

# ESTUDO DA TENSÃO RESIDUAL DE LÂMINAS DE SILÍCIO PRODUZIDAS POR ASPERSÃO TÉRMICA A PLASMA ATMOSFÉRICO<sup>1</sup>

Isabela Maria Ferreira Lopes<sup>2</sup>  
André Luis Pimenta de Faria<sup>2</sup>  
Ricardo Luiz Ribeiro<sup>3</sup>  
Gislene Custódio<sup>4</sup>  
José Roberto Tavares Branco<sup>5</sup>

## Resumo

No setor fotovoltaico, a busca por novas tecnologias que levam em conta a produção de materiais de baixo custo e com nível apropriado de impurezas, vem apresentando crescimento a cada ano. Nesse contexto, a produção de substratos de silício por Aspersão Térmica a Plasma Atmosférico (ATPA) tem se tornado uma alternativa atraente. Esse trabalho teve como objetivo a caracterização, por Espectroscopia Raman, da tensão residual presente em lâminas de silício produzidas por ATPA, gerada durante o processo de produção. Foi utilizada uma célula de aquecimento acoplada ao equipamento para verificar a influência do tratamento térmico na tensão nas lâminas, o que permitiu inferir sobre as possíveis fontes de tensão. Os resultados mostraram que a Espectroscopia Raman pode ser uma alternativa versátil para o monitoramento da tensão em lâminas de silício produzidas por ATPA, e ainda que existe uma diminuição significativa dessa tensão após o tratamento térmico em elevadas temperaturas, o que se deve, provavelmente, a processos difusionais, rearranjos microestruturais de contornos de lamelas e diminuição da influência de defeitos como poros e trincas na geração de tensão.

**Palavras-chave:** Tensão residual; Lâminas de silício; Aspersão térmica a plasma atmosférico; Espectroscopia Raman.

## STUDY OF RESIDUAL STRESS IN ATMOSPHERIC THERMAL SPRAY LAYERS

### Abstract

In photovoltaic industry, the search for new technologies to produce materials with low cost and appropriate impurities levels has shown growth every year. In this context, the production of silicon layers by Atmospheric Plasma Spray (APS) has become an attractive alternative. The objective of this work is the characterization, by Raman Spectroscopy, of the residual stress in APS silicon layers, that was generated during the deposition process. A heating cell was used coupled to the equipment to verify the influence of heat treatment on residual stress relaxation. That way the understanding about the possible stress sources was possible. The results showed that Raman Spectroscopy can be a versatile alternative for monitoring of residual stress in silicon layers and that residual stress reduces significantly in high temperatures of heat treatment. This is probably due to diffusional processes, microstructural rearrangements of lamellar contour and decrease of the influence of defects, such as pores and cracks in stress generation.

**Keywords:** Residual stress; Silicon layers; Atmospheric thermal plasma spray; Raman spectroscopy.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 67<sup>o</sup> Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Mestrandos em Eng. Materiais/ Rede Temática em Engenharia de Materiais/ Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais.

<sup>3</sup> Doutorando em Engenharia de Materiais/ Rede Temática em Engenharia de Materiais/ Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais.

<sup>4</sup> Doutora em Engenharia de Materiais/ Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais.

<sup>5</sup> PhD em Engenharia de Materiais/ Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais.

## 1 INTRODUÇÃO

Pesquisas atuais que envolvem o setor fotovoltaico trazem como foco fundamental, reduções de custos no processo de fabricação. Células solares de silício cristalino crescido sobre substratos de baixo custo são consideradas promissoras para esse tipo de abordagem, devido a uma menor necessidade da utilização de materiais de elevada pureza, além da diminuição de custos relacionados ao processo de cristalização da camada de silício depositada sobre esses tipos de substratos.<sup>(1)</sup>

As principais vantagens da utilização de silício como substrato de células solares é a diminuição de problemas decorrentes da diferença de coeficientes de expansão térmica e falta de ajuste entre os parâmetros de rede do substrato e da camada fina absorvedora do dispositivo.<sup>(2)</sup> A Aspersão Térmica a Plasma Atmosférico (ATPA) é uma técnica ainda pouco utilizada e estudada para esse tipo de aplicação, mas de acordo com Kharas et al.,<sup>(3)</sup> esta pode ser considerada uma técnica de deposição versátil, e a demanda para a ampliação das possibilidades de deposição de materiais eletrônicos e magnéticos de baixo custo tem aumentado muito.

No processo de aspersão térmica, as partículas que constroem as camadas são injetadas no plasma, sendo fundidas totalmente ou parcialmente, adquirindo velocidade e trajetória. A projeção das partículas dentro do plasma termina quando as mesmas se chocam com a superfície de um substrato devidamente preparado. Durante o impacto essa partícula adquire forma achatada, sendo deformada plasticamente. Esse estado da partícula é denominado lamela, devido à sua forma.<sup>(4)</sup>

O recobrimento obtido pelo processo de aspersão térmica fornece, portanto, milhões dessas micro-partículas individuais, (as lamelas), que são sobrepostas umas sobre as outras. Essa microestrutura característica lamelar da origem a propriedades únicas para os recobrimentos aspergidos termicamente, que são anisotrópicos, possuem poros e rachaduras, baixa densidade, condutividade elétrica e térmica, e tensão residual. Essas características, por sua vez, determinam o desempenho e a vida útil do recobrimento.<sup>(5)</sup>

Segundo Shaw et al.,<sup>(6)</sup> a dureza e a densidade são diretamente proporcionais à temperatura da aspersão, além disso, outras propriedades como conteúdo precipitados e tamanho dos grãos também apresentam uma forte relação com o mesmo parâmetro de deposição. Fauchais et al.<sup>(7)</sup> afirmam ainda que os parâmetros da aspersão afetam determinados fatores do revestimento como tamanho e distribuição da porosidade, teor de óxido, tensões residuais e macro e microfissuras. Esses fatores têm influência direta no desempenho do dispositivo.

Nesse trabalho, destaca-se a tensão residual, um fator importante que influencia a integridade e o desempenho do recobrimento, é uma característica intrínseca do processo de ATPA<sup>(8)</sup> e representa um ponto importante que deve ser considerado na escala de produção, para a prevenção de trincas, escamações, empenamento e ruptura desses materiais.<sup>(9)</sup> As principais fontes de tensão nos recobrimentos aspergidos termicamente são tensões mecânicas, devido ao impacto da partícula fundida com o substrato, que sofre deformação plástica; formação de precipitados e transições de fases provenientes de impurezas do material; tensões de têmpera oriundas da solidificação das lamelas e tensões secundárias de resfriamento, devido à diferença de temperatura entre o substrato e o recobrimento.<sup>(10)</sup>

As tensões residuais desenvolvidas em recobrimentos aspergidos termicamente podem combinar com cargas externas (mecânicas e térmicas) ou com defeitos de rede pré-existentes. Isso pode contribuir para a formação de novos defeitos tais como deslocamentos e contornos de grãos de baixo ângulo, que podem agir como portadores minoritários de carga bem como pontos de início de trincas.<sup>(11)</sup>

O tratamento térmico pós-deposição de recobrimentos aspergidos termicamente pode proporcionar um refinamento da estrutura, eliminando problemas como porosidade e micro trincas, além de permitir precipitações que ajudam a entender melhor o comportamento do material. Entretanto, ainda são poucos trabalhos que envolvem esse tipo de estudo.<sup>(8)</sup> As tensões residuais podem ser ainda relaxadas por rearranjos microestruturais de contornos de lamelas e deslocamentos, que são considerados pontos de concentração de tensão e responsáveis pela redução da estabilidade mecânica das células solares.<sup>(9)</sup>

A previsão da tensão residual de recobrimentos aspergidos termicamente, e seus efeitos nos mesmos, requer o uso de técnicas sofisticadas<sup>(12)</sup> e que, em sua grande maioria, possuem baixa resolução, são destrutivas, ou demandam modelagens matemáticas complexas.<sup>(13)</sup> Uma técnica direta, e largamente utilizada na medida da tensão residual de recobrimentos aspergidos termicamente, envolve a medida da distância entre os planos de rede em uma estrutura cristalina utilizando uma fonte de raios X. Outra técnica bastante utilizada é a medida da curvatura, que envolve a detecção de alterações na forma macroscópica que surgem como consequência das tensões no recobrimento.<sup>(14)</sup> Entretanto, esses dois métodos fornecem a média da tensão no recobrimento, e não informam sobre regiões localizadas que possuem maior gradiente de tensão.<sup>(15)</sup>

Nesse contexto, A Espectroscopia Raman surge como uma alternativa atraente, permitindo o estudo de tensões em escala microscópica, sendo a mesma atualmente considerada uma técnica analítica poderosa, baseada no espalhamento inelástico da luz quando a radiação incide na matéria.<sup>(16)</sup> Resumidamente, o Espalhamento Raman pode ser descrito como um fenômeno que ocorre como resposta à interação entre os fótons da radiação incidente e fônons, que são vibrações de rede do cristal. Desta forma, a frequência do sinal Raman está relacionada à frequência das vibrações de rede do material.<sup>(13)</sup>

A medida da tensão residual pela Espectroscopia Raman é possível partindo-se do princípio que materiais sob tensão apresentam variações no comprimento das ligações, que aumentam sob tensões trativas, e diminuem sob tensões compressivas.<sup>(17)</sup> O silício possui simetria cúbica com três coordenadas cristalinas ( $x=[100]$ ,  $y=[010]$  e  $z=[001]$ ), que representam três modos vibracionais de rede. Na ausência de tensão, esses três modos vibracionais têm a mesma frequência. Entretanto, a tensão afeta essa degenerescência, e pode ser biaxial (medida no plano  $xy$ ) ou uniaxial (medida na profundidade  $z$ ).<sup>(18)</sup>

Esse trabalho teve por objetivo, o estudo da tensão residual, por Espectroscopia Raman, de lâminas de silício produzidas por aspersão térmica a plasma atmosférico. Os resultados permitiram inferir sobre as possíveis fontes de tensão nas lâminas através de tratamentos térmicos, que indicaram que existe alívio significativo de tensão quando o material é submetido a elevadas temperaturas.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Produção das Lâminas Aspergidas Termicamente

A matéria-prima de partida utilizada na produção das lâminas aspergidas termicamente foi silício metálico, que apresenta grau de pureza de aproximadamente 98%. O silício metálico foi moído em um britador de molas e posteriormente em um moinho de barras. Logo em seguida, ele foi peneirado na faixa de 270 mesh a 400 mesh, lavado com água deionizada e seco em estufa. Esse material foi submetido à lixiviação ácida para a dissolução de impurezas. As lâminas foram então obtidas através do silício lixiviado, também denominado silício grau metalúrgico melhorado (SiGMM), já que esse processo permite a diminuição significativa de impurezas nas partículas de silício metálico.

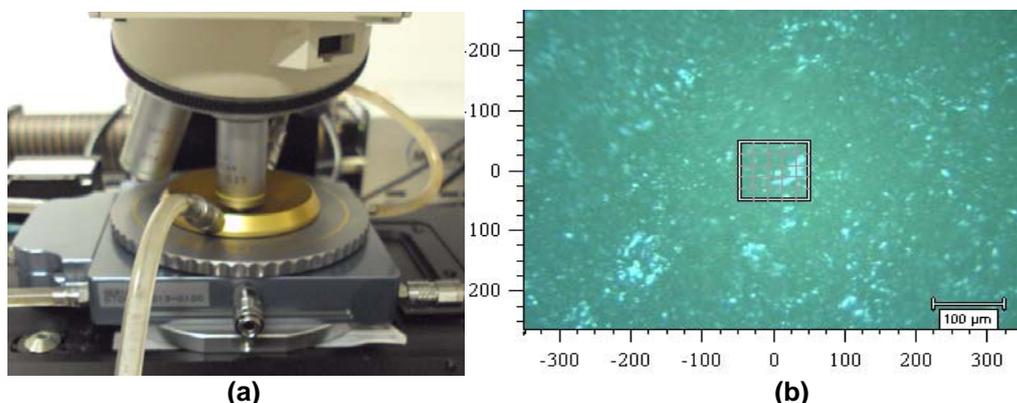
A Tabela 1 apresenta a análise química feita no silício metálico e no SiGMM através de espectroscopia de emissão óptica de plasma utilizando-se espectrômetro ICP Optima 3000 numa sala limpa classe 10000, com ilhas de fluxo laminar classe 100. Nesta análise, a água utilizada foi purificada por Milli-Q e os reagentes purificados por subebulição.

As lâminas foram depositadas com dimensões de 10x10x0,5mm sobre substrato de vidro. Foi utilizada uma tocha METCO 3MB II, tendo o Argônio como gás arraste e de plasma, e Hidrogênio Analítico como gás de plasma complementar.

### 2.2 Medida da Tensão Residual por Espectroscopia Raman

As medidas de tensão foram feitas no sistema Micro-Raman da marca *Renishaw*, modelo *InVia*. O equipamento possui motores xy que permitem o mapeamento automático nesse plano. Uma célula de aquecimento, da marca *Linkam Scientific Instruments* (Figura 1a), acoplada ao equipamento permite o mapeamento da mesma área, antes e depois do tratamento térmico.

Foi mapeada uma área de 100x100  $\mu\text{m}$  (Figura 1b) com passo de 20  $\mu\text{m}$  entre as medidas, sendo que foram variados somente os eixos x e y, mantendo-se z constante. Os tratamentos térmicos feitos foram de 2 horas nas temperaturas de 100°C, 250°C, 500°C, 750°C em uma mesma área, sendo que as taxas de aquecimento e resfriamento adotadas foram 20°C/min e 5°C/min, respectivamente. As medidas foram feitas utilizando-se o laser de 785nm, com potência máxima de 300mW, sendo a mesma regulada em 1%, através da configuração de filtros do equipamento, e utilizando a objetiva de 10x, obtendo-se um aumento total de 100x, já que o aumento da ocular utilizada também foi de 10x.



**Figura 1.** (a) Célula de aquecimento para o tratamento térmico. (b) Mapeamento de uma área de 10mm<sup>2</sup> com passo de 20  $\mu\text{m}$  entre as medidas.

**Tabela 1.** Composição química (ppm) das amostras de silício metálico e SiGMM obtida por espectroscopia de emissão por plasma

Impurezas	Nível de impurezas (ppmw)	Nível de impurezas (ppmw)
	Silício metálico	Silício grau metalúrgico melhorado (SiGMM)
C	-	-
O	-	-
B	-	-
Al	4100	132,6
Ca	640	26,5
Cu	23,9	3,67
Fe	9800	58,4
Mg	40	3,6
Mn	360	3,8
N	-	-
Ni	15,1	<4
P	81,7	10,4
Sb	-	-
Ti	0,032	-
V	8,31	-
Zr	-	-
Cr	33,1	6,7
K	<10,0	<10
Na	11,8	<5
Zn	13,5	-
<b>TOTAL (%)</b>	~98	~99,9

O silício é um material cristalino com simetria cúbica que apresenta deslocamento Raman característico em aproximadamente  $521\text{cm}^{-1}$ . A utilização da Espectroscopia Raman na caracterização da tensão residual em lâminas de silício parte do princípio de que a presença de tensão causa quebra na degenerescência dos fônons ópticos característicos do silício, causando deslocamento e alongamento do pico. O cálculo da tensão das lâminas de silício é feito através da equação  $\sigma$  (MPa) =  $-250 \Delta\omega$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), em que  $\sigma$  é a tensão da lâmina e  $\Delta\omega$  é diferença entre o deslocamento Raman da lâmina tensionada e o da lâmina não tensionada.<sup>(9,11,19)</sup> Um *wafer* de silício monocristalino livre de impurezas foi considerado a amostra padrão sem tensão, e foram feitas medidas de referência no mesmo em todos os experimentos.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Levando-se em conta a resolução do equipamento, que é de aproximadamente  $1\text{cm}^{-1}$ , adotou-se um procedimento qualitativo para a determinação da tensão. Considerando que os deslocamentos Raman do *wafer* padrão deram muito próximos de  $521\text{cm}^{-1}$ , apresentado desvio máximo de 0,03, admitiu-se que todas os pontos com deslocamento menores ou maiores da ordem de  $1\text{cm}^{-1}$ , que esse valor, apresentam tensão. Considerou-se ainda, que valores menores que  $521\text{cm}^{-1}$  são atribuídos a tensões trativas e valores maiores que  $521\text{cm}^{-1}$  são atribuídos a tensões compressivas.

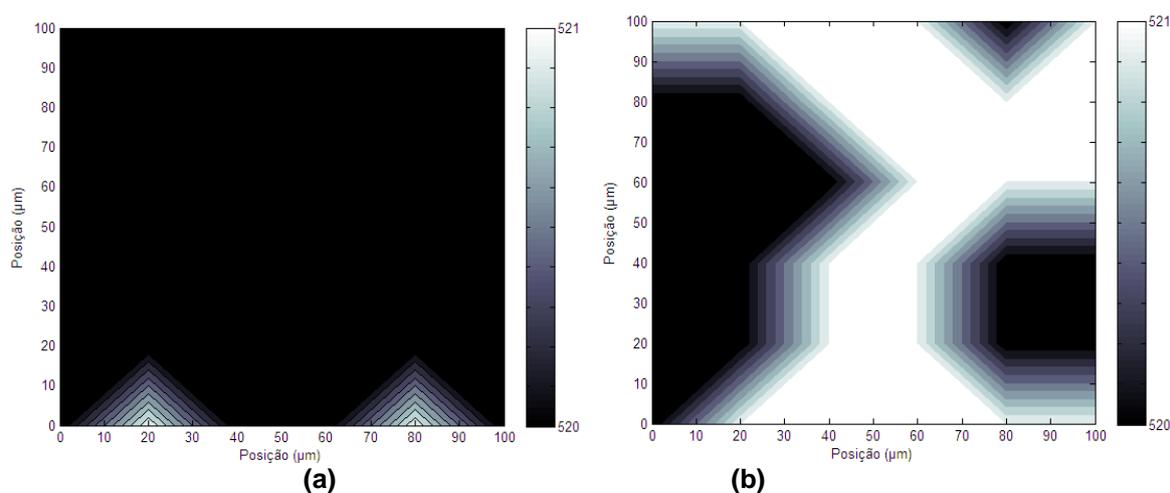
Foram feitas medidas em várias áreas da amostras, a fim de se identificar uma região em que houvesse presença significativa de tensão. Essa etapa do trabalho é importante uma vez que os materiais produzidos por aspersão térmica

são característicos pela sua microestrutura diferenciada e heterogeneidade. Embora o próprio processo induza uma tensão global no material devido às diferenças de coeficiente de expansão térmica entre o substrato e a lâmina depositada existem, na microestrutura, pontos característicos no material que são concentradores de tensão como contornos de lamelas, poros e precipitados, que podem gerar novos defeitos como microtrincas.<sup>(11)</sup>

Os resultados mostraram, através dos vários tratamentos térmicos, que o alívio de tensão é significativamente maior em temperaturas mais elevadas. A Figura 1b mostra os pontos, 36 no total, em que foram feitas as medidas. Considerando o número total de medidas de cada área como 100%, foi possível atribuir um valor percentual aos pontos sem tensão, ou seja, aqueles que não apresentaram desvio do valor de referência do padrão, 521 cm<sup>-1</sup>. Esses resultados estão representados na Tabela 2 e na Figura 2.

**Tabela 2.** Porcentagem de pontos sem tensão em uma mesma amostra submetida a sucessivos tratamentos térmicos

Temperatura (°C)	Porcentagem de pontos sem tensão (%)
Sem aquecimento	0
100	0
250	0
500	6
750	58



**Figura 2.** Mapas da região de estudo escolhida tratada termicamente a (a) 500°C (b) 750°C.

Pode-se perceber que a tensão presente no material é predominantemente trativa, ou seja, apresenta desvios negativos em relação ao valor de referência. Esse tipo de tensão é característica por provocar trincas no material aspergido.<sup>(17)</sup> A diminuição significativa de tensão em temperaturas maiores pode ser explicada levando-se em conta que condições de elevada energia interna induzem mudanças no material tais como processos difusionais e de crescimento de grão, para que o mesmo atinja um estado de menor energia. Isso contribui para o relaxamento das tensões residuais.<sup>(17,20)</sup>

Em um estudo recente,<sup>(21)</sup> foi verificado o efeito do tratamento térmico nos defeitos do silício grau metalúrgico, e foi possível concluir que depois do recozimento, em temperaturas maiores que 1.000°C, a densidade de discordâncias diminui consideravelmente, devido à migração dessas para o mesmo plano

deslizamento, causando destruição uma às outras. Os autores também observaram fenômenos de crescimento de grão, de modo que os grãos menores, durante o tratamento térmico, são absorvidos pelos grãos maiores. Esses fenômenos também contribuem para o alívio de tensão.

Outro fator que deve ser levado em conta é que recobrimentos aspergidos termicamente quando submetidos a tratamentos térmicos podem ter sua estrutura refinada através da diminuição da influência de defeitos, como microtrincas e poros, que são característicos do material, na tensão residual do mesmo.<sup>(8)</sup> As tensões residuais podem ainda ser relaxadas por rearranjos microestruturais de contornos de lamelas durante o tratamento térmico.<sup>(9)</sup> Os mapas permitem perceber ainda que o alívio de tensão não é homogêneo e que existem pontos específicos em que tensão não é relaxada, mesmo na temperatura mais elevada, de 750°C. Pode-se inferir que em temperaturas relativamente menores, quando se tem como referência temperaturas de recozimento (maiores que 1.000°C), não fornecem energia suficiente ao material para que ele consiga eliminar completamente todos esses defeitos.

Além disso, deve-se considerar também a formação silicetos durante o tratamento térmico, que em sua grande maioria, possuem temperaturas de formação menores que 750°C.<sup>(22)</sup> Foram feitas medidas em alguns pontos da amostra e foram observados picos referentes ao siliceto de ferro ( $\beta\text{FeSi}_2$ ), em 246  $\text{cm}^{-1}$  e 192  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 3). Essas precipitações de silicetos e formações de óxidos também podem contribuir para a tensão das lâminas,<sup>(10)</sup> dificultando o alívio das mesmas mesmo em temperaturas elevadas.

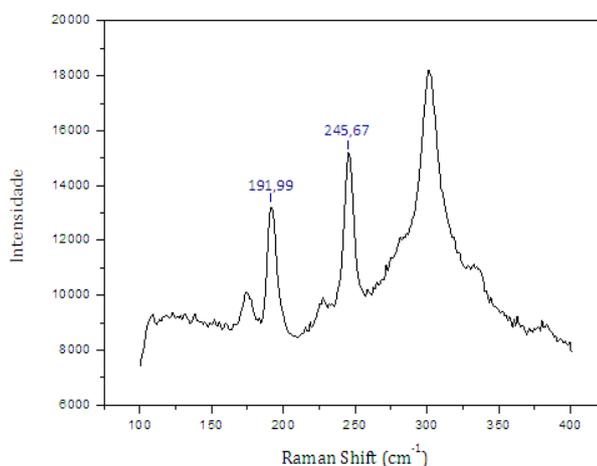


Figura 3. Espectro Raman obtido na amostra tratada termicamente.

#### 4 CONCLUSÃO

O trabalho mostrou que a Espectroscopia Raman pode ser uma alternativa atraente no estudo da tensão residual de lâminas de silício produzidas por aspeção térmica a plasma atmosférico. A principal vantagem da técnica envolve a possibilidade de mapeamentos em áreas micrométricas, permitindo o estudo em pontos pequenos concentradores de tensão. O tratamento térmico para alívio de tensão mostrou uma tendência mais eficiente para maiores temperaturas o que se deve, provavelmente, ao fato dessas condições fornecerem mais energia ao material, submetendo-o a um refinamento de microestrutura. Isso diminui o efeito de defeitos como poros e microtrincas na tensão residual, além de proporcionar

processos difusionais e rearranjos microestruturais de contornos de lamelas, que também contribuem para o alívio de tensão.

Embora o alívio de tensão tenha sido significativo na temperatura de 750°C, não foi possível eliminar completamente a tensão. Pode-se inferir que a energia fornecida ainda não foi suficiente para que isso ocorra e ainda que devem ser levados em consideração outros fatores, como a formação de fases durante o processo de deposição e/ou no tratamento térmico.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC), a Rede Temática em Engenharia de Materiais (REDEMAT) e a CAPES.

## REFERÊNCIAS

- 1 LIANG, Z. C, SHEN, H.; XU, N. S.; REBER, S. Characterisation of direct epitaxial silicon thin film solar cells on a low-cost substrate, *Solar Energy Materials & Solar Cell*, v.80, p.181–193, 2003.
- 2 PEREZ, T. O.; SCHIMID, C.; RIEPE, S.; MOLLER, H.J.; REBER, S. Mechanical characterization of wafer equivalent substrat materials from alternative silicon feedstck, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v.45, p.309-322, 1997.
- 3 KHARAS, B, D.; WEI, G.; SAMPATH, S.;ZHANG, H. Morphology and microstructure of thermal plasma sprayed silicon splats and coatings, *Surface & Coatings Technology*, v.201, p.1454–1463, 2006.
- 4 DAVIS, J. R. *Handbook of Thermal Spray Technology*, United States of America: ASM International, 2004.
- 5 MATEJICEK, J e SAMPATH, S. Intrinsic Residual Stresses in Sigle splats produced by thermal spray process, *Acta Material*, v.49, p.1993–1999, 2001.
- 6 SHAW, L. L.; GOBERMAN, D.; REN, R.; GELL, M.; JIANG, S.; WANG, Y.; XIAO, T.D.; STUTT, P.R. The dependency of microstructure and properties of nanostructured coatings on plasma spray conditions, *Surface and Coatings Technology*, v.130, p.1-8, 2000.
- 7 FAUCHAIS, P.; VARDELLE, M.; VARDELLE, A.; BIANCHI, L. Study of the Coating Generation, *Ceramics International*, v.22, p.295-303, 1996.
- 8 AHMED, R.; YU, H.; EDWARDS, L.; SANTISTEBAN, J. R. Influence of Vacuum Heat Treatment on the Residual Stress of Thermal Spray Cermet Coatings. In: *Proceedings of the World Congress on Engineering*, 2, 2007, 2 a 4 de julho, Londres, Inglaterra.
- 9 SARAU, G.; BECKER, M.; BOCHMANN, A.; GAWLIK, A.; ANDRÄ, G.; CHRISTIANSEN, S. Evolution of residual stress and its relation to microstructure in multicrystalline silicon thin film solar cells on glass prepared by combined laser crystallization and solid phase epitaxy. In: *European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 24, 2009, 21 a 25 de setembro, Hamburgo, Alemanha.
- 10 BANSAL, P.; SHIPWAY, P; H.; LEEN, B. Effect of Particle Impact on Residual Stress Development in HVOF Sprayed Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, v.15, n.4, p. 570-575, 2006.
- 11 SARAU, G.; BECKER, M.; ANDRÄ, G.; CHRISTIANSEN, S. Residual stress measurements in multicrystalline silicon bulk and thin film solar Cells using micro-Raman spectroscopy. In *European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 23, 2008, 1 a 5 de setembro, Valença, Espanha.
- 12 ZHANG, X.; GONG, J.; TU, S. Effect of Spraying Condition and Material Properties on the Residual Stress in Plasma Spraying. *Jornal of Material Science. Technology*, v.20 n.2, p.149-153, 2004.

- 13 WOLF, I.; MAES, H. E. Mechanical stress measurements using micro-Raman spectroscopy. *Microsystem Technologies*, v.5, p.13-17, 1998.
- 14 CLYNE, T. W.; GILL, S. C. Residual Stresses in Thermal Spray Coatings and Their Effect on Interfacial Adhesion: A Review of Recent Work, *Journal of Thermal Spray Technology*, v.5, n.4, p. 401-418, 1996.
- 15 GHAFOURI-AZAR, R.; MOSTAGHIMI, J.; CHANDRA, S. Modeling development of residual stresses in thermal spray coatings. *Computational Materials Science*, v.35, p.13-26, 2006.
- 16 DROZ, C. Thin film microcrystalline silicone layers and solar cells: microstructure and electrical performances, 2003. 161 folhas. Tese (Doutorado) – Universite de Neuchatel, Neuchatel (França), 2003.
- 17 ZHANG, X.; ZHANG, T.; WONG, M.; ZOHAR, Y. Residual-stress relaxation in polysilicon thin films by high-temperature rapid thermal annealing. *Sensors and Actuators A*, v.64, p.109-115, 1998.
- 18 WOLF, I. Micro-Raman spectroscopy to study local mechanical stress in silicon integrated circuits. *Semiconductors Science Technology*, n.11, p.139-154, 1996.
- 19 KUNZ, T.; HESSMANN, M. T.; MEIDEL, B.; BRABEC, J. C. Micro-Raman mapping on layers for crystalline silicon thin-film solar cells. *Journal of Crystal Growth*, v. 314, p. 53-57, 2011.
- 20 CHIAVERINI, V. *Tecnologia Mecânica. Volume III, Ed 2.* São Paulo: Mc Graw Hill, 1977.
- 21 WU, H.; MA, W.; CHEN, X.; MEI, X.; ZHANG, C.; WU, X. Efecct of thermal anneraling on defects of upgraded metallurgical grade silicon. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 21, p. 1340-1347, 2011.
- 22 GALLO, I. V. *Estudo Espectroscópico de Filmes de SiFe.* 2010. 85 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.