  $J_r$  pode ser definida como

$$J_r = \frac{qn_i}{2} \frac{1}{\tau} \frac{\pi kT}{qE_{mr}} \exp\left(\frac{qV}{2kT}\right) \quad (1)$$

Onde  $q$  é a carga elementar,  $n_i$  é a densidade de portadores de carga intrínsecos,  $\tau$  é o tempo de vida dos portadores de carga e  $E_{mr}$  é o campo elétrico na taxa máxima de recombinação da junção. Através dessa expressão, assumindo os parâmetros típicos de uma célula solar de Si policristalino, pode-se calcular um valor aproximado para  $\tau$  de 60 ps a partir de  $J_{0,r} = 10^5$  A.cm<sup>-2</sup>. Tal quantidade abundante de recombinação origina-se provavelmente nos contornos de grão através da junção (Beaucarne *et al*, 2004). Experimentos realizados com vários tamanhos de grão na faixa de 1-10 $\mu$ m demonstraram um grande decréscimo de  $J_{0,r}$  com o aumento do tamanho de grão, confirmando a idéia de recombinação dominante nos contornos de grão. Considerando que todas as recombinações acontecem nos contornos de grão, pode-se estimar a velocidade superficial de recombinação  $S_{gb}$ . Para um tamanho de grão médio de 1  $\mu$ m foram encontrados valores dessa velocidade da ordem de 4 – 5.10<sup>6</sup> cm/s. Tal atividade de contorno de grão é um dos obstáculos ao aumento da eficiência da célula. De acordo com Barranco *et al* (2002), células solares feitas de silício policristalino são bases ideais para sistemas fotovoltaicos, no entanto, a eficiência dessas células ainda está limitada a defeitos cristalinos e suas atividades elétricas.

Na célula sem nenhum contorno de grão, a tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) encontra-se em torno de 0,5 V e a corrente de curto circuito ( $J_{sc}$ ) aumenta gradualmente e satura com o aumento da espessura do filme de silício. A eficiência da célula se mantém praticamente constante a uma espessura maior que 10  $\mu$ m. Isso sugere que essa espessura é suficiente para que a luz seja absorvida. Por outro lado, numa célula com contornos de grãos, a  $V_{oc}$  é menor do que na célula sem esses contornos (em torno de 0,1 V). Ghananm (1995) já havia feito considerações sobre o impacto do tamanho de grão na geração de corrente fotogerada em células de silício policristalino. Ele utilizou em seus estudos células de 100 a 300  $\mu$ m de espessura e constatou que o tempo de vida dos portadores de carga em silício multicristalino raramente excedia 5  $\mu$ s; a distância de difusão desses portadores é menor do que a espessura da célula solar. Conseqüentemente, a recombinação impede a coleta de portadores fotogerados na base e próximo à superfície do *bulk* de silício. Ainda, segundo ele, materiais feitos de silício com tamanhos de grãos menores que 50 $\mu$ m são encontrados nas células solares feitas de silício policristalino depositados sobre substrato de silício grau solar ou em materiais cerâmicos.

Num processo de CVD, é possível controlar a deposição em função de se manter o mais baixo possível a densidade de contornos de grão ou manter o maior tamanho de grão possível. Uma deposição por CVD diretamente sobre um substrato que não permita a formação de filmes heteroepitaxiais sempre resultará em ilhas ou crescimento *Volmer-Weber*. Filmes contínuos são formados quando as ilhas ou cristalitos coalescem uns com os outros. Num crescimento de filme desse tipo é evidente que a espessura e o tamanho de grão estão interligados. Num filme que inicia o coalescimento, o diâmetro do grão é aproximadamente igual ao dobro da altura do grão, que pode ser considerada a espessura do filme. O maior tamanho de grão que se pode obter para uma dada espessura  $W$  é igual a  $2W$  (Beaucarne *et al*, 2004). As variações estatísticas no tamanho do grão e a distância entre os grãos determinam o limite prático do tamanho de grão para  $W$ . Assim sendo, se os custos de produção limitar a uma espessura máxima de 10  $\mu$ m de filme de Si, o tamanho de grão que se deseja obter é de 10  $\mu$ m. Se, no entanto, quiser-se limitar a espessura a 5  $\mu$ m, deve-se aceitar a existência de grãos com esse tamanho ou de tamanhos menores.

Esse trabalho tem como objetivo depositar de filmes de pc-Si preparados por deposição química de vapor de gases (CVD térmico) e realizar caracterizações micro estruturais e ópticas desses filmes. Foram utilizadas técnicas de mapeamento por microscopia Raman, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura com sinais de EBSD (*electron beam diffraction scattering*) e difração de raios X (DRX). As técnicas de microscopia e espectroscopia têm muito a oferecer na caracterização micro estrutural preliminar de filmes depositados por CVD. Essas técnicas permitem identificar propriedades importantes que nortearão a continuidade de caracterizações ou a necessidade de melhorias nos processos de deposição para que os objetivos pretendidos sejam alcançados. A microscopia Raman e a difração de raios X (DRX) são técnicas conhecidas por serem aplicadas à temperatura ambiente, sem contato com as amostras e são indicadas por não serem destrutivas (Chadan Das, 2002; Zhi-Meng, 2006; Matsui, 2002; Droz, 2004; Ohta, 1999; Sandim, 2005). Quando aplicadas em conjunto, essas técnicas fornecem informações que são relevantes

para dispositivos de células solares como: cristalinidade, contornos de grão, tamanho de cristalitos e de grãos e composição química de fases.

## 2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 2.1 Deposição de filme de pc-Si por CVD térmico

Os filmes de pc-Si foram depositados sobre *wafers* de silício monocristalino com orientação cristalográfica (100) e espessura 450  $\mu\text{m}$ , cedidos pelo National Renewable Energy Laboratory (NREL), USA. Para a deposição foram utilizados potência média de 216 W, corrente 14,9 A e resistência elétrica inicial do substrato igual a 14  $\Omega$ . Foram utilizados 50ml de  $\text{SiCl}_4$ . A temperatura de entrada da mistura de gases ( $\text{H}_2 + \text{SiCl}_4$ ) igual a 21° C e de saída igual a 40° C. A temperatura do saturador encontrava-se a -11° C e do coletor de subprodutos a -73° C. A temperatura da parede do reator foi estabilizada em 78° C. O fluxo de gases foi mantido em 3l/min e a pressão foi mantida a 1atm. A Fig. 1 é uma representação esquemática do sistema laboratorial desenvolvido para a deposição dos filmes de pc-Si. O gás de arraste utilizado foi hidrogênio com pureza mínima de 99,99%, umidade máxima 10 ppm e quantidade máxima de oxigênio igual a 10 ppm. O gás de purga utilizado foi argônio de pureza mínima de 99,99%, umidade máxima de 3 ppm e quantidade máxima de oxigênio igual a 3 ppm.

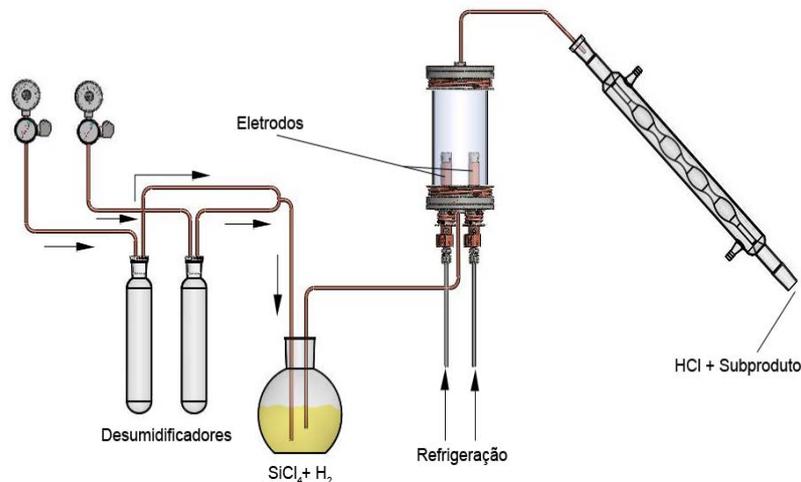


Figura 1- Representação esquemática de sistema de deposição de filmes de pc-Si por CVD térmico.

### 2.2 Medidas de espessura, massa e resistência elétrica

As medidas de espessura foram realizadas com micrômetro digital em três regiões distintas dos filmes depositados. A medida de massa foi realizada nos *wafers* antes e depois da deposição através de balança de precisão. As medidas de resistência foram realizadas através da utilização de um multímetro. Os resultados e suas médias são apresentados nas Tab. 1 e 2.

Tabela 1. Medidas de espessura das camadas depositadas (mm)

	REGIÃO 1	REGIÃO 2	REGIÃO 3	MÉDIA
Amostra 1	1,098	0,746	0,569	0,804
Amostra 2	0,871	*	0,841	0,856
Amostra 3	0,758	1,285	0,952	1,007

\*crescimento preferencial na região, não sendo possível medir a espessura representativa nesse ponto

Tabela 2. Médias finais de espessura (mm), de massa (g) e de resistência elétrica ( $\Omega$ )

MEDIDA	MÉDIA
Espessura	0,883
Massa	0,35
Resistência elétrica	38

### 2.3 Difração de Raios-X

Foi utilizado um aparelho “SHIMADZU X-RAY DIFFRACTOMETER XDR 6000” com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ) e tubo de raios X operando a 30 mA e 40 kV, a uma velocidade de varredura de  $2\text{ graus/min } 2\theta$ , variando de  $10$  a  $90^\circ$  e abertura de espalhamento de  $0,5$  grau com a finalidade de identificar os planos cristalinos dos *wafers* utilizados como substrato para CVD e dos filmes de silício depositados por CVD térmico.

### 2.4 Microscopia Raman

Os espectros Raman dos filmes depositados por CVD foram realizados na Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC), Brasil, num microscópio Invia Raman classe 1. Foram realizados mapeamentos em triplicata com área de  $8 \times 12 \mu\text{m}$  cada, num total de 1215 espectros medidos com laser de argônio de comprimento de onda de  $514 \text{ nm}$ , lente  $50 \text{ X}$ , foco de  $1 \mu\text{m}$  e passo de  $2 \mu\text{m}$ , com função *confocal* ativada e grade de difração de  $2400$  linhas/mm, numa faixa de  $100$  a  $800 \text{ cm}^{-1}$ . Para cada região foram medidos espectros com tempo de exposição de  $1 \text{ s}$  cada, com função *focus track* ativada. Foram selecionados aleatoriamente 135 espectros das medidas das áreas mapeadas e na seqüência foi determinada a distribuição de posição dos picos relativos à fase cristalina. A umidade relativa do ar encontrava-se a  $55\%$  e a temperatura a  $21^\circ \text{ C}$ . O pico  $520 \text{ cm}^{-1}$  foi tomado como referência de silício cristalino (Chadan Das, 2002; Droz, 2004; Yan, 2008; Iqbal *et al*, 1981; Smit, 2003).

### 2.5 Microscopia eletrônica de varredura

O mapeamento dos filmes depositados por CVD térmico foi realizado a partir de sinais de EBSD (*electron beam scattering difraction*) utilizando-se um feixe de elétrons com passo de  $13 \mu\text{m}$ , numa área de  $17 \text{ mm}^2$  em cada lâmina, com determinação das orientações cristalográficas tomadas a  $70^\circ$  com a horizontal, sendo considerada a diferença de orientação de  $1^\circ$  como determinante dos contornos de grão.

### 2.6 Microscopia óptica em filmes finos de Si

A análise por microscopia óptica foi realizada num microscópio petrográfico binocular LITEZ – modelo ORTHO PLAN com dois polarizadores cruzados, em uma seção transversal à camada depositada, com o objetivo de se observar a homogeneidade da microestrutura dos filmes. Esta técnica foi utilizada para caracterizar micro estruturalmente a superfície dos filmes de Si depositados por CVD e para medir o tamanho médio dos grãos utilizando a norma ASTM E 112-96 (2004). Foram realizadas 430 contagens em 9 regiões diferentes dos filmes. As imagens foram geradas após ataque químico seco:  $\text{HF}:\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (0,15M) ( $11 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  em  $250 \text{ ml H}_2\text{O}$ ), 2:1.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 A qualidade cristalina dos filmes finos de pc-Si

O resultado das medidas de difração de Raios-X é apresentado na Fig 2. Nessa figura podem-se notar os picos referentes às orientações cristalográficas do filme de Si policristalino depositado sobre um substrato de silício monocristalino (Angermeier *et al*, 1998; Zhao *et al*. 1991).

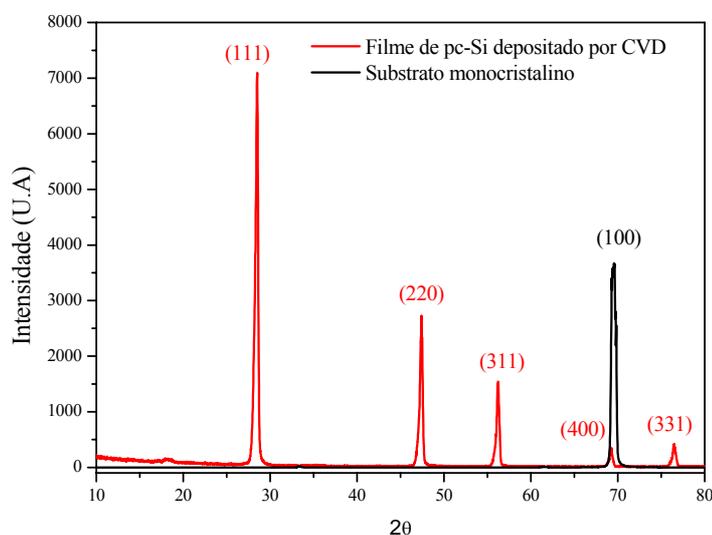


Figura 2 – Difratograma indicando os planos cristalográficos dos filmes de Si depositados por CVD (em vermelho) e do *wafers* de Si utilizado com substrato (em preto).

Analisando a Fig. 2, percebe-se que não há presença de fase amorfa no filme. Numa primeira abordagem, é suficiente determinar a razão das intensidades das linhas de difração de (220) e (111). Quando a razão  $I_{(220)}/I_{(111)}$  atinge valores de 0.68 significa que o crescimento dos grãos foi preferencialmente randômico. Para os filmes depositados neste trabalho, a razão  $I_{(220)}/I_{(111)} = 0,39$  o que indica que de fato foi obtido um crescimento preferencial de planos (111). No entanto, observando também a intensidade relativa da linha de difração (220), pode-se supor que a temperatura de deposição variou entre 900 e 1100°C, pois essa faixa de temperatura favorece o crescimento de grãos com planos (220). Isso implica que os cristalitos foram formados com as dimensões maiores posicionadas num ângulo normal ao substrato (Angemeier *et al*,1998).

Os resultados das medidas de microscopia Raman (Fig. 3) demonstram a constituição cristalina dos filmes depositados por CVD térmico, o que está de acordo com as medidas de DRX realizadas nesses mesmos filmes que demonstraram composição de fases de silício cristalino.

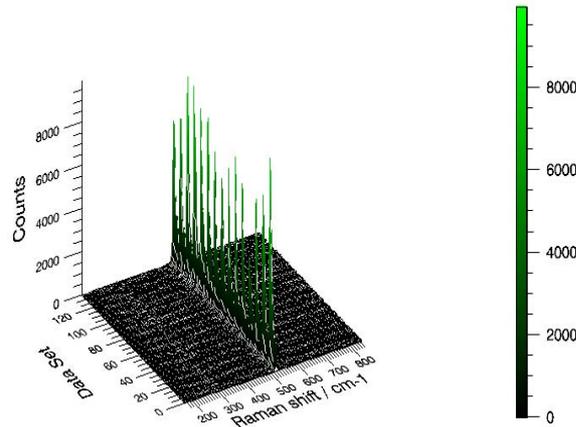


Figura 3 – Distribuição de espectros Raman de filmes de Si depositados por CVD térmico.

A variação de intensidade percebida na Fig. 3 existe em função da diferença de foco por causa da rugosidade da superfície das lâminas, no entanto, o critério aqui avaliado é a posição do pico de cada medida, indicando que as amostras são compostas essencialmente de silício cristalino, conforme o mapa Raman de dispersão dessas medidas (Fig. 4a e b). Nessa figura pode-se observar a dispersão das 135 medidas de espectro Raman realizadas nos filmes de Si depositados por CVD térmico.

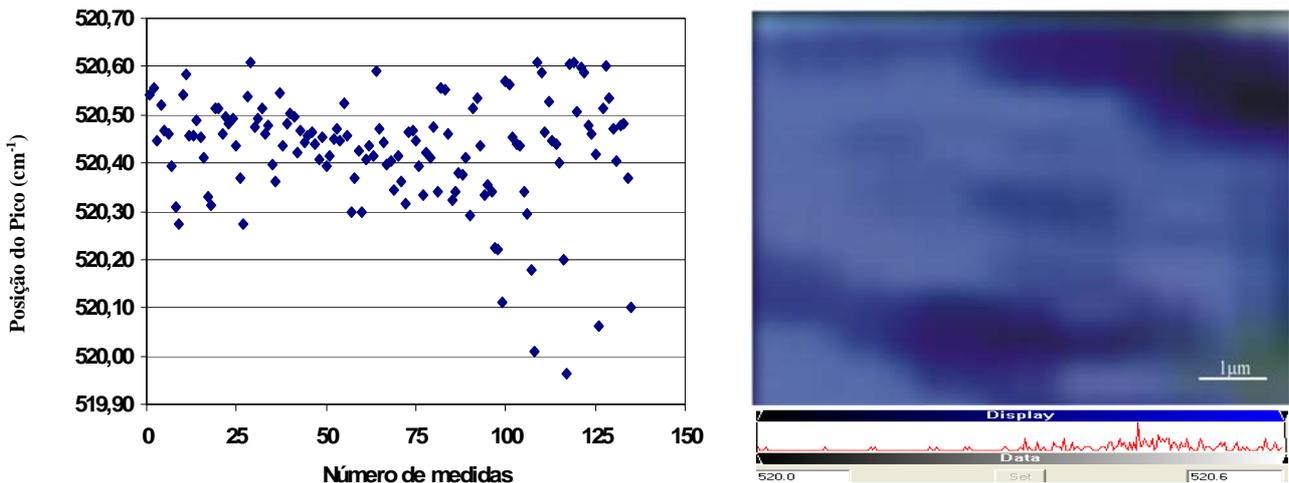


Figura 4 – (a) Mapa Raman de dispersão de medidas de posição de pico (b) imagem Raman dispersão de medidas de posição de pico em filme depositado por CVD térmico.

Na Fig. 4 é possível observar que todas as medidas encontram-se na faixa entre 519,9 a 520,7  $\text{cm}^{-1}$ , com variação da dispersão sendo menor do que 5%. Estatisticamente, todos os resultados indicam a mesma posição, o que significa que os filmes de silício são constituídos essencialmente de fases cristalinas.

Outro importante indicador da qualidade cristalina e microestrutural do filme de pc-Si depositado por CVD se encontra no resultado mostrado na Fig 5. Essa figura é uma imagem de MEV onde se observa os grãos crescidos por CVD e as respectivas linhas de Kikuchi, indicando os planos cristalográficos da amostra. A clareza do mapa de Kikuchi demonstra que o filme depositado é isento de deformações consideráveis ou óxidos superficiais, certificando qualitativamente a sua boa qualidade (Mingard *et al.*, 2008; Humphereys, *et al.*, 2001). O mesmo mapa foi gerado para diferentes regiões dos filmes e apresentaram o mesmo resultado.

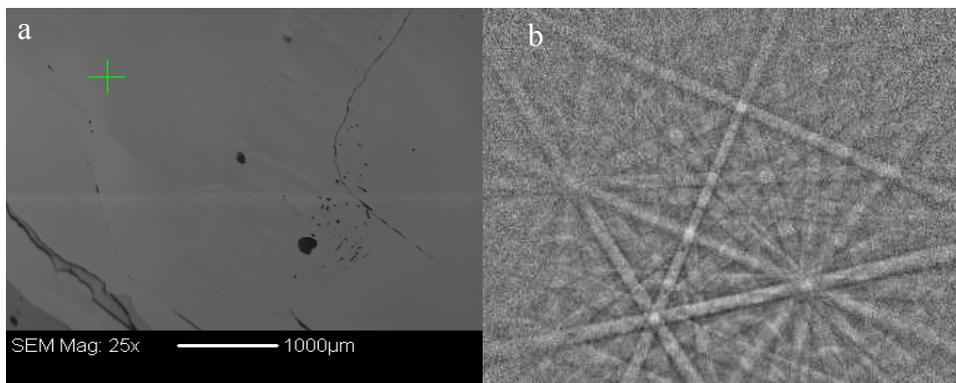


Figura 5: (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura onde se percebem diferentes tonalidades que indicam os grãos contidos em diferentes regiões do filme; (b) linhas de Kikuchi indicando os planos cristalográficos presentes no grão marcado em (a).

### 3.2 Densidade de núcleos, tamanho de grão, textura cristalográfica e eficiência da célula solar

Os materiais policristalinos são constituídos de pequenos cristais, denominados grãos ou cristalitos, os quais são separados uns dos outros por fronteiras denominadas contornos de grão. A grande maioria dos materiais policristalinos existentes possuem grãos com tamanho médio variando de  $1\mu\text{m}$  a  $1\text{mm}$  (Padilha e Siciliano, 2005). Dessa maneira, peças e componentes policristalinos são constituídos de uma enorme quantidade de grãos; um centímetro cúbico de material policristalino pode conter entre um milhão e um trilhão de grãos.

Cada grão em um agregado policristalino tem orientação cristalográfica diferente de seus vizinhos. Essas diferenças são habitualmente da ordem de dezenas de graus. De um modo geral, as orientações de todos os grãos podem tanto estarem distribuídas aleatoriamente com relação a um sistema de referência ou podem estar concentradas, em maior ou menor grau ao redor de algumas orientações particulares (Padilha e Siciliano, 2005). Os grãos apresentarão orientação preferencial ou textura quando satisfizerem essa última condição.

Os filmes depositados por CVD térmico foram comparados com resultados de autores como Focsa *et al.* (2006) e Beaucarne *et al.* (2004) sendo encontradas semelhanças e diferenças significativas.

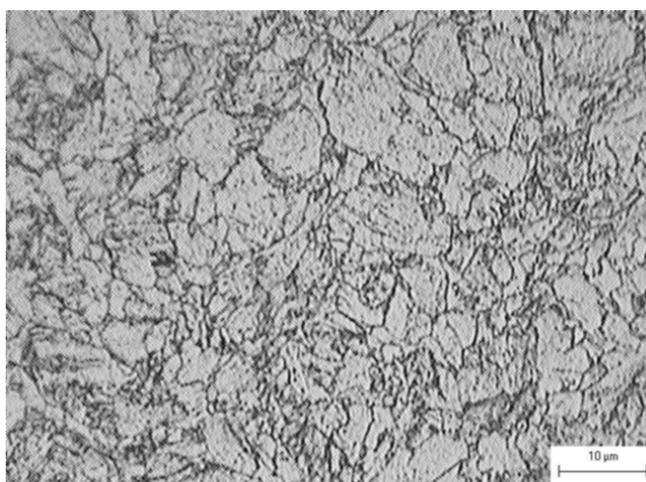


Figura 6 - Micrografia óptica de filme depositado por CVD térmico.

Numa primeira aproximação da análise da micrografia (Fig. 6) pode-se perceber que os grãos aqui crescidos por CVD térmico possuem um distribuição de tamanho heterogênea, assim como os depositados por Focsa *et al.* (2006) em quaisquer um dos substratos utilizados por eles. Ainda, o tamanho médio de grão dos filmes crescidos nessa proposta é

consideravelmente maior. O resultado da contagem de grãos indicou um tamanho médio de grão de  $21 \pm 13 \mu\text{m}$ , com intervalo de confiabilidade de 9,7% que se encontra dentro da faixa de aceitabilidade (10%), segundo a norma ASTM E 112-96 (2004).

É importante ressaltar que o maior tamanho médio de grão obtido por Focsa *et al.* (2006) foi de  $3 \mu\text{m}$  para filmes depositados em substratos de vidro coberto por alumina e mulita não dopados. A dificuldade em crescer grãos maiores foi associada por esses autores à forte relação entre nucleação dos grãos de CVD e crescimento (recristalização) dos grãos do substrato. Sabe-se que a mobilidade de contornos de grão pode ser aumentada pela temperatura, altos níveis de dopagem e exposição a mecanismos criadores de defeitos pontuais como, por exemplo, forte iluminação (Sopori *et al.*, 1997).

Para o momento, é razoável supor que os filmes depositados obtiveram um maior tamanho médio de grão em função da maior mobilidade dos contornos de grão durante o crescimento. Por terem sido depositados sobre um substrato monocristalino, pode-se considerar que não houve competição de mobilidade de contornos entre o filme e o substrato.

Beaucarne *et al.* (2004) afirmam que a qualidade cristalográfica do filme de Si é de importância primordial para a aplicação em células solares, já que ela tem impacto considerável no desempenho do dispositivo solar. Em particular, o tamanho médio de grão deve ser o maior possível. Eles ressaltam ainda a dificuldade de se encontrar trabalhos que descrevem como o tamanho de grão varia com a mudança de parâmetros e quais os mecanismos que determinam esse tamanho.

Beaucarne *et al.* (2004) relatam que um aumento de temperatura de deposição pode promover aumentos significativos no tamanho de grãos, mas é um efeito não percebido em todos os sistemas de CVD. A relação entre densidade de núcleo  $n_x$  e tamanho final de grão  $L_g$  pode ser descrita como  $n_x = L_g^{-2}$  (Beaucarne *et al.*, 2004). Esses autores afirmam que a densidade de núcleos obtida para tamanhos médios de grãos de  $5 \mu\text{m}$  se encontra na ordem de  $4 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ . Segundo a relação  $n_x$  em função de  $L_g$ , podemos estipular que, para os filmes aqui depositados (tamanho médio de  $21 \pm 13 \mu\text{m}$ )  $n_x = 0,0021^{-2}$  ou  $n_x = 2,26 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ . Logo, a densidade de núcleos no início da deposição, foi de  $2,26 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ . O impacto direto sobre o filme é uma menor quantidade de grãos com menor incidência de contornos de grão e conseqüentemente, um aumento na eficiência de uma célula. Vale ressaltar que o valor numérico da densidade de núcleos dos filmes aqui depositados encontra-se ~ duas vezes menor, com uma ordem de grandeza abaixo do que os relatados por diversos autores, o que é condizente com o maior valor médio de tamanho de grão em relação a valores encontrados em filmes depositados por Beaucarne *et al.* (2004) e Ishikawa *et al.* (2003).

Outro fator que se deve estar atento é o crescimento competitivo. Durante o crescimento adicional, depois do estágio inicial da deposição, alguns grãos crescem e detrimento de outros, levando os grãos a terem forma de V. As setas amarelas na Fig. 7 ilustram essa situação. O crescimento de contornos de grão é formado durante a solidificação entre dois grãos adjacentes (Chen *et al.*, 2008). Esse aspecto foi observado por Beaucarne *et al.* (2004), Focsa *et al.* (2006) e também nos filmes aqui depositados, onde o grão (111) aparece dominante e o crescimento de grãos (110) não foi notado.

Segundo Chen *et al.* (2008), a orientação e o tamanho de grão afetam dramaticamente o tempo de vida dos portadores minoritários de carga e conseqüentemente a eficiência de conversão. Dessa maneira, controlar o crescimento de grão, especialmente o crescimento competitivo é extremamente importante.

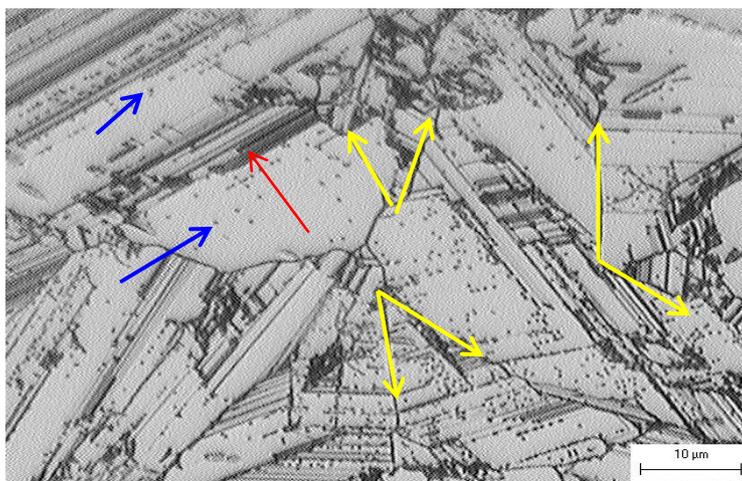


Figura 7: Micrografia óptica de filme depositado por CVD térmico mostrando os contornos de grão, formato preferencial em V dos grãos (setas amarelas) os contornos de macla (seta vermelha) e as discordâncias do tipo etch pits (setas azuis)

Beaucarne *et al.* (2004) descrevem que o fato dos grãos terem formato em V está diretamente ligado à dependência da orientação na deposição. Em filmes finos de silício policristalino tem sido observada a orientação preferencial de crescimento [111] e [100]. Mas, segundo Beaucarne *et al.* (2004), há diversos relatos sobre o

crescimento de pc-Si com orientação [110] em substratos alternativos a wafers de silício. A razão do domínio desse tipo de orientação está ligada a algumas propriedades de grãos [110] que fazem com que eles sejam altamente competitivos, o que é conhecido como alta taxa de crescimento da família de planos {110} com conseqüente baixa probabilidade de desenvolver crescimento lento de facetas {111}. A presença da orientação [110] está relacionada ao benefício do crescimento colunar, com poucos contornos de grão horizontais (Meakin *et al.*, 1987). Mais ainda, existem relatos de que tal orientação preferencial resulta em baixa velocidade de recombinação nos contornos de grão por causa de dois grãos adjacentes com eixo vertical [110] que, a princípio podem formar contornos de grão de baixa energia. No entanto, esse tipo de orientação é associado à grande concentração de defeitos (Werner *et al.*, 2001).

Nos filmes aqui depositados, a orientação preferencial encontrada nos resultados de DRX foi para os planos (111). Isso pode estar relacionado a uma taxa de resfriamento lenta ( $\sim 1 \text{ K.min}^{-1}$ ) o que, segundo Chen *et al.* (2008), proporciona um crescimento lateral do grão (111) em detrimento de grãos (100) durante a solidificação. Chen *et al.* (2008) elaboraram duas explicações para o crescimento competitivo dos grãos (111) e (100). As explicações são fundamentadas nas tensões interfaciais existentes durante o crescimento definidas por

$$|\sum F| = \sqrt{F_h^2} + \sqrt{F_v^2} \quad (2)$$

onde  $F_h$  e  $F_v$  são a tensões interfaciais totais horizontais e verticais.

Na primeira hipótese, o comportamento do grão (111) durante o resfriamento lento pode ser explicado por um domínio da força de balanço no contorno de grão, numa junção tripla, ou em outras palavras, o grão com energia superficial mais baixa prevalecerá. O grão com maior energia superficial será “engolido” pelo de baixa energia (Fujiwara *et al.*, 2004). Chen *et al.* (2008) demonstraram que a tensão horizontal total durante o crescimento do grão é muito maior que zero, indicando que a tensão interfacial na face (100) é significativamente maior que na face (111). Isso explica o porquê da relutância de crescimento dos grãos (100), a partir do momento em que a tensão interfacial é uma força supressora.

Na segunda hipótese, o crescimento durante o resfriamento rápido é dominado pela taxa relativa de crescimento entre os grãos, ao invés da ação das forças interfaciais. No entanto, essa hipótese está mais relacionada ao crescimento de grãos (110) ao invés de (100). Os grãos (110) também não foram percebidos nos filmes aqui depositados e, como eles são característicos de filmes resfriados rapidamente ( $\sim 30 \text{ K min}^{-1}$ ), podemos supor que ocorreu uma menor taxa de resfriamento após as deposições realizadas.

#### 4 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram preparados filmes de pc-Si depositados por CVD térmico. Não foi percebida nenhuma contribuição de fase amorfa nos espectros Raman e DRX indicando alta qualidade cristalina dos filmes. Foi percebido crescimento preferencial de estruturas com plano (111), sendo a razão  $I_{(220)}/I_{(111)} = 0,39$ , embora planos (220) e (100) também tiveram contribuição significativa na microestrutura dos filmes. Dessa maneira, pôde-se supor que a temperatura de deposição variou entre 900 e 1100° C. Isso implica que os cristalitos foram formados com as dimensões maiores posicionadas num ângulo normal ao substrato. Numa primeira aproximação da análise micrográfica pôde-se perceber que os grãos aqui crescidos por CVD térmico possuem uma distribuição de tamanho heterogênea. Ainda, o tamanho médio de grão dos filmes crescidos nessa proposta é consideravelmente maior ( $21 \pm 13 \mu\text{m}$ ) do que recentemente relatados por diversos autores (1 a 8  $\mu\text{m}$ ) embora as deposições não tenham sido feitas em substratos semelhantes aos destes. A densidade de núcleos encontrada para o início da nucleação foi de  $n_x = 2,26 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ , o que significa uma menor quantidade final de grãos com menor incidência de contornos de grão e conseqüentemente, um possível aumento na eficiência de uma célula.

#### Agradecimentos

Agradecemos ao P&D127 CEMIG e ANEEL por suporte financeiro para realizar esta pesquisa e à Fundação de Apoio e Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG).

#### REFERÊNCIAS

- Angermeier, D., Monna, R., Slaoui, A., Muller, J.C., 1998. Analysis of thin polysilicon on graphite substrates deposited in a thermal CVD system, *Journal of Crystal Growth*, n.191, pp. 386-392.
- Barranco Dyaz, M. Koch, W. C., Häbler, H.G., 2002. Brütigam resistivity topography: a grain boundary characterisation method, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, n.72, pp. 473-486
- Beaucarne, G., Bourdais, S., Slaoui, A., Poortmans, J., 2004. Thin-film polysilicon solar cells on foreign substrates. Film formation at intermediate temperatures (700-1300 °C), *Appl. Phys.*, A 79, pp.469-480.
- Chadan Das, 2002. Effects of substrate temperature on structural properties of undoped silicon thin films, *Journal of Applied Physics*, v.91, n. 11, pp.9401-9407.
- Chen, P., Tsai, Y. L., Lan, C. W., 2008. Phase field modeling of growth competition of silicon grains, *Acta Materialia*, n. 56, p.4114-4122.

- Chu, T. L., 1977. Development of low cost thin film polycrystalline silicon solar cells for terrestrial applications, NSF Report NSF/RANN/SE/AER/ 73-07843/PR/76/4.
- Dionisio, M., 2007. Métodos instrumentais de análise: introdução aos métodos espectroscópicos, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa. Disponível em: <<http://www.dq.fct.unl.pt>>. Acesso em: 18 fev.
- Droz, C., 2004. Relationship between Raman crystallinity and open-circuit voltage in microcrystalline silicon solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 81, pp. 61-71.
- Fujiwara, K., Obinata, Y., Ujihara, T., Usami, N., Sazaki, G., Nakajima, K., 2004. Grain growth behaviors of polycrystalline silicon during melt growth processes, *Journal of Crystal Growth*, n. 266, p. 441-448.
- Fujisaki, T., Yamada, A., Konagai, M., 2002. Effects of grain boundaries on cell performance of poly- silicon thin film solar cells by 2-D simulation, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, n.74, pp. 331-337.
- Focsa, A., Slaoui, A., Pihan, E., Snijkers, F. B., Leempoel, P., Beaucarne, G. J., 2006. Poly-Si films prepared by rapid thermal CVD on boron and phosphorus silicate glass coated ceramic substrates, *Thin Solid Films*, n. 511 – 512, pp.404 – 410.
- Goetzberger, A., Luther, J., Willeke, G., 2002 Solar cells: past, present, future, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, n. 74, p. 1-11.
- Ghannam, M. Y., 1995. The Impact of grain size on the photogenerated current in polycrystalline silicon solar cells, *Renewable Energy*, Vol. 6, n. 56, pp. 601-605.
- Gutjahr, et al., 2000. Proceedings 16<sup>th</sup> EPVSEC.
- Humphereys F. J. et al., 2001. Grain and Subgrain Characterization by Electron Backscatter Diffraction, *Journal of Materials Science*, v. 36, pp. 3383-54.
- Iqbal, Z., Veprek, S., Webb, A. P., Capezzuto, P. 1981. *Solid State Commun*, v. 37, pp. 993.
- Ishikawa, Y., Uraoka, T., 2003. Nucleation control towards the poly-Si thin films with large grain size utilizing intermittent supply of dichlorosilane, 3rd WCPEC Proceedings.
- Kurobe, K., Ishikawa, Y., Yamamoto, Y., Fuyuki, T., Matsunami, H., 2001. Effects of grain boundaries in polycrystalline silicon thin film solar cells based on the two-dimensional model. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, n. 65, pp.201-209.
- Luque, A., Hegedus, S., 2003. Handbook of photovoltaic science and engineering, USA: Institute of Energy Conversion.
- Matsui, T., 2002. Correlation between microstructure and photovoltaic performance of polycrystalline silicon thin film solar cells, *J. Appl. Phys.*, v. 41, pp. 20-27.
- Meakin, D. J., Stoemenos, P., Migliorato, N. A., 1987. *J. Appl. Phys.*, n. 61, pp. 5031
- Mingard, K. P., Roeburck, B., Bennett, E. G., Gee, M.G., Nordenstrom, H., Sweetman, G., Chan, P., 2008. Comparison of EBSD and conventional methods of grain size measurement of hardmetals, *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, doi: 10.1016/j.irmhm.
- Ohta, Y., Miura, S., Mishima, Y., 1999. Thermoelectric semiconductor iron disilicides produced by sintering elemental powders, *Intermetallics*, n. 7, pp. 1203-1210.
- Padilha, A. F., Siciliano Jr, F., 2005. Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura, ABM livros.
- Sandim, H. R. Z., Raabe, D., 2005. EBSD study of grain subdivision of a goss grain in coarse-grained cold-rolled Niobium, *Scripta Materialia*, v. 53, pp.207-212.
- Shah, A. V., Platz, R., Keppner, H., 1995. Thin film silicon solar cells: a review of selected trends. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 38, pp.501-520.
- Smit, C., 2003. Determining the material structure of microcrystalline silicon from Raman spectra, *Journal of Applied Physics*, v. 94, n. 5, pp.3582-3588
- Sopori, B. L., Alleman, J., Chen, W., Tan, T.Y., Ravindra, N. M., 1997. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 470, pp.419.
- Yan, J., 2008. Nondestructive measurement of machining-induced amorphous layers in single-crystal silicon by laser micro-Raman spectroscopy, *Precision Engineering*, v. 32, pp.186-195.
- Zhao, J., Green, M., 1991. Optimized antireflection coatings for high-efficiency silicon solar cells, *IEEE Trans. Electron Devices*, v. 38, pp. 1925-1934.
- Zhi-Meng, W., 2006. Effect of substrate temperature and pressure on properties of microcrystalline silicon films, *Chinese Physics*, v. 15, n. 6.

#### OPTICAL AND MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF POLYCRYSTALLINE SILICON FILMS DEPOSITED BY THERMAL CVD FOR SOLAR CELLS SUBSTRATE

**Abstract.** *The crystalline silicon (c-Si) maintains its leading position as an important marketing product with an efficiency conversion projection of 28% by 2050. High purity semiconductor films commit 50% of a photovoltaic cell cost and improvements in their production processes is the key to reducing costs. Moreover, the industry of*

photovoltaic devices is very dependent on the high quality waste from microelectronics industry of Si wafers, which are approximately 0.470mm in thick. With the shrinking of microelectronic devices such waste becomes proportionally scarce. Current efforts focus on preparation of alternative photovoltaic devices, based on the active light absorbing layer thickness reduction. These lower-cost cell substrates are known as silicon thin films wafers equivalents. It is well known that, in these devices, lower values of grain size are limiting factors to increase the efficiency of solar cells produced with pc-Si. The aim of this work is to characterize optical and micro structural the pc-Si films prepared by gas chemical vapor deposition (thermal CVD). These films were prepared as an initial reference for low cost substrates production for solar cells based on the wafer equivalent concept. The characterizations were performed by Raman microscopy, optical microscopy and scanning electron microscopy with EBSD signals. The results were correlated with additional X-ray diffraction measurements. They demonstrated the deposition of multicrystalline Si (mc-Si) films with high crystalline quality. Also it showed mc-Si grain size considerably higher and deposition rates three times higher than recently values reported by other authors.

**Key words:** Polycrystalline Silicon, Solar Cell, Thermal CVD, Wafers Equivalents, Raman Mapping