



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ  
IFCE *CAMPUS* MARACANAÚ**

**MESTRADO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS**

**CAIO FAÇANHA DE OLIVEIRA**

**INVESTIGAÇÃO DAS MUDANÇAS MICROESTRUTURAIS PROVOCADAS POR  
TRATAMENTOS TÉRMICOS EM SILÍCIO POLICRISTALINO EXTRAÍDO DE  
CÉLULAS FOTOVOLTAICAS**

**MARACANAÚ**

**2024**

**CAIO FAÇANHA DE OLIVEIRA**

**INVESTIGAÇÃO DAS MUDANÇAS MICROESTRUTURAIS PROVOCADAS POR  
TRATAMENTOS TÉRMICOS EM SILÍCIO POLICRISTALINO EXTRAÍDO DE  
CÉLULAS FOTOVOLTAICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Energias Renováveis. Área de concentração: Energias Renováveis.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Nélio Costa Freitas

MARACANAÚ  
2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Instituto Federal do Ceará - IFCE  
Sistema de Bibliotecas - SIBI  
Ficha catalográfica elaborada pelo SIBI/IFCE, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- O48i Oliveira, Caio Façanha de.  
INVESTIGAÇÃO DAS MUDANÇAS MICROESTRUTURAIS PROVOCADAS POR  
TRATAMENTOS TÉRMICOS EM SILÍCIO POLICRISTALINO EXTRAÍDO DE CÉLULAS  
FOTOVOLTAICAS / Caio Façanha de Oliveira. - 2024.  
102 f. : il. color.
- Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Energias Renováveis, Campus  
Maracanaú, 2024.  
Orientação: Prof. Dr. Francisco Nélio Costa Freitas.
1. Silício Policristalino. 2. Etch pits. 3. Tratamentos térmicos. 4. Microestrutura. I. Título.  
CDD 620.91
-

CAIO FAÇANHA DE OLIVEIRA

INVESTIGAÇÃO DAS MUDANÇAS MICROESTRUTURAIS PROVOCADAS POR  
TRATAMENTOS TÉRMICOS EM SILÍCIO POLICRISTALINO EXTRAÍDO DE CÉLULAS  
FOTOVOLTAICAS

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-graduação em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Energias Renováveis, área de concentração Energias Renováveis.

Aprovada em 21/10/2024

BANCA EXAMINADORA

---

Francisco Nélio Costa Freitas (Orientador)  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE

---

Venceslau Xavier de Lima Filho  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará- IFCE

---

Luiz Flávio Gaspar Herculano  
Universidade Federal do Ceará- UFC

Aos quatro pilares que tornaram esse trabalho possível: Ericina,  
Isabely, Francisco e Besouro (*in memoriam*).

## AGRADECIMENTOS

Esse trabalho não teria sido concluído sem a ajuda de várias pessoas, tanto dentro quanto fora do ambiente acadêmico. Agradeço à Deus por facilitar meu encontro com cada uma dessas pessoas.

Primeiramente preciso agradecer a minha mãe, Ericina de Oliveira Façanha Massoco, pela minha educação dentro de casa, por acreditar nos caminhos que eu escolhi pra vida, sempre torcendo pelo melhor pra mim.

A minha noiva Me. Isabely do Nascimento Costa por nunca sair do meu lado, sempre me apoiando e acreditando em mim mesmo quando eu não acreditava. Por toda a paciência, por sempre saber lidar comigo tanto nos melhores quanto nos piores dias, essa jornada não teria sido tão boa sem você perto de mim. Também sou muito grato pela ajuda crucial na metodologia da revisão sistemática, tirando minhas dúvidas e me dando dicas valiosas para melhorar o processo.

Ao meu padastro Francisco Rogério Massoco, cujo apoio e confiança foram de muita ajuda nesses últimos dois anos. E ao Besouro (*in memorian*), o gato que com todo seu amor e fofura sempre serviu de apoio emocional para mim, seja quando eu chegava cansado em casa ou quando ele decidia deitar no meu colo enquanto eu escrevia esta dissertação.

Aos meus familiares que mesmo estando longe, sempre guardo com muito apreço por tudo que fizeram por mim: à minha tia Érica, à minha vó Nelly e ao meu pai Jorge (*in memorian*), eu certamente não estaria aqui sem o apoio de vocês. Aos meus irmãos João Pedro e Mariana; e aos meus amigos por todos os bons momentos.

Ao meu orientador, professor Dr. Francisco Nélio Costa Freitas. Não foi uma jornada curta desde a minha graduação até aqui, e certamente não foi uma fácil também, mas com a orientação do senhor foi uma jornada extremamente valiosa. Muito obrigado pelos ensinamentos, pela amizade e pela compreensão; o país precisa de mais professores como o senhor, que contribuam com a formação acadêmica e humana dos estudantes de forma significativa por meio da educação, tenho muito orgulho de ser seu orientando.

Ao professor Dr. Venceslau Xavier de Lima Filho pelas conversas, dicas e todos os conhecimentos repassados desde a graduação, bem como sempre ser solícito e confiar em mim com relação a utilização do laboratório. E por aceitar novamente, compor a minha banca.

Ao Dr. Luis Flávio Gaspar Herculano pela ajuda e paciência com a preparação trabalhosa das amostras pra microscopia eletrônica de varredura, operação do microscópio e por aceitar fazer parte desta banca.

Ao professor Dr. Rodrigo Freitas Guimarães pelas considerações valiosas no exame de qualificação.

Ao Laboratório de Materiais (LMAT) do IFCE pela infraestrutura disponibilizada para a execução da maioria deste trabalho e aos bolsistas PIBIC Robson Marques e Jairo Neto pela

ajuda na obtenção e preparação das amostras.

Ao Laboratório de Química Analítica e Microbiologia Ambiental (LAQAMB) do IFCE, ao professor Dr. Bruno César Barroso Salgado pelos reagentes químicos disponibilizados e aos bolsistas Lucas Jian e Gabriel Santos pelo auxílio crucial na preparação das soluções químicas utilizadas neste trabalho.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) da UFC pela disponibilidade para utilizar o microscópio ótico e o microscópio eletrônico de varredura e bolsista Leonardo Henrique pela ajuda.

À Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP) pela bolsa concedida durante os 2 anos de mestrado.

Ao IFCE e ao Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis. Sou muito grato por estar concluindo mais um etapa da minha vida nessa instituição que posso chamar de casa; à todos os servidores que compõem essa organização, e em especial aos professores que lutam diariamente pela educação do país, muito obrigado.

“Ninguém liberta ninguém, ninguém se liberta sozinho: os homens se libertam em comunhão.”

Paulo Freire (*Pedagogia do oprimido*).

## RESUMO

O silício policristalino (poli-Si) é amplamente utilizado na fabricação de células fotovoltaicas devido ao seu menor custo de fabricação em relação a outros materiais. Diferentemente do silício monocristalino (mono-Si), o poli-Si apresenta uma elevada quantidade de defeitos na sua rede cristalina, que contribuem para a diminuição na conversão de energia fotovoltaica. As discordâncias no silício são os defeitos mais nocivos e podem ser observadas indiretamente na microestrutura por meio dos *etch pits*, que são pites de corrosão formados em regiões com discordâncias. Neste trabalho, amostras de poli-Si foram extraídas de células comerciais por meio de processamentos químicos, submetidas a tratamentos térmicos de 1200 °C por 1, 2 e 3 horas, preparadas com técnicas tradicionais de metalografia e submetidas à ataque químico adequado para revelar os *etch pits*. A microestrutura foi observada com microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), os diâmetros dos *etch pits* foram medidos com o auxílio do *software* ImageJ e os seus graus de excentricidades calculados a partir das diagonais de cada pite. Os resultados mostram que os tratamentos térmicos aplicados promoveram reduções no diâmetro médio e diâmetro do 90º percentil, com pites de amostras recozidas por 3 horas apresentando menores tamanhos e excentricidades. Formas bem irregulares foram observadas nos *etch pits* das amostras após 1 e 2 horas, mas não na amostra após 3 horas de tratamento térmico. As mudanças provocadas representam uma redução de discordâncias, em particular a aniquilação de discordâncias desordenadas após 3 horas, o que contribui para melhorar as propriedades elétricas do silício policristalino.

**Palavras-chave:** Silício Policristalino. *Etch pits*. Tratamentos térmicos. Microestrutura.

## ABSTRACT

Polycrystalline silicon (poly-Si) is widely used in the manufacture of photovoltaic cells due to its lower manufacturing costs compared to other materials. Unlike monocrystalline silicon (mono-Si), poly-Si has a high number of defects in its crystalline lattice, which decrease photovoltaic energy conversion. Dislocations in silicon are the most damaging defects and can be observed indirectly in the microstructure as etch pits, whose size and density vary according to the amount of dislocations. In this work, poly-Si samples were extracted from commercial cells through chemical processing; subjected to annealing at 1200 °C for 1, 2 and 3 hours; prepared using traditional metallography techniques and subjected to a suitable chemical attack to reveal the etch pits. The microstructure was observed using optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM), the diameters of the etch pits were measured using the ImageJ software and their eccentricity was calculated from the diagonals of each pit. The results show that the heat treatments applied led to reductions in the average diameter and 90th percentile diameter, with pits from samples annealed for 3 hours showing smaller sizes and eccentricities. Very irregular shapes were observed in the *etch pits* of the samples after 1 and 2 hours, but not in the sample after 3 hours of heat treatment. The changes caused represent a reduction in dislocations, in particular the annihilation of disordered ones after 3 hours, which contributes to improving the electrical properties of polycrystalline silicon.

**Keywords:** Polycrystalline silicon. Etch pits. Annealing. Microstructure.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 – Capacidade instalada de energia solar nos últimos anos. . . . .	18
Figura 1.2 – Células de silício cristalino. . . . .	19
Figura 2.1 – Modelo de compartilhamento de elétrons em semicondutores de Si: (a) tipo-n com átomo de P e elétron livre; (b) tipo-p com átomo de B e lacuna. . . . .	21
Figura 2.2 – Estrutura de uma célula fotovoltaica padrão. . . . .	22
Figura 2.3 – Princípio de funcionamento de uma célula solar com estrutura de junção p-n. . . . .	23
Figura 2.4 – Evolução do tempo de vida de portadores de carga no silício policristalino em função da densidade de <i>etch pits</i> de discordâncias . . . . .	26
Figura 2.5 – Plotagem de taxa de variação média e desvio padrão dos cristalinos das amostras utilizadas em 3 tempos de recozimento. . . . .	27
Figura 2.6 – Dados experimentais da redução da densidade de discordâncias ( $N/N_0$ ) em função do tempo e da temperatura de recozimento de amostras de substrato de silício policristalino. . . . .	28
Figura 2.7 – Processo de filtragem aplicado à revisão sistemática. . . . .	30
Figura 2.8 – Amostra de poli-Si antes (a) e depois (b) de tratamento térmico por de 1300 °C por 10 h. . . . .	31
Figura 2.9 – Imagens de amostras de poli-Si antes e depois de diferentes combinações de tratamento cíclico e estático a 1300 °C. . . . .	33
Figura 2.10–Amostra de poli-Si antes (a) e depois (b) de tratamento térmico a 1365 °C por 5 h. . . . .	34
Figura 2.11–(a) Imagem de microscópio eletrônico de transmissão de campo escuro anular de alto ângulo de uma discordância espiral. (b) Uma amostra de seção transversal 110 foi usada para geração de imagens. A escala caracteriza a deformação em porcentagem. Os valores positivos denotam tensão de tração, enquanto os valores negativos estão relacionados à tensão de compressão. . . . .	41
Figura 2.12–Diagrama esquemático de dissolução isotrópica e anisotrópica. . . . .	42
Figura 2.13–Diferentes graus de morfologia de defeitos de SiC e vistas em corte. . . . .	43
Figura 2.14–Representação esquemática de <i>etch pits</i> e suas supostas linhas de direção de discordâncias, inferidas a partir das características da superfície. Aqui, o arranjo “ordenado” (a) refere-se a pites com excentricidade consistente, e “desordenado” (b) à combinação de diferentes formas sem arranjo discernível. A extensão das linhas “desordenadas” mostra emaranhamento e variações de curvatura, enquanto as “ordenados” ilustram vetores de linhas retas. Em (c) são mostrados <i>etch pits</i> com seus respectivos graus de circularidade. . . . .	44
Figura 3.1 – Fluxograma com as etapas do trabalho. . . . .	46
Figura 3.2 – Exemplo de célula utilizada neste trabalho. . . . .	47
Figura 3.3 – a) Bancada de corte e b) detalhe do corte de uma célula fotovoltaica. . . . .	48

Figura 3.4 – a) Célula com manchas de matéria orgânica após o manuseio e b) amostras, já cortadas, durante o ataque piranha. . . . .	50
Figura 3.5 – Ataque PAN. . . . .	51
Figura 3.6 – Comparação de amostras sem e com o ataque água régia, fotos ampliadas mostrando a região do eletrodo frontal. . . . .	51
Figura 3.7 – Amostras de poli-Si no cadinho refratário a) antes e b) depois de um de um tratamento térmico. . . . .	53
Figura 3.8 – Amostras com dimensão inicial quebradas após o embutimento e outras amostras com tamanhos menores intactas após mesmo embutimento. . . . .	54
Figura 3.9 – Amostras embutidas com novas dimensões e identificadas com chanfros. . . . .	54
Figura 3.10–Trincas observadas em amostras a) após o lixamento, com uma amostra a menos devido a quebra; e b) após o polimento com trincas remanescentes do lixamento. . . . .	55
Figura 3.11–Etapas do método para análise de <i>etch pits</i> . Cada quadro mostra o efeito de uma etapa de processamento. a) A imagem do microscópio é convertida em uma imagem em preto e branco de 8 bits. b) A imagem é dividida em dois valores: branco para <i>etch pits</i> e preto para o fundo. c) A operação <i>Watershed</i> é realizada para dividir os pites sobrepostos. d) Os pites que atendem às condições de análise são contados pela ferramenta <i>Analyze Particles</i> . . . . .	57
Figura 3.12–Resumo de algumas etapas realizadas em uma imagem adquirida, mostrando os dois resultados para diferentes intervalos de circularidade. . . . .	58
Figura 3.13–Comparação da imagem binarizada com <i>etch pits</i> separados e resultado das elipses correspondentes a cada um. . . . .	59
Figura 4.1 – Macrografias obtidas de amostras sem polimento mecânico. Ataque: Soporí 60 s. . . . .	60
Figura 4.2 – Fotomicrografias de uma amostra sem polimento mecânico em aumentos de 50, 200 e 1000 vezes, este ultimo com indicações de irregularidades nas superfícies e <i>etch pits</i> . Ataque: Soporí 60 s. . . . .	61
Figura 4.3 – Comparação entre os ataques Soporí e Secco em uma mesma região: a) Ataque Soporí por 60 s e b) Ataque Secco por 3 min. . . . .	62
Figura 4.4 – Micrografias de amostras de silício policristalino nas condições 0H - Sem tratamento, 1H - 1 hora de tratamento, 2H - 2 horas de tratamento e 3H - 3 horas de tratamento. Ampliação de 100 vezes. Ataque: Secco por 3 min. . . . .	63
Figura 4.5 – Micrografia de uma amostra 0H em que é possível identificar dois grãos, cada um com morfologia de <i>etch pits</i> distinta. Ampliação de 1000x. Ataque: Secco por 3 min. . . . .	64
Figura 4.6 – Micrografia de uma amostra 1H, destacando <i>etch pits</i> empilhados próximos a um contorno de grão. Ampliação: 1000x. Ataque: Secco por 3 min. . . . .	65

Figura 4.7 – Micrografia de uma amostra 2H, destacando <i>etch pits</i> alojados em contornos de grão em uma região com baixa densidade de defeitos. Ampliação: 1000x. Ataque: Secco por 3 min. . . . .	66
Figura 4.8 – Micrografia de uma amostra 2H, destacando os sub-contornos formados pela aglomeração de <i>etch pits</i> . Ampliação: 1000x. Ataque: Secco por 3 min. Ataque: Secco por 3 min. . . . .	67
Figura 4.9 – Histograma e frequência acumulada dos <i>etch pits</i> com circularidade entre 0,20 e 1,00 das amostras sem tratamento térmico. . . . .	68
Figura 4.10–Histograma e frequência acumulada dos <i>etch pits</i> com circularidade entre 0,20 e 1,00 das amostras com tratamento térmico de 1200 °C por 1 hora. . .	69
Figura 4.11–Histograma e frequência acumulada dos <i>etch pits</i> com circularidade entre 0,20 e 1,00 das amostras com tratamento térmico de 1200 °C por 2 horas. .	70
Figura 4.12–Histograma e frequência acumulada dos <i>etch pits</i> com circularidade entre 0,20 e 1,00 das amostras com tratamento térmico de 1200 °C por 3 horas. .	71
Figura 4.13–Histograma e frequência acumulada dos <i>etch pits</i> com circularidade entre 0,70 e 1,00 das amostras sem tratamento térmico. . . . .	73
Figura 4.14–Histograma e frequência acumulada dos <i>etch pits</i> com circularidade entre 0,70 e 1,00 das amostras com tratamento térmico de 1200 °C por 1 hora. . .	74
Figura 4.15–Histograma e frequência acumulada dos <i>etch pits</i> com circularidade entre 0,70 e 1,00 das amostras com tratamento térmico de 1200 °C por 2 horas. .	75
Figura 4.16–Histograma e frequência acumulada dos <i>etch pits</i> com circularidade entre 0,70 e 1,00 das amostras com tratamento térmico de 1200 °C por 3 horas. .	76
Figura 4.17–Diferentes tipos de <i>etch pits</i> na (a) imagem original, (b) após <i>watershed</i> , (c) após medições de circularidade entre 0,20-1,00 e (d) entre 0,70-1,00. Os pites na região 1 estão enfileirados e aparentam ter tamanho menor devido à sobreposição; na região 2 não foram identificados completamente; na região 3 foram identificados como um pite maior. . . . .	78
Figura 4.18–Resultados dos cálculos de excentricidade dos <i>etch pits</i> . . . . .	82
Figura 4.19–Fotomicrografia da única região com <i>etch pits</i> encontrada na amostra 0H. .	84
Figura 4.20–Fotomicrografia de uma região da amostra 1H. . . . .	85
Figura 4.21–Fotomicrografia de uma região da amostra 1H na qual foram encontrados vários <i>etch pits</i> com formatos irregulares. . . . .	85
Figura 4.22–Fotomicrografia de uma região da amostra 1H com pites com formatos de losangos. . . . .	86
Figura 4.23–Fotomicrografia de uma região da amostra 2H com um contorno de grão separando dois grãos com <i>etch pits</i> irregulares, alguns sinalizados por setas amarelas. . . . .	87
Figura 4.24–Fotomicrografia de uma região interna de um grão vários <i>etch pits</i> irregulares na amostra 2H. As setas amarelas indicam alguns desses pites com “rabos de cometa” notórios. . . . .	88

Figura 4.25–Fotomicrografia de uma região na amostra 2H com contornos de grão simétricos em que é possível ver <i>etch pits</i> parcialmente unidos pelas pontas das bordas. . . . .	89
Figura 4.26–Fotomicrografia mostrando região da amostras 3H com contornos de grão com e sem discordâncias. . . . .	90
Figura 4.27–Fotomicrografia da amostra 3H em que é possível ver contornos simétricos sem <i>etch pits</i> . . . . .	91
Figura 4.28–Fotomicrografia da região destacada na Figura 4.27, mostrando um <i>etch pit</i> grande formado por várias cavidades em cima de um contorno de grão. . .	91

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Comparação entre mono-Si e poli-Si em termos de desempenho, maturidade e participação de mercado. . . . .	19
Tabela 2.1 – Comparativo entre os diferentes tratamentos térmicos aplicados e seus principais resultados. . . . .	36
Tabela 2.2 – Principais técnicas utilizadas para caracterização de <i>wafers</i> de silício policristalino. . . . .	37
Tabela 2.3 – Principais trabalhos relacionados. . . . .	45
Tabela 3.1 – Reagentes químicos utilizados. . . . .	49
Tabela 3.2 – Resumo dos processamento químico para extração do silício. . . . .	49
Tabela 4.1 – Redução percentual do tamanho dos <i>etch pits</i> após tratamentos de 1, 2 e 3 horas (em relação às amostras sem tratamento). São considerandos os dois intervalos de circularidade e duas medidas de diâmetro: a média e diâmetro equivalente ao 90º percentil). . . . .	79
Tabela 4.2 – Valores do desvio padrão $\sigma$ de cada condição nos dois intervalos de circularidade e a variação $\Delta$ entre eles. . . . .	81

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AD	Água destilada
BSF	<i>Back Surface Field</i>
BOE	<i>Buffered Oxide Etch</i>
CSL	<i>Coincidence Site Lattice</i>
CZ	Czochralski
EBIC	<i>Electron-beam-induced Current</i>
EBSF	<i>Electron Backscatter Diffraction</i>
EPBT	<i>Energy Pay Back Time</i>
FIB	<i>Focused Ion Beam</i>
IBI	Birrefringência infravermelha
IFCE	Instituto Federal de Ciência, Tecnologia e Educação do Ceará
LACAM	Laboratório de Caracterização de Materiais
LAQAMB	Laboratório de Química Analítica e Microbiologia Ambiental
LMAT	Laboratório de Materiais
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Ótica
Mono-Si	Silício Monocristalino
PL	Fotoluminescência
Poli-Si	Silício Policristalino
QSS-PC	Fotocondutância de estado quase-estacionário
UFC	Universidade Federal do Ceará
XRF	Fluorescência de raios-X
$\mu$ -PCD	Decaimento de fotocondutância por microondas

## LISTA DE SÍMBOLOS

$a$	Eixo maior da elipse
$b$	Eixo menor da elipse
$d_{90\%}$	Diâmetro referente ao 90° percentil
$\bar{x}$	Diâmetro médio
$\varepsilon$	Excentricidade da elipse
$\sigma$	Desvio padrão
$\Delta\sigma$	Varição do desvio padrão

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b>	18
1.1	<b>Justificativa</b>	20
1.2	<b>Objetivos</b>	20
1.2.1	<i>Objetivo Geral</i>	20
1.2.2	<i>Objetivos Específicos</i>	20
2	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	21
2.1	<b>Células fotovoltaicas de silício cristalino</b>	21
2.2	<b>Defeitos microestruturais no silício policristalino</b>	23
2.2.1	<i>Contornos de grão</i>	24
2.2.2	<i>Discordâncias</i>	25
2.2.3	<i>Impurezas</i>	26
2.3	<b>Recozimento e microestrutura de silício policristalino</b>	27
2.4	<b>Revisão sistemática sobre os efeitos de tratamentos térmicos na microestrutura de silício policristalino</b>	29
2.4.1	<i>Metodologia adotada na revisão sistemática</i>	29
2.4.2	<i>Resultados da revisão sistemática</i>	30
2.4.3	<i>Técnicas utilizadas para caracterização de poli-Si</i>	37
2.4.4	<i>Discussão dos resultados da revisão sistemática</i>	38
2.4.5	<i>Considerações finais sobre a revisão sistemática</i>	40
2.5	<i>Etch pits na literatura</i>	40
2.6	<b>O estado da arte</b>	44
3	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	46
3.1	<b>Material Utilizado</b>	47
3.2	<b>Corte das amostras</b>	47
3.3	<b>Processamento químico</b>	48
3.4	<b>Tratamentos térmicos</b>	52
3.5	<b>Preparação metalográfica</b>	52
3.6	<b>Macrografias e Microscopia ótica (MO)</b>	56
3.7	<b>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</b>	56
3.8	<b>Medição do diâmetro dos <i>etch pits</i></b>	56
3.9	<b>Calculo da excentricidade dos <i>etch pits</i></b>	59
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	60
4.1	<b>Macrografias de amostras sem polimento mecânico</b>	60
4.2	<b>Ataque Secco vs Soporì</b>	62
4.3	<b>Análise microestrutural dos <i>etch pits</i> com MO</b>	62

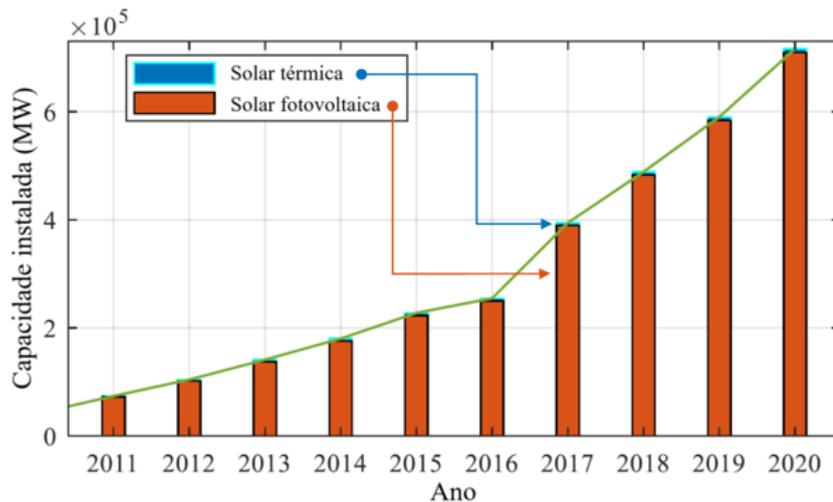
4.4	Influência do tempo de tratamento nos diâmetros dos <i>etch pits</i> com circularidade entre 0,20 e 1,00 . . . . .	68
4.5	Influência do tempo de tratamento nos diâmetros dos <i>etch pits</i> com circularidade entre 0,70 e 1,00 . . . . .	73
4.6	Variação dos tamanhos dos <i>etch pits</i> . . . . .	79
4.7	Variação do desvio padrão . . . . .	81
4.8	Excentricidade dos <i>etch pits</i> . . . . .	82
4.9	Morfologia dos <i>etch pits</i> observados por MEV . . . . .	83
4.9.1	<i>Amostra 1H</i> . . . . .	84
4.9.2	<i>Amostra 2H</i> . . . . .	87
4.9.3	<i>Amostra 3H</i> . . . . .	89
5	CONCLUSÕES . . . . .	93
5.1	Sugestões de trabalhos futuros . . . . .	94
	REFERÊNCIAS . . . . .	95

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de fontes renováveis de energia é vital para a substituição de combustíveis fósseis na geração de energia elétrica, diminuindo seus impactos ambientais (ØSTERGAARD *et al.*, 2020). De acordo com a Agência Internacional de Energias Renováveis (IRENA, 2022), para limitar o aquecimento global em 1,5 °C até a metade do século, as energias renováveis precisam contribuir com 25% da redução de emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), aumentando sua parcela de energia final consumida de 19% em 2019 para 79% até 2050.

Entre essas fontes de energia, a solar é considerada a solução mais promissora para atender às necessidades globais de por ser a mais limpa, segura e abundante. A Figura 1.1 mostra o crescimento da capacidade de energia solar instalada mundialmente na última década, em que também é possível perceber que a energia solar fotovoltaica é responsável pela maioria da capacidade instalada. No mesmo período, o mercado de energia solar apresentou uma taxa de crescimento anual de cerca de 34%, com as células feitas a partir de *wafers* de silício cristalino sendo responsáveis por 95% de toda a produção global em 2020 (AJAYAN *et al.*, 2020).

Figura 1.1 – Capacidade instalada de energia solar nos últimos anos.

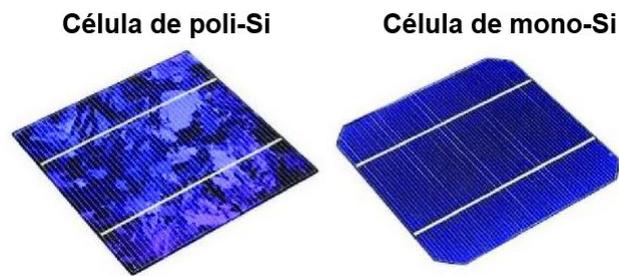


Fonte: Adaptado de Al-Shetwi (2022).

A maioria dos painéis solares fotovoltaicos utiliza células de silício cristalino, que representaram 95% da toda a produção global em 2020 (ALLOUHI *et al.*, 2022). Essas células ainda são as mais utilizadas devido a abundância de silício e às suas excelentes propriedades eletrônicas, químicas e mecânicas (MUTERI *et al.*, 2020).

Células de silício cristalino fazem parte da primeira geração de células fotovoltaicas desenvolvidas na década de 1950, podendo ser de silício monocristalino (mono-Si) ou silício policristalino (poli-Si) (OGBOMO *et al.*, 2017). A principal diferença entre os dois materiais está na microestrutura: o mono-Si consiste em apenas um único cristal (ou grão), enquanto o poli-Si é composto por vários grãos, que são evidentes na célula solar (Figura 1.2).

Figura 1.2 – Células de silício cristalino.



Fonte: Zeina e Almaz (2023).

As células de mono-Si são fabricadas a partir de lingotes de um único cristal de silício produzido pelo processos de fabricação complexos e de alta demanda energética, como o processo Czochralski (CZ), enquanto as células de poli-Si são obtidas de lingotes policristalinos fabricados por fundição de silício em cadinhos, geralmente pelo método de solidificação direcional (SAGA, 2010). Por conta disso, as células de poli-Si são mais baratas e o *Energy Pay Back Time* (EPBT), período necessário para o sistema fotovoltaico gerar a mesma quantidade de energia que foi usada para produzi-lo, também é menor, como pode ser observado na Tabela (AGHAEI *et al.*, 2022).

Tabela 1.1 – Comparação entre mono-Si e poli-Si em termos de desempenho, maturidade e participação de mercado.

Tecnologia	Ano com eficiência > 10%	Participação de mercado em 2020 (%)	Eficiência recorde (%)	EPBT* (anos)	Tempo de vida (anos)
Si monocristalino	1957	66.6	26.7	1.4–7.3	>20
Si policristalino	1984	28.4	24.4	0.8–4.2	>20

Fonte: Adaptado de Aghaei *et al.* (2022).

Com o rápido aprimoramento do desempenho dos dispositivos fotovoltaicos nessas aplicações para melhorar a eficiência na geração de energia limpa e sustentável, tem-se também a exigência de aumentar a qualidade dos materiais empregados. Nesse contexto, devido aos seus custos de fabricação, mas também sua alta estabilidade, o silício policristalino (poli-Si) é um material essencial ao setores de energia solar fotovoltaica atualmente (GUO *et al.*, 2024).

A pesquisa apresentada neste trabalho dá continuidade ao estudo realizado por Silva (2020), no qual foram examinadas macrografias de substratos de silício policristalino obtidos a partir de células solares de painéis velhos e quebrados após os tratamentos térmicos a 1200 °C por períodos de 1, 2 e 3 horas. Nesse trabalho de 2020, foram observadas algumas lacunas que foram investigadas aqui com reprodução dos mesmos ensaios mas com um olhar diferente para a microestrutura do poli-Si, substituindo a observação macro de regiões da célula pela observação de defeitos microestruturais presentes em toda a extensão do material, os *etch pits*.

*Etch pits* (ou pites de corrosão) são cavidades formadas na superfície de cristais quando estes são expostos a soluções corrosivas. A formação dessas cavidades está relacionada à dissolução preferencial em certos pontos da superfície cristalina, sendo fortemente influenciada pelos defeitos presentes, como discordâncias. No caso de silício policristalino, esses pites são analisados principalmente para observar indiretamente as discordâncias, sua densidade, distribuição, tamanho e forma (LU *et al.*, 2022).

## 1.1 Justificativa

Embora sejam uma alternativa de menor custo em relação ao mono-Si, as células de poli-Si são menos eficientes por apresentarem mais defeitos cristalinos, como contornos de grãos, discordâncias e impurezas, que limitam o tempo de vida dos portadores de carga (BALAMURUGAN; KARUPPASAMY; RAMASAMY, 2023). Além disso, precipitados de impurezas tendem a se acumular em contornos de grão e ambos servem também como sítio para aglomeração de discordâncias, que são considerados os defeitos mais nocivos à performance do material (ORIWOL; HOLLATZ; REINECKE, 2012). Tratamentos térmicos podem reduzir esses defeitos e aumentar a eficiência energética do material na geração energia elétrica de forma limpa e sustentável. Uma forma útil de quantificar o impacto discordâncias nas propriedades do poli-Si é analisar os *etch pits* formados na microestrutura (PACHO; RINIO, 2022).

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é investigar os efeitos de tratamentos térmicos a 1200 °C por 1, 2 e 3 horas, na microestrutura de substratos de silício policristalino extraídos de células fotovoltaicas, com o intuito de ampliar o conhecimento sobre alterações em defeitos cristalinos que afetam a eficiência do material na conversão de energia.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a influência do tempo de tratamento no tamanho dos *etch pits* de discordâncias;
- Avaliar a influência do tempo de tratamento na excentricidade dos *etch pits* de discordâncias;
- Investigar mudanças na morfologia dos *etch pits*.

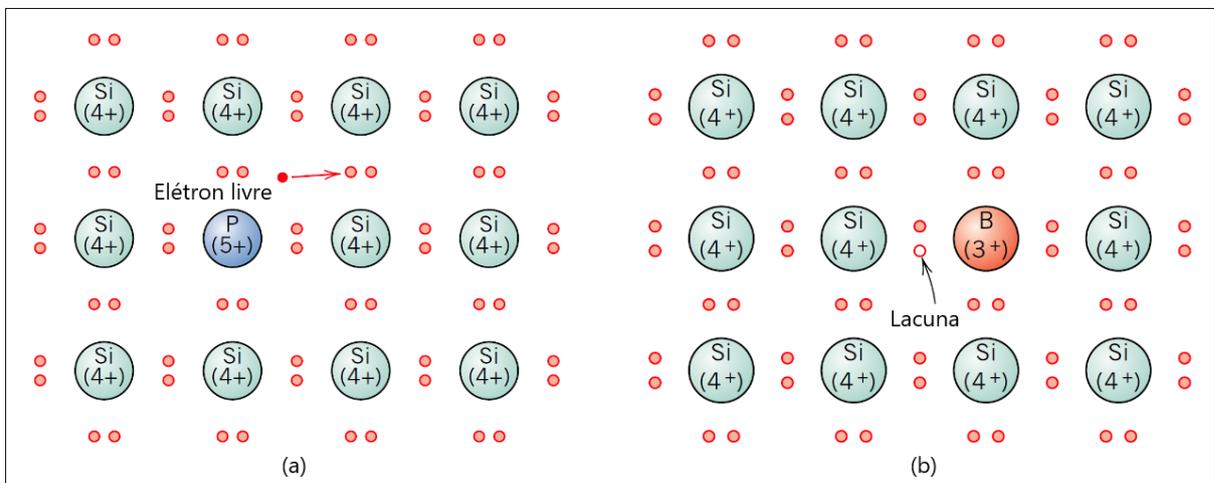
## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Células fotovoltaicas de silício cristalino

Uma célula fotovoltaica é um dispositivo eletrônico que utiliza materiais semicondutores para converter a energia obtida do sol em energia elétrica. Uma célula básica é projetada com semicondutores de junção p-n, composta por um material carregado negativamente (tipo-n) e outro carregado positivamente (tipo-p) (GREEN, 2002). Essa polaridade entre os dois materiais pode ser obtida pela dopagem do silício com fósforo (P) ou boro (B).

De acordo com Callister e Rethwisch (2012)(CALLISTER; RETHWISCH, 2016), a adição de fósforo como impureza no silício resulta em um elétron extra ao redor do átomo de fósforo com baixa energia de ligação, ou seja, pode ser facilmente removido dessa região, se tornando um elétron livre e conferindo carga negativa ao material (Figura 2.1a). O efeito oposto é alcançado com a adição de boro, que possui uma deficiência de elétrons em relação ao silício, o que pode ser visto como uma lacuna que se movimenta com a transferência de um elétron de um átomo adjacente (Figura 2.1b).

Figura 2.1 – Modelo de compartilhamento de elétrons em semicondutores de Si: (a) tipo-n com átomo de P e elétron livre; (b) tipo-p com átomo de B e lacuna.



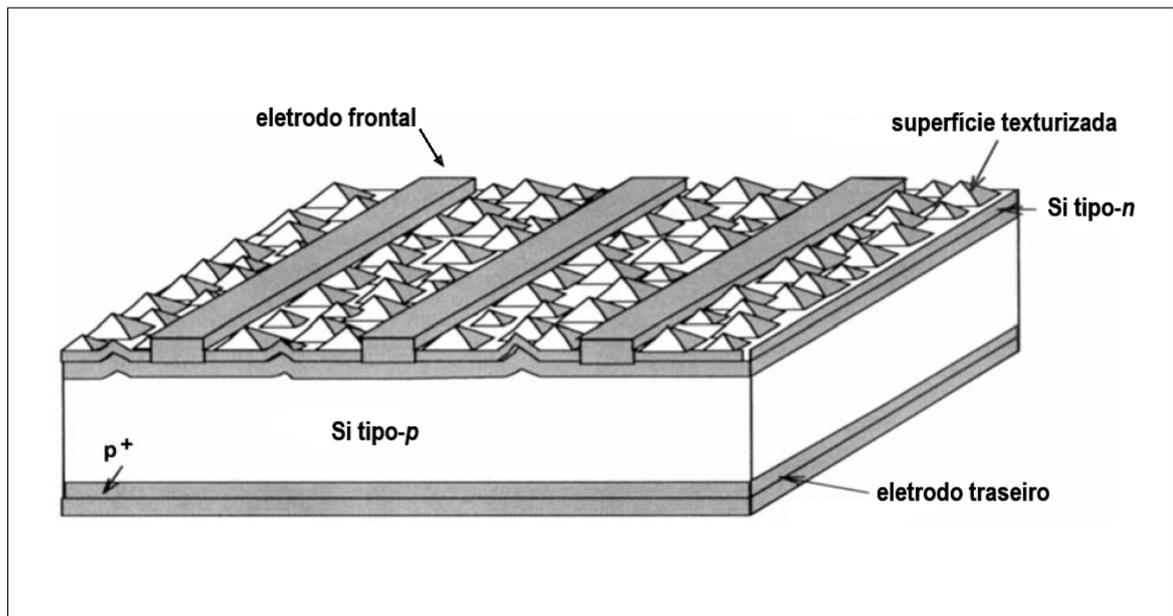
Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2016).

A sobreposição de semicondutores tipo-n e tipo-p provoca difusão dos elétrons e das lacunas na interface de junção p-n, estabelecendo um campo elétrico dentro dessa região e criando uma camada que atua como uma barreira que impede a passagem direta de cargas da camada negativa (emissor) para a camada positiva (base).

Na Figura 2.2 é mostrado um desenho da estrutura de uma célula fotovoltaica com substrato de silício Si tipo-p (base, com carga positiva) e Si tipo-n (emissor, com carga negativa). A célula possui eletrodos frontais fabricados em prata e um eletrodo traseiro de alumínio com uma camada traseira utilizada para reduzir as perdas por recombinação denominada BSF (*Back*

*Surface Field*, indicada por  $p^+$ ). Além disso, a superfície da parte superior da célula é texturizada com estruturas piramidais de tamanho micrométrico com revestimento de nitreto de silício ( $\text{SiN}_x$ ) ou óxido de titânio ( $\text{TiO}_x$ ), a fim de reduzir as perdas por reflexão da luz incidente (ALAAEDDIN *et al.*, 2019).

Figura 2.2 – Estrutura de uma célula fotovoltaica padrão.

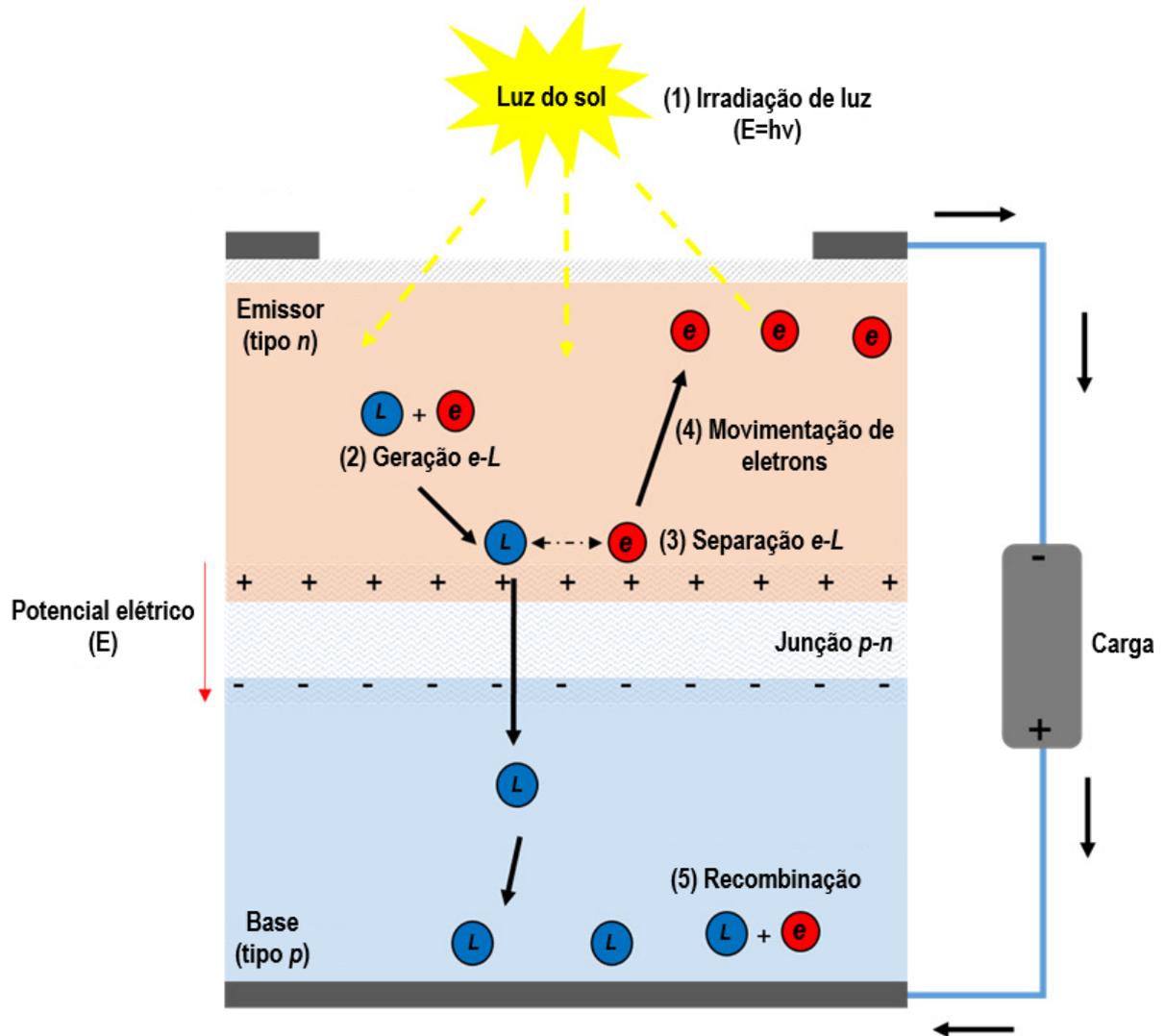


Fonte: Adaptado de Green (2002).

O princípio de funcionamento de uma célula fotovoltaica é ilustrado na Figura 2.3. A energia de fótons da luz solar que incide na célula desloca os elétrons com baixa energia de ligação, gerando pares elétron-lacuna. Devido ao forte campo elétrico da junção p-n, ocorre a separação dos pares, com os elétrons indo para o emissor e as lacunas indo para a base (MARKVART; CASTAÑER, 2018). Isso cria uma tensão elétrica na célula e uma movimentação de elétrons do emissor para uma carga externa, que fornece um caminho de retorno à base da célula. Após saírem da carga externa, os elétrons recombinam-se com as cargas positivas da base enquanto novos pares elétron-lacuna são criados repetidamente para geração contínua de eletricidade (KIM; HOANG; BARK, 2021).

A recombinação entre cargas opostas também pode ocorrer logo após a geração de um par elétron-lacuna. Nesse caso, o fenômeno não é benéfico ao desempenho da célula fotovoltaica, pois o elétron decairia ao seu estado anterior sem contribuir para o fornecimento de energia elétrica à carga externa, apenas dissipando sua energia na forma de calor. Defeitos na estrutura do material, como discordâncias, contornos de grão e impurezas, dificultam a movimentação de elétrons na célula, contribuindo para ocorrência da recombinação (SILVA, 2020).

Figura 2.3 – Princípio de funcionamento de uma célula solar com estrutura de junção p-n.



Fonte: Adaptado de Kim, Hoang e Bark (2021).

## 2.2 Defeitos microestruturais no silício policristalino

Materiais cristalinos possuem átomos ordenados em um padrão que se repete periodicamente em três dimensões por extensas distâncias atômicas. Essa disposição dos átomos pode ser desordenada localmente pela presença de defeitos na rede cristalina, capazes de modificar drasticamente as propriedades de um material. A classificação desses defeitos é de acordo com sua geometria ou dimensionalidade, podendo ser pontuais (lacunas e autointersticiais), lineares (discordâncias), interfaciais (contornos de grão e de macla) ou impurezas.

### 2.2.1 Contornos de grão

Um material policristalino possui vários cristais (ou grãos), que são conjuntos de átomos que possuem a mesma orientação cristalográfica. A interface entre dois cristais é chamada de contorno de grão. Embora sejam os defeitos mais comuns no silício policristalino, eles possuem um impacto baixo nas propriedades elétricas do poli-Si. Isso se dá porque o tamanho de grão do poli-Si geralmente é maior que o comprimento de difusão dos portadores de carga, ou seja, durante a movimentação dos elétrons de um ponto A até um ponto B (onde ocorre recombinação) é pouco provável que haverão contornos de grão dificultando a movimentação dos elétrons, assim os contornos não vão contribuir diretamente para o espalhamento e a recombinação precoce na dos portadores de carga (ARAFUNE *et al.*, 2006).

Entretanto, regiões com altas concentrações de contornos de grãos apresentam atividade recombinativa mais intensa, o que é explicado parcialmente pelo potencial eletrostático nos contornos, que podem atuar como barreiras que dificultam a passagem de elétrons (SAMADI *et al.*, 2022). Os contornos também impedem a difusão de outros defeitos na rede cristalina, servindo como sítio para aglomeração principalmente de discordâncias e impurezas, que afetam diretamente a movimentação dos portadores de carga (VECCHI *et al.*, 2021). Além da concentração de contornos no material, o ângulo de *misorientation* (desalinhamento) entre dois grãos de um contorno também influencia na velocidade com que os portadores de carga sofrem recombinação (MITAMURA *et al.*, 2020).

Os tipos de contornos de grãos mais encontrados em silício policristalino são contornos de ângulo aleatório, contornos CSL (*Coincidence Site Lattice*) com índice de coincidência  $\Sigma 3$  e contornos de grão de baixo ângulo. Os contornos de ângulo aleatório contribuem para redução de discordâncias eletricamente ativas no material, pois permitem um alívio melhor de tensões térmicas. Contornos  $\Sigma 3$  ocorrem em sua maioria em contornos de maclas, quando dois grãos adjacentes possuem um plano de interface  $\{111\}$  entre eles. Os contornos de baixo ângulo possuem desorientação menor que  $15^\circ$  e são estruturalmente equivalentes a uma linha de discordâncias empacotadas, sendo eletricamente ativos e considerados os mais prejudiciais às propriedades do poli-Si. Após o processamento padrão das células, a maioria dos contornos aleatórios são passivados, e a atividade recombinativa e concentra mais em contornos de baixo ângulo e  $\Sigma 3$  (ADAMCZYK *et al.*, 2018).

Contornos de grão de ângulo aleatório representam a maior fração de comprimento de contornos no meio e no topo dos lingotes (regiões com maiores tamanhos de grão) seguido por contornos  $\Sigma 3$ , que são a maioria nas regiões próximas ao fundo (regiões com menores tamanhos de grão) em lingotes convencionais (TREMPA *et al.*, 2017).

### 2.2.2 Discordâncias

As discordâncias são defeitos lineares na estrutura cristalina associados com ligações atômicas pendentes, podendo atuar como centros de recombinação ativos reduzindo o comprimento de difusão dos portadores de carga e, portanto, tem um forte impacto na qualidade do material e no desempenho final da célula (KRISTENSEN, 2020). Elas tem sua principal origem no o processo de solidificação direcional do poli-Si, iniciando no fundo dos lingotes e provocando multiplicação de outras discordâncias a medida que o silício líquido vai se solidificando (WANG *et al.*, 2024). Nesse processo os contornos de grão possuem um impacto significativo, visto que a probabilidade de ocorrência de discordâncias nos contornos é de 91,7%, nas interseções entre os contornos é de 5,6% e apenas 2,7% dentro dos grãos (WOO *et al.*, 2016).

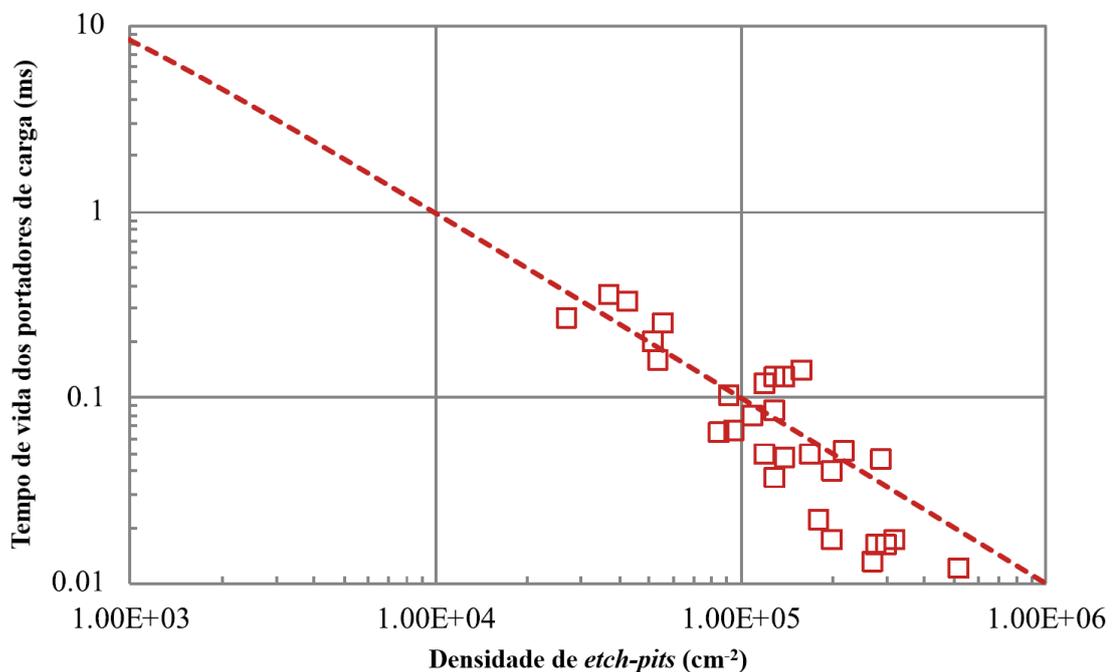
Além das discordâncias associadas ao crescimento dos cristais, outras são geradas devido à tensões térmicas geradas por: expansão térmica anisotrópica do silício, restrições expansão impostas pelo cadinho e expansão térmica desigual de inclusões como SiC e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> na matriz de silício. As discordâncias também podem ser geradas por vacâncias e impurezas intersticiais ou por discordâncias pré-existentes no próprio material precursor (*seed*) da solidificação direcional (TSOUTSOVA *et al.*, 2021).

A alta densidade de discordâncias é considerada o principal impasse para atingir eficiências maiores em células de silício policristalino (YAMAGUCHI *et al.*, 2018). Na Figura 2.4 mostra resultados de mudanças no tempo de vida dos portadores de carga minoritária (elétrons) em função da densidade de regiões com acúmulo de discordâncias (*etch-pits*). O aumento da densidade de discordâncias reduz o tempo de vida efetivo dos portadores de carga (ARAFUNE *et al.*, 2006).

Além disso, as discordâncias geralmente apresentam impurezas metálicas e dificultam a remoção dessas impurezas durante o processamento de *wafers* de poli-Si. Discordâncias que se estendem da superfície inferior à superfície superior da célula podem atuar como um caminho de desvio que aumenta a corrente de fuga e diminui a tensão de circuito aberto da célula.

Por conta das diferenças de orientações cristalográficas de diferentes grãos, cada um com um módulo de elasticidade diferente ao longo de diferentes direções, as respostas de cada grão às tensões térmicas serão diferentes, explicando a razão de distribuições não homogêneas de discordâncias nos lingotes de poli-Si (CHEN *et al.*, 2010). Tanto a quantidade quanto a distribuição de discordâncias influenciam no desempenho da célula fotovoltaica, uma distribuição não homogênea de discordâncias causa uma distribuição não homogênea do tempo de vida dos portadores de carga, o que resulta em eficiências mais baixas em comparação com outra célula com a mesma quantidade de discordâncias distribuídas homoganeamente (LIU; YAN; HONG, 2015).

Figura 2.4 – Evolução do tempo de vida de portadores de carga no silício policristalino em função da densidade de *etch pits* de discordâncias



Fonte: Adaptado de Yamaguchi *et al.* (2018).

### 2.2.3 Impurezas

A maioria das impurezas atua como centro de recombinação dos portadores de carga, reduzindo a eficiência do silício. Impurezas de ferro são as mais comuns no silício policristalino devido a sua alta solubilidade e difusividade, por conta disso são considerados um dos principais defeitos limitantes do tempo de vida dos portadores de carga (HOFSTETTER *et al.*, 2014).

Outra impureza comum no poli-si é o oxigênio, que precipita durante a solidificação do silício e atua como doador de elétrons, contribuindo para a recombinação precoce de lacunas ao se ligar com o boro presente no silício tipo-p (carregado positivamente) (LIU; YAN; HONG, 2015). As ligações O-B e os precipitados de SiO<sub>2</sub> podem gerar ligações químicas pendentes de átomos de Si, que também atuam como centro ativo de recombinação. Regiões do fundo dos lingotes apresentam concentrações maiores de oxigênio (DURAIRAJ *et al.*, 2022).

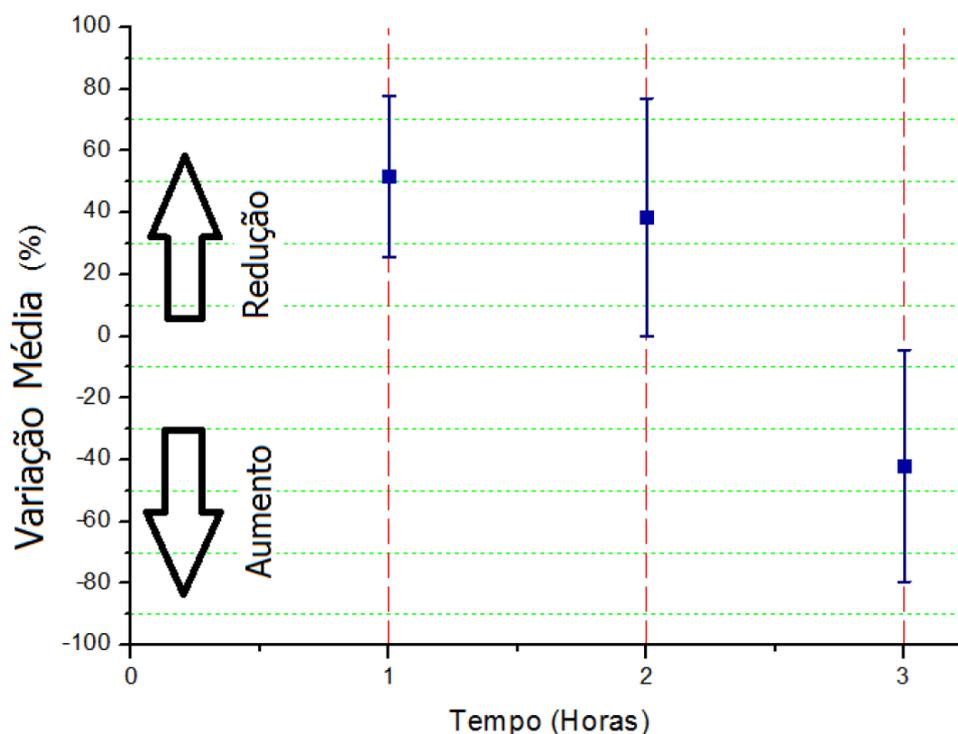
O hidrogênio pode ser incorporado em células solares para preencher as ligações pendentes com os átomos de silício, reduzindo seu impacto na recombinação (MARTINS, 2016). Técnicas de passivação de hidrogênio são efetivas em reduzir a recombinação, mas não é efetiva em todos os defeitos. Um exemplo disso são contornos de grão CSL com índice  $\Sigma 27$ , que permanecem eletricamente ativos após serem submetidos ao mesmo processo que possibilitou reduzir a atividade recombinativa de contornos de grão de ângulos aleatórios (TWEDDLE *et al.*, 2021).

O carbono não é uma impureza comum no poli-Si e não é eletricamente ativo por se comportar de forma substitucional na matriz de Si quando em baixas concentrações, mas altas concentrações de C podem induzir defeitos nos *wafers* (LIU; MACDONALD, 2014). Altos teores de carbono são encontrados nas regiões do topo dos lingotes, que as vezes são descartadas devido a alta concentração de impurezas (DURAIRAJ *et al.*, 2022).

### 2.3 Recozimento e microestrutura de silício policristalino

A pesquisa desenvolvida neste trabalho é a continuação do trabalho de Silva (2020), em que foram realizadas análises de macrografias de substratos de silício policristalino extraídos de células solares comerciais. A densidade de defeitos foi avaliada por meio de um algoritmo apropriado para amostras antes e após tratamentos térmicos a 1200 °C por 1, 2 e 3 horas. A variação média da densidade de defeitos é mostrada na Figura 2.5. As amostras recozidas por 1 hora apresentaram maior redução dos defeitos cristalinos, mostrando que é viável reprocessar células de silício e reduzir o impacto do descarte de resíduos. Em contrapartida, as amostras recozidas por 3 horas apresentaram aumento na densidade de defeitos cristalinos e piora nas propriedades elétricas, o que sugere que o aumento do tempo de recozimento pode prejudicar o desempenho do material.

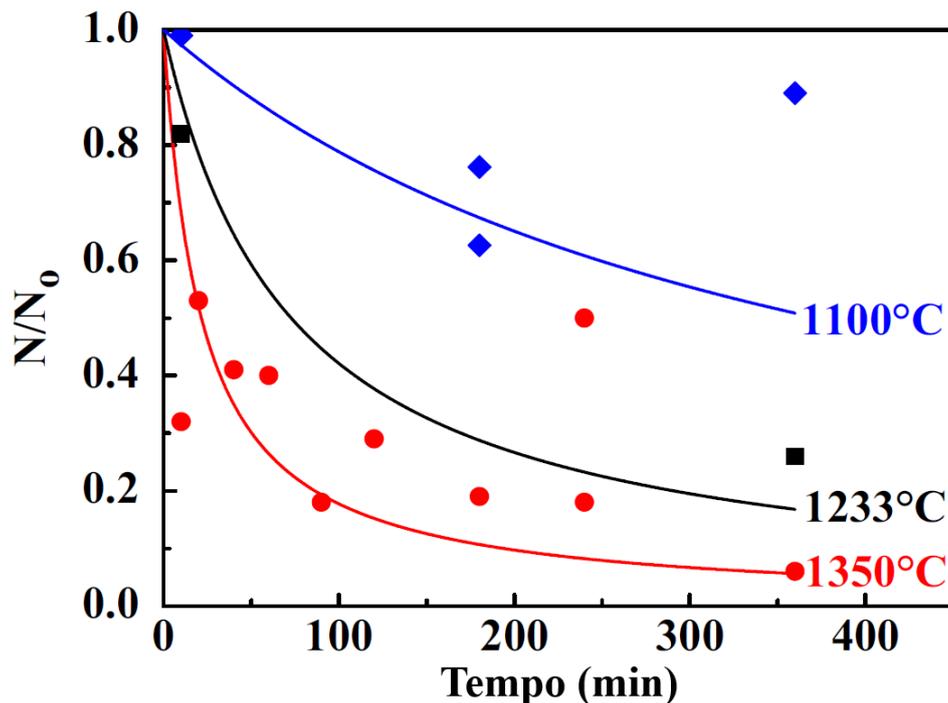
Figura 2.5 – Plotagem de taxa de variação média e desvio padrão dos cristalinos das amostras utilizadas em 3 tempos de recozimento.



Fonte: Adaptado de Silva (2020).

A possibilidade de reduzir a densidade de discordâncias está associada ao mecanismo de aniquilação de pares de discordâncias com sinais opostos, que tem como força motriz elevadas temperaturas (WOO *et al.*, 2016). O gráfico da Figura 2.6 compila resultados obtidos em diferentes estudos realizados até 2012 com recozimento de silício policristalino e mostra essa redução é maior com temperaturas e tempo maiores. Dentre esses trabalhos tem os resultados de Wu *et al.* (2011) e Xu, Hong e Shen (2011).

Figura 2.6 – Dados experimentais da redução da densidade de discordâncias ( $N/N_0$ ) em função do tempo e da temperatura de recozimento de amostras de substrato de silício policristalino.



Fonte: Adaptado de Woo *et al.* (2016).

Wu *et al.* (2011) estudou o efeito de tratamentos térmicos de recozimento nos defeitos de lingotes de silício policristalino de grau metalúrgico. As amostras foram recozidas em temperaturas de 1000, 1100, 1200 e 1300°C por 3 horas e observadas por microscopia ótica, EBSD e difração de raios-x. Os resultados mostraram que a densidade de discordâncias e a proporção de contornos de grão caem gradualmente com o aumento da temperatura de recozimento.

Xu, Hong e Shen (2011) estudou o efeito do recozimento na densidade de discordâncias e propriedades elétricas de silício policristalino de grau metalúrgico. A microestrutura foi observada por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados dos ensaios de tempo de vida de cargas minoritárias e resistividade do material sugerem que a estrutura e distribuição de impurezas possuem um impacto maior que a densidade de discordâncias nas propriedades elétricas do material para tempo de recozimento de 6 horas, visto que as mesmas pioraram com o aumento da temperatura de 1160 a 1360 °C.

Durante a etapa inicial da pesquisa bibliográfica foi notada uma dificuldade em encontrar trabalhos originais recentes que abordassem os efeitos de tratamentos térmicos de recozimento na microestrutura do silício policristalino. Por esse motivo foi realizada uma revisão sistematizada do tema, que será abordada na sessão seguinte.

## **2.4 Revisão sistemática sobre os efeitos de tratamentos térmicos na microestrutura de silício policristalino**

Executar a busca de forma sistematizada permite entender se a escassez aparente de trabalhos recentes é real ou se deve às estratégias de busca inadequadas. Durante o processo, essas estratégias são aprimoradas com base em trabalhos já conhecidos e em análises preliminares dos artigos encontrados. O objetivo dessa etapa do trabalho é formular uma revisão para responder perguntas que vão balizar a pesquisa, sendo elas:

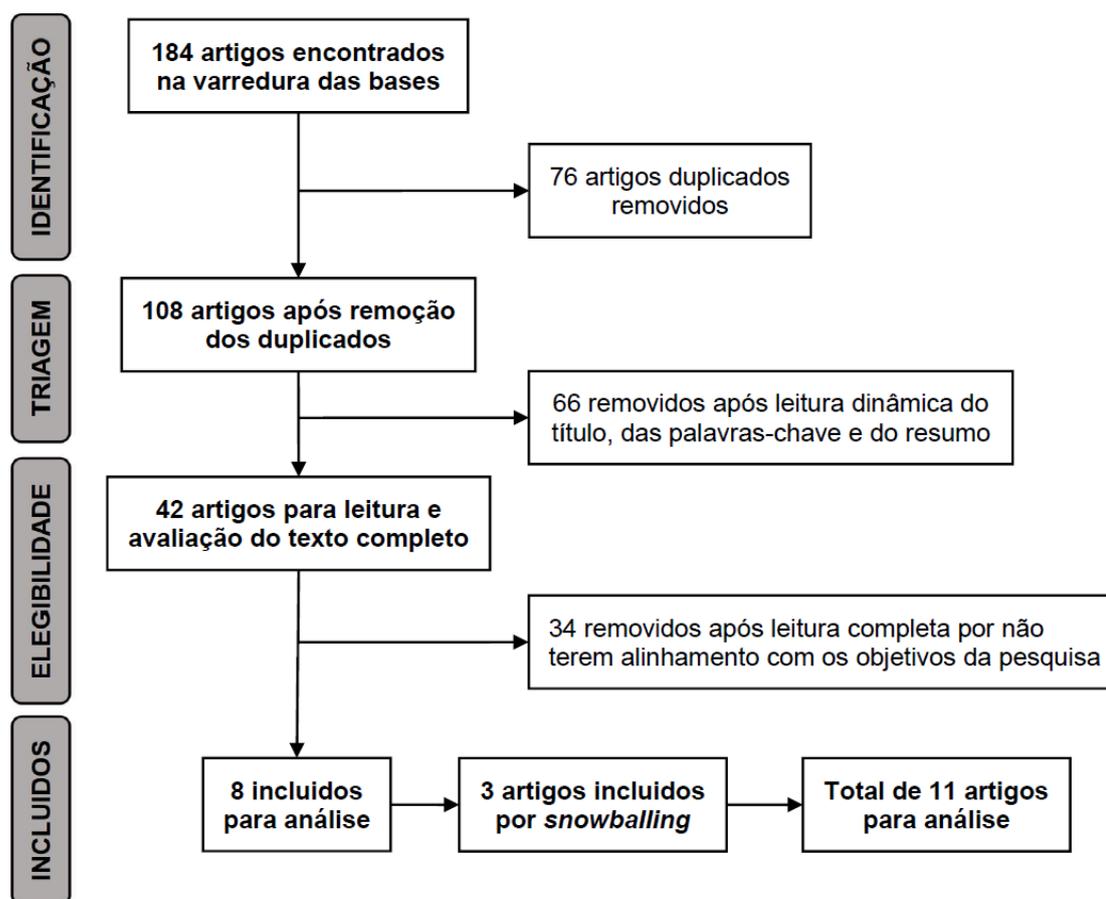
- Quais parâmetros de tratamento (temperatura e tempo) foram utilizados por outros autores?
- Quais são as técnicas comumente utilizadas para caracterização desse material?
- Quais mudanças microestruturais foram provocadas pelos tratamentos térmicos?
- Os tratamentos térmicos promoveram melhorias nas propriedades elétricas do poli-Si?

### **2.4.1 Metodologia adotada na revisão sistemática**

Na Figura 2.7 são mostradas as etapas da revisão sistemática. A busca nas bases de conhecimento foi feita com a expressão lógica (“poly-crystalline silicon” OR “polycrystalline silico” OR “multicrystalline silico” OR “multi-crystalline silicon”) AND (“heat treatment” OR “annealing” OR “thermal treatment”) AND (“defects” OR “microstructure”). As buscas foram feitas no campo de título, resumo e palavras-chave em cada uma das bases selecionadas para evitar o excesso de trabalhos não relacionados com os termos em algum lugar do texto completo. Foram procurados artigos publicados entre janeiro de 2014 e maio de 2023.

A técnica de bola de neve (*snowballing*) foi utilizada para encontrar mais trabalhos tanto nas referências dos artigos e nos trabalhos que citaram esses artigos. No final foram selecionados 11 trabalhos para análise. Três artigos de revisão de Woo *et al.* (2016), Hofstetter *et al.* (2014) e Sabatino e Stokkan (2013) também foram encontrados após esse processo.

Figura 2.7 – Processo de filtragem aplicado à revisão sistemática.



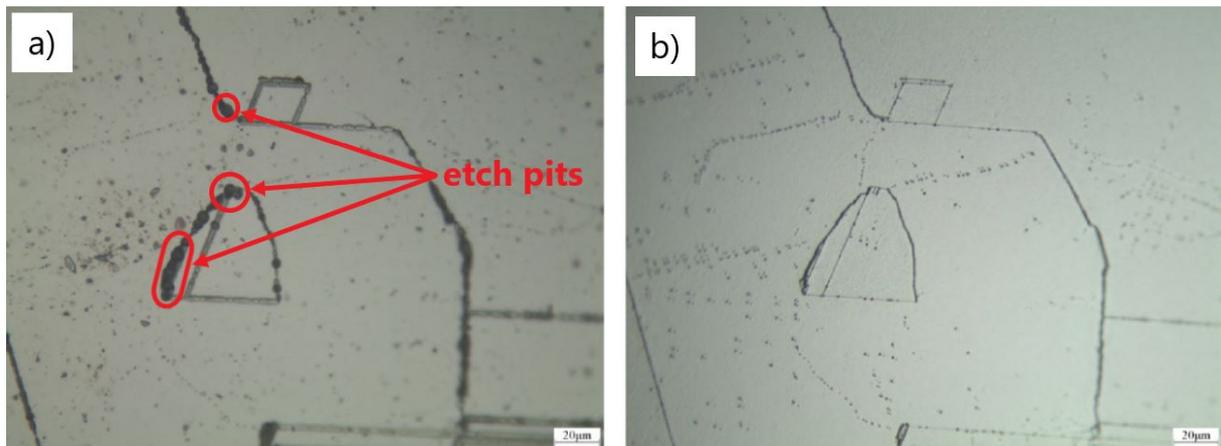
Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 2.4.2 Resultados da revisão sistemática

Os artigos foram selecionados para análise por utilizarem tratamentos térmicos com o objetivo de promover mudanças microestruturais, com foco nos defeitos cristalinos que afetam a eficiência do poli-Si utilizado em células fotovoltaicas. Os 11 artigos serão discutidos a seguir.

Shen *et al.* (2020) focaram em investigar a evolução dos contornos de grão durante tratamentos térmicos em temperaturas elevadas e seu impacto nas propriedades elétricas do silício policristalino de grau metalúrgico. Os tratamentos foram realizados a 1300 °C por 2 e 10 h em atmosfera de argônio. Para a caracterização microestrutural foi empregado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) equipado com um sensor de EBSD e as propriedades elétricas avaliadas foram o tempo de vida dos portadores de carga minoritária e a resistividade. Os tratamentos térmicos promoveram eliminação de discordâncias, que pode ser observada pela redução dos tamanhos dos *etch pits* mostrados na Figura 2.8 para uma mesma região antes e após o recozimento. Os resultados também incluem aumento dos tamanhos e difusão de impurezas pela migração dos contornos de grão. Essas mudanças microestruturais causaram melhorias nas propriedades elétricas tanto para 2 quanto 10 horas de tratamento, sendo mais significativa na amostra recozida por 10 h em que o tempo de vida aumentou de 0,599 para 0,770  $\mu\text{s}$  (28,61%).

Figura 2.8 – Amostra de poli-Si antes (a) e depois (b) de tratamento térmico por de 1300 °C por 10 h.



Fonte: Adaptado de Shen *et al.* (2020).

Shen *et al.* (2019) estudaram na evolução de contornos de grãos e discordâncias em tratamentos térmicos rápidos (120 s) a 800, 900, 1000, 1100 e 1200 °C em um forno com atmosfera de argônio. Microscopia ótica e EBSD foram utilizados para examinar *etch-pits* de discordâncias e os contornos de grãos, respectivamente. Houve redução e migração dos contornos de grão, atribuídas ao alívio de tensão nos *wafers* proporcionado pela energia do tratamento térmico. Os grãos que não sofreram mudanças de orientação cresceram com o tratamento térmico e tiveram reduções na densidade de discordâncias intra-grão. De acordo com os autores, as reduções na densidade de discordâncias observadas estão relacionadas com as mudanças nos grãos e nos contornos, não sendo proporcional ao aumento da temperatura para tratamentos térmicos rápidos. O tempo de vida dos portadores de carga minoritária aumentou após os tratamentos térmicos nas cinco temperaturas utilizadas.

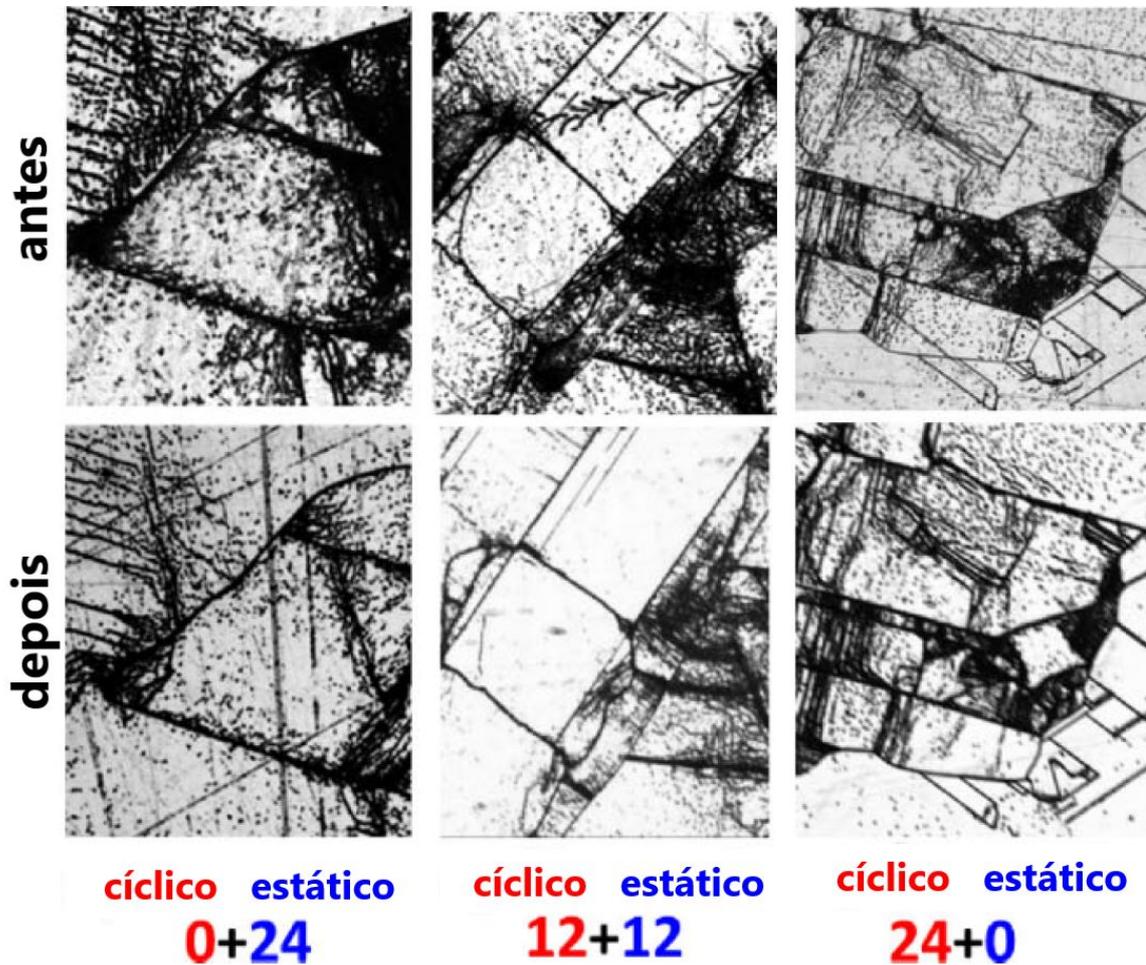
Wu *et al.* (2019) fizeram um estudo inicial das mudanças microestruturais com deformação a quente de silício policristalino. O material foi submetido inicialmente a um tratamento térmico de 1400 °C por 30 min com resfriamento no forno, seguido por compressão uniaxial de 10% a 1150 °C e tratamento térmico posterior a 1400 °C por 15 min em atmosfera controlada de argônio. A técnica FIB foi utilizada para observar a microestrutura, a morfologia dos defeitos foi analisada por MET, a orientação cristalográfica foi analisada por EBSD e um método de EBSD de alta resolução foi desenvolvido para medir as discordâncias. O primeiro tratamento térmico antes da deformação contribuiu para 90% de recristalização inicial e uma redução considerável na densidade de discordâncias; já a deformação a quente produziu mais discordâncias no interior dos grãos e o tratamento térmico após a deformação facilitou o crescimento anormal de alguns grãos, que apresentaram tamanhos da ordem de 100 µm.

Vähänissi *et al.* (2017) procuraram resolver o problema de baixa qualidade de amostras da “zona vermelha” (fundo e laterais dos lingotes) de lingotes de silício policristalino por meio da dissolução e segregação de impurezas. Os tratamentos térmicos foram realizados como uma etapa anterior ao processo de difusão de fósforo da células e foram utilizadas temperaturas entre 900 e 1150 °C e tempos entre 10 min e 16 h. A densidade dos *etch-pits* de discordâncias foram observadas por microscopia ótica e calculados com o auxílio de um algoritmo. O tempo de vida das amostras foi medido por decaimento de fotocondutância por micro-ondas ( $\mu$ -PCD). Nos *wafers* do meio do lingote houve um aumento na densidade de discordâncias com aumento da temperatura, o que os autores atribuíram à tensão térmica provocada ao remover os *wafers* do forno com temperatura elevada. A densidade de discordâncias também foi maior nas amostras do meio em relação às amostras da zona vermelha, que não apresentaram uma tendência de aumento ou redução da densidade dos *etch-pits* com a temperatura. O tempo de vida médio das amostras aumentou de 6 para 85  $\mu$ s e as regiões vermelhas não reapareceram mesmo após tratamento térmico de oxidação a 900 °C por 60 min. Nas regiões do meio do lingote, o aumento da temperatura resulta em maior densidade de discordâncias, mas nenhuma tendência foi observada nas amostras da zona vermelha.

Al-Amin e Murphy (2016) apresentaram resultados preliminares de um estudo sistemático da segregação interna de impurezas em silício policristalino. Os tratamentos térmicos ocorreram a baixas temperaturas (300, 400 e 500 °C) em atmosfera controlada por períodos variando de minutos a horas. A microestrutura foi observada por imagens de fotoluminescência (PL) e o tempo de vida dos portadores de carga foi obtido por fotocondutância de estado quase-estacionário (QSS-PC) de amostras do fundo, meio e topo do lingote. O recozimento a 400 e 500 °C causou uma redução no tempo de vida das amostras do meio e topo. Entretanto, as amostras do fundo do lingote (consideradas de baixa qualidade) apresentaram maiores tempos de vida após os tratamentos devido a redução na concentração de ferro.

Choi *et al.* (2015) realizaram tratamentos cíclicos e combinações com tratamentos estáticos (isotérmicos). Os ensaios estáticos ocorreram a temperatura constante de 1300 °C e nos ensaios cíclicos a temperatura variou entre 1260 e 1340 °C. Nos dois casos as durações foram de 6, 9, 12, 18 e 24 h e sem atmosfera controlada no forno. Os autores também fizeram combinações de tratamento isotérmico e cíclico totalizando 24 h. A microestrutura das amostras foi examinada com um microscópio ótico e a densidade de discordâncias foi calculada com um programa no MATLAB<sup>®</sup>. Os resultados são apresentados na Figura 2.9 e mostrara que o tratamento cíclico é mais efetivo que o isotérmico na redução da densidade de discordâncias, mas durante os ciclos de aquecimento e resfriamento o alívio de tensão proporcionado pela temperatura é revertido periodicamente e há uma multiplicação de discordâncias. Por conta disso, os autores sugeriram uma combinação entre os dois processos e observaram que 12 h de tratamento cíclico seguido de 12 h de tratamento estático provocou a maior redução de discordâncias (>70%). Além disso, um tempo de recozimento muito longos de tratamento estático ocasionaram aumento dos defeitos observados pelos autores.

Figura 2.9 – Imagens de amostras de pili-Si antes e depois de diferentes combinações de tratamento cíclico e estático a 1300 °C.



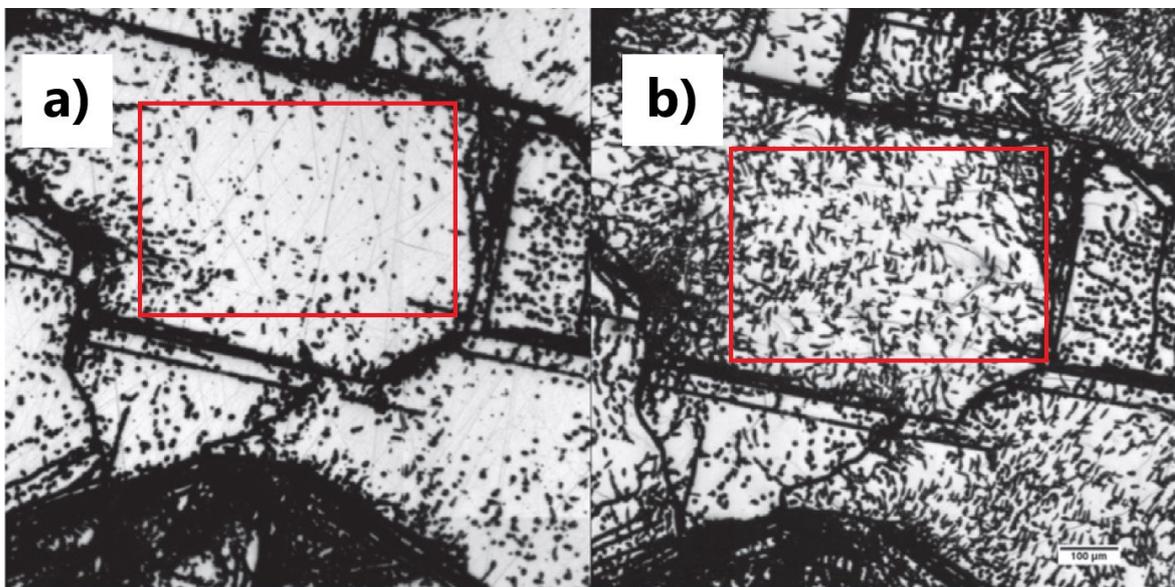
Fonte: Adaptado de Choi *et al.* (2015).

Castellanos e Buonassisi (2015) analisaram o impacto do recozimento a 1390 °C por 24 h na densidade de discordâncias de silício policristalino. A observação dos *etch-pits* foi feita por microscopia ótica, as orientações dos grãos e os contornos de grãos foram analisados por EBSD e também foi utilizada birrefringência infravermelha (IBI) para analisar a distribuição de tensões nas amostras. Embora o recozimento tenha reduzido a densidade de discordâncias, os autores suspeitam que regiões com inclusões diminuam a eficácia do tratamento térmico. A justificativa para esse fenômeno é que a tensão de escoamento do Si está sendo superada localmente devido à diferença do coeficiente de expansão térmica entre regiões da matriz de Si e uma inclusão. Essa deformação local cria as discordâncias observadas ao redor das partículas de segunda fase.

Reimann *et al.* (2015) realizaram uma análise experimental sistemática e detalhada para investigar o efeito de tratamentos térmicos com e sem aplicação de carga na estrutura de discordâncias de amostras de silício policristalino. Foram realizadas duas séries de experimentos, a primeira consistiu em tratamentos térmicos a 1200 e 1365 °C por 1, 3 e 5 horas sem carga e com cargas de 50, 100, 150 e 200 g. Na outra série foram feitos tratamentos a 1300 °C por tempos

variando de 6 a 96 h com difusão e segregação de boro. Foram utilizadas microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a análise microestrutural. Os autores notaram que a solução utilizada para o ataque químico deve ser escolhida e adaptada cuidadosamente, já que pode gerar falsos positivos devido a mudança de resistividade após o tratamento térmico. Após a correção do ataque químico utilizado, não foram observadas reduções significativas na densidade de discordâncias nas amostras. Inclusive, na Figura 2.10 podemos ver o aumento da densidade de discordâncias em uma amostra após o recozimento (b) em relação à condição anterior. Na mesma figura, o retângulo vermelho destaca uma região interna de um grão, e os novos *etch-pits* na imagem da direita possuem um formato alongado.

Figura 2.10 – Amostra de poli-Si antes (a) e depois (b) de tratamento térmico a 1365 °C por 5 h.



Fonte: Adaptado de Reimann *et al.* (2015).

Liu e Macdonald (2014) realizaram um estudo sistemático da cinética da precipitação de Fe em silício policristalino. Os *wafers* foram inicialmente recozidos a 1000 °C em por 45 min em atmosfera rica em oxigênio para formação de uma camada passivadora de óxido e provocar uma distribuição uniforme de Fe. Depois os *wafers* foram recozidos em temperaturas variado de 400 a 700 °C por diversos intervalos de tempo em atmosfera de argônio. Um microscópio ótico foi utilizado para visualizar os *etch-pits* e as concentrações de Fe intersticial foram medidas com uma ferramenta de imagem de fotoluminescência. Os tratamentos com baixas temperaturas provocaram reduções significativas na concentração de Fe intersticial. A precipitação de ferro próxima aos contornos de grão aumentou com a temperatura de recozimento, com pouca influencia do grau de super-saturação, e também foi maior em regiões intra-grão com alta densidade de discordâncias.

Kojima *et al.* (2014) estudaram a interação do níquel com os contornos de grãos em amostras recozidas a 650 °C por 120 min e 1000 °C por 90 min em atmosfera de nitrogênio. A distribuição de níquel foi analisada com mapeamento de fluorescência de raios-X com microsonda ( $\mu$ -XRF), para os contornos de grão foi utilizado EBSD e a atividade recombinativa do material foi caracterizada pelo método de corrente induzida por feixes de elétrons (EBIC). Os resultados mostraram que o níquel não precipita nos contornos simétricos  $\Sigma 3$ ,  $\Sigma 9$  e  $\Sigma 27$  e nos contornos curvados  $\Sigma 3$  depois do recozimento. Os autores chegaram a conclusão de que o níquel não é um fator predominante da atividade recombinativa dos contornos de grão, pois mesmo que todos os contornos de grãos com níquel atuaram como centro ativo de recombinação, os contornos sem níquel não eram obrigatoriamente inativos em relação a recombinação.

Takahashi *et al.* (2014) propuseram um método de tratamento térmico para suprimir a geração de defeitos. Uma amostra foi recozida por 35 min enquanto outra foi submetida a sete ciclos de 5 min de recozimento e 5 min de resfriamento a 700 °C sem atmosfera controlada. Foi utilizado fotoluminescência (PL) para observar a microestrutura do silício policristalino e fotocondutância por decaimento de micro-ondas ( $\mu$ -PCD) para medir o tempo de vida dos portadores de carga minoritária. Por meio das imagens de PL os autores concluíram que o tratamento cíclico foi eficiente em suprimir a geração de defeitos no interior dos grãos e, conseqüentemente, remover o Fe intersticial dessas regiões. Essas mudanças ocasionaram aumentos no tempo de vida das amostras, sendo maior para a amostra submetida ao recozimento cíclico.

Uma comparação resumida das condições de tratamento térmico utilizadas e os principais resultados de cada trabalho é mostrada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Comparativo entre os diferentes tratamentos térmicos aplicados e seus principais resultados.

<b>Autores (ano)</b>	<b>Perfil de tratamentos térmicos</b>	<b>Principais resultados</b>
Shen <i>et al.</i> (2020)	- 1300 °C por 2 e 10 h - Atmosfera de argônio	- Redução de discordâncias - Crescimento de grão - Difusão de impurezas nos contornos de grão - Aumento do tempo de vida
Shen <i>et al.</i> (2019)	- 800-1200 °C por 120 s - Atmosfera de argônio	- Redução de discordâncias - Redução de contornos de grãos - Aumento no tamanho de grão - Aumento no tempo de vida
Wu <i>et al.</i> (2019)	- 1400 °C por 30 min - Deformação de 10% a 1150 °C - 1400 °C por 15 min após deformação - Atmosfera de argônio	- 90% de recristalização inicial - Redução da densidade de discordâncias - Crescimento de grão (>100 µm)
Vähänissi <i>et al.</i> (2017)	- 900-1150 °C por 10 min a 16 h - Atmosfera de nitrogênio	- Aumento da densidade de discordâncias em <i>wafers</i> do meio do lingote - Redução da concentração de Fe - Aumento do tempo de vida nas amostras da zona vermelha - Regiões de zona vermelha não reaparecem após oxidação
Al-Amin e Murphy (2016)	- 300, 400 e 500 °C por 15 min a 15 h - Atmosfera de nitrogênio	- Redução da concentração de Fe - Melhoria no tempo de vida de <i>wafers</i> de baixa qualidade
Choi <i>et al.</i> (2015)	- Isotérmico a 1300 °C por 6-24 h - Cíclico entre 1260 e 1340 °C por 6-24 h - Isotérmico + cíclico por 24 h - Sem atmosfera controlada	- Redução de discordâncias - Maior redução: 12 h cíclico + 12 h isotérmico
Castellanos e Buonassisi (2015)	- 1390 °C por 24 h - Atmosfera de nitrogênio	- Redução na densidade de discordâncias - Inclusões reduzem a eficácia do tratamento
Reimann <i>et al.</i> (2015)	- 1200 e 1365 °C por 1, 3 e 5 h com carga - 1300 °C por 6-96 h sem carga - Atmosfera de argônio	- Nenhuma redução de discordâncias - A solução do ataque químico pode interferir nos resultados
Liu e Macdonald (2014)	- 400-700 °C por vários períodos - Atmosfera de argônio	- Redução na concentração de Fe intersticial - Precipitação de Fe aumenta com a densidade de discordâncias
Kojima <i>et al.</i> (2014)	- 650 °C por 120 min - 1000 °C por 90 min - Atmosfera de nitrogênio	- Ni não é determinante na recombinação em contornos de grão
Takahashi <i>et al.</i> (2014)	- 700 °C por 35 min - 700 °C em 7 ciclos de 5 min - Sem atmosfera controlada	- Supressão da geração de defeitos - Remoção de Fe intersticial intra-grão - Melhorias no tempo de vida

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 2.4.3 Técnicas utilizadas para caracterização de poli-Si

Na Tabela 2.2 são mostradas as técnicas utilizadas nos trabalhos selecionados.

Tabela 2.2 – Principais técnicas utilizadas para caracterização de *wafers* de silício policristalino.

Técnica	Sigla	Autores
Microscopia ótica	MO	Reimann <i>et al.</i> (2015), Vähänissi <i>et al.</i> (2017), Shen <i>et al.</i> (2019), Shen <i>et al.</i> (2020), Castellanos e Buonassisi (2015), Choi <i>et al.</i> (2015) e Liu e Macdonald (2014)
Microscopia eletrônica de varredura	MEV	Reimann <i>et al.</i> (2015), Shen <i>et al.</i> (2019) e Shen <i>et al.</i> (2020)
Microscopia eletrônica de transmissão	MET	Wu <i>et al.</i> (2019)
Difração de elétrons retroespalhados	EBSD	Wu <i>et al.</i> (2019), Shen <i>et al.</i> (2019), Shen <i>et al.</i> (2020), Kojima <i>et al.</i> (2014) e Castellanos e Buonassisi (2015)
Feixe de íon focalizado	FIB	Wu <i>et al.</i> (2019)
Fluorescência de raios-X	XRF	Kojima <i>et al.</i> (2014)
Corrente induzida por feixe de elétrons	EBIC	Kojima <i>et al.</i> (2014)
Birrefringência infravermelha	IBI	Castellanos e Buonassisi (2015)
Fotoluminescência	PL	Takahashi <i>et al.</i> (2014) e Al-Amin e Murphy (2016)
Decaimento de fotocondutância por microondas	$\mu$ -PCD	Takahashi <i>et al.</i> (2014), Vähänissi <i>et al.</i> (2017), Shen <i>et al.</i> (2019) e Shen <i>et al.</i> (2020)
Fotocondutância de estado quase-estacionário	QSS-PC	Al-Amin e Murphy (2016)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Técnicas de microscopia são as mais utilizadas para caracterização microestrutural de silício policristalino, dentre elas, a microscopia ótica (MO) é utilizada para observar a morfologia dos grãos e os dos *etch pits* de discordâncias, que podem ser contabilizados com ferramentas comerciais como o *PVScan* (ADAMCZYK; STOKKAN; SABATINO, 2018). Um método desenvolvido por Fleck e Hahn (2020) também é capaz obter a densidade de discordâncias de forma automatizada em amostras com vários  $\text{cm}^2$  a partir de imagens obtidas por MO.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizada para obter aumentos maiores que a microscopia ótica ou para obter informações referentes a orientação cristalográfica dos grãos e os contornos utilizando um sensor de EBSD (“*electron backscatter diffraction*”). Outros ensaios como MET, XRF, FIB e EBIC também são utilizadas para obter informações complementares, mas são menos comuns (WOO *et al.*, 2016).

Em relação a caracterização elétrica, um dos parâmetros mais úteis e acessíveis para a caracterização elétrica do silício é o tempo de vida dos portadores de carga, que é quanto tempo demora para um elétron se recombinar com uma lacuna após sua excitação (DASILVA-VILLANUEVA *et al.*, 2022). Essa propriedade é geralmente medida por ensaios de fotocondutância, sendo mais comum o decaimento de fotocondutância por microondas ( $\mu$ -PCD).

#### 2.4.4 Discussão dos resultados da revisão sistemática

A partir da Tabela 2.1 é possível notar que a maioria dos trabalhos analisados abordam o efeito de tratamentos térmicos nas discordâncias em amostras de silício policristalino. Esses defeitos afetam as propriedades elétricas do silício e é possível reduzir sua densidade com tratamentos térmicos. A maioria dos artigos com esse objetivo utilizou temperaturas elevadas (1000-1400 °C), pois em recozimentos a cerca de 600 °C as discordâncias podem se mover apenas dentro de planos cristalográficos de deslizamento específicos, mas valores próximos de 1000 °C permitem sua movimentação dentro dos grãos não esteja restrita a planos cristalográficos, aumentando a possibilidade de aniquilação de discordâncias (SHEN *et al.*, 2019). Dos trabalhos analisados, o único em que os tratamentos não ocasionaram mudanças significativas na densidade de discordâncias foi o de Reimann *et al.* (2015), e aumentos na densidade de discordâncias com a temperatura foi observado por Vähänissi *et al.* (2017) em tratamentos antes do processo de difusão de fósforo.

As discordâncias são comumente analisadas indiretamente com a observação dos *etch-pits*, regiões com elevada densidade de discordâncias, sendo microscopia ótica a técnica mais utilizada para observação. A quantificação desses defeitos é realizada com análise das imagens obtidas com o auxílio de um algoritmo, como mencionado na metodologia de Shen *et al.* (2019), Vähänissi *et al.* (2017), Choi *et al.* (2015) e Reimann *et al.* (2015). No artigo de Wu *et al.* (2019), as imagens foram obtidas por um método de EBSD de alta resolução desenvolvido. Outros artigos citaram valores de redução da densidade de discordância, mas não mencionaram como obtiveram os números apresentados.

Tratamentos térmicos em baixas temperaturas (400-700 °C) foram utilizados em Al-Amin e Murphy (2016), Takahashi *et al.* (2014), Liu e Macdonald (2014) e Kojima *et al.* (2014) com o objetivo reduzir o impacto de impurezas nas propriedades do poli-Si. O ferro foi estudado em três desses trabalhos e é uma impureza muito comum e deletéria ao desempenho do silício. De acordo com Vähänissi *et al.* (2017), tratamentos com temperaturas baixas ajudam a reduzir a densidade de precipitados de ferro, mas não contribuem de forma notável para reduzir a concentração total, o que os autores conseguiram com tratamentos em temperaturas mais elevadas (900-1150 °C). O trabalho de Kojima *et al.* (2014) foi o único estudar o níquel como impureza no silício, com foco na sua interação com os contornos de grão. Um dos mecanismos envolvido no processo de recozimento em temperaturas baixas é a difusão das impurezas distribuídas na matriz de silício, que podem sofrer segregação em regiões específicas do material, como em contornos de grão, reduzindo sua concentração dentro dos grãos. Regiões com precipitação de impurezas também atuam como sítios para aglomeração de discordâncias e podem dificultar a eficácia de tratamentos térmicos, como foi observado também por Castellanos e Buonassisi (2015) em recozimento com temperatura elevada.

Recozimentos com temperaturas constantes são mais comuns e foram utilizados em todos os artigos selecionados, mas tratamentos cíclicos também foram realizados por Takahashi *et al.* (2014) e Choi *et al.* (2015). No primeiro com foco na remoção de Fe intersticial e, no segundo com foco na redução de discordâncias. Nos dois trabalhos, os tratamentos cíclicos apresentaram melhores resultados que os isotérmicos, e melhores ainda em uma combinação dos dois como foi observado por Choi *et al.* (2015), visto que múltiplos ciclos de aquecimento e resfriamento também podem contribuir para multiplicação de defeitos. Além disso, esses também foram os únicos trabalhos que não utilizaram atmosfera controlada nos fornos em que foram realizados os recozimentos, mas obtiveram resultados satisfatórios apesar disso.

Os mapas orientação cristalográfica obtidos com EBSD foram utilizados para compreender os fenômenos de migração dos contornos de grão no silício policristalino em Shen *et al.* (2019) e Shen *et al.* (2020) após recozimento, e de recristalização após deformação a quente e recozimento em Wu *et al.* (2019). Esses trabalhos apontam que os efeitos de recozimentos em temperaturas elevadas nas orientações dos grãos e dos contornos são pouco abordados na literatura (diferentemente de discordâncias, que também foram estudadas nesses três trabalhos), mas também são características microestruturais relevantes já que influenciam no crescimento dos grãos e a migração dos contornos. O crescimento de grão melhora as propriedades elétricas aumentando o comprimento de difusão dos portadores de carga e a migração dos contornos contribui para difusão de impurezas e aniquilação de discordâncias. Kojima *et al.* (2014) também utilizou para EBSD para obter informações cristalográficas dos contornos, concluindo que a atividade recombinativa nessas regiões do material não está restrita à presença de impurezas de Ni. Entretanto, nenhum estudo semelhante foi encontrado nessa pesquisa sistematizada, tanto por busca direta quanto por *snowballing*, o que revela uma carência de estudos sobre influencia do recozimento na textura cristalográfica do silício policristalino.

Takahashi *et al.* (2014), Al-Amin e Murphy (2016), Vähänissi *et al.* (2017), Shen *et al.* (2019) e Shen *et al.* (2020) mediram os tempos de vida dos portadores de carga em amostras antes e após o recozimento por fotocondutância ( $\mu$ -PCD ou QSS-PC), utilizando também técnicas de microscopia ou fotoluminescência para identificar relações entre as mudanças nas propriedades elétricas e a microestrutura após os tratamentos térmicos.. Os recozimentos aplicados nesses cinco trabalhos resultaram em aumentos no tempo de vida tanto em amostras consideradas boas, quanto em amostras que já possuem tempos de vida baixos devido ao material (poli-Si de grau metalúrgico ou amostras da zona vermelha dos lingotes). Conforme foi apresentado na Subseção 2.4.2, essas melhorias foram atribuídas justamente às mudanças nos defeitos microestruturais, reiterando que o recozimento tem potencial para melhorar o silício policristalino utilizado em células fotovoltaicas, como foi relatado na literatura em revisões anteriores.

### 2.4.5 Considerações finais sobre a revisão sistemática

Os tratamentos térmicos aplicados nos trabalhos analisados na revisão sistemática promoveram difusão de impurezas, redução da densidade de discordâncias e migração dos contornos de grãos. Os trabalhos que avaliaram o tempo de vida dos portadores de carga obtiveram resultados positivos, mostrando a viabilidade do recozimento para melhorar a eficiência de células fotovoltaicas. Dentre os trabalhos avaliados, os que contribuem com o tema da pesquisa são os que realizaram tratamentos em levadas temperaturas por longos períodos de tempo para reduzir as discordâncias no silício policristalino, sendo considerados mais relevantes os artigos de Shen *et al.* (2020), Choi *et al.* (2015), Castellanos e Buonassisi (2015) e Reimann *et al.* (2015).

Durante a pesquisa houve dificuldades em encontrar artigos publicados nos últimos 5 anos e diferentes expressões lógicas de busca foram testadas com o objetivo de achar os trabalhos mais recentes sobre o tema até a escolha da que foi utilizada neste trabalho. Além disso a revisão mais recente encontrada (até maio de 2023) sobre o tema foi publicada em 2016. Por conta desses fatores, foram procurados artigos publicados entre janeiro de 2014 a maio de 2023 nas bases de conhecimento: Web of Science, Scopus, Science Direct e IEEE Xplore. Entretanto, após o processo de filtragem restaram apenas 11 artigos relacionados com o tema para análise, sendo o mais recente de 2020. Foi possível perceber que de 2014 até então, muitos esforços foram dedicados a redução da densidade de discordâncias e suas interações com outros defeitos, principalmente nos artigos de 2014 e 2015.

Vale salientar que uma nomenclatura mais adequada para a “densidade de discordâncias” avaliada na maioria dos trabalhos é, na verdade, a “densidade dos *etch pits* de discordâncias”, conforme descrito na Figura 2.4, do trabalho de Yamaguchi *et al.* (2018). Entretanto, os *etch pits* individualmente não foram o foco de nenhum dos artigos analisados na revisão sistemática. A maioria desses trabalhos apresentou fotomicrografias com aumentos de 50x ou 100x, enquanto investigar os *etch pits* traz a necessidade de utilizar aumentos de 1000x ou maiores, o que reduz a área útil de cada imagem coletada e faz com que sejam necessárias mais imagens para compensar o aumento maior, tornando o processo de quantificação de defeitos mais demorado.

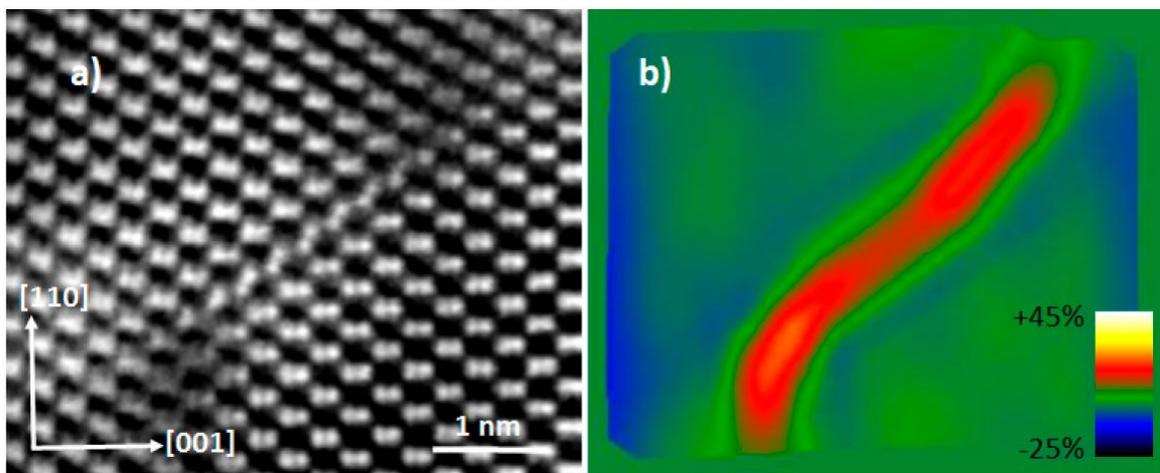
Entretanto, analisar os *etch pits* do ponto de vista microscópico permite observar características que influenciam nas propriedades do poli-Si, como o tamanho e morfologia de *etch pits*, mas não foram abordadas nos trabalhos que executaram tratamentos térmicos de recozimento para reduzir a densidade de discordâncias. Outros trabalhos abordaram esses tópicos e serão apresentados na próxima subseção.

## 2.5 Etch pits na literatura

A dissolução de um material cristalino por meio de reações químicas ou eletroquímicas podem alterar a morfologia das superfícies. A nucleação e coalescência dos *etch pits* ocorre em alguns pontos que reagem preferencialmente na superfícies exposta (LU *et al.*, 2022). Defeitos cristalinos dão origem à uma tensão mecânica local na estrutura, como pode ser observado na

Figura 2.11 em que uma discordância espiral observada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) de campo escuro ( Figura 2.11a) corresponde à uma região com elevada deformação na rede cristalina (Figura Figura 2.11b). Isso aumenta a energia de superfície e, conseqüentemente, definindo regiões propensas a iniciar a dissolução por meio de corrosão química localizada (REICHE; KITTLER, 2016).

Figura 2.11 – (a) Imagem de microscópio eletrônico de transmissão de campo escuro anular de alto ângulo de uma discordância espiral. (b) Uma amostra de seção transversal 110 foi usada para geração de imagens. A escala caracteriza a deformação em porcentagem. Os valores positivos denotam tensão de tração, enquanto os valores negativos estão relacionados à tensão de compressão.

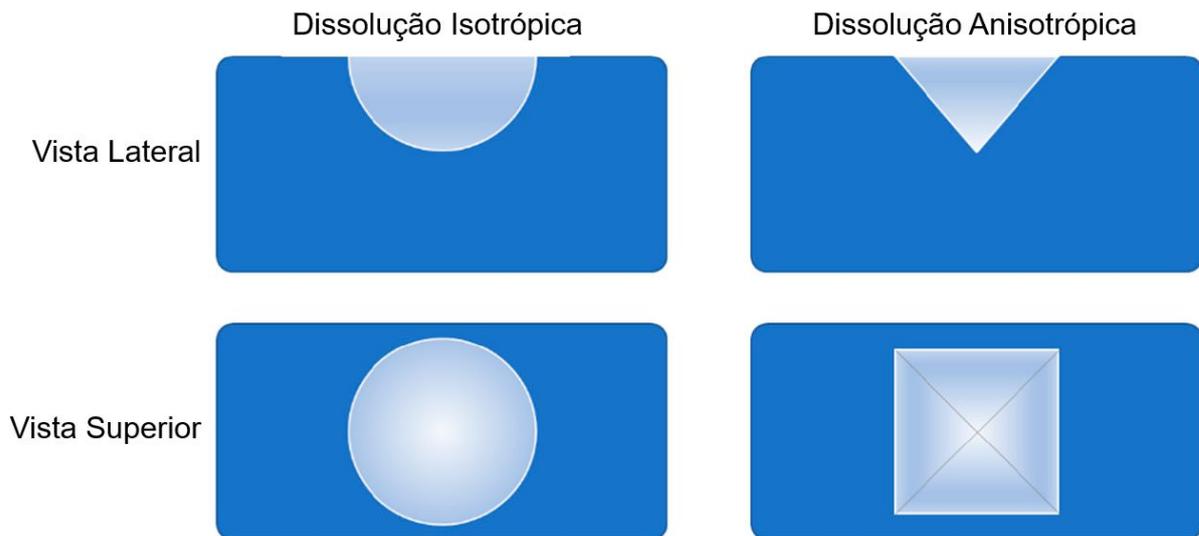


Fonte: Adaptado de Reiche e Kittler (2016).

As discordâncias são a principal origem dos *etch pits* com formato regular e de outros defeitos como vazios, inclusões e microfraturas, que podem produzir pites e saliências de formatos variados (LYTVYN *et al.*, 2023). Após corrosão em um determinado ambiente químico por um período bem definido, os *etch pits* podem ser obtidos com formatos definidos como: circular, triangular, quadrilateral e hexagonal. A forma dos pites muda com a orientação e a polaridade do plano basal, compartilhando a mesma forma e orientação quando em um mesmo grão. A morfologia dos pites também é influenciada pela solução química utilizada, e o processo de dissolução dos grãos pode ser isotrópico ou anisotrópico, como mostrado na Figura 2.12.

Como os *etch pits* revelam discordâncias em uma superfície atacada quimicamente, a relação entre esses defeitos e as propriedades do material pode ser estimada pela observação indireta dos *etch pits*, que geralmente são detectados e caracterizados com microscopia óptica ou eletrônica de varredura (MOTZER; REICHLING, 2010). Observar os *etch pits* é um dos métodos mais úteis para investigar discordâncias em cristais devido a seus méritos de baixo custo e procedimento experimental simples. O tipo de discordâncias pode ser distinguido pela morfologia dos pites, portanto, esse tipo de análise é para avaliar e até mesmo melhorar algumas propriedades importantes da material (LU *et al.*, 2022).

Figura 2.12 – Diagrama esquemático de dissolução isotrópica e anisotrópica.

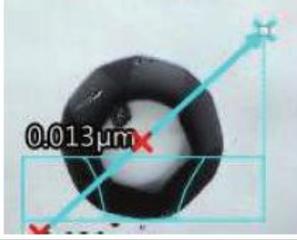
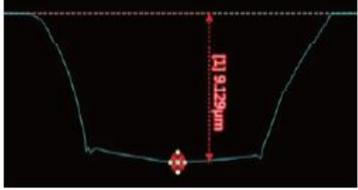
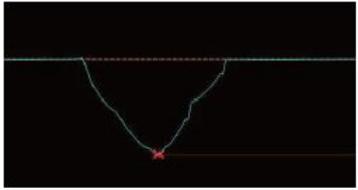
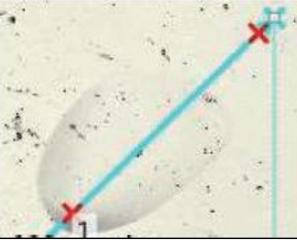


Fonte: Adaptado de Lu *et al.* (2022).

Em discordâncias do tipo espiral ou mistas, existem mais ligações pendentes porque há uma borda dimensão atômica em seu núcleo, o que geralmente resulta em pites maiores do que os originados por discordâncias do tipo aresta (LU *et al.*, 2022). Na Figura 2.13 são mostrados alguns tipos de *etch pits* em amostras de carbeto de silício (SiC) que foram classificados com base no formato tridimensional e cada um representa um tipo de defeito: discordâncias do tipo espiral e aresta perpendiculares ao plano de observação apresentam formatos circulares, com diâmetro e profundidade maior para a do tipo espiral, enquanto os as discordâncias quase paralelas ao plano basal são representadas por pites de corrosão oval, com formato semelhante a um cometa (HUANG *et al.*, 2024).

Adamczyk *et al.* (2018) apresentou diretrizes para otimizar a revelação e detecção de *etch pits* em amostras de silício policristalino. A pesquisa compara os tamanhos de *etch pits* formados por duas soluções: Secco e Sopori. Os autores observaram que o ataque Sopori, que é mais seguro, pode ser utilizado para substituir o ataque Secco, mas ele produz pites maiores com tempos de imersão mesmo com tempos de imersão mais curtos, o que pode gerar mais sobreposição de *etch pits* e conseqüentemente, dificultar sua observação. Foram empregados dois métodos de medição dos *etch pits*: o *PVScan*, que é rápido, menos preciso e caro, e a análise de imagens de microscopia ótica com o software ImageJ (SCHNEIDER; RASBAND; ELICEIRI, 2012), que é mais demorada, porém mostrou-se mais precisa nos testes realizados. O ruído do sinal do *PVScan* dificultou a análise em áreas com baixa densidade de discordâncias, enquanto a análise com o ImageJ não apresentou os mesmos problemas na determinação dos diâmetros dos *etch pits* por conseguir distingui-los de artefatos na imagem e separar regiões com sobreposição.

Figura 2.13 – Diferentes graus de morfologia de defeitos de SiC e vistas em corte.

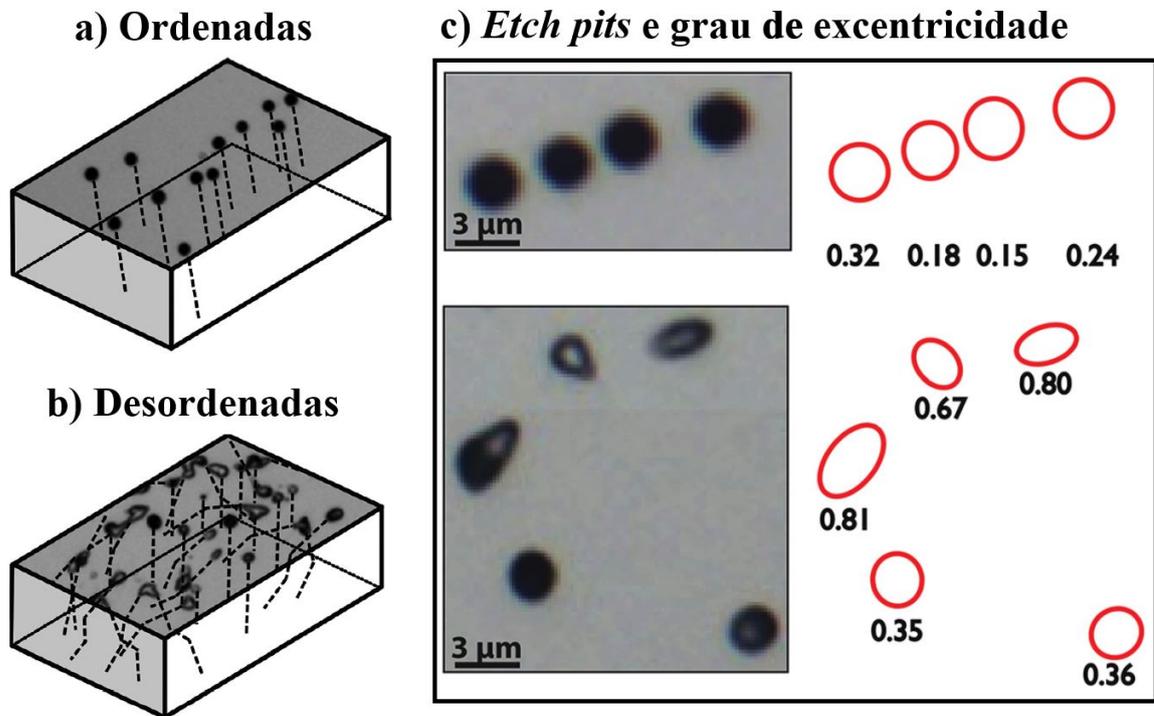
Tipo de defeito	Morfologia	Vista Seccionada
Discordância espiral		
Discordância aresta		
Discordância no plano basal		

Fonte: Adaptado de Huang *et al.* (2024).

Castellanos *et al.* (2014) investigaram como a geometria dos *etch pits* pode servir como um indicador da atividade recombinativa no em silício policristalino. Os resultados mostraram que “clusters” (regiões com muitas discordâncias aglomeradas) com propriedades elétricas piores são os que tem mais *etch pits* com variação de forma, enquanto as regiões com melhores propriedades possuem a maioria dos *etch pits* com formas idênticas e baixa excentricidade. Os autores propuseram um modelo em que a excentricidade dos *etch pits* está associada com o grau de desordenação das das discordâncias, ilustrado na Figura 2.14, em que também é possível observar que os pites referentes a discordâncias desordenadas possuem formatos ovais característicos de discordâncias dispostas ao longo do plano basal. Assim, têm-se um parâmetro microestrutural pouco abordado em outros estudos que está diretamente ligado com a eficiências do poli-Si.

Nenhum dos trabalhos citados nessa seção envolveu mecanismos para modificar a microestrutura do material. Além de que poucos artigos fora Com isso foi identificada uma lacuna na literatura, o que motivou o foco deste trabalho ser na investigação desses *etch pits* com tratamentos térmicos de recozimento.

Figura 2.14 – Representação esquemática de *etch pits* e suas supostas linhas de direção de discordâncias, inferidas a partir das características da superfície. Aqui, o arranjo “ordenado” (a) refere-se a pites com excentricidade consistente, e “desordenado” (b) à combinação de diferentes formas sem arranjo discernível. A extensão das linhas “desordenadas” mostra emaranhamento e variações de curvatura, enquanto as “ordenadas” ilustram vetores de linhas retas. Em (c) são mostrados *etch pits* com seus respectivos graus de circularidade.



Fonte: Adaptado de Castellanos *et al.* (2014).

## 2.6 O estado da arte

A partir da pesquisa bibliográfica, os trabalhos que foram julgados mais relevantes para compor o estado da arte do tema desta pesquisa são os trabalhos de:

- Silva (2020), que foi o ponto de partida para a pesquisa apresentada neste trabalho e foi apresentado primeiramente na Introdução;
- Wu *et al.* (2011) e Xu, Hong e Shen (2011) que foram encontrados em pesquisas preliminares do tema e foram citados por vários trabalhos encontrados na revisão sistemática (apresentados na Seção 2.3);
- Shen *et al.* (2020), Choi *et al.* (2015), Castellanos e Buonassisi (2015) e Reimann *et al.* (2015), selecionados da revisão sistemática sobre tratamentos térmicos de poli-Si e apresentados na Subseção 2.4.2
- Adamczyk *et al.* (2018) e Castellanos *et al.* (2014) que tratam dos *etch pits* e foram apresentados na Seção 2.5.

A Tabela 2.3 lista esses artigos, seus métodos e principais resultados obtidos:

Tabela 2.3 – Principais trabalhos relacionados.

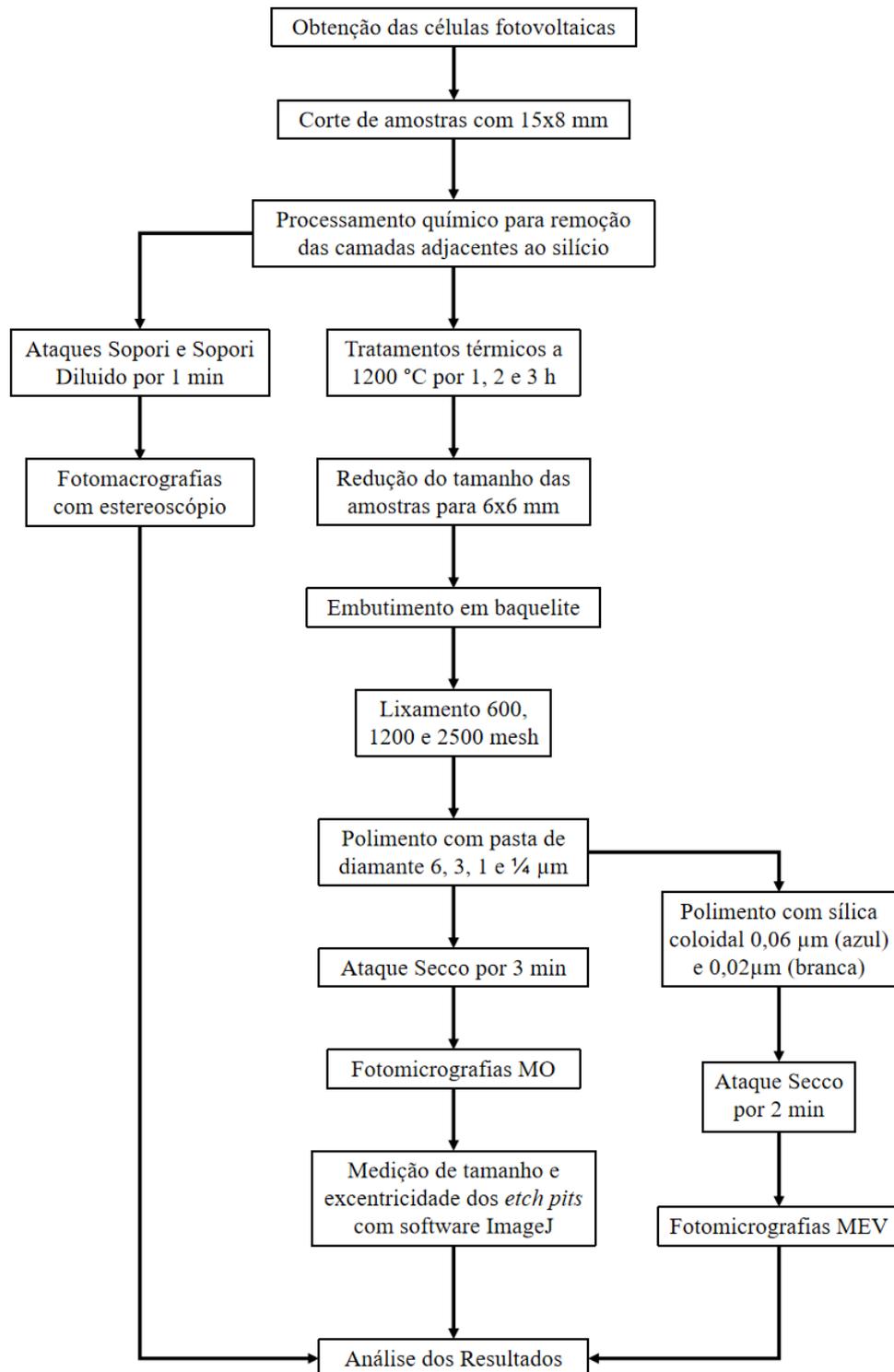
Autor (ano)	Tratamentos Térmicos	Ataques químicos	Caracterização Microestrutural	Medição de propriedades elétricas	Medição de etch pits	Principais Resultados
Silva (2020)	1200 °C por 1, 2 e 3 horas	Wright	Scanner	Não	Não	Redução de defeitos após 1 e 2 horas; aumento após 3 horas
Wu et al. (2011)	1000, 1100, 1200 e 1300 °C por 3 h	Secco	MO EBSD	Não	Não	Redução de discordâncias e de contornos de grão
Xu, Hong e Shen (2011)	1160, 1260 e 1360 °C por 6 h	Sirtl	MEV	Sim	Não	Redução de discordâncias, mas com piora nas propriedades elétricas devido às impurezas
Shen et al. (2020)	1300 °C por 2 e 10 h	Secco	MO EBSD	Sim	Não	Redução de discordâncias, crescimento de grão, difusão de impurezas nos contornos de grão e aumento do tempo de vida.
Choi et al. (2015)	Combinações de isotérmico + cíclico a 1260-1340 °C por 6-24 h	Sopori Wright	MO	Não	Não	Redução de discordâncias, mas tratamentos puramente isotérmicos ou cíclicos podem causar multiplicação de discordâncias (maior redução: 12 h cíclico + 12 h isotérmico)
Castellanos e Buonassisi (2015)	1390 °C por 24 h	Sopori	MO	Não	Não	Redução na densidade de discordâncias. e inclusões reduzem a eficácia do tratamento
Reimann et al. (2015)	1200 e 1365 °C por 1, 3 e 5 h com carga e 1300 °C por 6-96 h sem carga	Secco Schimmel Sopori	MO MEV	Não	Não	Nenhuma redução de discordâncias; solução do ataque químico pode interferir nos resultados
Adamezyk et al. (2018)	Sem tratamento térmico	Secco Sopori	PVScan MO	Não	Diâmetro	Ataque Sopori pode substituir o Secco, mas não com a mesma qualidade; medição precisa dos <i>etch pits</i>
Castellanos et al. (2014)	Sem tratamento térmico	Secco	MO EBSD	Sim	Excentricidade	Regiões com propriedades elétricas piores são as que tem mais <i>etch pits</i> com formas irregulares

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Na Figura 3.1 é mostrado o fluxograma da metodologia deste trabalho.

Figura 3.1 – Fluxograma com as etapas do trabalho.

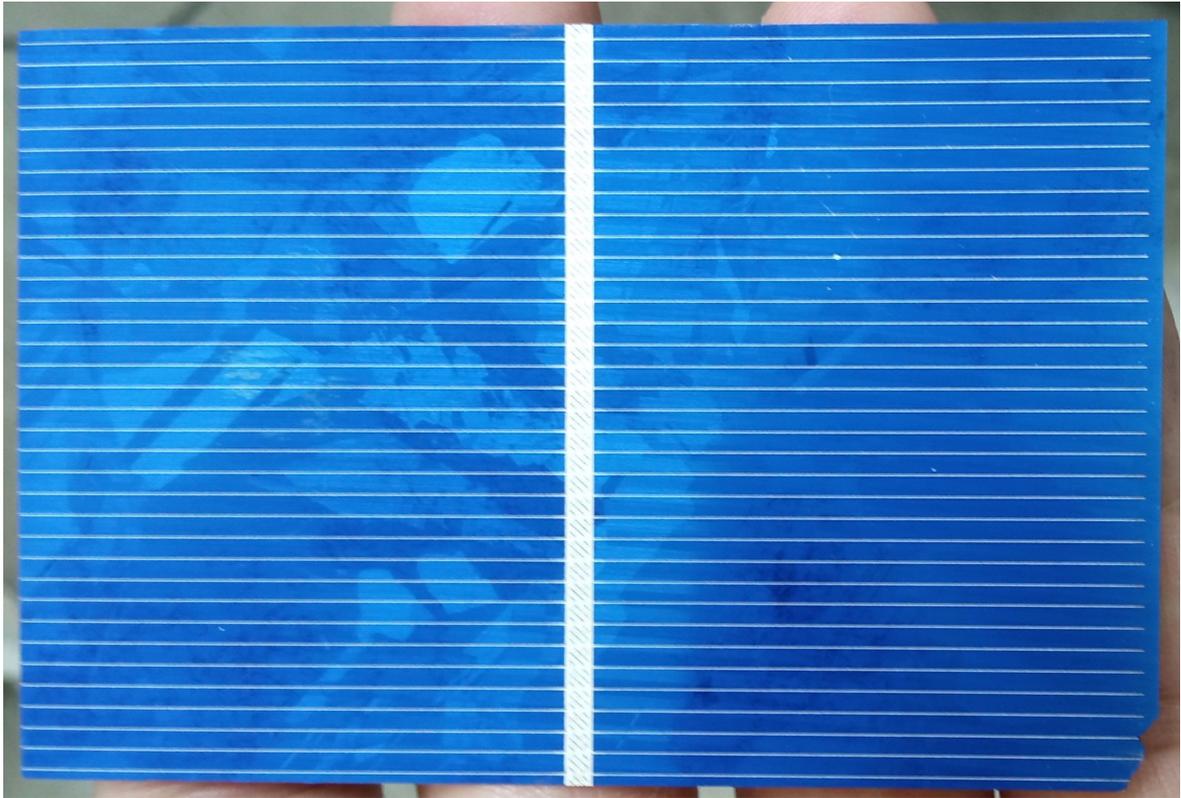


Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.1 Material Utilizado

As amostras foram retiradas de meia-células fotovoltaicas comerciais de silício policristalino tipo-p (Figura 3.2), com dimensões aproximadas de 115x50 mm e com 200  $\mu\text{m}$  de espessura.

Figura 3.2 – Exemplo de célula utilizada neste trabalho.

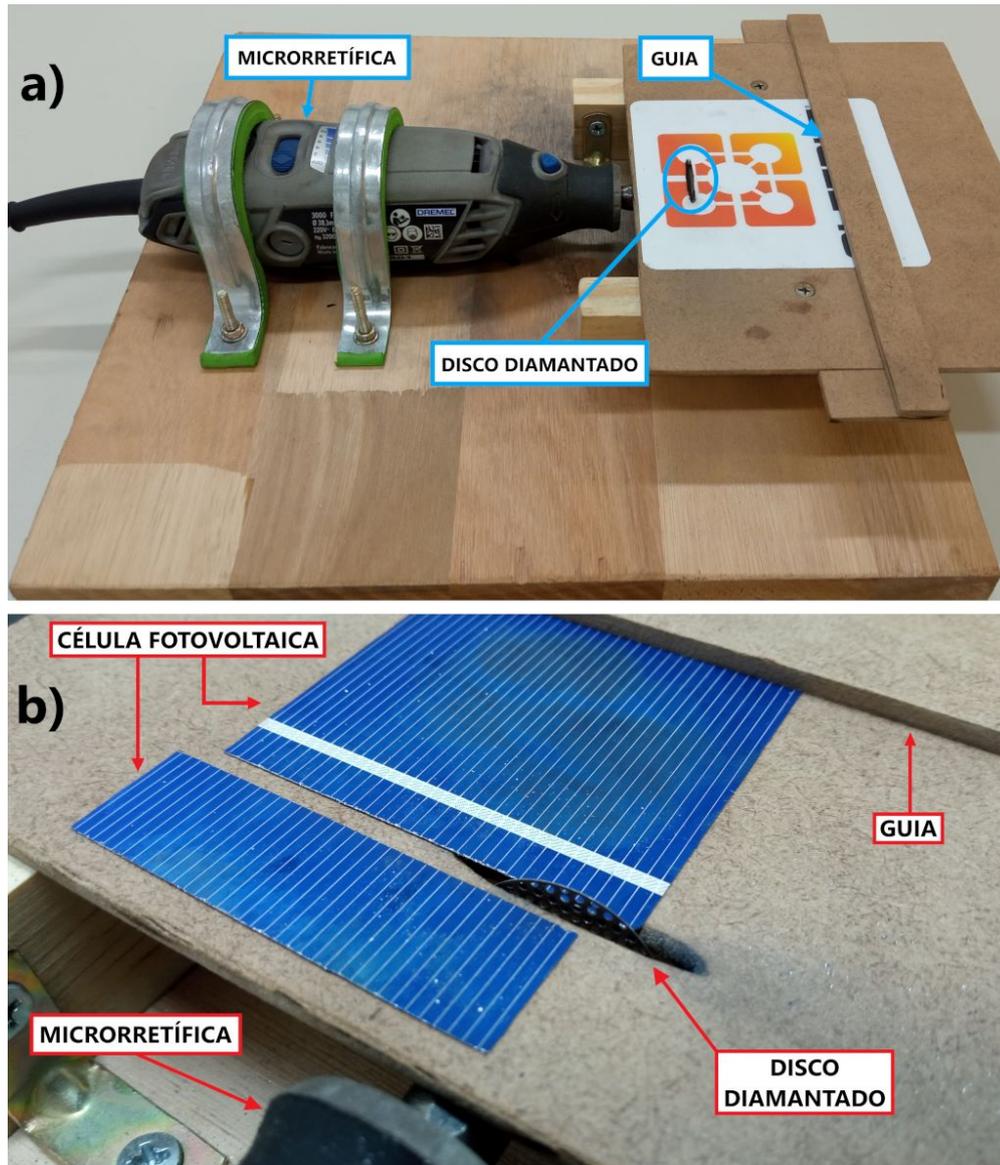


Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.2 Corte das amostras

Inicialmente, precisa ser feito o corte de células fotovoltaicas para obter amostras em tamanhos menores para o processamento químico e preparação subsequentes. Para o corte foi montada uma bancada de fixação de uma microrretífica Dremel 3000, mostrada na Figura 3.3. O disco utilizado foi um disco diamantado da marca KG Sorensen com 22 mm de diâmetro e 0,10 mm de espessura.

Figura 3.3 – a) Bancada de corte e b) detalhe do corte de uma célula fotovoltaica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.3 Processamento químico

As amostras de substrato de silício podem ser extraídas de células fotovoltaicas comerciais com a aplicação de diferentes ataques químicos para a remoção das camadas complementares, conforme o procedimento realizado por Silva (2020) que foi adotado neste trabalho, mas com algumas variações. Os reagentes utilizados nesta etapa são apresentados na Tabela 3.1, enquanto a Tabela 3.2 apresenta os detalhes de cada ataque utilizado, todos foram realizados no Laboratório de Materiais (LMAT) do IFCE - Campus Maracanaú.

Tabela 3.1 – Reagentes químicos utilizados.

Reagente	Sigla	Concentração
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98%
Peróxido de hidrogênio	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	30%
Ácido fosfórico	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	85%
Ácido acético glacial	CH <sub>3</sub> COOH	99%
Ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	70%
Fluoreto de amônio	NH <sub>4</sub> F	-
Ácido fluorídrico	HF	40%
Ácido clorídrico	HCl	65%
Água destilada	AD	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

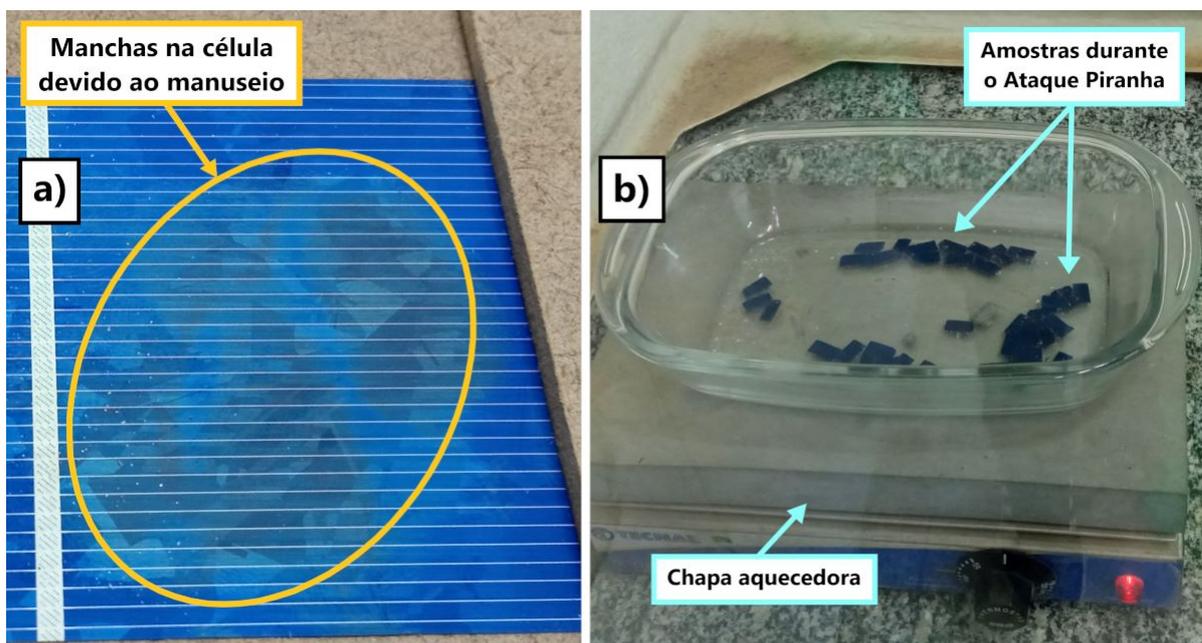
Tabela 3.2 – Resumo dos processamento químico para extração do silício.

Ataque	Objetivo	Detalhes
Piranha	Remoção de matéria orgânica	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 4:1 de 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 110°C por 15 min;</li> <li>• Enxague AD;</li> <li>• 15 s em solução 1:50 de 40% HF e AD a 80 °C;</li> <li>• Enxague em AD à 70-80 °C.</li> </ul>
PAN	Remoção do eletrodo traseiro de alumínio	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 16:1:1:2 de 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 99% CH<sub>3</sub>COOH, 70% HNO<sub>3</sub> e AD à 70°C por 50 min;</li> <li>• Enxague em AD à 50 °C.</li> </ul>
BOE	Remoção do nitreto de silício	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 10:1 de 40% NH<sub>4</sub>F e 40% HF à 40°C por 50 min;</li> <li>• Enxague AD.</li> </ul>
Água Régia	Remoção dos eletrodos frontais de prata	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 1:3 de 70% HNO<sub>3</sub>, 38% HCl a 60°C por 20 min;</li> <li>• Enxague em AD à 50 °C.</li> </ul>
Isotrópico	Remoção de danos mecânicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 8:3:2 de 99% CH<sub>3</sub>COOH, 70% HNO<sub>3</sub> e 40% HF por 20 min;</li> <li>• Enxague em AD.</li> </ul>

Fonte: Elaborado pelo autor.

A primeira etapa do processamento químico, o “ataque piranha”, é aplicado para remover resíduos de matéria orgânica, que podem contaminar as amostras durante o processamento química. Esses resíduos podem ser percebidos na forma de manchas claras com tom amarelado nos locais em que as células foi tocada por mãos sem luvas, como pode ser visto na Figura 3.4a. Durante e após esse ataque, as amostras ficam com uma coloração mais escura, sem manchas (Figura 3.4b), e qualquer resquício da solução é removido com uma solução de ácido fluorídrico e água destilada.

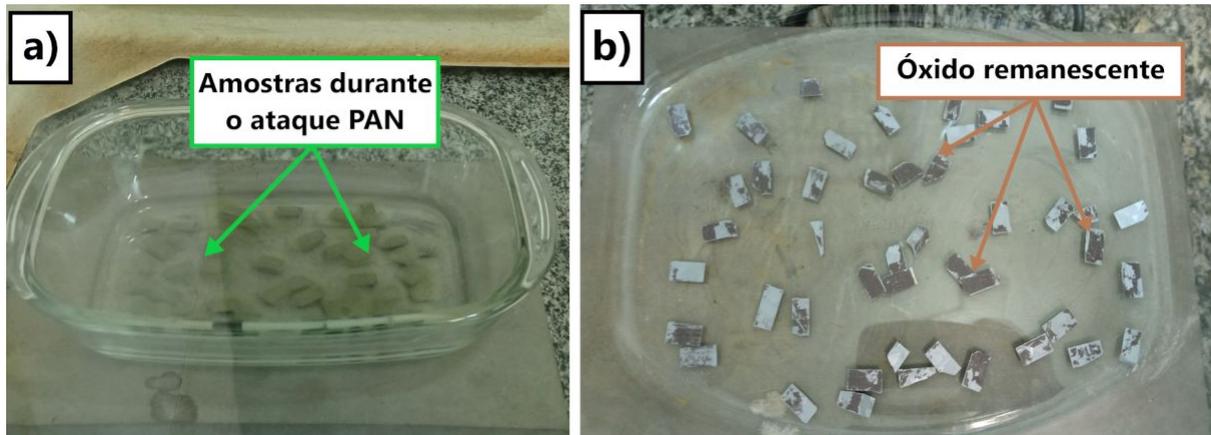
Figura 3.4 – a) Célula com manchas de matéria orgânica após o manuseio e b) amostras, já cortadas, durante o ataque piranha.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com as amostras livres de contaminantes, os próximos passos constituem a remoção dos eletrodos e da camada anti-reflexiva das amostras. Para o eletrodo traseiro de alumínio é realizado um ataque chamado PAN, em que a camada de alumínio é oxidada pelo ácido nítrico, etapa em que é possível ver de bolhas esverdeadas saindo das amostras (Figura 3.5a) até a formação completa do óxido de alumínio que é dissolvido pelo ácido fosfórico. O óxido de alumínio remanescente, de cor marrom (Figura 3.5b), pode ser facilmente removido com enxágue com água quente e/ou com o auxílio de uma espátula plástica.

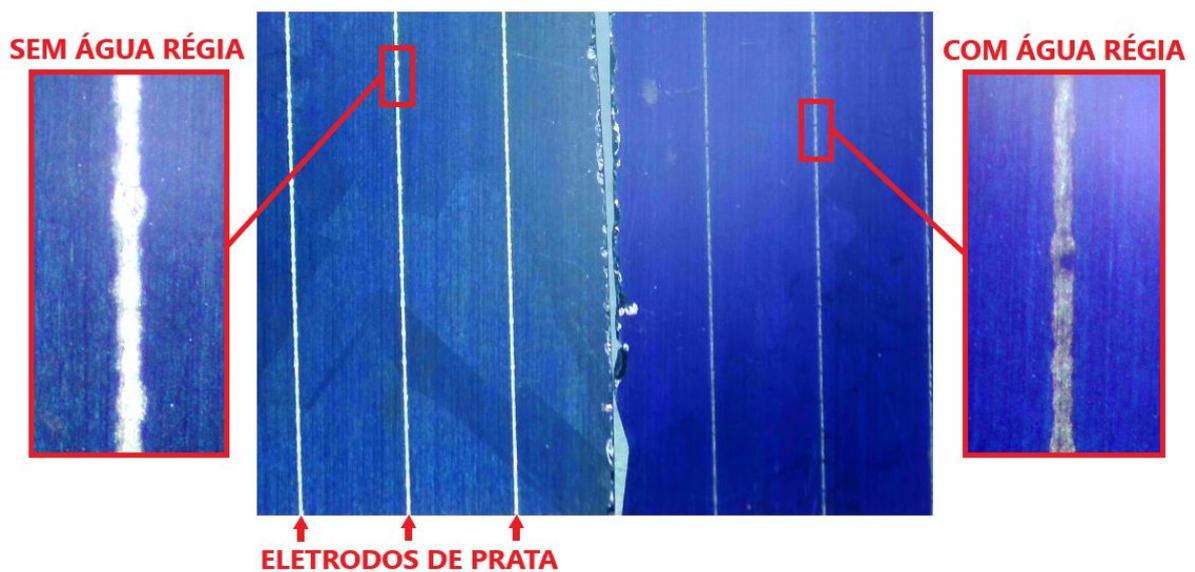
Figura 3.5 – Ataque PAN.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para remover a camada anti-reflexiva de nitreto de silício (de coloração azul), utiliza-se o ataque BOE (*Buffered Oxide Etch*), uma solução tamponada de fluoreto de amônio e ácido fluorídrico. Os eletrodos frontais de prata da célula fotovoltaica são removidos com uma solução de água régia. Na Figura 3.6 é mostrada uma comparação lado a lado de uma amostra com os eletrodos frontais e outra amostra com eles removidos após o ataque com água régia, para facilitar a visualização, esse teste foi realizado antes da remoção da camada azul de nitreto de silício.

Figura 3.6 – Comparação de amostras sem e com o ataque água régia, fotos ampliadas mostrando a região do eletrodo frontal.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A fase final de processamento químico é a aplicação de um ataque isotrópico para eliminação dos danos causados pelo corte nas bordas das amostras. Soluções isotrópicas como a utilizada por Silva (2020) são utilizadas como um “polimento químico” de silício que também foi utilizado por outros autores Xu, Hong e Shen (2011), sempre com os ácidos fluorídrico e nítrico, podendo conter também ácido acético em diferentes proporções. Neste trabalho, optou-se seguir com a solução preparada por Silva (2020) por ser a única referência que tratou do silício extraído de células fotovoltaicas.

Com o processamento químico para a extração do substrato de silício concluído, foram realizados os primeiros ataques metalográficos para revelar a microestrutura, com as soluções Sopori e Sopori Diluído (SOPORI, 1984) ambas com HF:CH<sub>3</sub>COOH:HNO<sub>3</sub> nas proporções de 36:15:2 e 36:20:1, respectivamente. Os ataques foram feitos a temperatura ambiente por 1 minuto. Entretanto, a qualidade das superfícies das amostras após o ataque isotrópico não ficou boa suficiente para que os ataques metalográficos conseguissem revelar os *etch pits*, isto é, o polimento químico não surtiu o efeito desejado e foi constatada a necessidade de utilizar o polimento mecânico após os tratamentos térmicos. Os resultados iniciais obtidos com o polimento químico serão discutidos no Capítulo 4.

### 3.4 Tratamentos térmicos

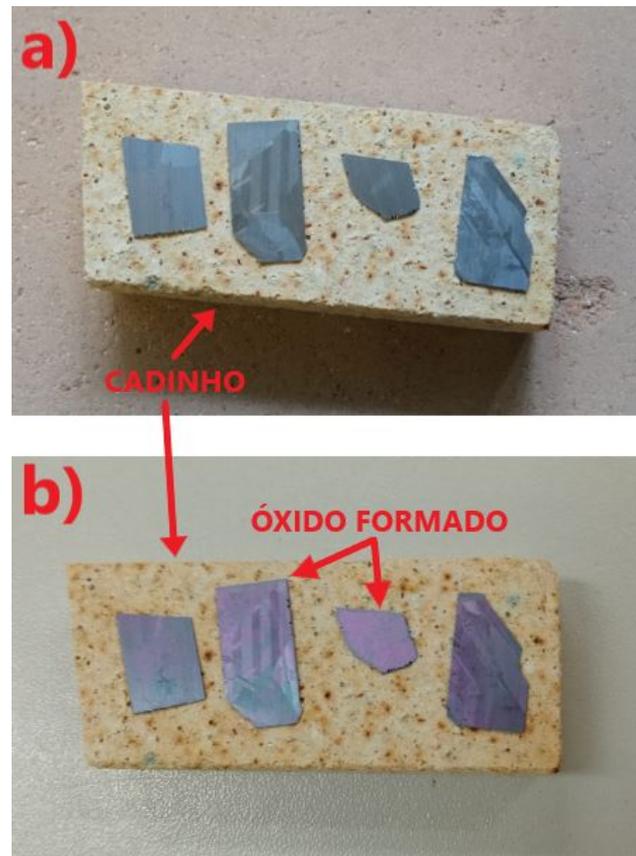
Os tratamentos térmicos foram realizados no LMAT em um forno do tipo mufla sem atmosfera controlada a 1200 °C por 1, 2 e 3 horas e com resfriamento dentro do forno. Esses foram os mesmos parâmetros utilizados por Silva (2020), mantendo-se assim uma continuidade da pesquisa anterior e permitindo comparação direta entre metodologias e análises diferentes do mesmo material.

As amostras foram posicionadas com um cadinho feito de material refratário. Devido à atmosfera oxidativa dentro do forno, formaram-se camadas de dióxido de silício nas amostras, como pode ser evidenciado na Figura 3.7 pela coloração magenta e verde nas amostras após os tratamentos.

### 3.5 Preparação metalográfica

Por ser um material extremamente frágil, a preparação metalográfica de silício é delicada e geralmente envolve o uso de equipamentos específicos. De acordo com Pacho e Rinio (2022), as máquinas de polimento de bancada típicas usadas nos laboratórios metalográficos não são adequadas e o ideal é utilizar equipamentos de alta precisão no alinhamento da superfície da amostra com a lixa e o pano de polimento, como, por exemplo, a politriz automática Tegramin-30 utilizada por esses autores ou a politriz Logitech PM5 e suporte de amostras Logitech PP6 utilizados por Fleck e Hahn (2020). Nesses casos, os substratos de silício são colados com cera que pode ser dissolvida em água quente, o que elimina também a necessidade do embutimento e reduz a chance de nucleação de trincas que vão propagar durante o lixamento.

Figura 3.7 – Amostras de poli-Si no cadinho refratário a) antes e b) depois de um de um tratamento térmico.

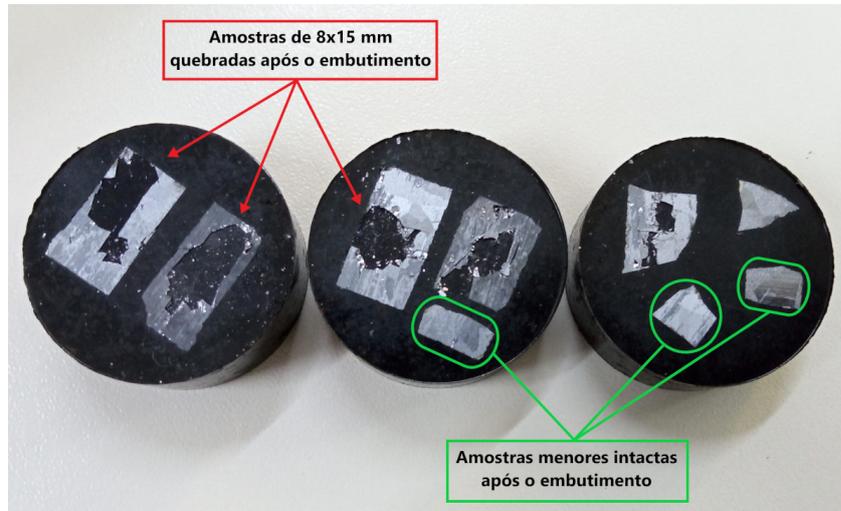


Fonte: Elaborado pelo autor.

Entretanto, a estrutura disponível para a realização desse trabalho não conta com tais equipamentos. Portanto, a preparação das amostras adotada nesse trabalho utiliza equipamentos básicos encontrados em laboratórios de metalografia e apresentou várias dificuldades que serão abordadas a seguir.

O primeiro passo da preparação é o embutimento a quente em baquelite, mas as primeiras quebraram após o processo devido a pressão e temperaturas do embutimento. Uma possível solução para esse problema seria o embutimento a frio com resina, mas isso inviabilizaria análises por MEV, pois a resina disponível seria vaporizada quando atingida pelo feixe de elétrons. A solução encontrada foi reduzir o tamanho das amostras e manter a pressão interna da embutidora sempre próxima de  $100 \text{ kgf/cm}^2$ , evitando variações bruscas. Mesmo assim, como as amostras são de um material frágil e com pouca espessura, aparecimento de pequenas trincas foi inevitável em algumas das amostras. Na Figura 3.8 é possível visualizar amostras que quebraram com o embutimento, e outras amostras menores que permaneceram intactas.

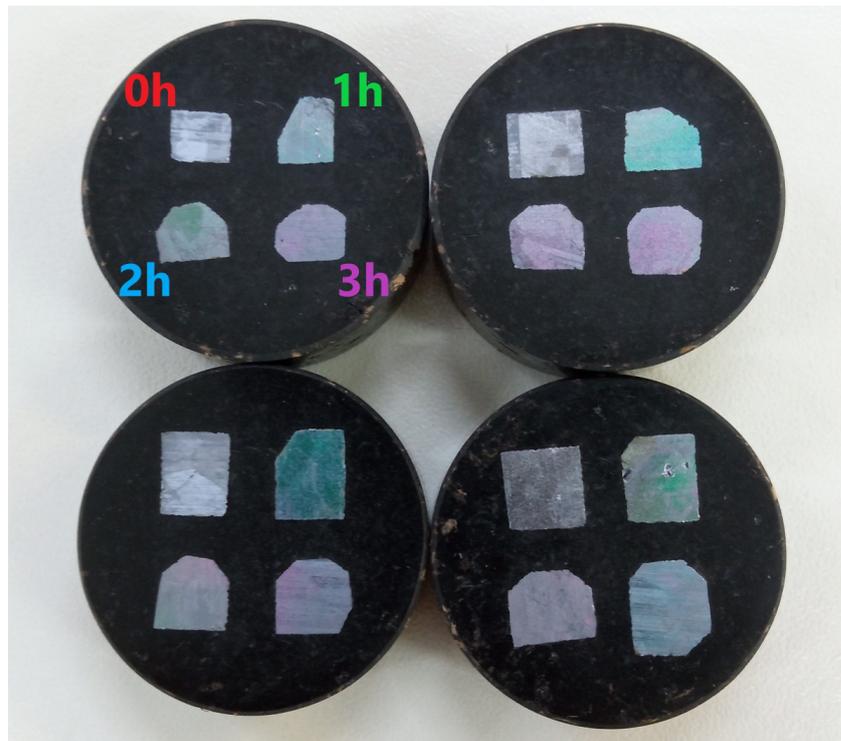
Figura 3.8 – Amostras com dimensão inicial quebradas após o embutimento e outras amostras com tamanhos menores intactas após mesmo embutimento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após esses ajustes, foram feitos quatro embutimentos, cada um com conjuntos de quatro amostras identificadas com chanfros nos cantos, correspondentes ao tempo de tratamento térmico (Ex: 0 chanfros para amostras sem tratamento e 1 chanfro para amostras com 1 hora de tratamento). Essas amostras são mostradas na Figura 3.9.

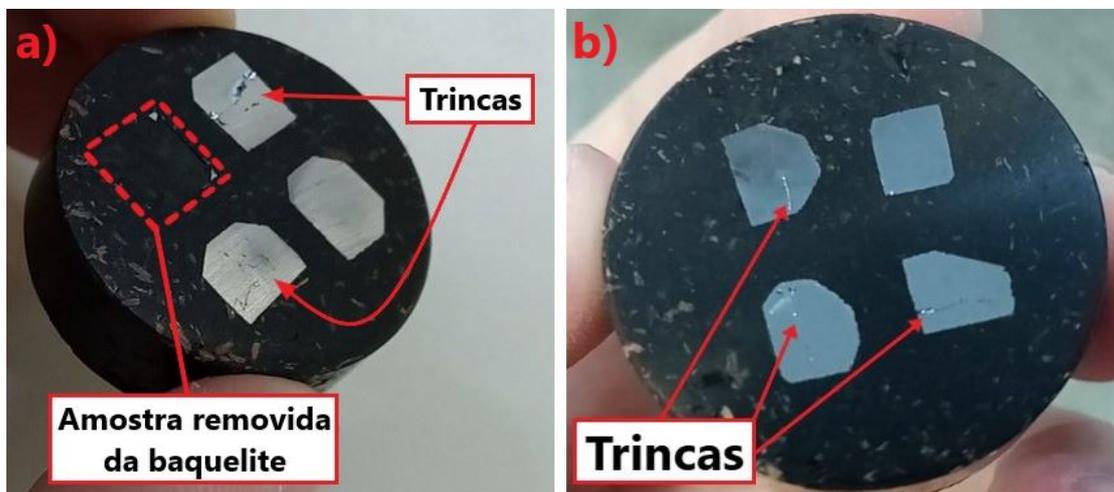
Figura 3.9 – Amostras embutidas com novas dimensões e identificadas com chanfros.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O lixamento e o polimento foram realizados em uma lixadeira/politriz da marca Arotech, modelo Aropol E, disponível no LMAT. As amostras foram lixadas com lixas de 1200 e 2500 mesh por 1-5 minutos. Não foram utilizadas lixas grossas devido a fragilidade do material, e apenas em alguns casos foram utilizadas lixas de 600 mesh para remoção do dióxido de silício formado após os tratamentos térmicos. Mesmo com pouca força no lixamento, a maioria das amostras apresentou trincas, que variaram muito em comprimento e quantidade, e outras até foram completamente quebradas, conforme mostrado na Figura 3.10. Nesses casos mais extremos, outras amostras tiveram que ser embutidas para substituir. Outra dificuldade observada foi a não uniformidade no lixamento de amostras em uma mesma baquelite, que foi atribuído á diferença tênue de paralelismo entre a elas e o prato da lixadeira.

Figura 3.10 – Trincas observadas em amostras a) após o lixamento, com uma amostra a menos devido a quebra; e b) após o polimento com trincas remanescentes do lixamento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O polimento foi realizado com pastas de diamante de 6, 3, 1 e  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$ . A força aplicada foi mínima para evitar a nucleação de trincas. As melhores parâmetros utilizados foram 300 RPM com as amostras posicionadas no centro do prato e com pouca movimentação no sentido oposto ao sentido de rotação. A baquelite com as quatro amostras que apresentaram a melhor superfície foram submetidas a uma etapa de polimento adicional com sílica coloidal para serem observadas no MEV após os ataques químicos.

Para o ataque metalográfico foram testadas as soluções Sopori e Sopori Diluído que foram utilizadas nas primeiras amostras sem polimento mecânico (Seção 3.3). Silva (2020) apontou que em contato com o substrato de silício, o ataque Sopori libera grande quantidade de calor e bolhas de hidrogênio que impedem a reação de ocorrer de forma uniforme e forma manchas que impedem a observação dos defeitos. Por conta disso a autora empregou outro ataque químico, denominado Wright, mas esse foi apontado por (FLECK; HAHN, 2020) como inadequado para algumas soluções de processamento de imagens e por isso foi evitado. Entretanto as soluções

Sopori não mostraram resultados favoráveis, o que será discutido na Seção 4.2, e outro ataque foi escolhido com base em outros trabalhos.

O ataque metalográfico escolhido foi o ataque Secco (D'ARAGONA, 1972), composto pela adição dos seguintes reagentes: solução aquosa de dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) 0,15 mol/L e ácido fluorídrico (HF) 49% nas proporções de 1:2, respectivamente. As amostras foram limpas com água destilada e etanol e em seguida imersas na solução por um tempo inicial de 2 minutos a temperatura ambiente. Durante a reação, houve a formação de bolhas na superfície das amostras, elas impedem que a reação ocorra uniformemente na superfície das amostras, resultando na formação de manchas durante a revelação microestrutural. Isso pode ser contornado com agitação ultrassônica que também acelera a reação, mas com as amostras finas em baquelite e as trincas, resultou na quebra de amostras. A solução adotada foi aumentar o tempo de ataque em 1 min, para um total de 3 min, e promover uma agitação sutil nas amostras com uma pinça plástica. De acordo com Fathi e Bouhafs (2006), esse tempo de ataque deve revelar *etch pits* circulares com tamanho médio de 3,3  $\mu m$ .

### 3.6 Macrografias e Microscopia ótica (MO)

As fotos das macrografias para avaliação dos efeitos do processamento químico foram obtidas com um Estereoscópio binocular com luz refletida e magnificação máxima de 45 vezes, disponível no Laboratório de Materiais do IFCE. As micrografias das amostras após 3 min de ataque Secco foram adquiridas com um microscópio da marca Zeiss, modelo Axio ImagerA2, disponível no Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM-UFC), em magnificações de 100, 200 e 1000 vezes.

### 3.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Fotomicrografias das amostras preparadas para MEV foram obtidas com um microscópio da marca Philips, modelo XL 30, disponível no Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM-UFC) da Universidade Federal do Ceará.

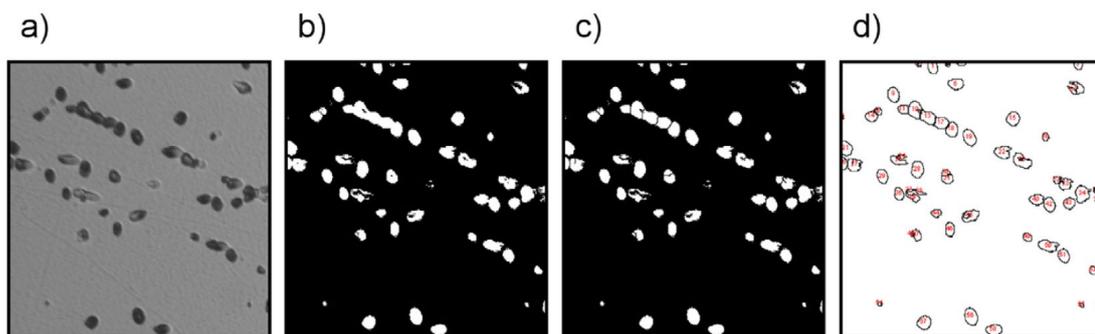
### 3.8 Medição do diâmetro dos *etch pits*

Para realizar a medição dos *etch pits* de forma automatizada, foi adotado um passo-a-passo baseado no método proposto por Adamczyk *et al.* (2018) com o *software* ImageJ (SCHNEIDER; RASBAND; ELICEIRI, 2012), ilustrado na Figura 3.11. As etapas desse processo consistem em:

- Conversão da fotomicrografia colorida em uma imagem em preto e branco (tons de cinza).
- Calibração da imagem com base na escala. Isso faz com que os resultados finais sejam apresentados com as dimensões reais de tamanho.

- Aplicação da função de “*threshold*” (ou limiar), que é uma divisão dos *pixels* da imagem em dois grupos, dependendo de seus valores de intensidade, mais altos e mais baixos que o limiar, valores binários preto e branco. A função de limiar de Otsu foi adotada neste trabalho.
- Executar da operação “*Watershed*” para compensar a sobreposição dos *etch pits*. Essa operação procura casos de “partículas” sobrepostas na imagem, com base em sua forma, e as divide de acordo. Embora possa levar à divisão errônea de *etch pits* com formas não circulares, a maioria é separada corretamente.
- Os *etch pits* que atendem às condições de análise são então contados pela ferramenta “*Analyze Particles*”. Nesta etapa é importante determinar os parâmetros das “partículas” (*etch pits*) que serão contabilizadas; assim é possível eliminar formas irregulares que contaminariam a amostragem. Foram selecionadas as áreas que representam *etch pits* com diâmetros entre 2 e 6  $\mu\text{m}$ ; e foram testados dois intervalos de circularidade, 0,20-1,00 e 0,70-1,00, foi observado que o primeiro inclui a maior quantidade de *etch pits* e o segundo seleciona apenas *etch pits* com formas mais regulares.
- Os resultados de área de cada *etch pits* são apresentados em uma tabela e com isso é possível calcular o diâmetro de cada um. Com esses resultados, foram construídos histogramas para cada conjunto de amostras (0H, 1H, 2H e 3H).

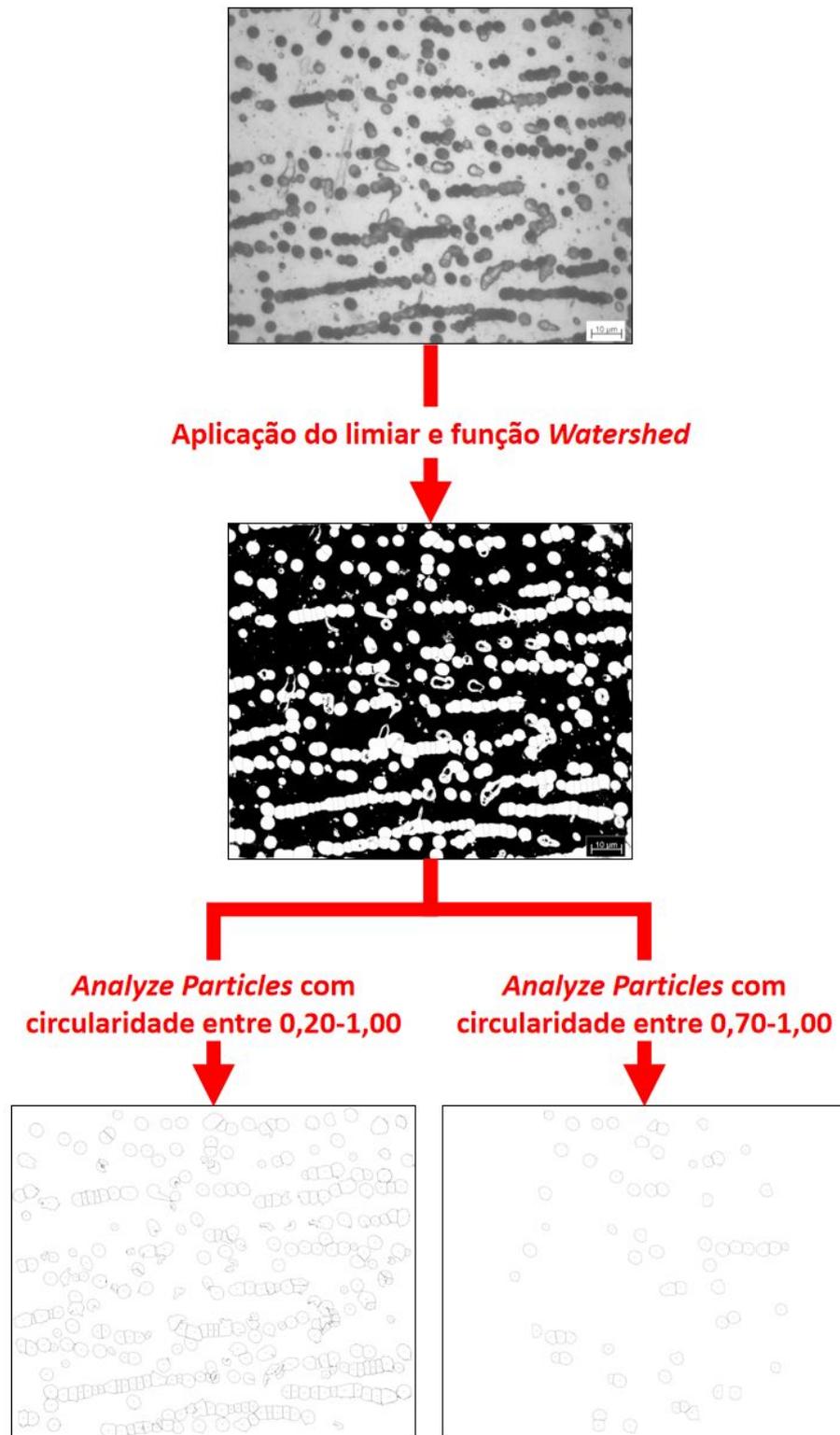
Figura 3.11 – Etapas do método para análise de *etch pits*. Cada quadro mostra o efeito de uma etapa de processamento. a) A imagem do microscópio é convertida em uma imagem em preto e branco de 8 bits. b) A imagem é dividida em dois valores: branco para *etch pits* e preto para o fundo. c) A operação *Watershed* é realizada para dividir os pites sobrepostos. d) Os pites que atendem às condições de análise são contados pela ferramenta *Analyze Particles*.



Fonte: Adaptado de Adamczyk *et al.* (2018).

Algumas etapas resumidas são exemplificadas na na Figura 3.12, em que uma imagem adquirida neste trabalho (em escala de cinza) é transformada em uma imagem binarizada com a separação de *etch pits* sobrepostos e os dois resultados obtidos, um para cada intervalos e circularidade adotado. O menor intervalo resulta em menos *etch pits*, registrando apenas aqueles mais regulares.

Figura 3.12 – Resumo de algumas etapas realizadas em uma imagem adquirida, mostrando os dois resultados para diferentes intervalos de circularidade.

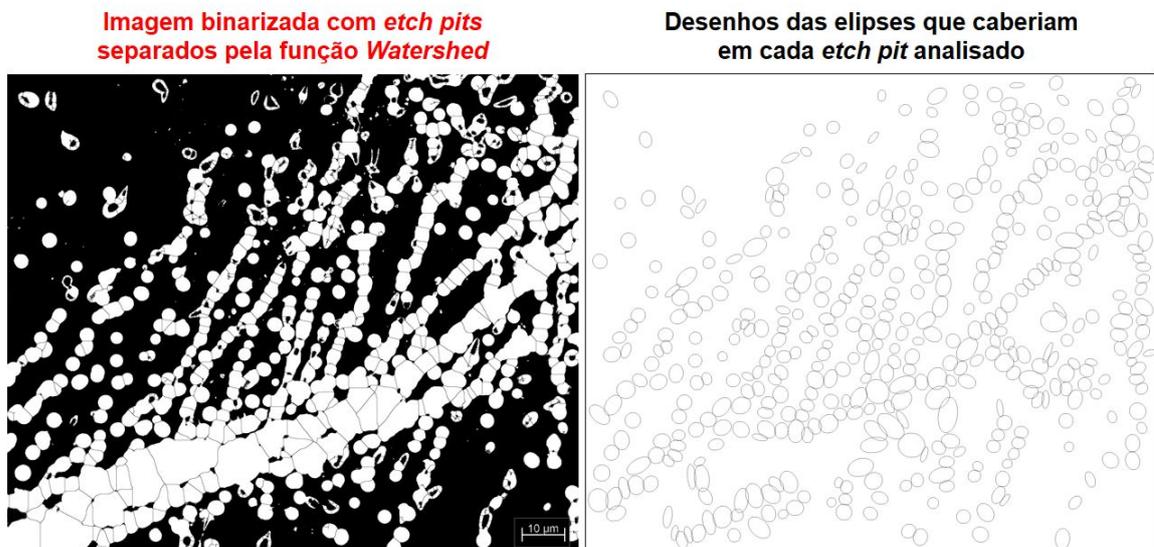


Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.9 Cálculo da excentricidade dos *etch pits*

Para calcular a excentricidade, foram utilizadas as mesmas imagens de MO com a separação dos *etch pits* pela função “*Watershed*”, mas na função “*Analyze Particles*” foi escolhida a opção “*fit ellipse*”, em que o programa tenta “encaixar” em cada pite a elipse mais próxima do seu formato. A Figura 3.13 mostra um exemplo de foto utilizada para essa análise, e o resultado mostrado pelo ImageJ.

Figura 3.13 – Comparação da imagem binarizada com *etch pits* separados e resultado das elipses correspondentes a cada um.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Além de desenhar as elipses, o *software* também fornece as dimensões de cada uma e é possível calcular a excentricidade com a Equação 3.1, em que  $a$  é o eixo maior da elipse; e  $b$ , o menor eixo.

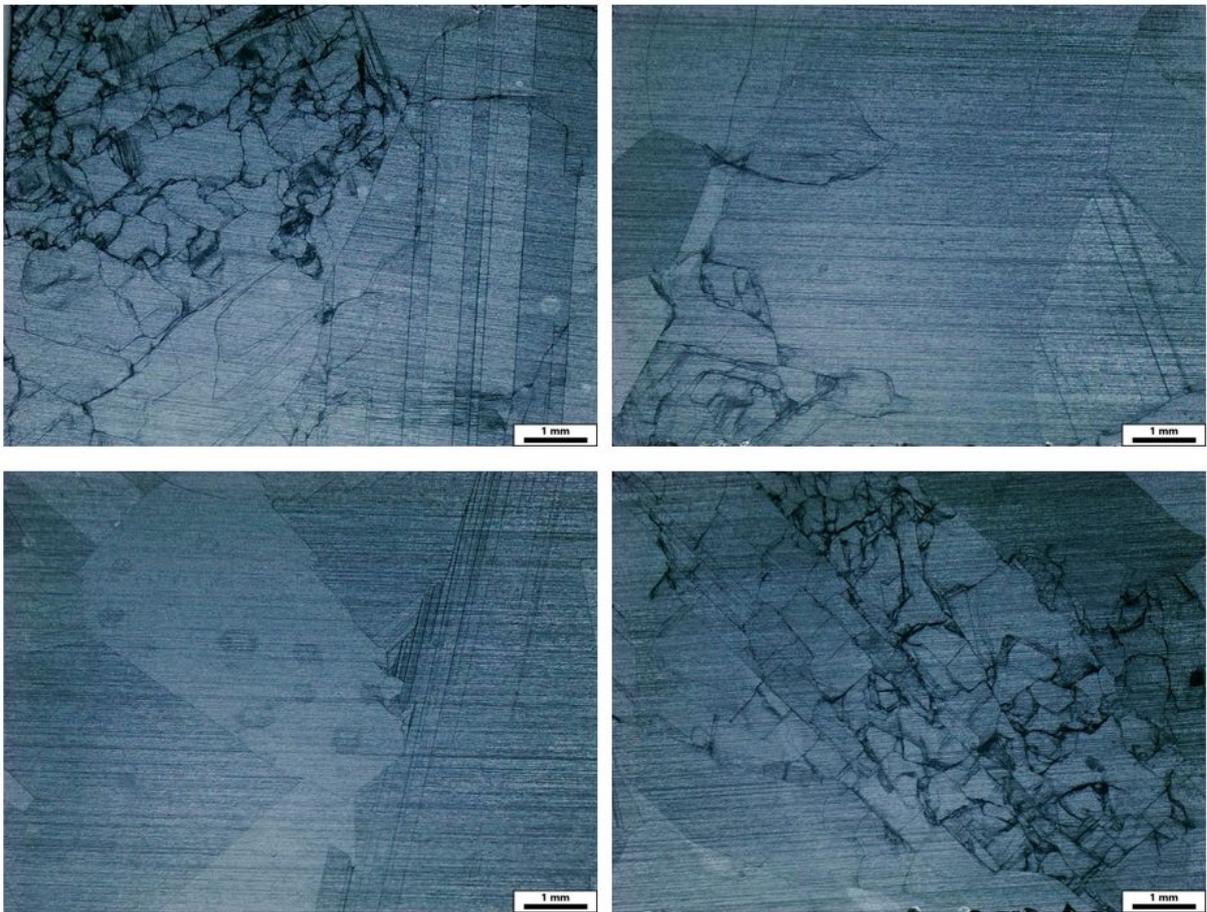
$$\varepsilon = \frac{2}{a} \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 - \left(\frac{b}{2}\right)^2} \quad (3.1)$$

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Macrografias de amostras sem polimento mecânico

Em amostras sem lixamento e polimento os ataques Sopori e Sopori Diluído mostraram resultados muito parecidos com os primeiros obtidos com ataque isotrópico. Isso indica que o polimento químico acabou atacando a amostra revelando contornos visíveis macroscopicamente, e os ataques seguintes apenas realçaram esses defeitos. Algumas dessas amostras são mostradas na Figura 4.1, em que é possível ver contornos de grão, sub-contornos de discordâncias, mas não são possíveis identificar *etch pits* individuais devido ao baixo aumento utilizado.

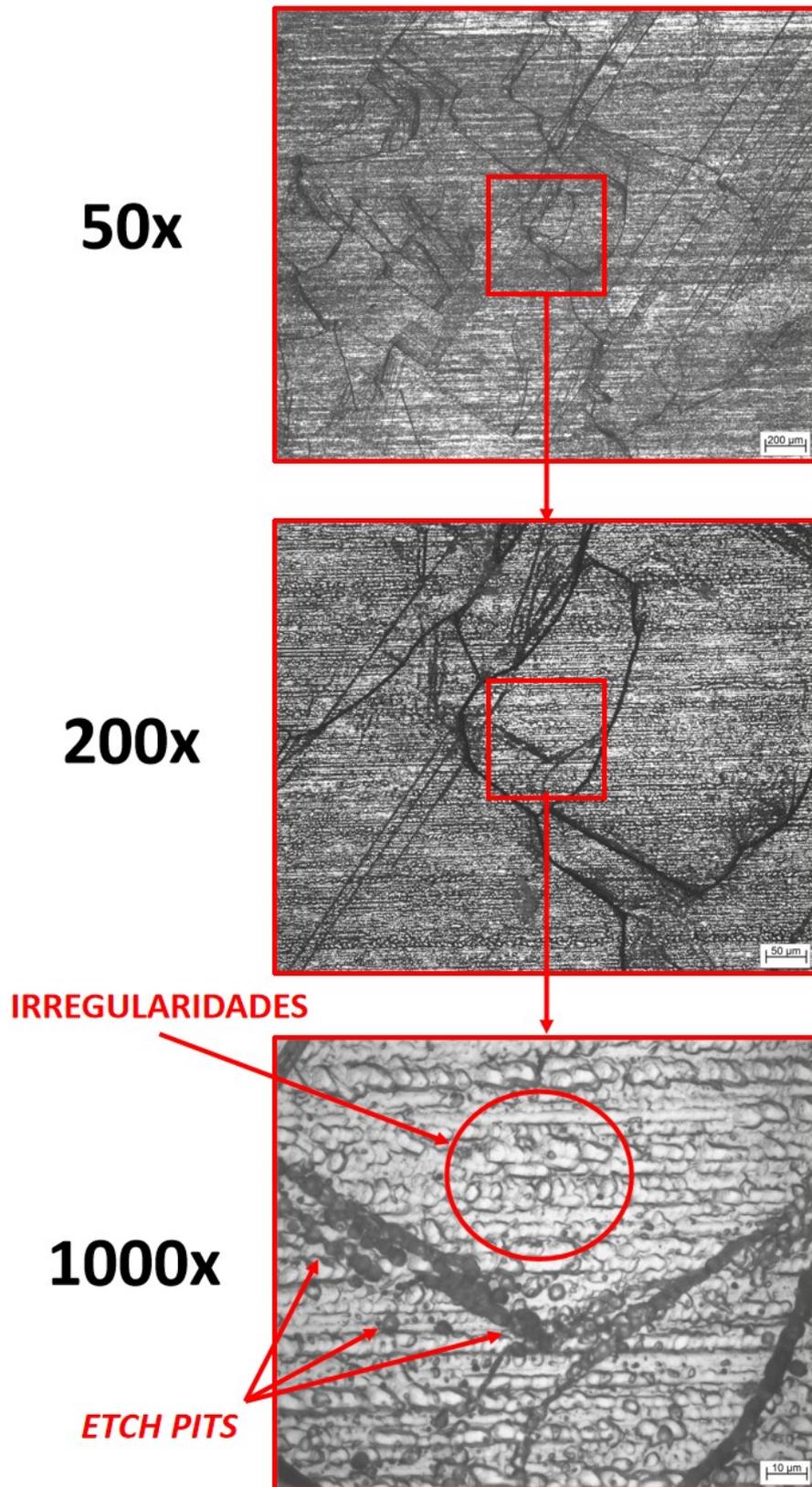
Figura 4.1 – Macrografias obtidas de amostras sem polimento mecânico. Ataque: Sopori 60 s.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Essas macrografias se assemelham às fotos obtidas por Silva (2020) em amostras sem polimento mecânico. As fotos permitem observar defeitos visíveis macroscopicamente, como contornos de grão e regiões com elevada densidade de discordâncias. Porém, em aumentos de 200x ou maiores, ficam evidentes as irregularidades na superfície do material (Figura 4.2), que se sobrepõem com os defeitos e dificultam uma identificação precisa de *etch pits*.

Figura 4.2 – Fotomicrografias de uma amostra sem polimento mecânico em aumentos de 50, 200 e 1000 vezes, este ultimo com indicações de irregularidades nas superfícies e *etch pits*. Ataque: Sopori 60 s.

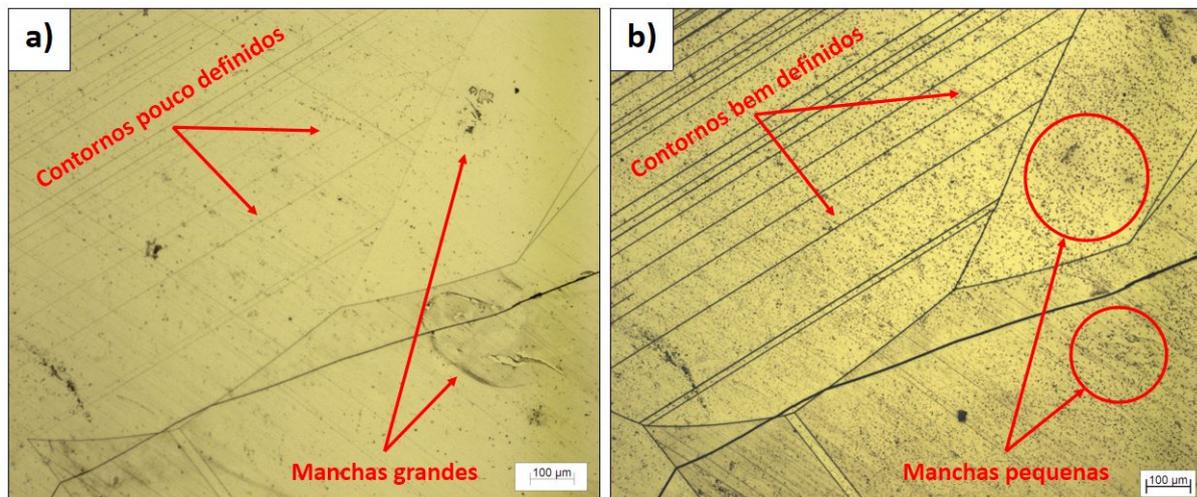


Fonte: Elaborado pelo autor.

## 4.2 Ataque Secco vs Sopori

Nas amostras com lixamento e polimento mecânico, o ataque Sopori não ocorreu de forma uniforme, com as regiões pouco atacadas, com contornos pouco definidos e manchas grandes, como pode ser visto na Figura 4.3a. Além disso, outras regiões em que era possível ver sub-contornos, tinham baixa uniformidade, com intensidade dos *etch pits* e contornos variado muito em uma mesma amostra.

Figura 4.3 – Comparação entre os ataques Sopori e Secco em uma mesma região: a) Ataque Sopori por 60 s e b) Ataque Secco por 3 min.



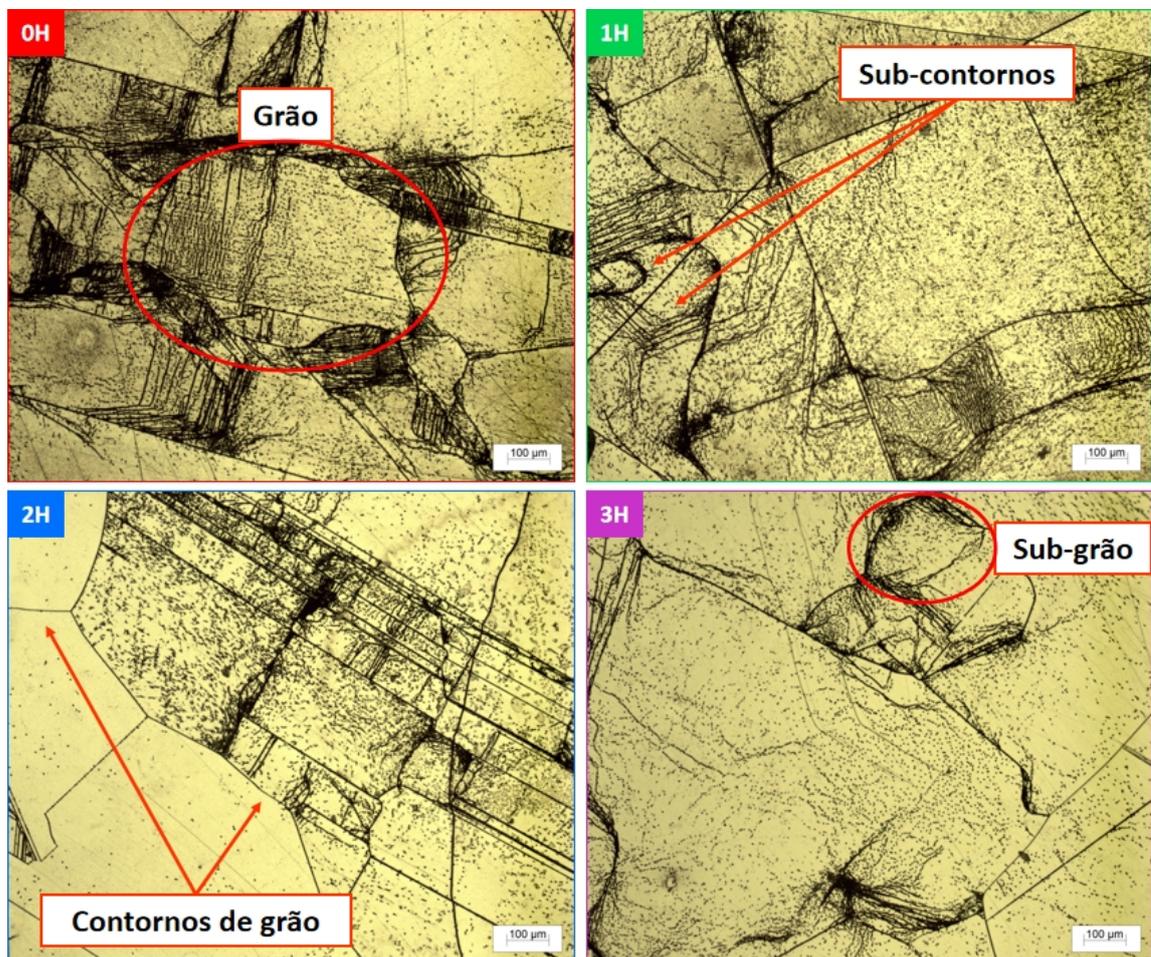
Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 4.3b, temos a mesma região atacada com o ataque Secco, em que temos contornos mais bem definidos, sem grandes manchas, mas com várias manchas pequenas distribuídas uniformemente, o que pôde ser contornado com redução do tempo de ataque. Isso mostra que a escolha do ataque Secco foi melhor para relevar as características microestruturais do silício policristalino. De acordo com Adamczyk *et al.* (2018), o ataque Secco pode ser substituído pelo Sopor, mas este ainda precisa ser otimizado.

## 4.3 Análise microestrutural dos *etch pits* com MO

Na Figura 4.4 são mostradas quatro micrografias (uma de cada condição de tratamento). Nelas é possível observar os *etch pits*, com quantidade e a distribuição variadas, mas distribuídos por toda a amostra. Essa variação é comum em um mesmo *wafers* de silício policristalino, em que são encontradas regiões com altas densidades de discordâncias e sub-contornos, em contraste com outras em que são observados poucos *etch pits* espalhados e contornos de grão (FLECK; HAHN, 2020). Além disso, a migração de contornos é sutil durante o recozimento do silício policristalino (SHEN *et al.*, 2019; SHEN *et al.*, 2020), então sua morfologia não deve sofrer influencia significativa dos tratamentos aplicados.

Figura 4.4 – Micrografias de amostras de silício policristalino nas condições 0H - Sem tratamento, 1H - 1 hora de tratamento, 2H - 2 horas de tratamento e 3H - 3 horas de tratamento. Ampliação de 100 vezes. Ataque: Secco por 3 min.



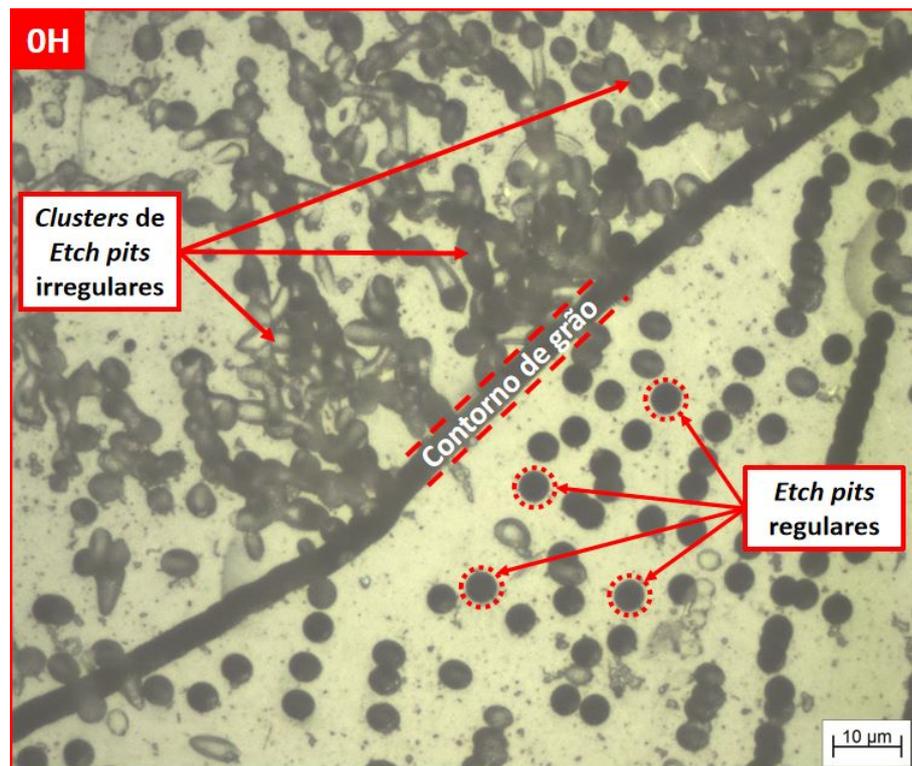
Fonte: Elaborado pelo autor.

Como o foco deste trabalho é analisar os *etch pits*, as imagens foram obtidas majoritariamente de regiões com alta densidade de defeitos. Em aumentos de 100x não é possível distinguir com facilidade diferenças morfológicas entre os pites, muito menos medi-los com precisão e nem identifica-los sobrepostos nos *clusters*. Essas regiões são de interesse por apresentarem alta atividade recombinativa (LIU; YAN; HONG, 2015), mas para serem investigados com mais detalhes é necessário recorrer à aumentos maiores, o que vai em contrapartida com a análise de densidade adotada em vários trabalhos sobre o tema (vide Seção 2.4). Detalhes melhores da concentração e morfologia dos *etch pits* são mostrados nas Figuras 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8, que mostram as regiões avaliadas como as com características mais interessantes para serem comentadas, uma de cada condição.

A Figura 4.5 mostra uma micrografia de uma amostra de silício policristalino sem tratamento (0H) em que é possível observar dois grãos separados por um contorno. No grão à esquerda, a maioria dos *etch pits* possuem formatos irregulares e estão aglomerados, indicando

que os arranjos de discordâncias nesse grão são majoritariamente desordenados. O oposto é observado no grão à direita, em que os pites são quase que exclusivamente regulares e bem definidos, representando arranjos de discordâncias ordenadas. Essa relação entre morfologia de pites e desordenação de discordâncias foi apresentada na Seção 2.4.5 e ilustrada na Figura 2.14 e está diretamente relacionada com as propriedades elétricas do poli-Si (CASTELLANOS *et al.*, 2014).

Figura 4.5 – Micrografia de uma amostra OH em que é possível identificar dois grãos, cada um com morfologia de *etch pits* distinta. Ampliação de 1000x. Ataque: Secco por 3 min.



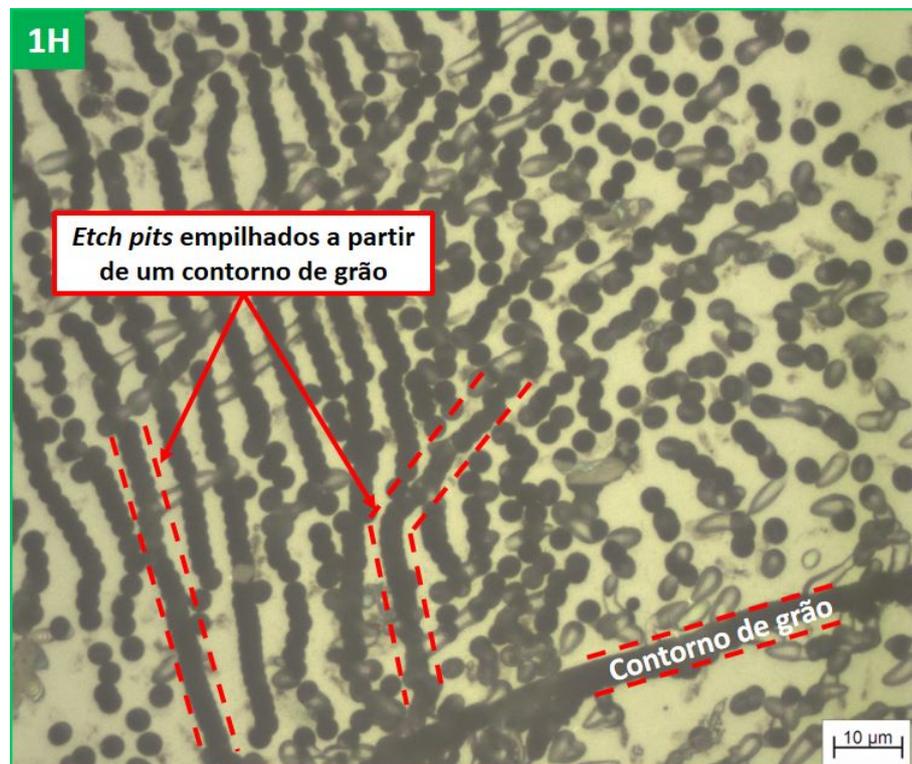
Fonte: Elaborado pelo autor.

O que essa micrografia sugere é que características específicas dos grãos estão relacionadas com o grau de ordenação das discordâncias. A orientação individual dos grãos é o primeiro fator que vem em mente, mas mudanças nela com tratamentos térmicos são singelas e não influenciam tanto na movimentação de discordâncias em temperaturas elevadas (SHEN *et al.*, 2020). O grau de *misorientation* e a migração de contornos tem uma relevância maior na aniquilação de discordâncias em contornos, mas estudos mais recentes que abordaram essas mudanças com tratamentos térmicos (SHEN *et al.*, 2020; SHEN *et al.*, 2019) não avaliaram uma possível correlação entre características dos grãos e morfologia de *etch pits*, apenas sua densidade. Como neste trabalho não aborda textura cristalográfica de poli-Si, espera-se que trabalhos futuros investiguem a relação entre morfologia e orientação, já que podemos constatar com a Figura 4.5 o “tipo” de grão favorece ou desfavorece a presença de *etch pits* de discordâncias ordenadas/desordenadas.

Na região registrada na Figura 4.6 tem-se vários *etch pits* “empilhados”, como se estivessem formando uma fila. O que é possível notar de interessante é que as “filas” mais compridas parecem estar saindo ou se direcionando de contornos de grão. Foi comentado no Capítulo 2 que discordâncias tentem a se aglomerar próximas a contornos de grão, e os contornos agem como uma “pia” para os *etch pits*. Esse arranjo é um indicador da propagação de discordâncias criadas durante o processo de crescimento do lingote de mc-Si e depende principalmente das condições de resfriamento (FATHI, 2007). Dependendo da quantidade de pites alinhados, têm-se a formação de sub-contornos, que também foram observados também em aumentos menores, como na Figura 4.4. Esse alinhamento das discordâncias é causado pelo do campo de tensão local, mas também depende da relação de orientação entre os grãos vizinhos (SCHMID *et al.*, 2012), o que pode ser analisado com a técnica EBSD.

Utilizar aumentos da ordem de 1000x permite ver o espaçamento e a sobreposição dos pites claramente e perceber que variação densidade de *etch pits* estudada em outros trabalhos (SILVA, 2020; SHEN *et al.*, 2020; CHOI *et al.*, 2015; CASTELLANOS; BUONASSISI, 2015) está relacionada com a variação dos tamanhos dos mesmos, o que é o foco deste trabalho.

Figura 4.6 – Micrografia de uma amostra 1H, destacando *etch pits* empilhados próximos a um contorno de grão. Ampliação: 1000x. Ataque: Secco por 3 min.

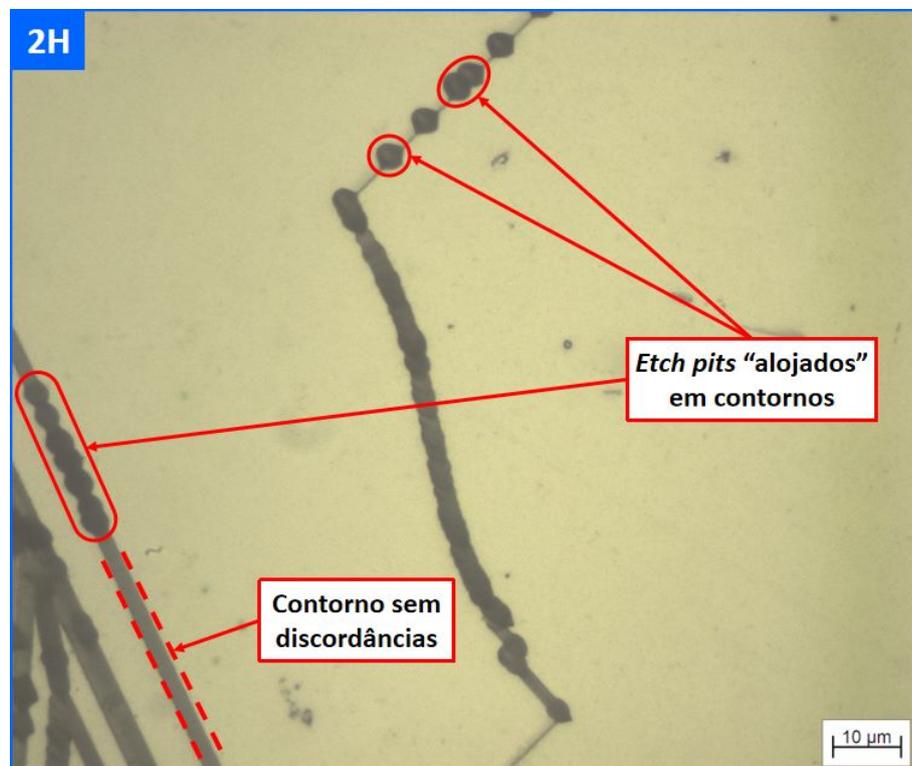


Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 4.7, tem-se uma região da foto de uma amostra 2H que também foi apresentada na Figura 4.4. Essa área tem baixa densidade de *etch pits*, mas os poucos estão alocados em cima de um contorno de grão. Além disso, os contornos possuem trechos bem definidos sem os

pites. Regiões como essa representam um desafio para analisar a densidade de discordâncias já que o contorno “limpo” ainda é um defeito com atividade recombinativa, mas que não tem o mesmo impacto que os *etch pits* na eficiência do poli-Si e, portanto, não pode ser contado como tal, o que certamente aconteceu no trabalho de Silva (2020) e Shen *et al.* (2020). A menos que o software ou algoritmo utilizado tenha como separar os dois defeitos, como no código desenvolvido por Fleck e Hahn (2020), regiões como essa são pouco interessantes para obter resultados quantitativos se não forem comparadas com o seu estado pré-recozimento. Isso ressalta a importância da medição do tamanho dos *etch pits* no caso de não ser possível avaliar mudanças na densidade de discordâncias em uma mesma região antes e depois de tratamentos térmicos.

Figura 4.7 – Micrografia de uma amostra 2H, destacando *etch pits* alojados em contornos de grão em uma região com baixa densidade de defeitos. Ampliação: 1000x. Ataque: Secco por 3 min.

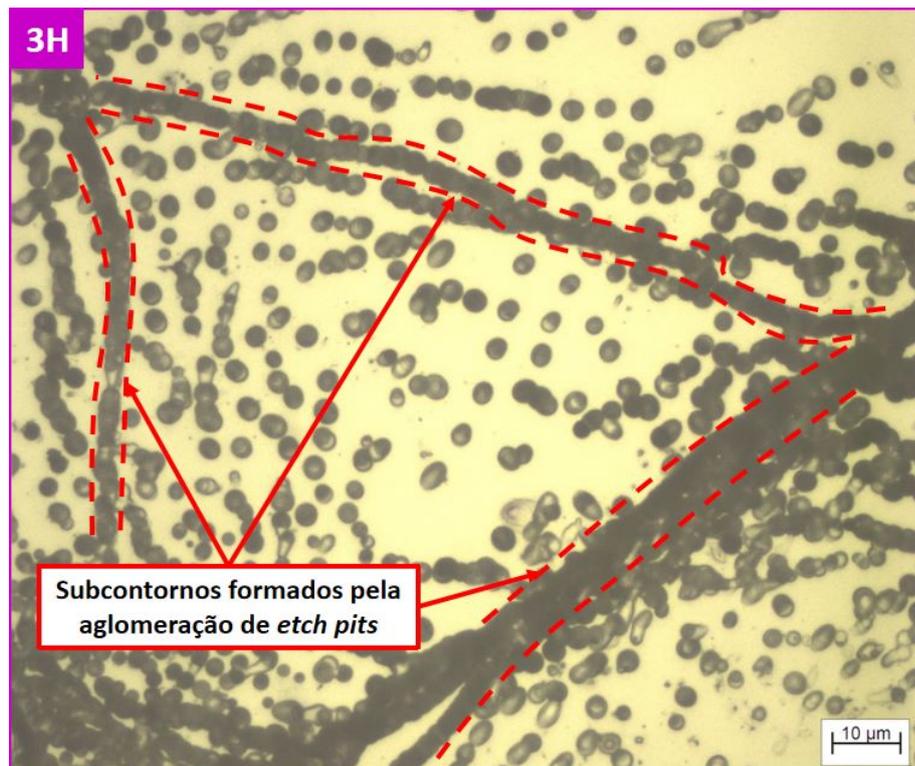


Fonte: Elaborado pelo autor.

Outro desafio para a identificação correta dos *etch pits* é a segmentação dos sub-contornos que são formados pela sobreposição de vários pites e atuam como sítio para aglomeração de discordâncias. Na Figura 4.8 temos alguns desses sub-contornos em torno de uma região pites separados e rodeados por vários outros. Uma redução do tamanho no diâmetro de um *etch pit* nesse caso só pode ser contabilizada caso a ferramenta utilizada consiga delimitá-los de maneira satisfatória em meio a sobreposição em *clusters*. A função *Watershed* do ImageJ, aplicada no poli-Si por Adamczyk *et al.* (2018) e neste trabalho, não consegue fazer isso para todos pites. Uma vantagem da medição de diâmetro adotada aqui é que essas regiões com muita sobreposição que não trazem resultados favoráveis por limitações de *software* podem ser separadas da imagem

já que não está sendo contabilizada uma área total de defeitos, e outros pites de podem ser incluídos para fazer parte da amostragem. Mas ainda assim, é importante ressaltar a carência e a importância que teria conseguir medir *etch pits* sobrepostos, já que esses defeitos são os piores para as propriedades do silício (ARAFUNE *et al.*, 2006).

Figura 4.8 – Micrografia de uma amostra 2H, destacando os sub-contornos formados pela aglomeração de *etch pits*. Ampliação: 1000x. Ataque: Secco por 3 min. Ataque: Secco por 3 min.



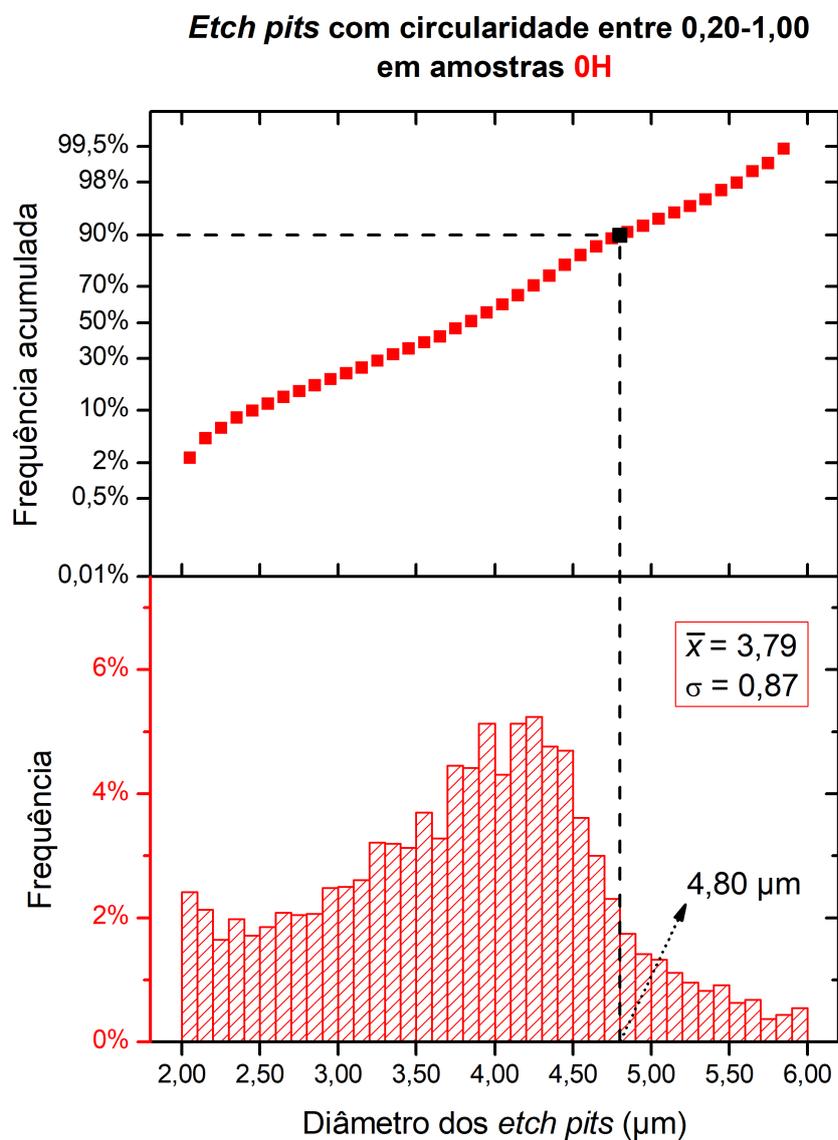
Fonte: Elaborado pelo autor.

O método adotado neste trabalho para lidar a identificação errônea de um *etch pit* foi utilizar intervalos de circularidade diferentes, conforme mencionado na Seção 3.8. Os resultados dessas operações são apresentados e comparados nas sessões seguintes.

#### 4.4 Influência do tempo de tratamento nos diâmetros dos *etch pits* com circularidade entre 0,20 e 1,00

A Figura 4.9 apresenta o histograma das medições e a frequência acumulada dos *etch pits* com circularidade entre 0,20 e 1,00 das amostras sem tratamento térmico. O diâmetro médio dos 4601 *etch pits* medidos foi de 3,79  $\mu\text{m}$ , com um desvio padrão ( $\sigma$ ) de 0,87  $\mu\text{m}$  e 90% dos *etch pits* possuem diâmetros menores que 4,80  $\mu\text{m}$ .

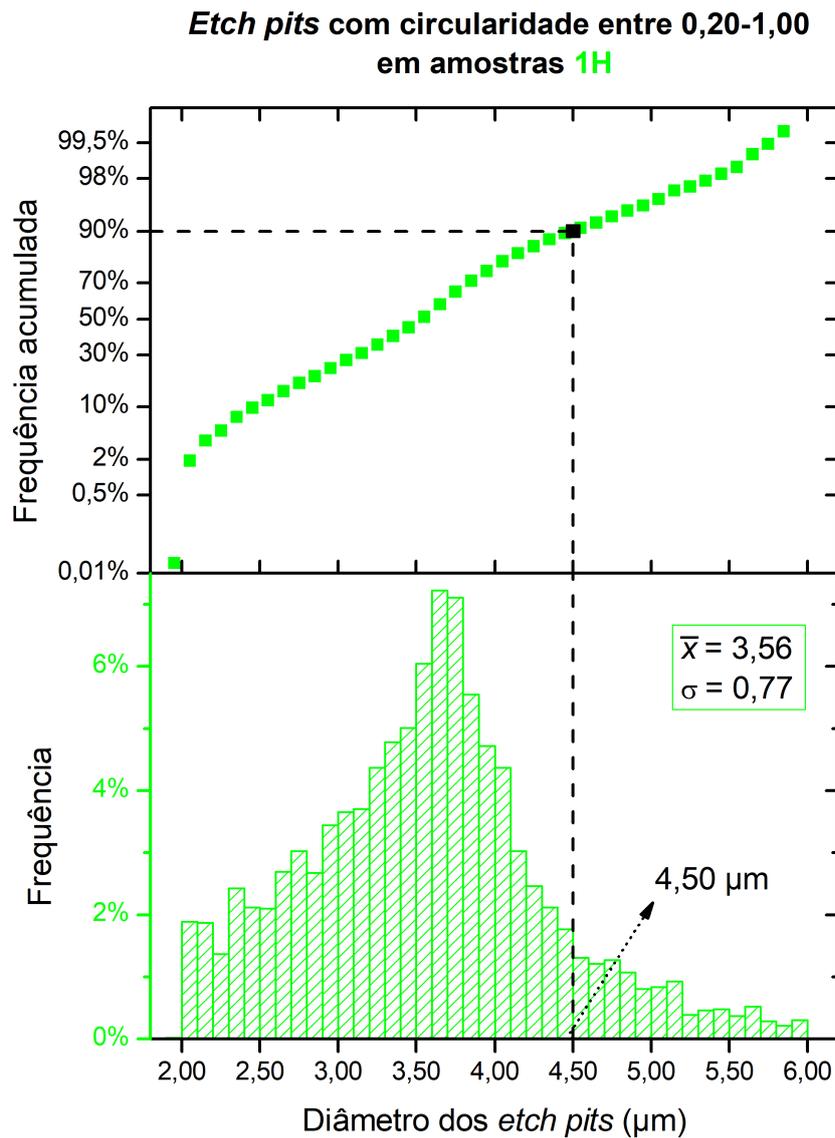
Figura 4.9 – Histograma e frequência acumulada dos *etch pits* com circularidade entre 0,20 e 1,00 das amostras sem tratamento térmico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 4.10 apresenta o histograma das medições e a frequência acumulada dos *etch pits* com circularidade entre 0,20 e 1,00 das amostras com tratamento térmico de 1200 °C por 1 hora. O diâmetro médio dos 5609 *etch pits* medidos foi de 3,56 µm, com um desvio padrão de 0,77 µm e 90% dos *etch pits* possuem diâmetros menores que 4,50 µm. Esse tratamento reduziu ligeiramente o diâmetro médio dos *etch pits* em comparação com as amostras sem tratamento.

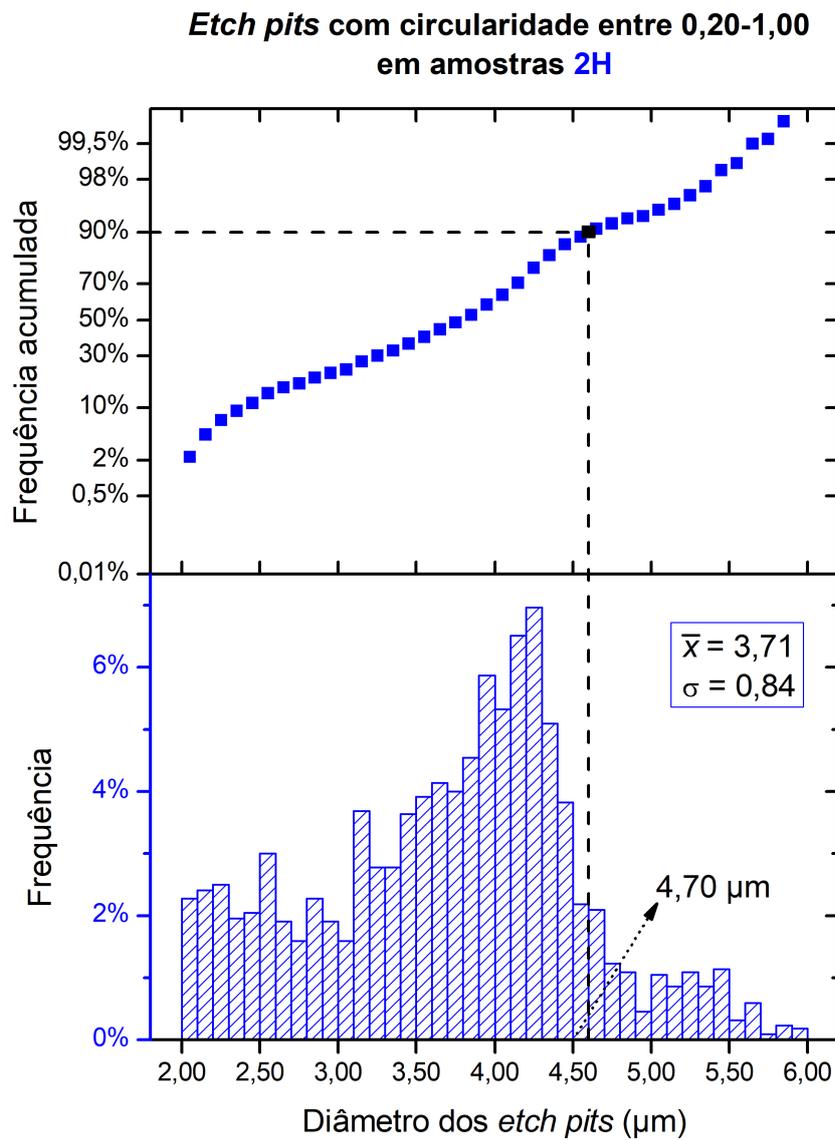
Figura 4.10 – Histograma e frequência acumulada dos *etch pits* com circularidade entre 0,20 e 1,00 das amostras com tratamento térmico de 1200 °C por 1 hora.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 4.11 apresenta o histograma das medições e a frequência acumulada dos *etch pits* com circularidade entre 0,20 e 1,00 das amostras com tratamento térmico de 1200 °C por 2 horas. O diâmetro médio dos 2198 *etch pits* medidos foi de 3,71 µm, com um desvio padrão de 0,84 µm e 90% dos *etch pits* possuem diâmetros menores que 4,70 µm. O aumento do tempo de tratamento para 2 horas não resultou em uma mudança significativa no diâmetro médio dos *etch pits* mantendo uma distribuição similar com as amostras sem tratamento.

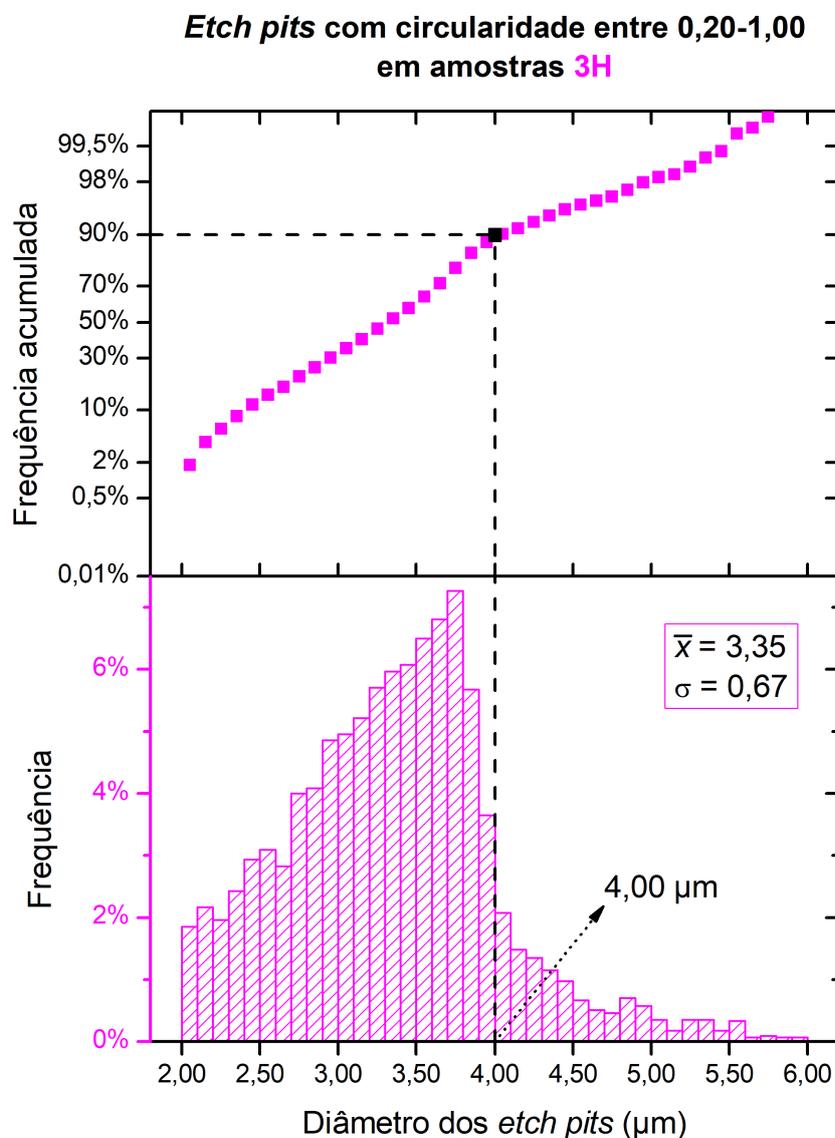
Figura 4.11 – Histograma e frequência acumulada dos *etch pits* com circularidade entre 0,20 e 1,00 das amostras com tratamento térmico de 1200 °C por 2 horas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 4.12 apresenta o histograma das medições e a frequência acumulada dos *etch pits* com circularidade entre 0,20 e 1,00 das amostras com tratamento térmico de 1200 °C por 3 horas. O diâmetro médio dos 4526 *etch pits* medidos foi de 3,35  $\mu\text{m}$ , com um desvio padrão de 0,67  $\mu\text{m}$  e 90% dos *etch pits* possuem diâmetros menores que 4,00  $\mu\text{m}$ . O aumento da duração do tratamento térmico para 3 horas causou uma redução mais acentuada no diâmetro médio. O que mais chama atenção no histograma é a redução drástica da frequência de diâmetros maiores, mostrando que a grande maioria (90% dos *etch pits*) possuem tamanho menor que 4,00  $\mu\text{m}$ , em contraste com os valores de 4,80, 4,50 e 4,70  $\mu\text{m}$ . Esses resultados significam que é muito mais provável encontrar *etch pits* menores nas amostras com 3 horas de tratamentos térmicos.

Figura 4.12 – Histograma e frequência acumulada dos *etch pits* com circularidade entre 0,20 e 1,00 das amostras com tratamento térmico de 1200 °C por 3 horas.



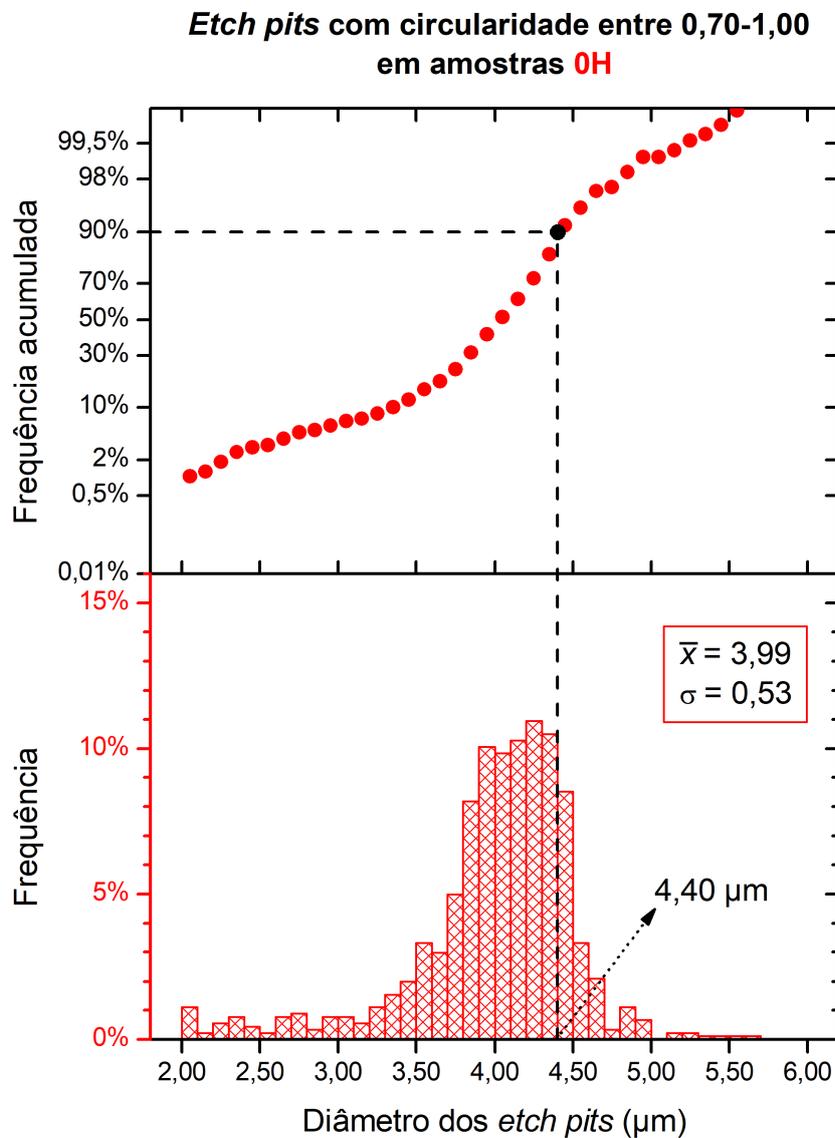
Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir desses resultados, pode-se inferir que os tratamentos térmicos aplicados tiveram efeitos inconsistentes, sendo o tempo o parâmetro mais crítico para promover uma redução notória no diâmetro dos *etch pits* nas amostras analisadas. Esses resultados vão contra o que foi observado pela análise macrográfica de Silva (2020), em que foram observadas reduções maiores em tempos menores, também a 1200 °C. Mas tendo em vista que a autora conseguiu avaliar apenas defeitos com extensões da ordem de milímetros, os *etch pits* que não fazem parte de sub-contornos ou grandes *clusters* foram subestimados como defeitos cristalográficos no silício policristalino, e o tratamento de 3 horas aplicado neste trabalho deve ter o melhor impacto nas propriedades elétricas do poli-Si, de acordo com a literatura (WOO *et al.*, 2016).

#### 4.5 Influência do tempo de tratamento nos diâmetros dos *etch pits* com circularidade entre 0,70 e 1,00

A Figura 4.13 apresenta o histograma das medições e a frequência acumulada dos *etch pits* com circularidade entre 0,70 e 1,00 das amostras sem tratamento térmico. O diâmetro médio dos 905 *etch pits* medidos foi de 3,99  $\mu\text{m}$ , com um desvio padrão de 0,53  $\mu\text{m}$  e 90% dos *etch pits* possuem diâmetros menores que 4,40  $\mu\text{m}$ . Comparando com o gráfico da Figura 4.9, esses resultados possuem uma distribuição mais uniforme, com média de tamanho maior, mas valor referente aos 90% menor.

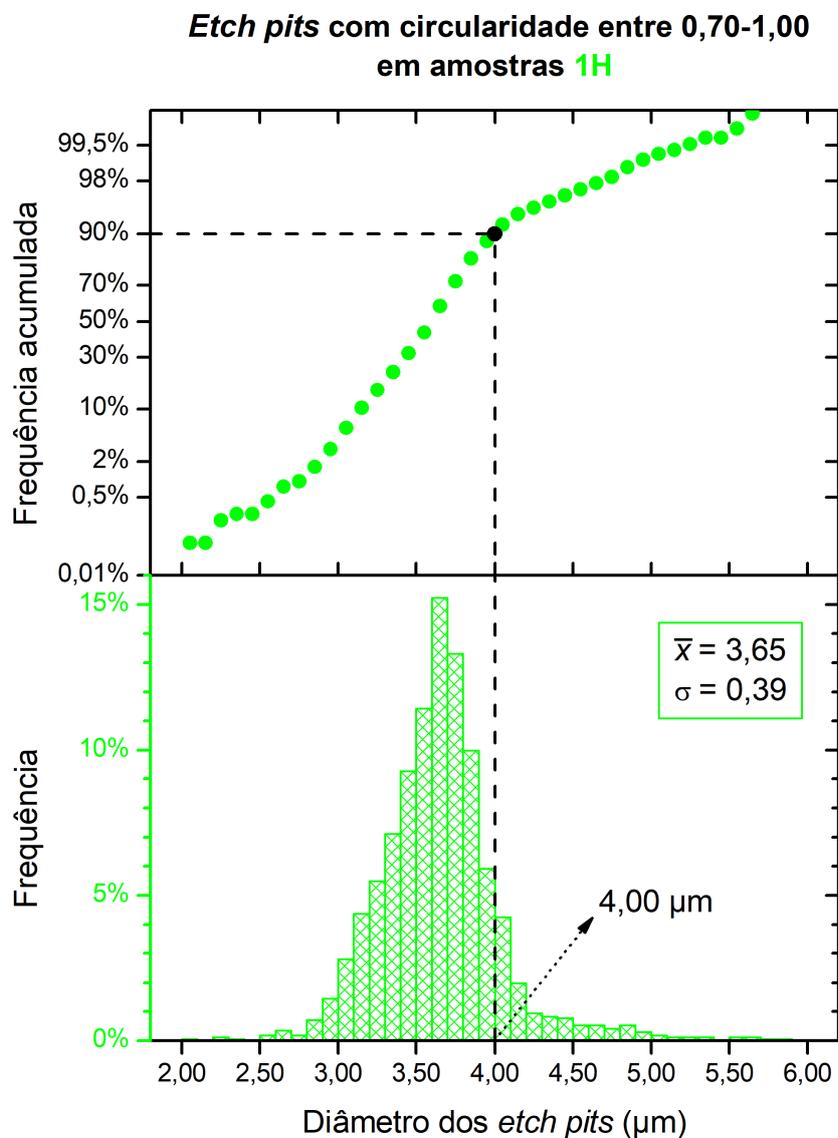
Figura 4.13 – Histograma e frequência acumulada dos *etch pits* com circularidade entre 0,70 e 1,00 das amostras sem tratamento térmico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 4.14 apresenta o histograma das medições e a frequência acumulada dos *etch pits* com circularidade entre 0,70 e 1,00 das amostras com tratamento térmico de 1200 °C por 1 hora. O diâmetro médio dos 1674 *etch pits* medidos foi de 3,65  $\mu\text{m}$ , com um desvio padrão de 0,39  $\mu\text{m}$  e 90% dos *etch pits* possuem diâmetros menores que 4,00  $\mu\text{m}$ . Nesse histograma é possível observar a mesma tendência do seu equivalente (Figura 4.10) para medições com circularidade entre 0,20 e 1,00, isto é, uma redução do tamanho *etch pits* em relação às amostras em tratamento. Os com valores de média e desvio padrão foram menores, e *Etch pits* com valores extremos também tiveram frequência de ocorrência menor.

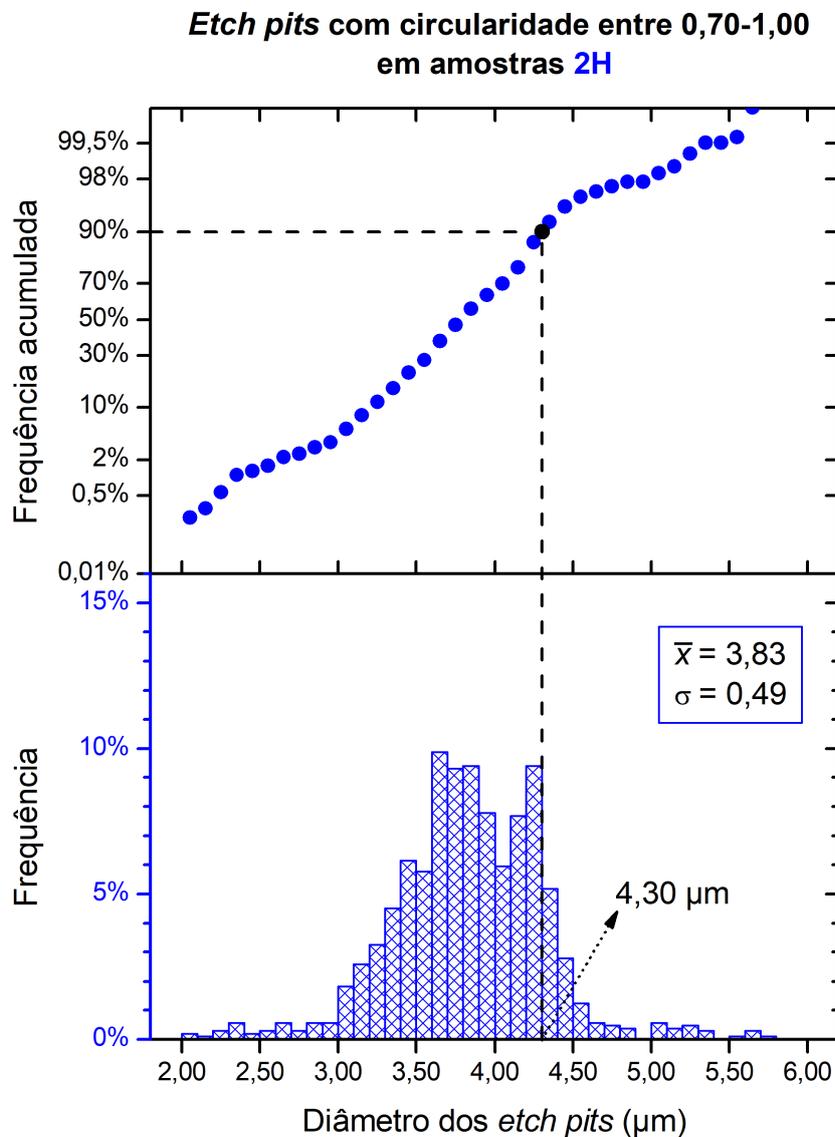
Figura 4.14 – Histograma e frequência acumulada dos *etch pits* com circularidade entre 0,70 e 1,00 das amostras com tratamento térmico de 1200 °C por 1 hora.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 4.15 apresenta o histograma das medições e a frequência acumulada dos *etch pits* com circularidade entre 0,70 e 1,00 das amostras com tratamento térmico de 1200 °C por 2 horas. O diâmetro médio dos 1042 *etch pits* medidos foi de 3,83 µm, com um desvio padrão de 0,49 µm e 90% dos *etch pits* possuem diâmetros menores que 4,30 µm. Diferente dos histogramas anteriores, esse tem uma forma que destoa mais do outro gráfico da mesma condição, sendo único a não apresentar um pico bem definido definido. Mas a redução da média e do desvio padrão reflete novamente a uniformidade pela eliminação dos extremos da amostragem. Esses resultados também mostram uma mudança singela do diâmetro dos *etch pits* em relação as amostras 0H.

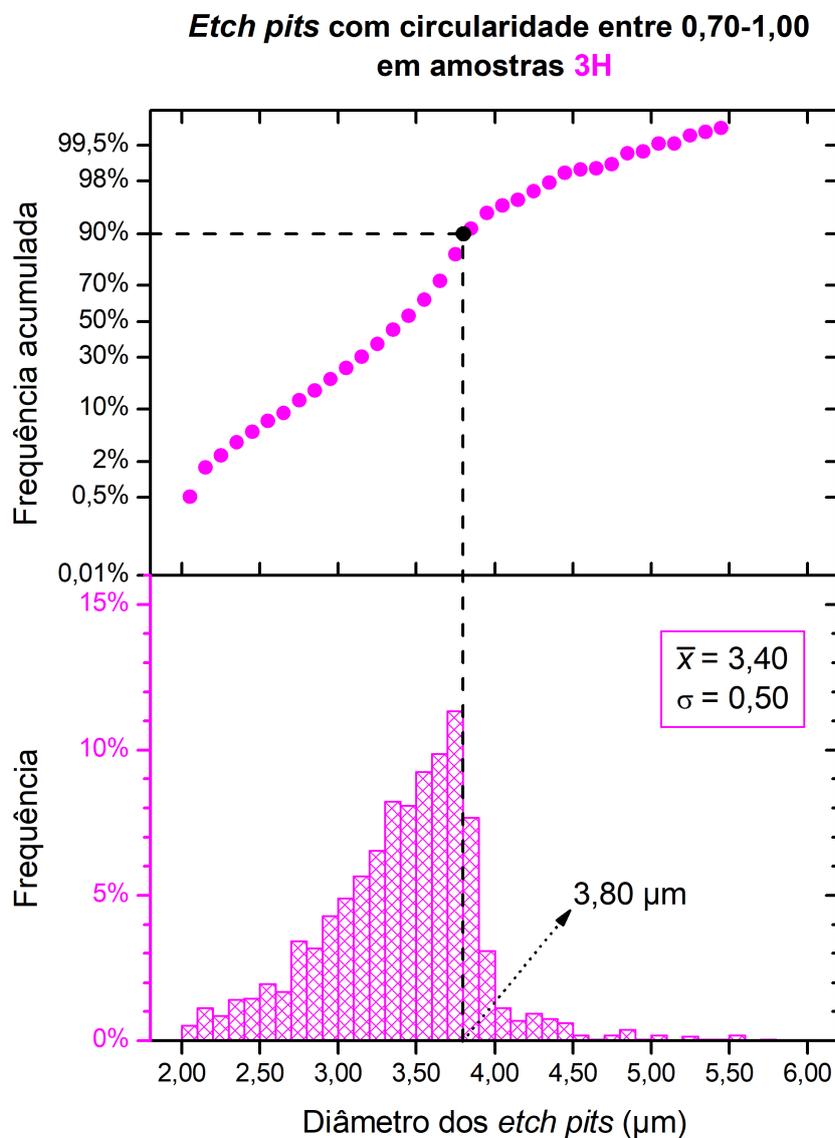
Figura 4.15 – Histograma e frequência acumulada dos *etch pits* com circularidade entre 0,70 e 1,00 das amostras com tratamento térmico de 1200 °C por 2 horas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 4.16 apresenta o histograma das medições e a frequência acumulada dos *etch pits* com circularidade entre 0,70 e 1,00 das amostras com tratamento térmico de 1200 °C por 3 horas. O diâmetro médio dos 2142 *etch pits* medidos foi de 3,40 µm, com um desvio padrão de 0,50 µm e 90% dos *etch pits* possuem diâmetros menores que 3,80 µm. Novamente é possível observar uma maior uniformidade dos valores, representada pelo desvio padrão menor em relação aos dados do histograma da Figura 4.12. Além disso, os dois histogramas de amostras com 3 horas de recozimento apresentaram a mesma forma, com um pico bem definido seguido por uma “queda” brusca nas frequências de diâmetros maiores que a maioria (90%).

Figura 4.16 – Histograma e frequência acumulada dos *etch pits* com circularidade entre 0,70 e 1,00 das amostras com tratamento térmico de 1200 °C por 3 horas.



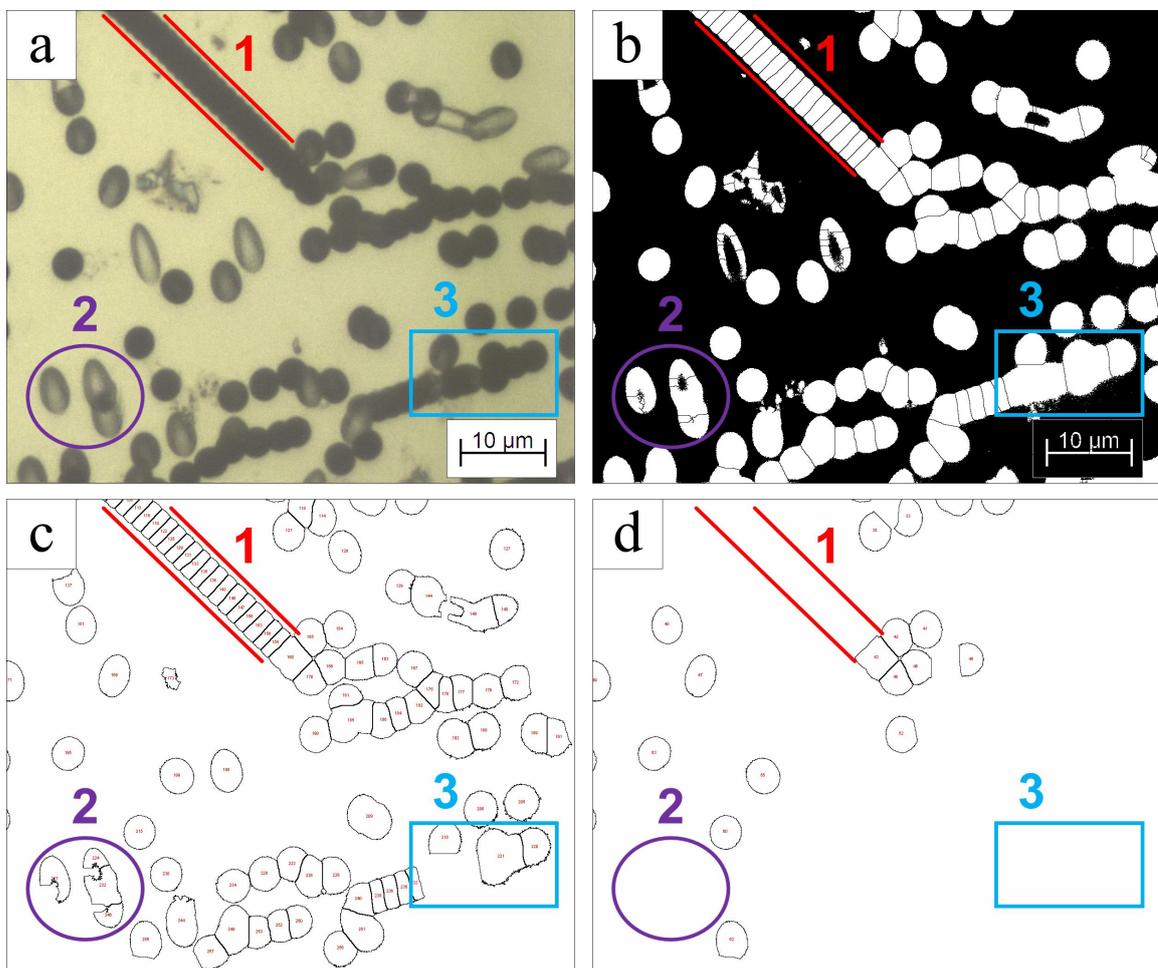
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados apresentados nesta sessão são semelhantes aos da seção anterior com relação ao tempo de tratamento térmico: redução sutil do diâmetro dos *etch pits* de discordâncias após tratamentos a 1200 °C por 1 e 2 h, apresentando uma inconsistência do aumento de tempo para essas duas condições; mas com uma redução notória após o tratamento por 3 horas. Exigir uma circularidade maior para a contabilização e medição de *etch pits* permite obter valores mais homogêneos nos histogramas, a custo da redução da amostragem.

O fato das distribuições de frequência dos diâmetros serem mais homogêneas em um intervalo de circularidade mais restrito indica que várias “partículas” delimitadas pela operação de *watershed* com circularidades menores possuíam tamanhos próximos dos extremos da amostragem. Em outras palavras, partes de *etch pits* foram identificadas como inteiros, e vários *etch pits* amontoados não foram separados corretamente, contaminando a amostragem por serem “falsos” se comparados com o que pôde ser visualizado nas fotomicrografias.

Esses casos são mostrados na Figura 4.17, em que é possível observar que nem todos os *etch pits* das regiões destacadas na foto original (Figura 4.17a) foram separados corretamente após o *watershed* (Figura 4.17b), resultando em formatos diferentes com pites parcialmente apagados para a análise com intervalo de circularidade entre 0,20-1,00 (Figura 4.17c) e sua completa remoção entre 0,70-1,00 (Figura 4.17b). Nesse caso específico, o que causa esses problemas de detecção são os pites de discordâncias do plano basal que não possuem cavidades profundas o suficiente para que apareçam pretas na imagem original e acabam por ter algumas partes removidas após a aplicação do limiar para obter uma imagem preto e branco.

Figura 4.17 – Diferentes tipos de *etch pits* na (a) imagem original, (b) após *watershed*, (c) após medições de circularidade entre 0,20-1,00 e (d) entre 0,70-1,00. Os pites na região 1 estão enfileirados e aparentam ter tamanho menor devido à sobreposição; na região 2 não foram identificados completamente; na região 3 foram identificados como um pite maior.



Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.6 Variação dos tamanhos dos *etch pits*

A tabela apresenta os dados de redução percentual dos tamanhos dos *etch pits* após diferentes tempos de tratamento (1, 2 e 3 horas) a 1200 °C. A análise é dividida em dois intervalos de circularidade dos pites (0,20-1,00 e 0,70-1,00) e, dentro de cada intervalo, são consideradas duas medidas de diâmetro: a média e o diâmetro referente ao 90° percentil.

Tabela 4.1 – Redução percentual do tamanho dos *etch pits* após tratamentos de 1, 2 e 3 horas (em relação às amostras sem tratamento). São considerando os dois intervalos de circularidade e duas medidas de diâmetro: a média e diâmetro equivalente ao 90° percentil).

Circularidade dos <i>etch pits</i>	Diâmetro considerado	Redução percentual de cada condição		
		1 hora	2 horas	3 horas
0,20-1,00	$\bar{x}$	6,07 %	2,11 %	11,61 %
	$d_{90\%}$	6,25 %	2,08 %	16,67 %
0,70-1,00	$\bar{x}$	8,52 %	4,01 %	14,79 %
	$d_{90\%}$	9,09 %	2,27 %	13,64 %

Fonte: Elaborado pelo autor.

Independente do valor de circularidade ou do diâmetro avaliado, a redução percentual é maior após 3 horas de tratamento, o que está de acordo com o apresentado por outros trabalhos em relação à redução da densidade dos *etch pits*: maiores tempos de recozimento vão causar reduções maiores (SHEN *et al.*, 2020; WOO *et al.*, 2016; CHOI *et al.*, 2015; CASTELLANOS; BUONASSISI, 2015). O tratamento de 2 horas teve uma redução do tamanho dos *etch pits* menores que o tratamento de 1 hora, o que vai contra o que foi relatado na literatura, mas está de acordo com o que foi observado Silva (2020), que obteve redução de defeitos macroscópicos notória com 1 hora a 1200 °C, sutil com 2 horas. Mas vale ressaltar que a metodologia adotada por Silva não revelou *etch pits* em regiões com baixa densidade de defeitos por conta da qualidade da superfície das amostras. Além disso, as amostras recozidas por 3 horas apresentaram aumento na densidade de discordâncias, o oposto do que é reportado neste trabalho.

A suposição inicial para explicar o comportamento das amostras de Silva era que a atmosfera oxidativa dentro do forno tivesse contribuído com o aumento de impurezas de oxigênio que teriam interagido com as discordâncias, mas isso não foi confirmado pela ausência de ensaios de composição química no trabalho em questão. Entretanto, outros autores conseguiram reduções nas densidades de discordâncias mesmo sem utilizar atmosfera controlada e aplicando longos períodos de tratamento (CHOI *et al.*, 2015; TAKAHASHI *et al.*, 2014), o que levantou a segunda

suposição: vários *etch pits* foram subestimados pela baixa qualidade do polimento químico. Isso foi investigado neste trabalho, e confirmado principalmente pela redução no tamanho dos pites nas amostras 3H, mas ainda não o suficiente para justificar o aumento na quantidade de defeitos das amostras de Silva (2020) com 3 horas de recozimento.

Um aumento visível na densidade dos *etch pits* pode ser explicado pela multiplicação de discordâncias ou um efeito maior do ataque químico utilizado para revelar os pites. A primeira hipótese não condiz com a maioria dos trabalhos encontrados na literatura, e representa o oposto do que foi apresentado na Tabela 4.1. Já a segunda hipótese já foi reportada em outros trabalhos como os de Choi *et al.* (2012) e Reimann *et al.* (2015). Este último atribuiu a mudança aparente na densidade de defeitos à resistividade das amostras após o recozimento, e que o ataque químico precisa ser adequado para não mascarar resultados. Na maioria dos trabalhos que investigaram a redução da densidade de discordâncias, as mesmas regiões foram observadas antes e após o recozimento, o que requer que a superfície da amostra seja preparada novamente para um novo ataque e caso haja formação de uma camada de óxido, o mesmo precisa ser removido.

Em Silva (2020), as amostras não foram lixadas e polidas devido a espessura, portanto, a remoção do dióxido de silício formado dentro do forno se deu com a solução BOE. Dessa forma, as amostras recozidas passaram por um ataque químico extra que contém HF (utilizado em todos os ataques metalográficos de poli-S), além do próprio ataque metalográfico Wright executado pós-recozimento. Esse ataque extra em cima de amostras atacadas previamente tem um efeito semelhante ao aumento do tempo de ataque: maior tamanho médio dos *etch pits* (FATHI; BOUHAFS, 2006). O ideal era que as amostras tivessem sido imersas na solução química após a remoção da camada já atacada, mas sem lixamento ou polimento, isso depende do quanto a solução BOE consegue remove-la após reagir com o óxido que, por sua vez, deve ter espessura diferente para condições de recozimento diferentes. Esse conjunto de reações é o que deve ter causado o aumento aparente de defeitos e contribuiu para instigar a execução deste trabalho reproduzindo as mesmas condições, mas aplicando uma metodologia diferente de preparação das amostras.

Com base nisso e nos resultados apresentados aqui, é possível afirmar que não há uma “degradação” do do material como foi apontado por Silva (2020), e que o recozimento de poli-Si extraído de células fotovoltaicas pode trazer resultados melhores com aumento do tempo de recozimento. Além disso, utilizar a medição do diâmetro dos *etch pits* como métrica para redução de discordâncias é uma solução para a observação de áreas pequenas, tirando a necessidade de avaliar extensões da ordem de centímetros de *wafers*, desde que sejam coletadas fotomicrografias de diferentes regiões com números significativos de *etch pits* (centenas), como foi realizado neste trabalho.

#### 4.7 Variação do desvio padrão

Medir os tamanhos *etch pits* com um intervalo de circularidade menor, resultou em uma distribuição mais homogênea, conforme apontado na seção anterior, indicado pelos valores do desvio padrão ( $\sigma$ ). Mas além do fato desse valor ter variado, essa variação (mostrada na Tabela 4.2) também traz consigo uma informação relevante.

Tabela 4.2 – Valores do desvio padrão  $\sigma$  de cada condição nos dois intervalos de circularidade e a variação  $\Delta\sigma$  entre eles.

Condição	$\sigma$ (0,20-1,00)	$\sigma$ (0,70-1,00)	$\Delta\sigma$
0H	0,87	0,53	0,34
1H	0,77	0,39	0,38
2H	0,84	0,49	0,35
3H	0,67	0,50	0,17

Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma variação menor de  $\sigma$  significa uma variação menor na homogeneidade dos diâmetros medidos para os dois intervalos de circularidade adotados (0,20-1,00 e 0,70-1,00), ou seja:  $\Delta\sigma$  menor indica menor proporção *etch pits* com circularidade 0,20-0,70 para a mesma condição de tratamento térmico. Com base nos dados da Tabela, as amostras 0H, 1H e 2H tiveram variações de desvio padrão semelhantes (entre 0,34 e 0,38) enquanto o  $\Delta\sigma$  da condição 3H foi bem menor.

A circularidade pode ser entendida como uma medida da regularidade morfológica dos *etch pits*. De acordo com Castellanos *et al.* (2014), *etch pits* com formas irregulares (mais elípticas e menos circulares) representam arranjos de discordâncias desordenadas e têm um impacto negativo maior nas propriedades elétricas do poli-Si, em relação aos *etch pits* com forma regulares. Portanto, realizar as medições com diferentes intervalos de circularidade permitiu observar que a morfologia dos *etch pits* é mais regular nas amostras que passaram por 3 horas de tratamento térmico à 1200 °C. Isso pôde ser observado de forma indireta por conta da comparação do desvio padrão, mas confirmar isso pode ser feito medindo a excentricidade de todos os pites detectados para o maior intervalo de circularidade, o que será apresentado na próxima seção.

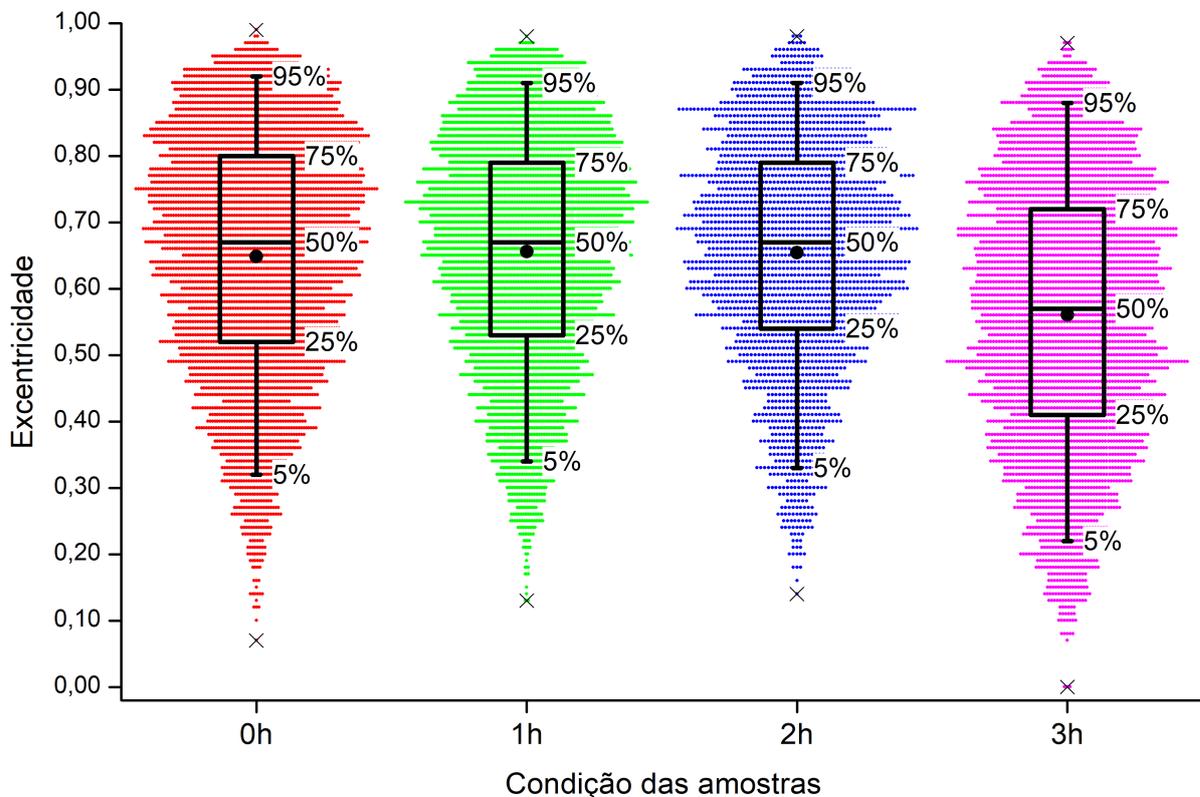
#### 4.8 Excentricidade dos *etch pits*

A Figura 4.18 mostra os resultados dos cálculos de excentricidade dos *etch pits* que estão dispostos em diagramas de caixa combinados com gráficos de violino, representando a distribuição dos valores de excentricidade dos *etch pits* para cada condição de (0h, 1h, 2h e 3h). Em cada caixa é mostrado:

- O ponto central marca a média;
- A linha central marca a mediana (50%);
- A caixa representa o intervalo interquartil (do 25% ao 75% dos dados);
- As “antenas” se estendem até os 5% e 95%, representando a maioria dos dados;
- O símbolo “X” fora das antenas indica valores máximo e mínimo.

Figura 4.18 – Resultados dos cálculos de excentricidade dos *etch pits*.

Diagramas de caixa com pontos dos valores de excentricidade dos *etch pits*



Fonte: Elaborado pelo autor.

No eixo correspondente à excentricidade, valores mais próximos de 1,00 indicam formas mais elípticas, enquanto valores menores indicam formas mais próximas de um círculo. A largura do “violino” em cada ponto indica a densidade dos dados — partes mais largas representam onde mais valores estão concentrados.

Para as condições 0H, 1H e 2H, os diagramas de caixa mostram que a distribuição dos valores de excentricidade é bastante semelhante. A mediana está em torno de 0,65 para todas as três condições e os intervalos interquartis (25% a 75%) são similares em tamanho e posição. Isso mostra que a dispersão dos valores de excentricidade também é parecida, ou seja, a excentricidade dos pites não mudou muito após os tratamentos térmicos de 1 e 2 horas.

Já a caixa do diagrama da condição 3H está deslocada para valores mais baixos de excentricidade, com a mediana em torno de 0,60. Isso indica que após 3 horas de tratamento térmico a 1200 °C, os *etch pits* tendem a ser menos elípticos e mais próximos de formas circulares, em comparação com as outras condições. O intervalo interquartil também é ligeiramente menor, sugerindo que a variação nas formas dos *etch pits* é um pouco mais restrita nessa condição, ou seja, os pites tendem a ser menos elípticos de maneira mais consistente.

Isso confirma o que foi observado pela variação do desvio padrão após medições de tamanho dos *etch pits* apresentada nas seções anteriores: as 3 horas de tratamento térmico contribuíram para reduzir a excentricidade. Como os pites mais excêntricos representam discordâncias desordenadas (CASTELLANOS *et al.*, 2014) que estão quase paralelas ao plano basal (Lu *et al.*) no silício, os resultados apontam que o aumento do tempo de tratamento térmico a 1200° contribui para maior aniquilação dessas discordâncias especificamente.

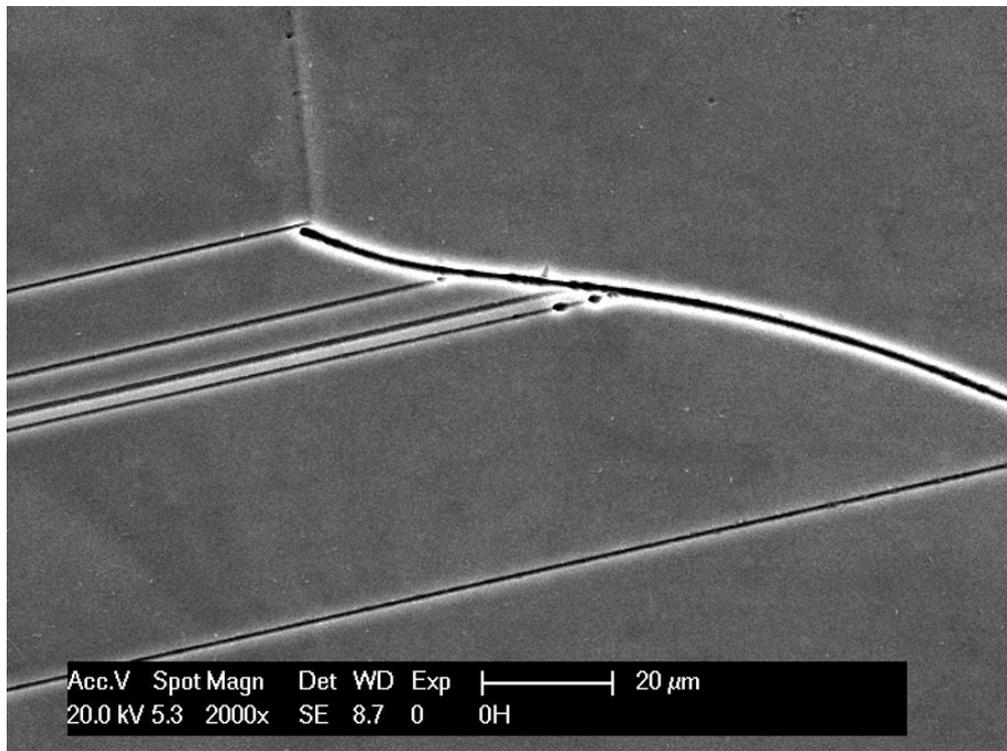
Aliada a redução do tamanho médio, ter *etch pits* mais regulares após o ataque químico contribui para reduzir a área total de pites que foi avaliada por Shen *et al.* (2020), Choi *et al.* (2015), Castellanos e Buonassisi (2015), Xu, Hong e Shen (2011) Wu *et al.* (2011) como a densidade de discordâncias, cuja redução sofre influência do tempo de tratamento térmico, como foi discutido na seção 2.3 (WOO *et al.*, 2016). Isso, somado ao fato dos tamanhos dos *etch pits* também serem menores nessa condição, sugere que ela deve possuir as melhores propriedades elétricas (CASTELLANOS *et al.*, 2014).

#### 4.9 Morfologia dos *etch pits* observados por MEV

Como para o MEV foram selecionadas apenas 4 amostras, a análise ficou restrita ao que pode ser visualizado apenas em uma amostra de cada condição. No caso da amostra sem tratamento (Figura 5), não foram observadas as regiões de interesse, apenas alguns contornos de grão podem ser vistos na Figura 4.19, mostrando que ela foi recordada de uma parte da célula com baixa densidade de defeitos. Por conta disso, as amostras após os tratamentos térmicos serão comparadas entre si. É importante ressaltar que os *etch pits* dessas amostras possuem um tamanho um pouco menor que as amostras submetidas à MO por conta do tempo de ataque de 2 minutos (enquanto para MO foram 3 minutos). Entretanto isso não interfere na comparação da

morfologia dos pites, apenas ajuda a reduzir a sobreposição de defeitos em aumentos maiores.

Figura 4.19 – Fotomicrografia da única região com *etch pits* encontrada na amostra 0H.



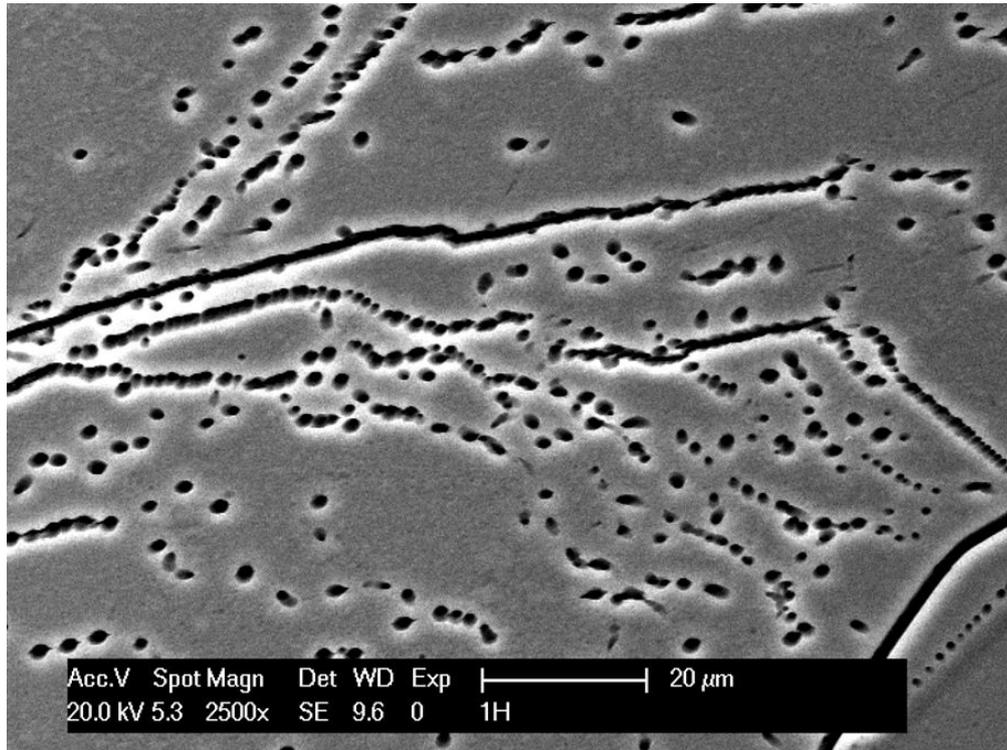
Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.9.1 Amostra 1H

Na Figura 4.20 é mostrada uma região da amostra 1H com *etch pits* empilhados e contornos de grão. O aspecto dos pites não variou ao longo da amostra, apresentando formas circulares com profundidade, caracterizando discordâncias do tipo mista ou espiral perpendiculares ao plano basal, também outros pites em formas ovais, representando discordâncias desordenadas, quase paralelas ao plano basal.

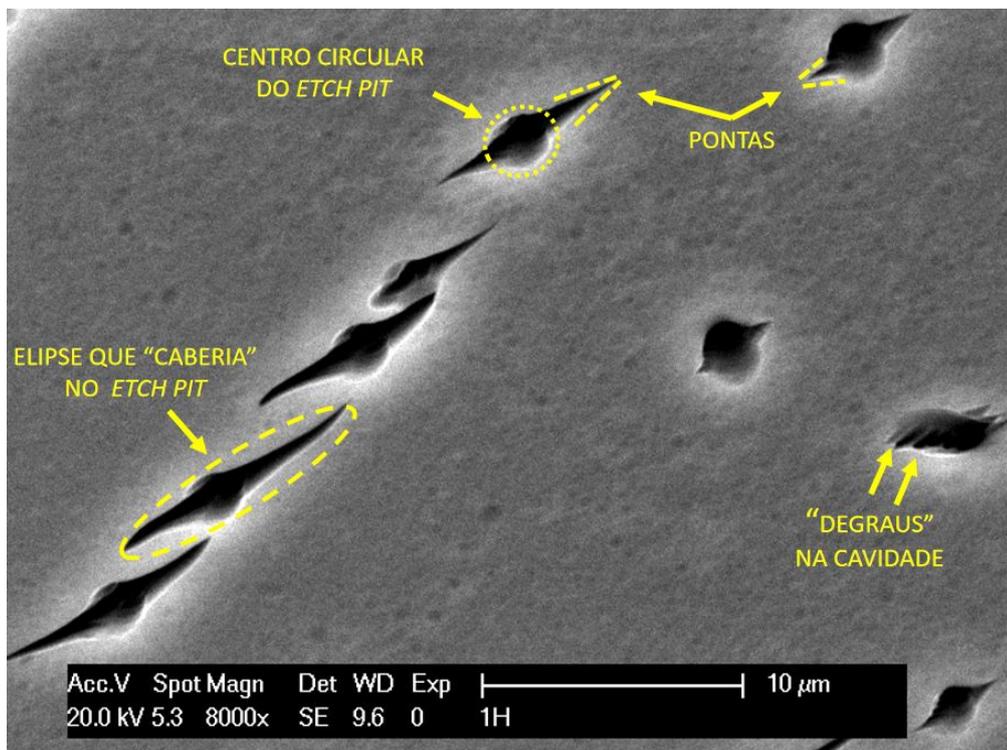
Entretanto alguns desses pites possuem “pontas” em suas extremidades, embora o centro dos pites tenha formato arredondado. Na Figura 4.21 são mostrados alguns deles em detalhes. Regiões com esses pites foram observados com MO em outras amostras 1H e em uma amostra 0H, mas com o MEV foi possível visualizar com detalhes a parte interna desse pites e identificar alguns “degraus” naquelas que parecem não estar completamente perpendiculares em relação ao plano basal. Regiões assim não foram encontradas em amostras 2H e 3H. Esses tipos de *etch pits* nas análises de tamanho e excentricidade acabaram sendo identificados como elipses mais próximas da sua forma real, ou seja, são os pites com maior excentricidade encontrados.

Figura 4.20 – Fotomicrografia de uma região da amostra 1H.



Fonte: Elaborado pelo autor.

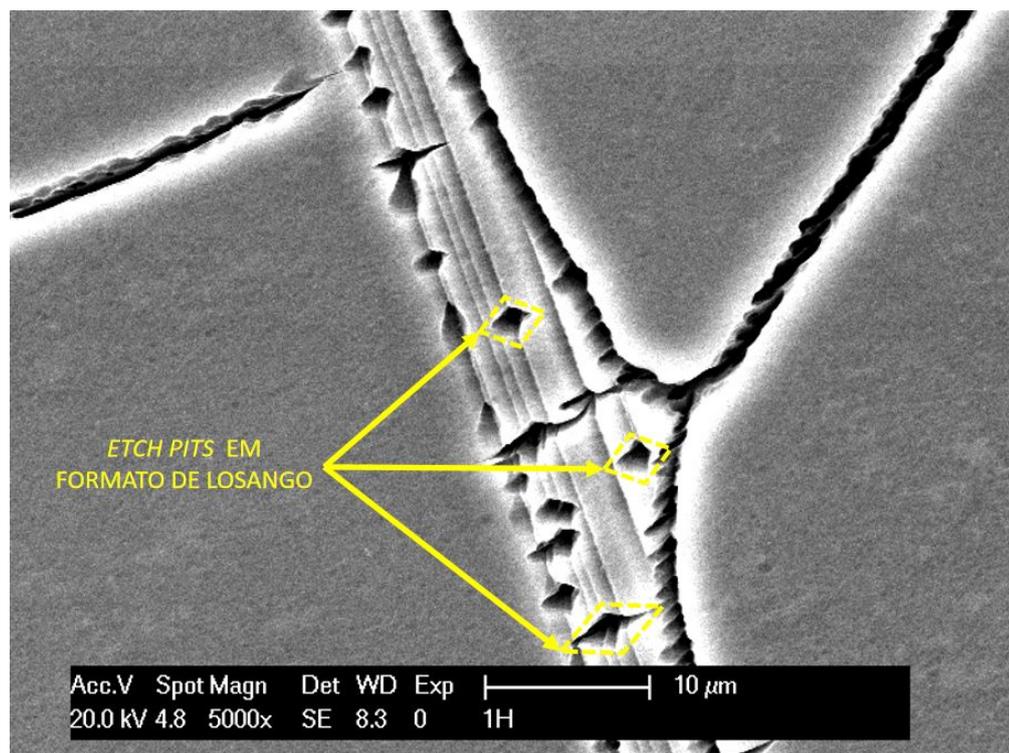
Figura 4.21 – Fotomicrografia de uma região da amostra 1H na qual foram encontrados vários *etch pits* com formatos irregulares.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Formatos de *etch pits* não circulares estão associados com ataques químicos de natureza anisotrópica, como foi mostrado na Figura 2.12 e apontado por Lu *et al.* (2022). No ataque Secco, os formatos dos pites são arredondados (D'ARAGONA, 1972), significando dissolução isotrópica dos grãos de silício, mas esses pites não são nem completamente circulares, nem possuem formas claramente definidas (triangular, hexagonal etc.). Em outra região, mostrada na Figura 4.22 foram observados pites sobrepostos em contornos de grão que parecem ter formatos próximos de losangos, com pontas mas sem um centro claramente circular.

Figura 4.22 – Fotomicrografia de uma região da amostra 1H com pites com formatos de losangos.



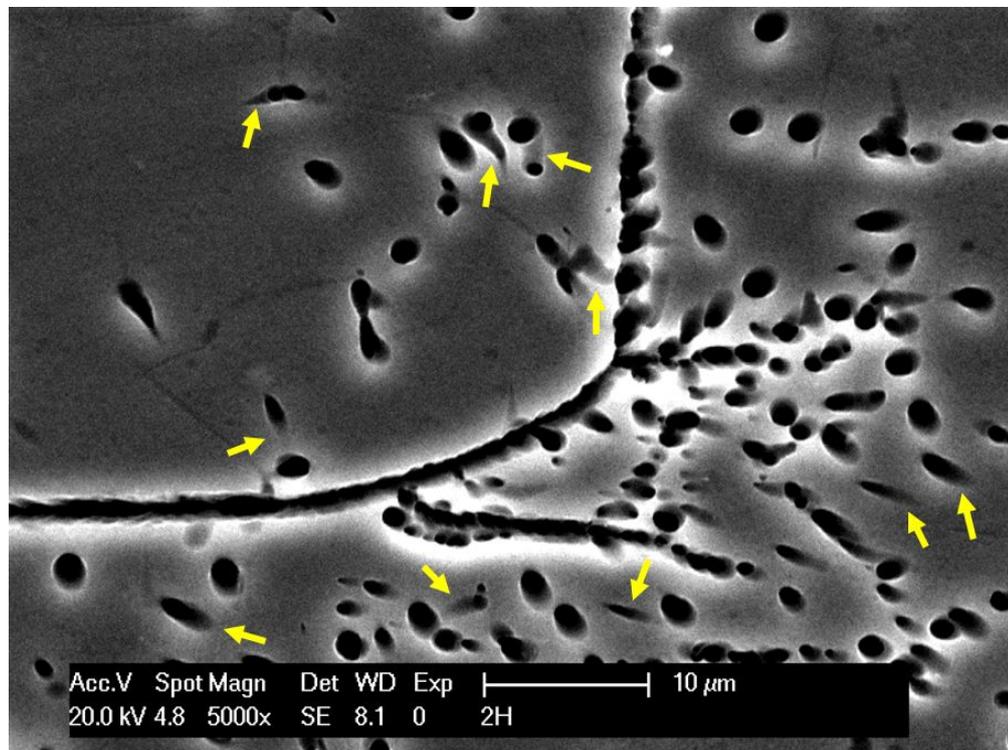
Fonte: Elaborado pelo autor.

Essas ocorrências não foram reportadas na literatura para o silício policristalino, mas com base no que foi encontrado podemos apresentar duas hipóteses: (1) a dissolução de algumas regiões foi parcialmente isotrópica e anisotrópica; e (2) esses pites correspondem a pontos em que a rede cristalina do material possuem discordâncias mistas ou em espiram perpendiculares ao plano de observação cruzadas com discordâncias paralelas ao plano basal. Essas duas hipóteses precisariam ser investigados junto das orientações dos grãos observados. O fato é que esses *etch pits* se assemelham mais a uma elipse muito alongada do que outra forma detectada neste trabalho e na literatura, ou seja, possuem elevada excentricidade e são bem mais prejudiciais às propriedades elétricas do silício que outros pites.

#### 4.9.2 Amostra 2H

Na amostra 2H foram observados por MEV tanto *etch pits* empilhados, como regiões com grande quantidade de pites espalhados. Na Figura 4.23 é mostrada uma região com um contorno de grão repleto de pites de tamanhos variados em uma mesma região. O que chamou atenção nessa amostra foi a quantidade maior de pites em formato de cometa, que são característicos de discordâncias do plano basal. Esse aspecto é facilmente notado pelo que parece uma penumbra em um dos lados dos *etch pits*, que é um dos lados internos da cavidade formada pela dissolução do cristal e indica uma inclinação das discordâncias nesse ponto em relação ao plano de observação.

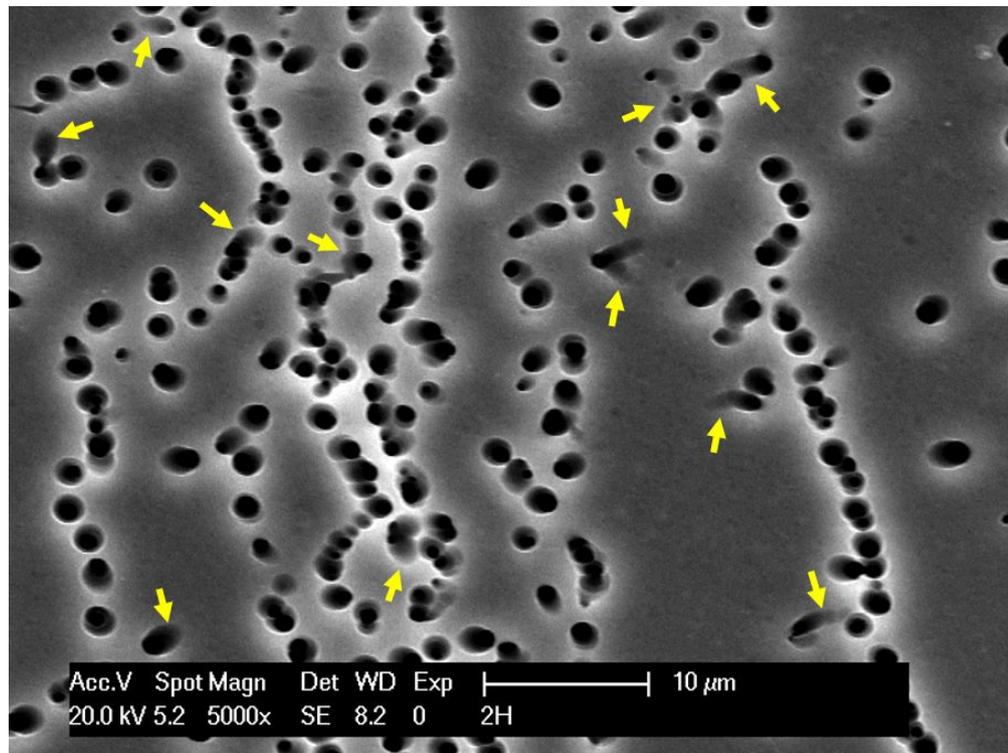
Figura 4.23 – Fotomicrografia de uma região da amostra 2H com um contorno de grão separando dois grãos com *etch pits* irregulares, alguns sinalizados por setas amarelas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 4.24 isso é mais evidente, inclusive vários desses “rabos de cometa” estão interligados, demonstrando o que foi mostrado na Figura 2.14 do modelo proposto por Castellanos *et al.* (2014), que esses pites representam discordâncias desordenadas que se cruzam na rede cristalina.

Figura 4.24 – Fotomicrografia de uma região interna de um grão vários *etch pits* irregulares na amostra 2H. As setas amarelas indicam alguns desses pites com “rabos de cometa” notórios.

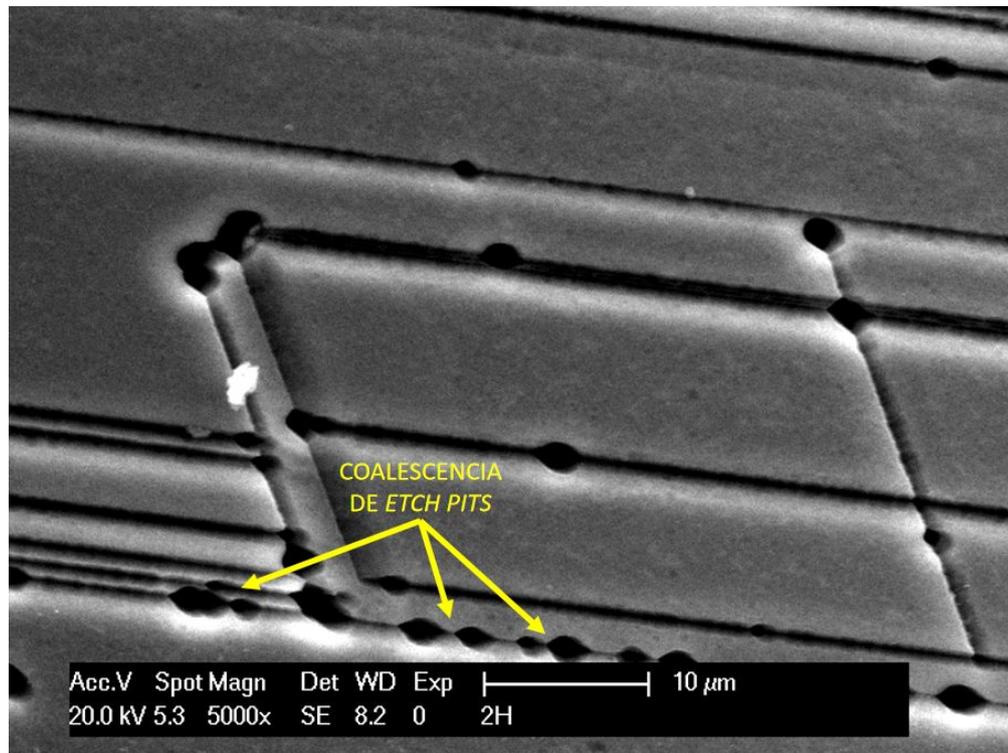


Fonte: Elaborado pelo autor.

Esses *etch pits* possuem formatos mais próximos de elipses alongadas assim como os pites circulares com pontas identificados por MEV na amostra 1H e são piores para as propriedades elétricas como foi comprovado por Castellanos *et al.* (2014). Uma coisa diferente nesse caso é que essas regiões laterais das cavidades se sobrepõem entre dois pites, por conta da proximidade e do cruzamento entre discordâncias. Nessa amostras com 2 minutos de ataque Secco no MEV elas são facilmente distinguíveis da cavidade do *etch pits* de fato, que é mais escura; mas em um tempo de ataque maior, como os 3 minutos das amostras observadas por MO, essas regiões vão sofrer uma dissolução maior e pode não ser possível diferenciar se o pites estão inclinados em relação ao plano basal ou não. Isso é uma possível justificativa para o fato de que as amostras da condição 2H apresentaram *etch pits* maiores que as amostras 1H.

Alguns *etch pits* com formatos circulares e pequenas pontas foram observados em alguns contornos de grão mostrados na Figura 4.25. Mas diferentemente do que foi observado na amostra 1H, esses da amostra 2H possuem pontas pequenas com uma justificativa clara: são devido ao processo de coalescência dos *etch pits* durante a corrosão do material pelo ataque químico. Isso é uma etapa anterior à sobreposição de pites em contornos de grão, que também foi mostrada na Figura 4.7 e é função do tempo de ataque químico, mas também sofre influencia do recozimento, como foi mostrado na Figura 2.8 referente aos experimentos de Shen *et al.* (2020).

Figura 4.25 – Fotomicrografia de uma região na amostra 2H com contornos de grão simétricos em que é possível ver *etch pits* parcialmente unidos pelas pontas das bordas.

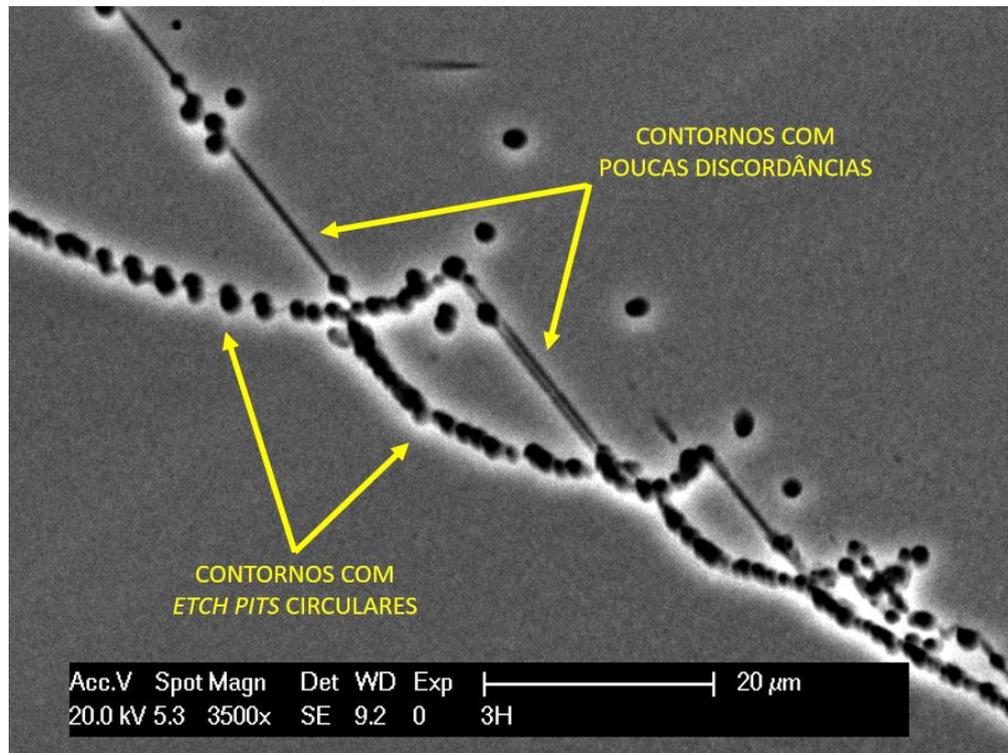


Fonte: Elaborado pelo autor.

### 4.9.3 Amostra 3H

Conforme discutido anteriormente, as amostras 3H apresentaram menor valor de desvio padrão para os tamanhos de *etch pits*, indicando maior homogeneidade e os valores de excentricidade calculados também foram menores que nas outras condições. Na análise qualitativa dos resultados de MEV foi possível observar que a maioria dos pites nas amostras 3H são círculos com baixa excentricidade. Na Figura 4.26 é possível ver contornos de grão com *etch pits*, alguns claramente mais que outros devido à *misorientation* de cada contorno (MITAMURA *et al.*, 2020).

Figura 4.26 – Fotomicrografia mostrando região da amostras 3H com contornos de grão com e sem discordâncias.

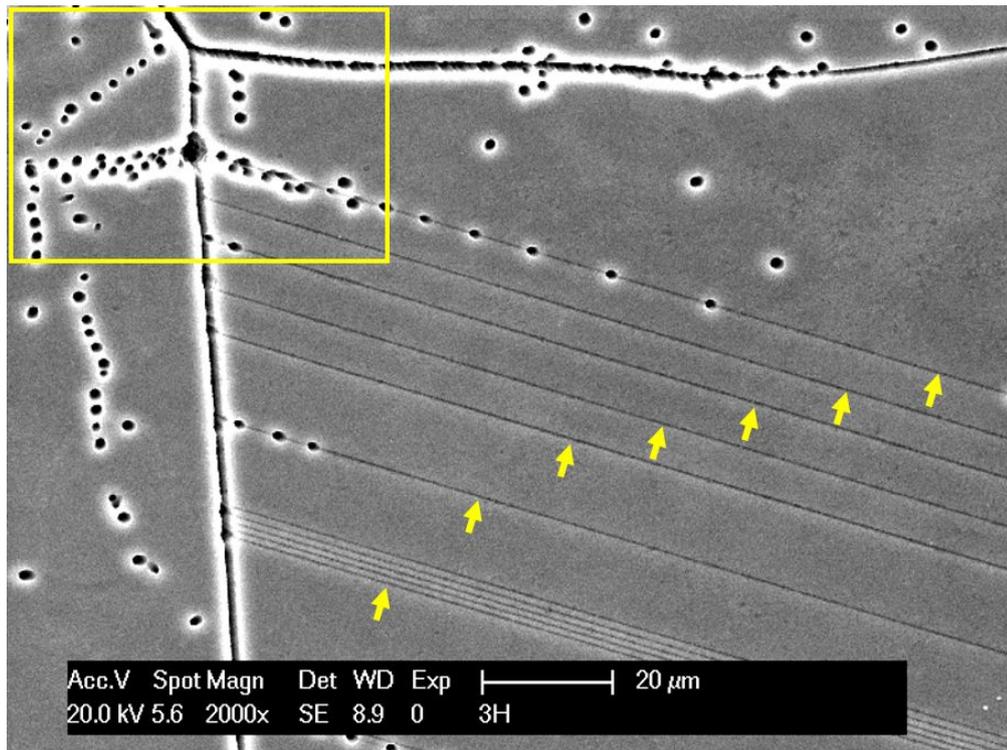


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 4.27 mostra outra região com *etch pits* alojados em contornos, dentro de grãos e contornos sem pites em que são identificados poucos “rabos de cometa” em contraste ao que foi observado na amostra 2H, reafirmando os resultados quantitativos apresentados anteriormente.

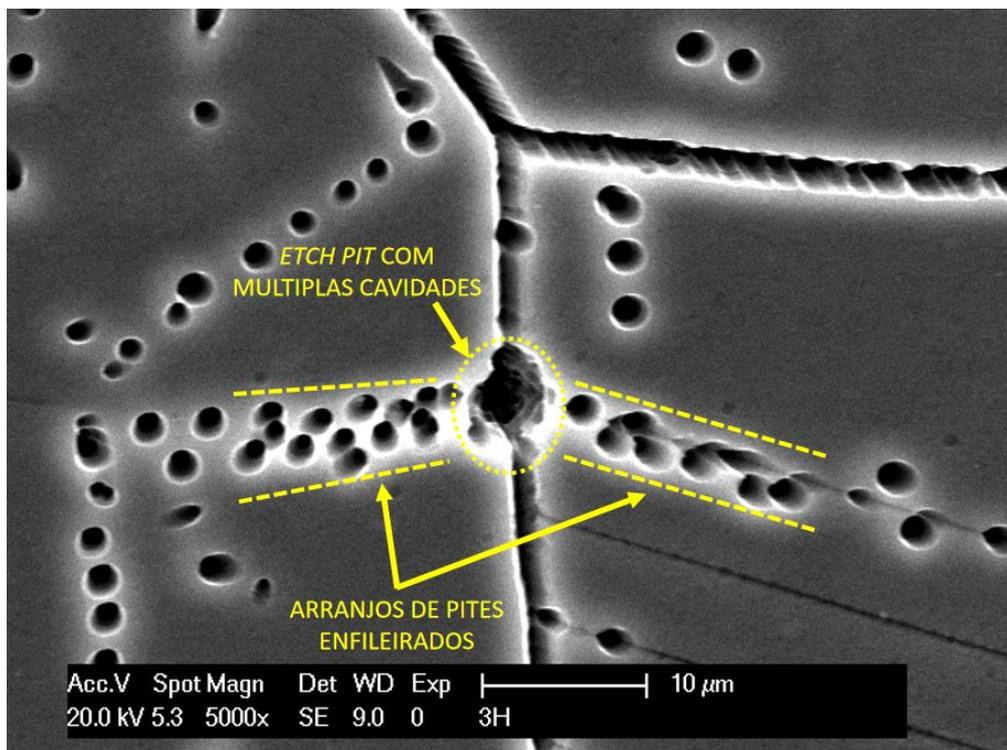
A região destacada por um retângulo na Figura 4.27 é mostrada com uma magnificação maior na Figura 4.28. Nela podemos ver um *etch pit* de tamanho maior que a maioria, que na verdade é formado pela sobreposição de vários pites em um ponto. Essa imagem ilustra bem como contornos de grão impactam mobilidade das discordâncias: esse grande pite está localizado em um contorno e partindo dele é possível ver dois arranjos de pites enfileirados, em em cada grão separado pelo contorno. Conforme foi mencionado na Subseção 2.4.2, em um tratamento térmico de 1200 °C as discordâncias não estão restritas a planos cristalográficos preferenciais para se movimentarem, e sua aniquilação com discordâncias de sinal oposto é facilitada pela energia térmica fornecida (SHEN *et al.*, 2020).

Figura 4.27 – Fotomicrografia da amostra 3H em que é possível ver contornos simétricos sem *etch pits*.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.28 – Fotomicrografia da região destacada na Figura 4.27, mostrando um *etch pit* grande formado por várias cavidades em cima de um contorno de grão.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Entretanto, os contornos de grão podem impedir a movimentação de discordâncias entre dois grãos e o resultado disso é um acúmulo de discordâncias com de mesmo sinal, o que gera um aumento local na energia superficial e faz com que a dissolução do material durante o ataque químico seja maior (LU *et al.*, 2022), resultando em um pite com múltiplas cavidades visto na Figura. Isso mostra que embora seja viável reduzir quantidade de discordâncias com tratamentos térmicos, a presença de contornos, algo inerente ao silício policristalino, e consequentemente diferença de orientação entre os grãos contribui para gerar regiões concentradas de defeitos, que atuam como grandes centros de recombinação de cargas (LIU; YAN; HONG, 2015).

## 5 CONCLUSÕES

Os tratamentos térmicos de 1200 °C aplicados causaram reduções nos tamanhos dos *etch pits* nas amostras de silício policristalino, o que foi comprovado pela análise dos histogramas de frequência de milhares de pites medidos com o auxílio do *software* ImageJ.

Os valores de variação relativa do diâmetro dos *etch pits* mudou de acordo com o parâmetro e métrica considerada para análise, mas se manteve em valores próximos para cada condição. Com 1 hora de recozimento esses valores variaram entre 6,07 e 9,09%; com 2 horas as reduções foram menores, entre 2,08 e 4,01%; e com 3 horas foram maiores, entre 11,61 e 16,67%. Há uma inconsistência com as diferenças entre as reduções de 1 e 2 horas e a literatura, visto que teoricamente, a segunda deveria ser maior que a primeira. Já o tratamento de 3 horas apresentou o resultado esperado, com a maior redução, indicando corroborando o que foi reportado por outros autores, que o aumento do tempo promove uma redução maior da densidade de discordâncias.

Regiões com baixa e alta densidade de discordâncias foram observadas em todas condições, o que é comum para esse material, mas as áreas com muita sobreposição e sub-contornos se mostraram as mais difíceis de quantificar os pites individuais. Dois intervalos de circularidade foram adotados, um deles excluindo as “partículas” que não eram pites individuais. Neste último, os resultados de média e 90º percentil e desvio padrão foram menores para as três condições de tratamento térmico, mas mantiveram a mesma tendência, e não mostraram mudança significativa na redução relativa de tamanho em relação à condição sem tratamento. No caso particular do desvio padrão, sua redução indica maior homogeneidade da distribuição de frequências, e uma redução da irregularidade de *etch pits* nas amostras com 3 horas de tratamento térmico.

Para verificar de forma mais precisa a regularidade dos *etch pits*, a excentricidade deles foi calculada. Para as amostras sem tratamento e com 1 e 2 horas de tratamento térmico a excentricidade manteve valores próximos, com a mediana em torno de 0,65 e distribuição semelhante. Após 3 horas de tratamento a 1200°C, a excentricidade diminuiu, com uma mediana aproximada de 0,60 e a distribuição das medições se concentrando em valores menores em relação às outras condições. Isso confirma que as amostras 3H apresentaram *etch pits* mais circulares, indicando uma redução dos *etch pits* irregulares, que possuem um impacto negativo maior nas propriedades elétricas do poli-Si. Com isso é possível concluir que o aumento do tempo de tratamento térmico (na temperatura de 1200 °C) reduz não apenas o quantidade absoluta de discordâncias como também tem um efeito maior nas discordâncias desordenadas. Isso mostra que essas amostras devem possuir as melhores propriedades elétricas.

Com relação à morfologia observada por MEV, a amostra 0H não apresentou regiões suficientes para análise. Na amostra 1H, os pites apresentaram formas circulares e ovais, com alguns exibindo “pontas” que podem representar combinações de discordâncias mistas com discordâncias do plano basal na superfície observada, ou efeito de dissolução parcialmente anisotrópico por motivos desconhecidos. A amostra 2H foram observados uma quantidade

significativa de pites em formato de “cometa”, que são típicos de discordâncias do plano basal, a maioria deles em regiões internas dos grãos. Essas duas características devem ter contribuído para os valores maiores tanto de tamanho quanto de excentricidade de *etch pits* medidos a partir de imagens de MO. Por outro lado, a amostra 3H mostrou maior homogeneidade, com pites predominantemente circulares e baixa excentricidade, corroborando com o que os dados das medições mostraram. Apesar dessa homogeneidade, foi observada uma região em que presença de um contorno de grão gera uma região concentrada de discordâncias.

É possível concluir que o tratamento térmico a 1200 °C foi o mais eficaz para a redução de discordâncias no silício policristalino tipo-p estudado. Os métodos empregados neste trabalho permitiram analisar de forma individual milhares de *etch pits* com o auxílio do *software* ImageJ e mostraram que redução de discordâncias também podem ser percebidas em regiões pequenas da amostra, utilizando o tamanho dos *etch pits* formados como métrica para avaliação do impacto de tratamentos térmicos na microestrutura do poli-Si. A literatura consultada mostra que a redução desses defeitos possui um impacto positivo nas propriedades do material, visto que são os mais prejudiciais à movimentação dos portadores de carga. Porém, a iteração de discordâncias com outros defeitos (contornos de grão e impurezas) durante o tratamento térmico precisa ser investigada e associada à medições das propriedades elétricas do material. Isso não foi possível neste trabalho devido a disponibilidade de equipamentos, mas os resultados dessa pesquisa devem contribuir para investigar essas pontas, que são parte das sugestões de trabalhos futuros apresentados a seguir.

### 5.1 Sugestões de trabalhos futuros

- Medir o tempo de vida dos portadores de carga em amostras nas mesmas condições deste trabalho;
- Reproduzir os mesmos tratamentos térmicos feitos aqui com atmosfera controlada e adicionar temperaturas mais elevadas para comparação;
- Investigar a orientação cristalográfica dos grãos e, principalmente, a *misorientation* dos contornos, relacionando-as com o tamanho e a morfologia dos *etch pits*;
- Investigar o impacto de impurezas em tratamentos térmicos sem atmosfera controlada;
- Investigar variação de tamanho e morfologia de *etch pits in situ*;
- Desenvolver um algoritmo que consiga substituir a função *watershed* do ImageJ, ou seja, consiga separar *etch pits* sobrepostos de forma mais precisa.

## REFERÊNCIAS

ADAMCZYK, K.; STOKKAN, G.; SABATINO, M. D. Guidelines for establishing an etching procedure for dislocation density measurements on multicrystalline silicon samples. **MethodsX**, v. 5, p. 1178–1186, 2018. ISSN 2215-0161. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2215016118301559>>.

ADAMCZYK, K.; SØNDENÅ, R.; STOKKAN, G.; LOONEY, E.; JENSEN, M.; LAI, B.; RINIO, M.; SABATINO, M. D. Recombination activity of grain boundaries in high-performance multicrystalline Si during solar cell processing. **Journal of Applied Physics**, v. 123, n. 5, p. 055705, 02 2018. ISSN 0021-8979. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.5018797>>.

AGHAEI, M.; FAIRBROTHER, A.; GOK, A.; AHMAD, S.; KAZIM, S.; LOBATO, K.; ORESKI, G.; REINDERS, A.; SCHMITZ, J.; THEELEN, M.; YILMAZ, P.; KETTLE, J. Review of degradation and failure phenomena in photovoltaic modules. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 159, p. 112160, 2022. ISSN 1364-0321. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032122000880>>.

AJAYAN, J.; NIRMAL, D.; MOHANKUMAR, P.; SARAVANAN, M.; JAGADESH, M.; ARI-VAZHAGAN, L. A review of photovoltaic performance of organic/inorganic solar cells for future renewable and sustainable energy technologies. **Superlattices and Microstructures**, v. 143, p. 106549, 2020. ISSN 0749-6036. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0749603620305577>>.

AL-AMIN, M.; MURPHY, J. Low temperature internal gettering of bulk defects in silicon photovoltaic materials. In: **Gettering and Defect Engineering in Semiconductor Technology XVI**. [S.l.]: Trans Tech Publications Ltd, 2016. (Solid State Phenomena, v. 242), p. 109–119.

AL-SHETWI, A. Q. Sustainable development of renewable energy integrated power sector: Trends, environmental impacts, and recent challenges. **Science of The Total Environment**, v. 822, p. 153645, 2022. ISSN 0048-9697. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969722007379>>.

ALAAEDDIN, M.; SAPUAN, S.; ZUHRI, M.; ZAINUDIN, E.; AL- Oqla, F. M. Photovoltaic applications: Status and manufacturing prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 102, p. 318–332, 2019. ISSN 1364-0321. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032118308219>>.

ALLOUHI, A.; REHMAN, S.; BUKER, M. S.; SAID, Z. Up-to-date literature review on solar pv systems: Technology progress, market status and r&d. **Journal of Cleaner Production**, v. 362, p. 132339, 2022. ISSN 0959-6526. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652622019436>>.

ARAFUNE, K.; SASAKI, T.; WAKABAYASHI, F.; TERADA, Y.; OHSHITA, Y.; YAMAGUCHI, M. Study on defects and impurities in cast-grown polycrystalline silicon substrates for solar cells. **Physica B: Condensed Matter**, v. 376-377, p. 236–239, 2006. ISSN 0921-4526. Proceedings of the 23rd International Conference on Defects in Semiconductors. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092145260501450X>>.

BALAMURUGAN, N.; KARUPPASAMY, P.; RAMASAMY, P. Investigation on different crystal grains from the multi-crystalline silicon (mc-si) wafer. **Silicon**, Springer, v. 15, n. 3, p. 1465–1474, 2023.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

CASTELLANOS, S.; BUONASSISI, T. Dislocation density reduction limited by inclusions in kerfless high-performance multicrystalline silicon. **Physica Status Solidi - Rapid Research Letters**, Wiley-VCH Verlag, v. 9, p. 503–506, 9 2015. ISSN 18626270.

CASTELLANOS, S.; KIVAMBE, M.; HOFSTETTER, J.; RINIO, M.; LAI, B.; BUONASSISI, T. Variation of dislocation etch-pit geometry: An indicator of bulk microstructure and recombination activity in multicrystalline silicon. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing, v. 115, n. 18, 2014.

CHEN, N.; QIU, S.; LIU, B.; DU, G.; LIU, G.; SUN, W. An optical microscopy study of dislocations in multicrystalline silicon grown by directional solidification method. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 13, n. 4, p. 276–280, 2010. ISSN 1369-8001. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136980011000096X>>.

CHOI, H.; BERTONI, M.; HOFSTETTER, J.; FENNING, D.; POWELL, D.; CASTELLANOS, S.; BUONASSISI, T. Dislocation density reduction during impurity gettering in multicrystalline silicon. **IEEE Journal of Photovoltaics**, IEEE, v. 3, n. 1, p. 189–198, 2012.

CHOI, K.; CASTELLANOS, S.; POWELL, D. M.; BUONASSISI, T.; CHOI, H. Dislocation density reduction in multicrystalline silicon via cyclic annealing. **Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science**, Wiley-VCH Verlag, v. 212, p. 2315–2321, 10 2015. ISSN 18626319.

D'ARAGONA, F. S. Dislocation etch for (100) planes in silicon. **Journal of the Electrochemical Society**, IOP Publishing, v. 119, n. 7, p. 948, 1972.

DASILVA-VILLANUEVA, N.; CATALÁN-GÓMEZ, S.; Fuertes Marrón, D.; TORRES, J.; GARCÍA-CORPAS, M.; del Cañizo, C. Reduction of trapping and recombination in upgraded metallurgical grade silicon: Impact of phosphorous diffusion gettering. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 234, p. 111410, 2022. ISSN 0927-0248. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024821004529>>.

DURAIRAJ, S.; KESAVAN, V.; KEERTHIVASAN, T.; Avinash Kumar, M.; SRINIVASAN, M.; RAMASAMY, P. Investigation of orientation, surface morphology, impurity concentration and reflectivity of the multi-crystalline silicon wafers. **Materials Chemistry and Physics**, v. 282, p. 125932, 2022. ISSN 0254-0584. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058422002383>>.

FATHI, M. Delineation of crystalline extended defects on multicrystalline silicon wafers. **International Journal of Photoenergy**, Wiley Online Library, v. 2007, n. 1, p. 018298, 2007.

FATHI, M.; BOUHAFS, D. A new detection technique of crystalline defects by sheet resistance measurement on multicrystalline silicon wafers. **Semiconductor science and technology**, IOP Publishing, v. 21, n. 4, p. 437, 2006.

FLECK, M.; HAHN, G. Automatic etch pit density analysis in multicrystalline silicon. **Computational Materials Science**, v. 183, p. 109886, 2020. ISSN 0927-0256. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025620303773>>.

GREEN, M. A. Photovoltaic principles. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, Elsevier, v. 14, n. 1-2, p. 11–17, 2002.

GUO, W.; YU, Q.; WANG, G.; FU, S.; LIU, C.; CHEN, X. Effect of grain size on nano-metric cutting of polycrystalline silicon via molecular dynamics simulation. **Micromachines**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 15, n. 6, p. 767, 2024.

HOFSTETTER, J.; FENNING, D. P.; POWELL, D. M.; MORISHIGE, A. E.; BUONASSISI, T. Iron management in multicrystalline silicon through predictive simulation: point defects, precipitates, and structural defect interactions. In: MURPHY, J. (Ed.). **GETTERING AND DEFECT ENGINEERING IN SEMICONDUCTOR TECHNOLOGY XV**. [S.l.], 2014. (Solid State Phenomena, v. 205-206), p. 15–25. ISSN 1012-0394. 15th International Conference on Gettering and Defect Engineering in Semiconductor Technology (GADEST), St Johns Coll, Oxford, ENGLAND, SEP 22-27, 2013.

HUANG, Y.-C.; YANG, C.-C.; CHEN, Y.-J.; LEE, T.-H. Comparative analysis of defect characteristics in silicon carbide wafers of different grades. **Sensors and Materials**, v. 36, n. 5, p. 1797–1803, 2024.

IRENA. **World Energy Transitions Outlook 2022: 1.5° C Pathway**. [S.l.]: International Renewable Energy Agency Abu Dhabi, United Arab Emirates, 2022.

KIM, S.; HOANG, V. Q.; BARK, C. W. Silicon-based technologies for flexible photovoltaic (pv) devices: From basic mechanism to manufacturing technologies. **Nanomaterials**, MDPI, v. 11, n. 11, p. 2944, 2021.

KOJIMA, T.; TACHIBANA, T.; KOJIMA, N.; OHSHITA, Y.; ARAFUNE, K.; OGURA, A.; YAMAGUCHI, M. Nickel distribution and recombination activity in as-grown and annealed multicrystalline silicon. **Japanese Journal of Applied Physics**, Japan Society of Applied Physics, v. 53, 2014. ISSN 13474065.

KRISTENSEN, S. T. **Temperature coefficients and crystal defects in multicrystalline silicon solar cells**. 216 p. Tese (Philosophiae Doctor in Renewable Energy) — University of Agder, 2020.

LIU, A. Y.; MACDONALD, D. Precipitation of iron in multicrystalline silicon during annealing. **Journal of Applied Physics**, v. 115, 3 2014. ISSN 00218979.

LIU, X.; YAN, G.; HONG, R. Generation mechanism of inhomogeneous minority carrier lifetime distribution in high quality mc-si wafers and the impacts on electrical performance of wafers and solar cells. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 31, n. 11, p. 1094–1100, 2015. ISSN 1005-0302. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1005030215001206>>.

LU, D.; JIANG, Q.; MA, X.; ZHANG, Q.; FU, X.; FAN, L. Defect-related etch pits on crystals and their utilization. **Crystals**, MDPI, v. 12, n. 11, p. 1549, 2022.

LYTVYN, P.; STRELCHUK, V.; NIKOLENKO, A.; MALYUTA, S.; DANYLENKO, I.; GONTAR, O.; STARIK, S.; KOVALENKO, T.; SUPRUN, O.; IVAKHNENKO, S. Electrostructural and morphological features of etch pits in boron-doped hpht-diamond single crystals and multi-sectoral plates. **Diamond and Related Materials**, Elsevier, v. 133, p. 109752, 2023.

MARKVART, T.; CASTAÑER, L. Principles of solar cell operation. In: **McEvoy's Handbook of Photovoltaics**. [S.l.]: Elsevier, 2018. p. 3–28.

MARTINS, G. **Impurity and defect mitigation for silicon photovoltaics**. Tese (Doutorado) — University of Oxford, 2016.

MITAMURA, K.; KUTSUKAKE, K.; KOJIMA, T.; USAMI, N. Determination of carrier recombination velocity at inclined grain boundaries in multicrystalline silicon through photoluminescence imaging and carrier simulation. **Journal of Applied Physics**, v. 128, n. 12, p. 125103, 09 2020. ISSN 0021-8979. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/5.0017823>>.

MOTZER, C.; REICHLING, M. Morphological classification and quantitative analysis of etch pits. **journal of Applied Physics**, AIP Publishing, v. 108, n. 11, 2010.

MUTERI, V.; CELLURA, M.; CURTO, D.; FRANZITTA, V.; LONGO, S.; MISTRETTA, M.; PARISI, M. L. Review on life cycle assessment of solar photovoltaic panels. **Energies**, v. 13, n. 1, 2020. ISSN 1996-1073. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1996-1073/13/1/252>>.

OGBOMO, O. O.; AMALU, E. H.; EKERE, N.; OLAGBEGI, P. A review of photovoltaic module technologies for increased performance in tropical climate. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 75, p. 1225–1238, 2017. ISSN 1364-0321. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032116308152>>.

ORIWOL, D.; HOLLATZ, M.; REINECKE, M. Control of dislocation cluster formation and development in silicon block casting. **Energy Procedia**, v. 27, p. 66–69, 2012. ISSN 1876-6102. Proceedings of the 2nd International Conference on Crystalline Silicon Photovoltaics SiliconPV 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S187661021201243X>>.

PACHO, A. P.; RINIO, M. Recommendations on the preparation of silicon solar cell samples for defect etching. **MethodsX**, Elsevier, v. 9, p. 101813, 2022.

REICHE, M.; KITTLER, M. Electronic and optical properties of dislocations in silicon. **Crystals**, MDPI, v. 6, n. 7, p. 74, 2016.

REIMANN, C.; FRIEDRICH, J.; MEISSNER, E.; ORIWOL, D.; SYLLA, L. Response of as grown dislocation structure to temperature and stress treatment in multi-crystalline silicon. **Acta Materialia**, Elsevier Ltd, v. 93, p. 129–137, 4 2015. ISSN 13596454.

SABATINO, M. D.; STOKKAN, G. Defect generation, advanced crystallization, and characterization methods for high-quality solar-cell silicon. **PHYSICA STATUS SOLIDI A-APPLICATIONS AND MATERIALS SCIENCE**, v. 210, n. 4, SI, p. 641–648, APR 2013. ISSN 1862-6300.

SAGA, T. Advances in crystalline silicon solar cell technology for industrial mass production. **npg asia materials**, Nature Publishing Group, v. 2, n. 3, p. 96–102, 2010.

SAMADI, A.; CIESLA, A.; CHAN, C.; JUHL, M. Implications of grain boundaries on quasi-steady-state photoconductance measurements in multicrystalline and cast-mono silicon. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 238, p. 111639, 2022. ISSN 0927-0248. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024822000617>>.

SCHMID, E.; WÜRZNER, S.; FUNKE, C.; BEHM, T.; HELBIG, R.; PÄTZOLD, O.; BEREK, H.; STELTER, M. The correlation between spatial alignment of dislocations, grain orientation, and grain boundaries in multicrystalline silicon. **Crystal Research and Technology**, Wiley Online Library, v. 47, n. 3, p. 229–236, 2012.

SCHNEIDER, C. A.; RASBAND, W. S.; ELICEIRI, K. W. Nih image to imagej: 25 years of image analysis. **Nature methods**, Nature Publishing Group, v. 9, n. 7, p. 671–675, 2012.

SHEN, H.; DENG, X.; WEI, K.; MA, W.; GAO, L. Effect of high temperature annealing on crystal structure and electrical properties of multicrystalline silicon by the metallurgical method. **SILICON**, v. 12, n. 9, p. 2099–2106, 2020. ISSN 1876-990X.

SHEN, H.; GAO, L.; WEI, K.; MA, W.; LI, S. Effect of rapid heat treatment on the crystal defect evolution and electrical properties of highly efficient polycrystalline silicon. **SILICON**, v. 11, n. 2, p. 1083–1087, 2019. ISSN 1876-990X.

SILVA, C. A. **Análise Microestrutural de Silício Policristalino Utilizado em Células Fotovoltaicas**. 91 p. Dissertação (Mestrado em Energias Renováveis) — Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, 2020.

SOPORI, B. A new defect etch for polycrystalline silicon. **Journal of the electrochemical society**, IOP Publishing, v. 131, n. 3, p. 667, 1984.

TAKAHASHI, I.; JOONWICHEN, S.; KENTARO, K.; MATSUSHIMA, S.; YONENAGA, I.; USAMI, N. Improvement of annealing procedure to suppress defect generation during impurity gettering in multicrystalline silicon for solar cells. In: **2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)**. [S.l.: s.n.], 2014. p. 3017–3020.

TREMPA, M.; KUPKA, I.; KRANERT, C.; LEHMANN, T.; REIMANN, C.; FRIEDRICH, J. Evolution of grain structure and recombination active dislocations in extraordinary tall conventional and high performance multi-crystalline silicon ingots. **Journal of Crystal Growth**, v. 459, p. 67–75, 2017. ISSN 0022-0248. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024816306996>>.

TSOUTSOUVA, M.; REGULA, G.; RYNINGEN, B.; VULLUM, P.; MANGELINCK-NOËL, N.; STOKKAN, G. Dynamic observation of dislocation evolution and interaction with twin boundaries in silicon crystal growth using in – situ synchrotron x-ray diffraction imaging. **Acta Materialia**, v. 210, p. 116819, 2021. ISSN 1359-6454. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645421001993>>.

TWEDDLE, D.; HAMER, P.; SHEN, Z.; MARKEVICH, V. P.; MOODY, M. P.; WILSHAW, P. R. Direct observation of hydrogen at defects in multicrystalline silicon. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 29, n. 11, p. 1158–1164, 2021. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pip.3184>>.

VECCHI, P.; ARMAROLI, G.; Di Sabatino, M.; CAVALCOLI, D. Iron related precipitates in multicrystalline silicon by conductive atomic force microscopy. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 129, p. 105789, 2021. ISSN 1369-8001. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369800121001293>>.

VÄHÄNISSI, V.; LAINE, H. S.; LIU, Z.; YLI-KOSKI, M.; HAARAHILTUNEN, A.; SAVIN, H. Full recovery of red zone in p-type high-performance multicrystalline silicon. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Elsevier B.V., v. 173, p. 120–127, 12 2017. ISSN 09270248.

WANG, L.; LIU, J.; LI, Y.; WEI, G.; LI, Q.; FAN, Z.; LIU, H.; AN, Y.; LIU, C.; LI, J. *et al.* Dislocations in crystalline silicon solar cells. **Advanced Energy and Sustainability Research**, Wiley Online Library, v. 5, n. 2, p. 2300240, 2024.

WOO, S.; BERTONI, M.; CHOI, K.; NAM, S.; CASTELLANOS, S.; POWELL, D. M.; BUONASSISI, T.; CHOI, H. An insight into dislocation density reduction in multicrystalline silicon. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 155, p. 88–100, 2016. ISSN 0927-0248. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024816300162>>.

WU, H.-J.; CHEN, X.-h.; JIANG, Y.; MEI, X.-y.; ZHANG, C.; WU, X.-h. *et al.* Effect of thermal annealing on defects of upgraded metallurgical grade silicon. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, Elsevier, v. 21, n. 6, p. 1340–1347, 2011.

WU, M.; MURPHY, J. D.; JIANG, J.; WILSHAW, P. R.; WILKINSON, A. J. Microstructural evolution of mechanically deformed polycrystalline silicon for kerfless photovoltaics. **Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science**, Wiley-VCH Verlag, v. 216, 5 2019. ISSN 18626319.

XU, H.; HONG, R.; SHEN, H. Effects of high temperature annealing on the dislocation density and electrical properties of upgraded metallurgical grade multicrystalline silicon. **Chinese Science Bulletin**, Springer, v. 56, p. 695–699, 2011.

YAMAGUCHI, M.; LEE, K.-H.; ARAKI, K.; KOJIMA, N.; OHSHITA, Y. Analysis for efficiency potential of crystalline si solar cells. **Journal of Materials Research**, Cambridge University Press, v. 33, n. 17, p. 2621–2626, 2018.

ZEINA, A. A. M. A.; ALMAZ, A. F. H. The use of architectural treatments for optimal utilization of solar energy. **International Design Journal**, Scientific Society for Egyptians Designers, v. 13, n. 3, p. 273–286, 2023.

ØSTERGAARD, P. A.; DUIC, N.; NOOROLLAHI, Y.; KALOGIROU, S. Latest progress in sustainable development using renewable energy technology. **Renewable Energy**, v. 162, p. 1554–1562, 2020. ISSN 0960-1481. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148120315494>>.