

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CAMADAS ANTIRREFLETORAS DE CARBONO
AMORFO E CARBETO DE SILÍCIO PARA CÉLULAS
SOLARES DE SILÍCIO CRISTALINO**

Autor: Douglas Soares da Silva

Orientador: Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques
DFA – IFGW – UNICAMP

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Instituto de Física “Gleb Wataghin”
da Universidade Estadual de Campinas como
requisito para obtenção do título de Mestre em Física.

Este exemplar corresponde a versão final
da dissertação de mestrado defendida pelo
aluno Douglas Soares da Silva e aprovada
pela comissão julgadora. (27/03/2009)



Campinas, março de 2009

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

Si38c	<p>Silva, Douglas Soares da Camadas antirrefletoras de carbono amorfo e carbeto de silício para células solares de silício cristalino / Douglas Soares da Silva. -- Campinas, SP : [s.n.], 2009.</p> <p style="text-align: center;">Orientador: Francisco das Chagas Marques. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".</p> <p style="text-align: center;">1. Carbono amorfo. 2. Carbeto de silício. 3. Camada antirrefletora 4. Células solares. I. Marques, Francisco das Chagas. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.</p> <p style="text-align: right;">(vsv/ifgw)</p>
-------	--

- **Título em inglês:** Antireflective coatings of amorphous carbon and silicon carbide for crystalline silicon solar cells
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. Amorphous carbon
 2. Silicon carbide
 3. Antireflective coating
 4. Solar cells
- **Área de Concentração:** Física
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca examinadora:**

Prof. Francisco das Chagas Marques
Prof^a Lucila Helena Deliesposte Cescato
Prof. Manuel Cid Sánchez
- **Data da Defesa:** 27/03/2009
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **DOUGLAS SOARES DA SILVA – RA 029791** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 27 / 03 / 2009.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques - Orientador do Candidato
DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Manuel Cid Sánchez – LME/USP

Profa. Dra. Lucila Helena Deliesposte Cescato - DFMC/IFGW/UNICAMP

Às vezes erramos....

*"Heavier than air flying machines are impossible."
("Máquinas voadoras mais pesadas que o ar são impossíveis")*

*Lord Kelvin (William Thomson)
presidente da Royal Society of England, 1895.*

... por isso a humildade deve estar sempre presente.

Índice

Agradecimentos	vi
Resumo	viii
Abstract	ix
Lista de Tabelas, Figuras e Abreviaturas.....	x
Capítulo 1: Introdução.....	01
Capítulo 2: Células Fotovoltaicas.....	05
2.1 - Dispositivos Fotovoltaicos.....	05
2.2 - A Física do Processo Fotovoltaico.....	07
2.3 - Camada Antirrefletora.....	13
Capítulo 3: Carbono Amorfo e o Carbetto de Silício.....	24
3.1 - Carbono Amorfo.....	24
3.2 - Carbetto de Silício.....	28
Capítulo 4: Técnicas Experimentais.....	32
4.1 - Células de Silício Cristalino.....	32
4.2 - Filmes Finos.....	35
4.2.1 - Spray Térmico de SnO ₂	36
4.2.2 - Carbono amorfo via Glow Discharge.....	37
4.2.3 - Carbetto amorfo via FCVA.....	38
4.2.4 - Carbetto de Silício via RF Sputtering.....	39
Capítulo 5: Camadas Antirrefletoras.....	45
5.1 - Camadas de Dióxido de Estanho.....	45
5.2 - Camadas de Carbono Amorfo.....	49
5.2.1 - Filmes tipo polimérico.....	49
5.2.2 - Filmes tipo diamante.....	51
5.2.3 - Filmes tipo ta-C.....	54
5.3 - Camadas de Carbetto de Silício Amorfo.....	56
5.4 - Comparação.....	63
Capítulo 6: Conclusões.....	68
Publicações e Apresentações Relacionadas.....	70

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, o Qual possibilita que a vida aconteça todos os dias para mim. Ele me abençoa, enche-me de dons e faz com que eu tenha a chance de, um dia após o outro, sempre tentar ser uma pessoa melhor àqueles que estão a minha volta. Obrigado!

Agradeço e dedico esta dissertação à minha família, meu pai José Carlos, minha mãe Fermina e ao meu irmão Rodolfo. São pessoas que amo, me ajudam, orientam e aguentam as reclamações, muitas vezes exageradas, pelas dificuldades nos percalços da vida e do trabalho. Também fazem, é claro, dos momentos de convivência lembranças inesquecíveis.

À Elaine, que entrou na minha vida de maneira especial no período final da tese, o qual era para ser o mais complicado, está se tornando o mais belo. Um caloroso obrigado.

Aos meus colegas da sala 50.1, Andresa, Myriano, Gustavo e Edison que proporcionaram momentos agradáveis no trabalho. Ajudaram-me com as discussões, medidas e todas as pequenas tarefas no dia a dia do laboratório.

Ao professor Francisco das Chagas Marques, orientador deste trabalho, que com paciência e empenho aceitou-me, dispondo apenas da metade do tempo usual de um mestrando para trabalharmos e compormos dados, resultados e medidas, fornecendo suporte teórico e experimental necessário para o entendimento de muitos dos aspectos envolvidos num trabalho como este. Além de ser uma pessoa de um ótimo coração e um bom colega de voleibol.

Ao Costa, técnico do laboratório de ensino de óptica, que com muita disponibilidade esteve sempre ajudando com as medidas de espectrofotometria.

Ao Claudemir e ao José Carlos, profissionais competentes e prestativos da oficina eletrônica. Sempre solícitos nos pedidos de ajuda de manutenção de equipamentos defeituosos.

Ao Piacenti pela ajuda em inúmeros auxílios nos mais variados sistemas presentes do laboratório, seja fazendo uma manutenção ou simplesmente dando uma dica valiosa para o funcionamento de um equipamento montado.

À Maria Izabel, técnica do grupo, que forneceu auxílio preciso nos processos químicos.

Ao Marcel e ao Marcos, do LAMFI (Laboratório de Materiais e Feixe Iônicos) da USP com as medidas de RBS.

Agradeço ao Instituto de Física Gleb Wataghin pela oportunidade que me concedera, a de estudar numa das principais instituições de física do Brasil.

O apoio financeiro da FAPESP, sob o processo número 2006/57883-8, que financiou esta bolsa e ao CNPq que apoiou a pesquisa nos laboratórios do Grupo de Pesquisas Fotovoltaicas da UNICAMP.

Resumo

Nesta tese estamos propondo o uso de carbono amorfo como um possível candidato para uso como camada antirrefletora em células solares de silício cristalino. O carbono amorfo pode ser preparado com alta banda proibida e tem propriedades importantes como alta dureza, baixo coeficiente de atrito, preparado à temperatura ambiente, etc. Além disso, o carbono amorfo é um material abundante na natureza e seu uso em eletrônica poderia reduzir o consumo de materiais tóxicos, contribuindo para reduzir danos ao meio ambiente.

Foram exploradas as propriedades óticas dos filmes de carbono e carbono de silício produzidos por diferentes métodos de deposição (RF Glow Discharge, RF Sputtering e FCVA_ *Filtered Cathodic Vacuum Arc*) visando a aplicação como camadas antirrefletoras em células solares. O estudo de propriedades óticas dos filmes, como a banda proibida, índice de refração, coeficiente de absorção e reflexão integrada foram determinantes para as conclusões deste trabalho. Para isto foram importantes a fabricação de células solares e o estudo dos principais parâmetros fotovoltaicos: eficiência, corrente de curto circuito, tensão de circuito aberto e fator de preenchimento. As células solares de silício monocristalino foram desenvolvidas a partir da técnica amplamente difundida e conhecida através da difusão térmica de dopantes de fósforo, as chamadas homojunções pn.

Diferentes estruturas antirrefletoras à base de carbono foram estudadas e comparadas. Assim, investigamos o uso de carbono tipo diamante (diamond-like carbon DLC), carbono tipo polimérico (polimeric-like carbon – PLC), carbono tetraédrico (ta-C), carbeto de silício ($a-C_xSi_{x-1}H$). Para efeito de comparação com camadas antirrefletoras convencionais, adotamos o dióxido de estanho (SnO_2) depositado pela técnica de spray químico.

Os resultados mostraram que filmes de carbono amorfo funcionam como camada antirrefletora em células solares, embora não tenha sido possível encontrar em um único material todas as condições ideais para uma camada antirrefletora em silício cristalino. O carbeto de silício se mostrou bastante promissor como um composto à base de carbono e o próprio silício, sendo utilizado na fabricação do dispositivo e abundante na natureza.

Abstract

In this thesis we propose the use of amorphous carbon as a possible candidate for use as antireflective layer in crystalline silicon solar cells. The amorphous carbon can be prepared with high band gap and important properties such as high hardness, low coefficient of friction, prepared at room temperature, etc. Moreover, the amorphous carbon material is abundant in nature and its use in electronics could reduce the consumption of toxic materials, helping to reduce damage to the environment.

We explored the optical properties of carbon films and carbon silicon produced by different methods of deposition (RF Glow Discharge, RF Sputtering and FCVA_Filtered Cathodic Vacuum Arc) to the application as antireflective coatings in solar cells. The study of optical properties of films, such as forbidden band, index of refraction, absorption coefficient and integrated reflection were crucial to the conclusions of this work. For that, it was important the manufacture of solar cells and the study of key photovoltaic parameters: efficiency, short-circuit current, open circuit voltage and fill factor. The single crystal silicon solar cells were developed from the widely known technique of thermal diffusion of phosphorus doping, the pn homojunctions.

Different antireflective structures based on carbon were studied and compared. Thus, we investigated the use of carbon type diamond (diamond-like carbon DLC), carbon type polymer (polimeric-like carbon - PLC), tetrahedral carbon (ta-C), silicon carbide ($a\text{-C}_x\text{Si}_{x-1}\text{:H}$). For purposes of comparison with conventional antireflective layers, we adopted the tin dioxide (SnO_2) deposited by chemical spray technique.

The results showed that films of amorphous carbon layer acts as antireflective coatings in solar cells, although it was not possible to find a single material in all ideal conditions for an antireflective layer in crystalline silicon. The silicon carbide was very promising as a compound based on carbon and the silicon, been used in the manufacture of the device and abundant in nature.

Lista de Tabelas, Figuras e Abreviaturas

Tabelas:

Capítulo 2

Tabela 2.1 – Condições para camadas antirrefletoras simples em células solares de silício cristalino.....	21
---	----

Capítulo 3

Tabela 3.1 - Características de diversas formas de carbono.....	27
---	----

Capítulo 4

Tabela 4.1 – Propriedades físicas dos substratos mais utilizados.....	35
---	----

Capítulo 5

Tabela 5.1 – Propriedades do filme de SnO ₂	45
Tabela 5.2 – Variação de parâmetros da célula com SnO ₂	47
Tabela 5.3 – Condições experimentais e taxa de deposição dos filmes de PLC.....	49
Tabela 5.4 – Variação de parâmetros da célula com PLC.....	50
Tabela 5.5 – Condições experimentais e taxa de deposição dos filmes de DLC.....	52
Tabela 5.6 – Variação de parâmetros da célula com DLC.....	54
Tabela 5.7 – Condições experimentais e taxa de deposição dos filmes de ta-C.....	54
Tabela 5.8 – Condições experimentais e taxa de deposição dos filmes de a-SiC:H.....	61
Tabela 5.9 – Variação de parâmetros da célula com a-SiC:H.....	62
Tabela 5.10 – Resumo de alguns parâmetros dos filmes finos estudados.....	63
Tabela 5.11 – Parâmetros das melhores células estudadas antes e após a deposição da camada antirrefletora.....	64

Figuras:

Capítulo 1

Figura 1.1 - Previsão para o século XXI para nível de CO ₂ na atmosfera.....	02
---	----

Capítulo 2

Figura 2.1 - Algumas tecnologias para células solares e algumas referências quanto à eficiência e estrutura.....	06
Figura 2.2 - Diagrama de energia representativo para condutor (A e B) e um semicondutor (C).....	07
Figura 2.3 - Diagrama da alteração da ocupação dos estados eletrônicos regido pela distribuição de Fermi-Dirac.....	08

Figura 2.4 - Coeficiente de absorção e profundidade de penetração da radiação como função da energia para Si, Ge e GaAs.....	09
Figura 2.5 - Junção pn: formação e estrutura.....	10
Figura 2.6 - Estrutura de uma célula de silício cristalino com junção simples pn.....	10
Figura 2.7 - Circuito simplificado de uma célula e curvas no escuro e sob iluminação deste dispositivo.....	11
Figura 2.8 - Curva de eficiência vs gap óptico do material.....	12
Figura 2.9 - Exemplo das principais perdas numa célula solar.....	12
Figura 2.10 - Frações do espectro solar não absorvidas.....	13
Figura 2.11 - Ondas incidente, refletida e transmitida em uma interface óptica.....	15
Figura 2.12 - Refletância de uma lâmina de silício monocristalino polido.....	17
Figura 2.13 - Interface óptica com camada antirrefletora.....	17
Figura 2.14 - Relações geométricas para os feixes em uma camada antirrefletora.....	18
Figura 2.15 - Ilustração da incidência de um feixe na camada antirrefletora.....	19
Figura 2.16 - Variação da reflexão de um substrato de silício com o índice de refração da camada antirrefletora.....	21

Capítulo 3

Figura 3.1 - As ligações hibridizadas do átomo de carbono.....	24
Figura 3.2 - Estruturas do diamante e da grafite.....	25
Figura 3.3 - Formas do carbono, suas hibridizações e a influência do hidrogênio.....	27
Figura 3.4 - Variação do E_g vs a concentração de sp^3	27
Figura 3.5 - Esquema da densidade de estados para a-C e a-C:H.....	28
Figura 3.6 - Bloco fundamental do SiC.....	29
Figura 3.7 - Variação do índice de refração com a temperatura para SiC.....	30

Capítulo 4

Figura 4.1 - Etapas da produção de células solares de silício com junção pn	32
Figura 4.2 – Esquema do forno e do processo de difusão de fósforo.....	34
Figura 4.3 - Esquema do aparato para deposição de SnO_2 sobre as células solares.....	36
Figura 4.4 - Esquema da câmara de alto vácuo utilizada para sputtering e PECVD.....	37
Figura 4.5 - Perfil do potencial elétrico entre os eletrodos.....	38
Figura 4.6 - Esquema de um sistema de FCVA.....	39
Figura 4.7 - Ilustração do alvo e do sistema de eletrodos na produção de a-Si _x C _{1-x} :H.....	40
Figura 4.8 - Ilustração do sistema de caracterização das células solares.....	42

Capítulo 5

Figura 5.1 – Espectro de refletância de um filme de SnO_2	46
Figura 5.2 - Densidade de corrente para uma célula de silício, antes e após a deposição da camada antirrefletora de SnO_2	46
Figura 5.3 - Espectro de refletância de SnO_2 depositados sobre diferentes temperaturas....	48
Figura 5.4 - Variação da eficiência, da densidade de corrente de curto-circuito, do fator de preenchimento antes e depois da deposição da camada antirrefletora de SnO_2 como função da temperatura de deposição. Além do gap óptico com função da temperatura.....	48

Figura 5.5 - Espectro de refletância para filmes de PLC de diferentes espessuras.....	50
Figura 5.6 – Curvas de densidade de corrente antes e após a aplicação de camada antirrefletora de PLC em células solar convencional e texturizada.....	51
Figura 5.7 – Espectros de refletância de lâminas de silício polido e texturizado.....	51
Figura 5.8 - Variação do gap óptico (E_{04}) como função do bias para filmes tipo DLC.....	52
Figura 5.9 - Espectro de refletância para filmes de DLC de diferentes espessuras.....	53
Figura 5.10 - Curvas de densidade de corrente antes e após a aplicação de camada antirrefletora de DLC em células solar convencional e texturizada.....	53
Figura 5.11 - Espectro de refletância para filmes de ta-C de diferentes espessuras.....	55
Figura 5.12 - Curva de densidade de corrente antes e após a aplicação de camada antirrefletora de ta-C em célula solar.....	55
Figura 5.13 – Espectro de RBS para um filme de carbeto de silício sobre safira.....	57
Figura 5.14 - Gráficos da proporção entre Si e C da taxa de crescimento.....	57
Figura 5.15 - Gráfico da variação do gap óptico versus o bias aplicado.....	58
Figura 5.16 - Temperatura do porta-substrato durante uma deposição sem aquecimento externo.....	58
Figura 5.17 - Gráfico da variação do gap óptico e do índice de refração de filmes de carbeto de silício em função da temperatura média de deposição.....	59
Figura 5.18 - Variação do gap óptico em função da quantidade de hidrogênio na câmara durante a deposição.....	60
Figura 5.19 – E_{04} e índice de refração em função da concentração de C e Si no filme.....	61
Figura 5.20 - Espectro de refletância para filmes de a-Si _{0.32} C _{0.68} :H.....	62
Figura 5.21 - Curva de densidade de corrente antes e após a aplicação de camadas antirrefletoras de carbeto de silício amorfo hidrogenado em células solares.....	62
Figura 5.22 – Comparação entre os espectros de refletância do melhor filme de cada material estudado.....	63
Figura 5.23 - Gráfico da variação da densidade de corrente de curto-circuito antes e após a aplicação da camada antirrefletora versus o gap óptico do filme.....	64
Figura 5.24 - Superposição da refletância sobre silício e do coeficiente de absorção em função do comprimento de onda do fóton para 4 dos 5 materiais testados.....	65

Abreviaturas:

δ : Diferença de fase (onda eletromagnética).

λ : Comprimento de onda.

η : Eficiência de conversão de energia da célula solar.

a-C : Carbono amorfo.

a-C:H : Carbono amorfo hidrogenado.

a-Si : Silício amorfo.

a-Si:H : Silício amorfo hidrogenado.

a-Si_xC_y:H : Carbeto de silício amorfo hidrogenado.

AC : *Alternating Current* _corrente alternada.

c-Si : Silício cristalino.

CH₄ : Gás Metano.

DC : *Direct Current* _corrente contínua.

DLC : *Diamond-like carbon* _carbono amorfo tipo diamante.

E₀₄ : Valor de energia em que o coeficiente de absorção é igual à 10⁻⁴ cm⁻¹.

eV : elétron-Volt.

FCVA : *Filtered Cathodic Vacuum Arc* _arco catódico filtrado

FF : Fator de preenchimento.

GaAs : Arseneto de Gálio.

H₂ : Gás hidrogênio.

I_{cc} : Corrente elétrica de curto-circuito.

I_{max} : Valor da corrente elétrica em que a potência do dispositivo fotovoltaico é máxima .

J : Densidade de corrente elétrica.

J_{cc} : Densidade de corrente elétrica de curto-circuito.

n : índice de refração.

NaOH : Hidróxido de sódio.

N₂ : Gás nitrogênio.

O₂ : Gás oxigênio.

PECVD : *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*.

PLC : *Polimeric-like carbon* _carbono amorfo tipo polimérico.

POCl₃ : Oxiclreto de fósforo (ou Oxiclreto de Fósforo III).

RBS : *Rutherford Backscattering Spectrometry* _espectrometria por retro-espalhamento de Rutherford.

RF : *Radio Frequency* _rádio frequência.

SnO₂ : Dióxido de estanho.

ta-C : Carbono amorfo tetragonal.

V : Tensão.

V_{max} : Valor da tensão onde a potência do dispositivo fotovoltaico é máxima.

V_{ca} : Tensão de circuito aberto.

Capítulo 1 : Introdução

Energia é, sem dúvida, um dos conceitos mais fundamentais da física (se não for o principal). Com isso, as diversas questões envolvendo sua produção, armazenamento, transporte, consumo e demanda tem sido amplamente discutidas e pesquisadas. A geração de eletricidade, uma das formas de se obter energia, é um desafio e uma necessidade. O mundo necessita de algo em torno de 13 TW-ano de energia ($1 \text{ TW} = 1 \times 10^{12} \text{ Watts}$, portanto, $1 \text{ TW-ano} = 31,5 \times 10^{18} \text{ joules}$)^[1], este valor é apenas uma pequeníssima fração da energia solar que a Terra recebe durante um ano, sendo esta cerca de $5,4 \times 10^{24} \text{ joules}$. A partir destes dados, percebe-se que abastecer-se da energia deste astro, pelo menos durante o dia (evitando processos complexos de acúmulo de energia para utilização noturna), é algo que pode ser proveitoso do ponto de vista de abundância de matéria-prima.

De acordo com um dos mais recentes relatórios do *Intergovernmental Panel of Climatic Change* (IPCC)^[2], a ação humana trouxe grande perturbação ao clima do planeta. Uma alteração nos moldes e estilos de vida deverão fazer parte dos planejamentos futuros para tentar garantir uma diminuição, a longo prazo, da violência da resposta da natureza sob forma de suas tempestades, furacões, degelos glaciais, etc. A escolha de formas de obtenção de energia que não causem grande injeção direta de gases causadores do efeito estufa (principalmente o CO_2 – gás carbônico) deverá ser levada em conta nas próximas decisões tanto políticas quanto nos rumos das pesquisas científicas.

Estudos indicam que alterações na temperatura e no nível de CO_2 na atmosfera podem mudar a distribuição de vetores de doenças infecciosas, alterar a aparição de espécies de pólen, etc^[2].

Destá forma, a tecnologia fotovoltaica traz grande vantagem por ser uma energia ecologicamente limpa. Esta característica pode vir a superar a baixa eficiência e o relativo alto preço dos dispositivos fotovoltaicos com os quais contamos hoje.

As células fotovoltaicas são os dispositivos atuais que se dispõe para obtenção direta desta energia limpa proveniente do Sol. Apesar da geração de energia ser limpa, vários processos de confecção da célula utilizam materiais químicos de descarte e uso controlado. Com o possível, e inevitável, aumento do uso da tecnologia fotovoltaica, o excesso destes materiais na natureza pode ser uma consequência a se pensar. Visando isso, a substituição de

materiais que sejam ambientalmente inertes pode levar a um menor impacto ambiental proveniente desta tecnologia, através de descartes de painéis e células solares que já esgotaram sua vida útil além dos rejeitos em geral.

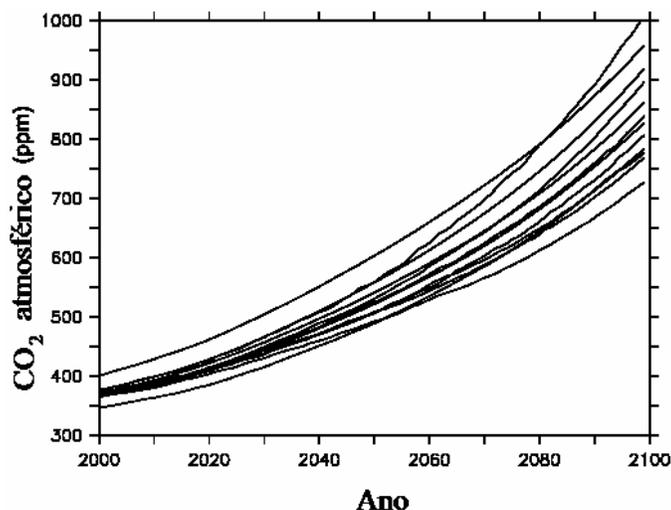


Figura 1.1 – Previsão de diferentes modelos teóricos (cada linha corresponde a um modelo) para o nível de CO₂ na atmosfera no século XXI. (Por volta de 1750, antes da revolução industrial, a [CO₂] ~ 175 ppm)^[1,2].

A camada antirrefletora, em geral, é composta de materiais como ITO (*indium-tin-oxide*_óxido de índio estanho), SnO₂ (dióxido de estanho), Si₃N₄:H (nitreto de silício), ZnS (sulfeto de zinco), MgF₂ (fluoreto de magnésio), entre outros. Todos estes materiais apresentam elementos químicos ou compostos que são perigosos e contaminantes, seja no produto, seja no precursor utilizado. Considerando estes aspectos, nesta tese de mestrado estamos propondo a investigação do uso de carbono como camada antirrefletora, como uma maneira de substituir os atuais filmes antirrefletores por uma camada “ambientalmente limpa”. O carbono amorfo pode ser produzido a partir de grafite ou de gases menos tóxicos, como o metano. Além disso, o carbono amorfo pode ser quimicamente inerte, ter alta dureza, baixo coeficiente de atrito, banda proibida alta^[3,4,5]. Neste trabalho investigaremos três métodos diferentes de preparação de carbono amorfo procurando encontrar condições que associem estas qualidades com um material com índice de refração apropriado para antirreflexão, e baixa absorção na região de máxima intensidade do espectro solar. Para isso são obtidos espectros de transmitância e refletância dos filmes à base de carbono sobre vidro e sobre silício. Posteriormente, são depositadas camadas antirrefletoras sobre células solares de silício cristalino e analisadas suas influências no dispositivo.

O objetivo é, portanto, utilizar uma estrutura menos agressiva ao meio ambiente em um dispositivo que já possui o status de energia limpa, a célula fotovoltaica.

São esperados resultados compatíveis às estruturas antirrefletoras usualmente utilizadas nas indústrias e nos centros de pesquisa.

Referências:

- [1] A. J. Nozik, “Advanced Concepts for Photovoltaic Cells”. National Center for Photovoltaics and Solar Program Review Meeting, Denver – Colorado.2003.
- [2] Intergovernmental Panel of Climatic Change (IPCC) Reports. <http://www.ipcc.ch/index.htm>
- [3] J. Robertson. “*Materials Science and Engineering R.*”. Vol. 37, pp 129. 2002.
- [4] M. Alaluf, J. Appelbaum, L. Klibanov, D. Brinker, D. Scheiman and N. Croitoru. “*Thin Solid films*” Vol. 256, pp 1. 1995.
- [5] V. G. Litovchenko and N. I. Klyui. “*Solar Energy Materials & Solar Cells*”. Vol. 68, pp 55. 2001.

Capítulo 2 : Células Fotovoltaicas

A palavra fotovoltaica faz referência à “foto” e “volt”, luz e energia, deixando claro a relação que este dispositivo apresenta com a radiação eletromagnética. Estes dispositivos absorvem a luz, geralmente solar, e a partir de processos internos são capazes de gerar corrente elétrica.

2.1 Dispositivos Fotovoltaicos

A história das células fotovoltaicas e do próprio efeito fotovoltaico começa no século XIX. Em 1839, o francês Alexandre Edmond Becquerel observou o efeito fotoelétrico pela primeira vez. Utilizando uma interface sólido-líquido, ele produziu corrente elétrica num sistema de eletrodos metálicos em uma solução eletrolítica exposta à radiação. Somente em 1877 W. G. Adams e R.E. Day, produziram o efeito fotovoltaico em sólidos, utilizando uma junção entre selênio e platina. Em 1954, nos laboratórios Bell, D. M. Chapin, C. S. Fuller e G. L. Pearson confeccionaram a primeira célula solar de silício cristalino nos moldes das células atuais. Inicialmente obtiveram 6% de eficiência na conversão da energia luminosa em elétrica [1,2,3,4]. A partir deste ponto, a potencialidade desta tecnologia impulsionou o desenvolvimento deste ramo científico. Certamente a história dos dispositivos fotovoltaicos é muito mais rica em descobertas, detalhes e acontecimentos, porém, ficaram registrados aqui os pontos que contextualizam o leitor cronologicamente e, também, nas etapas mais marcantes do crescimento desta tecnologia.

Hoje em dia, dispositivos fotovoltaicos são fabricados das mais variadas formas. Busca-se, através de pesquisa em engenharia de semicondutores, maximizar a energia convertida pela célula proveniente do sol. Entre os mais variados tipos de células destacam-se as baseadas em semicondutores cristalinos (silício – c-Si e arseneto de Gálio – GaAs), estruturas amorfas (silício amorfo – a-Si, filmes finos de telureto de cádmio – CdTe e disseleneto de cobre índio – CIS) e, mais recentemente, estruturas fotoeletroquímicas sensibilizadas por corantes (Dye cells, ou ainda células de Grätzel). A Figura 2.1 traz um quadro com alguns dos exemplos de células solares.

Três gerações no desenvolvimento das células solares podem ser observadas, para cada qual havendo uma denominação: 1ª, 2ª e 3ª gerações. A 1ª geração é a dos materiais cristalinos.

Teve grande ascensão impulsionada, também, pela indústria dos processadores e chips que utilizaram este semiconductor como base. A tecnologia basea-se na criação de junções (barreiras de potencial) no interior do cristal, geralmente a partir de um processo de difusão de dopantes. Este campo elétrico interno é o responsável pela separação das cargas positivas e negativas geradas a partir da energia do Sol. Silício monocristalino e policristalino são as duas principais vertentes desta geração.

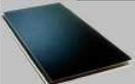
Tecnologia		Tipo de Junção	Lab. Eficiência [%]	Ind. Eficiência [%]	Fatia do mercado [%]
Si Cristalino		p-n homojunção	24.7	13 - 16.5	95
a-Si:H {a-Si:H; a-SiGe:H; μc-Si:H}		p-i-n homojunção multijunções	13	6 - 10	4
CI(G)Se(S)		p-n heterojunção com CdS	18.8	9 - 12	} 1
CdTe		p-n heterojunção com CdS	17	9 - 11	

Figura 2.1 - Diferentes tecnologias para alguns tipos de células solares e algumas referências quanto à eficiência e estrutura. (Fonte: adaptado de [5]).

Cerca de 90% da produção mundial relacionada a produção de células solares é feita a base de silício cristalino. A eficiência, em laboratório, destes dispositivos pode alcançar a faixa dos 24% [6]. A vantagem desta tecnologia é o grau de conhecimento que já se possui sobre o silício e sua abundância na natureza, diga-se de passagem que o Brasil conta com jazidas de quartzo (a forma como o silício é retirado da natureza) de excelente qualidade. A desvantagem é o custo das lâminas de silício que apresentam a pureza necessária para a utilização em fotovoltaicos (grau solar).

A 2ª geração é a dos filmes finos. Ao invés de se utilizar estruturas cristalinas, usa-se uma matriz de a-Si (silício amorfo), ou outros semicondutores tais como CdTe (telureto de cádmio), CIS (disseleneto de cobre índio), células orgânicas e sensibilizadas por corantes (*dye cells*), entre outros. Estas matrizes são criadas a partir da deposição de filmes finos em vácuo em substratos bem mais baratos como vidro ou plásticos. A junção é criada também a partir da inserção de dopantes nas estruturas amorfas. Um ponto importante é a espessura das células, o processo de crescimento de filmes é sempre bem controlado. Assim, células bem finas ~ 1-10

um de espessura realmente ativa podem ser confeccionadas. Isso é importante para a economia de matéria-prima e consequente redução de custos.

Em relação à eficiência, estes dispositivos convertem menos de 20% da energia recebida ^[7] (dye cells, na faixa dos 10%) . A principal vantagem desta geração de células é realmente o custo. É mais barato depositar filmes por esta técnica e com espessuras de poucos microns que a formação e purificação de lâminas de silício de 300 a 500 microns.

Uma terceira geração nasce com a necessidade de se continuar barateando os processos de confecção, mas agora busca-se utilizar o máximo do espectro solar, aumentando a eficiência teórica do dispositivo. Este avanço se faz através de células com multijunções, com nanoestruturas, com quantum dots, entre outros. A incorporação de lentes que concentram a luz solar e sistemas de refrigeração para a célula também fazem parte desta geração.

2.2 A Física do Processo Fotovoltaico

As células solares são construídas de modo a se adaptar a faixa de energia do espectro solar, que apresenta fótons em uma larga escala, mas principalmente numa faixa de poucos elétron-volt (infravermelho) até aproximadamente 5 eV (ultravioleta).

Um semicondutor é um sólido que apresenta, entre outras propriedades, condutividade intermediária entre isolante e um condutor à temperatura ambiente^[8]. Esta condutividade variada pode ser ilustrada a partir do diagrama de bandas do material (Figura 2.2).

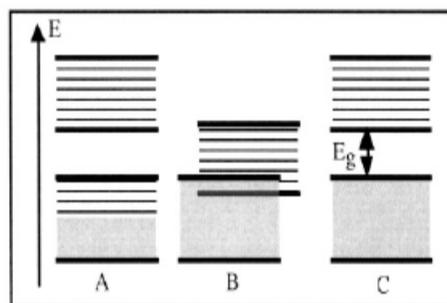


Figura 2.2 - Diagrama de energia representativa para condutor (A e B) e um semicondutor (C)^[8].

Quando um material apresenta o nível da banda de valência (nível relacionado aos últimos estados ocupados do material) incompleto (Fig. 2.2 A) ou quando, de algum modo, as camadas de valência e condução se sobrepõe (Fig. 2.2 B), o material apresenta elétrons

disponíveis para movimentação, caso sejam submetidos à ação de um campo elétrico, i.e., sendo considerado um bom condutor. Se, no entanto, o material apresenta uma diferença de energia elevada (acima de ~5 eV) entre as camadas de valência e condução, fica difícil para os elétrons ocuparem estados na banda de condução, se a camada de valência estiver totalmente preenchida (Fig. 2.2 C). Neste caso o material é um isolante elétrico, como exemplo temos o SiO₂ (óxido de silício) com gap de 9,0 eV, o diamante com gap de 5,5eV e o Si₃N₄ (nitreto de silício) com gap de 5,0 eV

Para o caso em que o gap de energia tem valor inferior a ~2 eV à temperatura ambiente, a ocupação eletrônica na camada de condução passa a ser pequena e assim, o material tem baixa condutividade, mas esta é bastante alterada pela temperatura. A distribuição de Fermi-Dirac mostra como a ocupação de estados superior à energia de Fermi, sendo que esta, em geral, situa-se à metade da altura da banda, é bastante alterada com a variação da temperatura.

$$f(E) = \frac{1}{(1 + \exp \frac{(E-E_F)}{KT})} \quad (\text{Eq. 1})$$

Uma visualização gráfica desta equação, ou seja, da influência da ocupação de estados de energia acima e abaixo do nível de Fermi pela temperatura é mostrada na Figura 2.3.

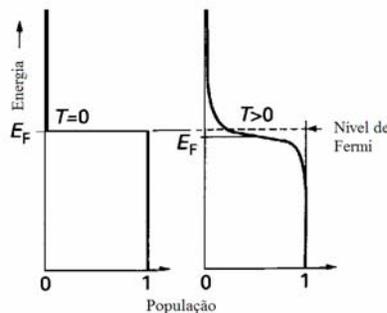


Figura 2.3 – Diagrama da alteração da ocupação dos estados eletrônicos regido pela distribuição de Fermi-Dirac. (Fonte: adaptado de [9])

Observa-se que com o aumento da temperatura, a probabilidade de um elétron ocupar um dos níveis de energia maior que a do nível de Fermi aumenta. Por isso, à temperatura de 0 K o semiconductor é um isolante, mas com o aumento da temperatura este vai se tornando mais condutor devido aos elétrons que, termicamente, são disponibilizados na camada de condução do material.

A banda de energia de alguns semicondutores, com aplicação em eletrônica e em células solares, à temperatura ambiente pode ser visualizado na Figura 2.4, onde também pode ser destacado a absorção da radiação eletromagnética em função da energia do fóton.

Observa-se que semicondutores como Ge (germânio), Si (silício) e GaAs (arseneto de gálio) apresentam alta absorção em regiões do espectro solar, regiões desde o infravermelho até o ultravioleta.

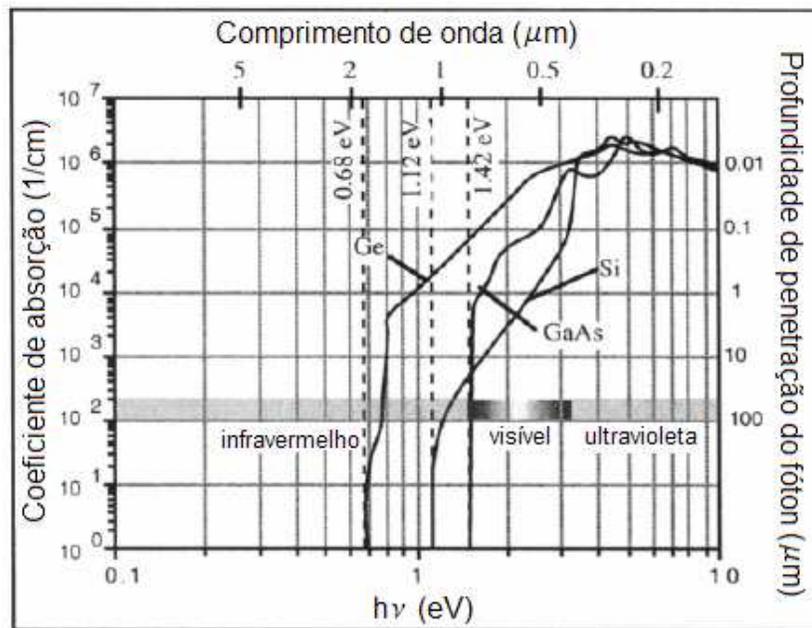


Figura 2.4 - Coeficiente de absorção e profundidade de penetração da radiação como função da energia (comprimento de onda) para silício, germânio e arseneto de gálio. (Fonte: adaptado de [8])

O processo interno responsável pela geração de corrente elétrica a partir da energia do fóton absorvido é explicado pela geração de portadores minoritários na camada de depleção obtida a partir da junção pn, como veremos a seguir.

Células solares apresentam uma estrutura de fundamental importância, que é a chamada junção pn. Neste trabalho de tese utilizamos uma homojunção, ou seja, a junção formada com materiais do mesmo tipo. Neste tipo de estrutura, silício com diferentes concentrações de elétrons oriundos de diferentes processos de dopagem são colocados em contato. A diferença de concentração em elétrons de um silício tipo-p (dopado com boro – 3 elétrons na última camada) e silício tipo-n (dopado com fósforo – 5 elétrons na última camada) gera uma região de distribuição de cargas com características peculiares, a camada de depleção. A Figura 2.5 ilustra o processo de formação da junção e sua estrutura interna.

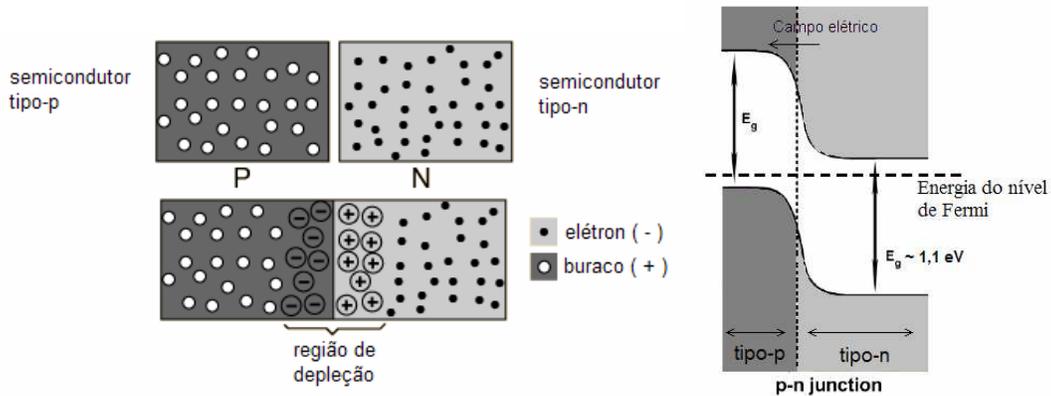


Figura 2.5 - Junção pn: formação e estrutura. (Fonte: adaptados de [10] (esq) e [11])

O campo elétrico presente na junção é o responsável por separar os elétrons livres da região tipo-p para a região tipo-n e buracos da região tipo-p para a tipo-n. Tipicamente a diferença de potencial que se obtém numa junção de silício é menor que 0,7 V. Para efeito de visualização, esta junção pode ser entendida como uma estrutura de capacitor de placas paralelas.

Quando um fóton de energia suficiente para excitar um elétron da banda de valência para a banda de condução é absorvido, ocorre a formação de um par elétron-buraco. Os elétrons gerados no material tipo p são chamados de portadores minoritários, assim como os buracos gerados no material tipo n.

A Figura 2.6 traz a geometria de uma célula solar de silício cristalino.

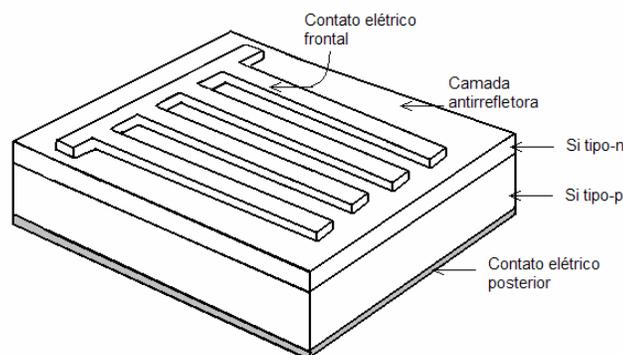


Figura 2.6 - Estrutura de uma célula de silício cristalino com junção simples pn.

Diversos são os parâmetros de controle e caracterização de uma célula solar. No processo de produção, a difusão é o método mais usado para incorporação de fósforo para formação da camada tipo-n e consequente formação da junção.

Uma diferença de concentração associada à uma alta temperatura faz com que átomos de fósforo penetrem no silício. Parâmetros como concentração do dopante, geralmente POCl_3 , temperatura ($\sim 950^\circ\text{C}$), tempo, entre outros garantem diferentes características para as junções, mais profundas ou abruptas, com maior potencial, etc.

Outros parâmetros elétricos para as células são: corrente de curto-circuito (I_{cc}), tensão de circuito aberto (V_{ca}), corrente e tensão máximos ($I_{máx}$ e $V_{máx}$ respectivamente).

Devido à presença da junção a característica tensão/corrente da célula não é linear. Esta se apresenta como a de um diodo. A célula, na verdade, corresponde eletricamente a uma fonte de corrente associada a um diodo, uma resistência série e uma paralela. O circuito equivalente simplificado de uma célula e a sua curva característica de tensão/corrente são apresentados na Figura 2.7. A equação para a corrente numa célula real é [12]:

$$I = I_S \left(e^{\frac{q(V-IR_S)}{nKT}} - 1 \right) + \frac{V}{R_P} - I_L \quad (\text{Eq. 2})$$

com: I_S = corrente de saturação : $I_0 e^{-\frac{E_{gap}}{mKT}} \sim 10^{-5}$ A;

R_S = resistência série $\sim 1 - 5 \Omega$;

R_P = resistência paralelo $\sim 1 - 5 \text{ k}\Omega$;

I_L = corrente fotogerada : $\int P(E)Q(E)dE \sim 20 \text{ mA/cm}^2$;

onde: $P(E)$ é a densidade de fótons por unidade de tempo e energia e $Q(E)$ é a eficiência quântica de geração.

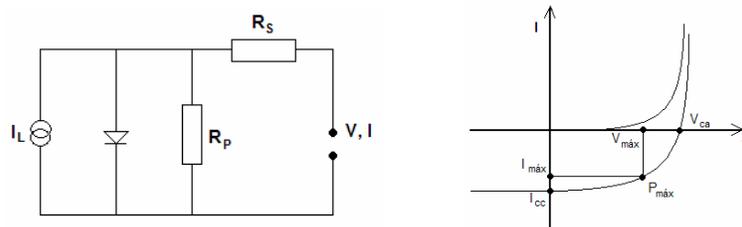


Figura 2.7 – Circuito simplificado de uma célula (esq) e curvas no escuro e sob iluminação deste dispositivo.

Por fim, apresentamos as equações (3 e 4) que servem de cálculos de parâmetros de caracterização da célula. A eficiência (η) e o fator de preenchimento (FF) são os principais termômetros do funcionamento do dispositivo.

$$\eta = \frac{I_{Máx} \cdot V_{Máx}}{P_{Inc} \cdot A} \cdot 100\% \quad (\text{Eq. 3})$$

$$FF = \frac{I_{M\acute{a}x} \cdot V_{M\acute{a}x}}{I_{cc} \cdot V_{ca}} \cdot 100\% \quad (\text{Eq. 4})$$

O limite para a eficiência para células solares de homojunção para iluminação AM 1.5 (1000W/m²) foi calculado por Shockley e Queisser^[13]. Estes valores correspondem à aproximadamente 30% para o Si, 31% para GaAs e 18% para o Ge. Como a eficiência depende diretamente do produto corrente gerada e diferença de potencial entre os terminais, há um ponto de máximo na relação desta com o gap óptico. Quanto maior o gap do material, menos fótons do espectro solar são absorvidos, porém maior pode ser a diferença de potencial criada na junção. A Figura 2.8 traz a curva para o espectro AM 0 e 1.5 para diversas estruturas fotovoltaicas a base de junção pn, tanto para homo quanto para heterojunções.

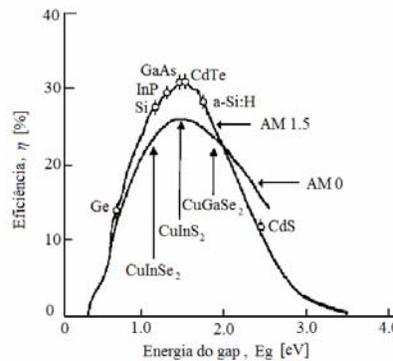


Figura 2.8 - Curva de eficiência vs gap óptico do material (Fonte: adaptado de [14]).

É inerente em uma célula solar perdas por vários fatores. Podemos dividi-los em dois grandes grupos: perdas ópticas e elétricas. A Figura 2.9, traz um diagrama com as principais perdas de uma célula de junção pn.

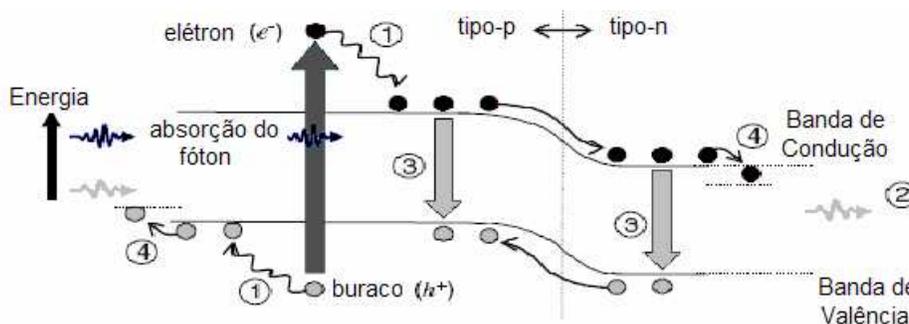


Figura 2.9 – Exemplo das principais perdas numa célula solar: (1) termalização; (2) fótons não absorvidos; (3) recombinação; (4) barreira ôhmica nos contatos elétricos. (Fonte: adaptado de [15]).

No que se refere às perdas elétricas, existem empecilhos associados ao caráter ôhmico e a recombinação dos portadores.

A existência de barreiras de potencial nos contatos elétricos e de óxidos superficiais podem impor resistência aos elétrons que fluem pelo material. Já a presença de impurezas, sejam elas inseridas propositalmente (dopagem) ou não (sujeiras), que contém parâmetros estruturais de rede diferentes daquele do material da célula solar, resulta em possíveis pontos de recombinação para os pares elétrons-buracos que são fotogerados. Toda esta recombinação implica em diminuição da corrente elétrica gerada pela célula e, por consequência, diminuição da eficiência.

No quesito óptico, as perdas são várias e ainda mais relevantes. Há o não aproveitamento de parte do espectro solar, seja por energia insuficiente do fóton ($E_{\text{fóton}} < E_{\text{gap}}$) ou seja por termalização do excesso da mesma ($E_{\text{fóton}} \gg E_{\text{gap}}$). Ocorre sombreamento por parte dos contatos metálicos superiores e a própria parcela da energia solar refletida devido a diferença de índices de refração entre o ar, $n \sim 1,0$ e o silício, $n \sim 4,0$. Este é o foco de atuação de uma camada antirrefletora. A Figura 2.10 detalha as perdas para o espectro solar AM1.5 em uma célula solar de silício cristalino.

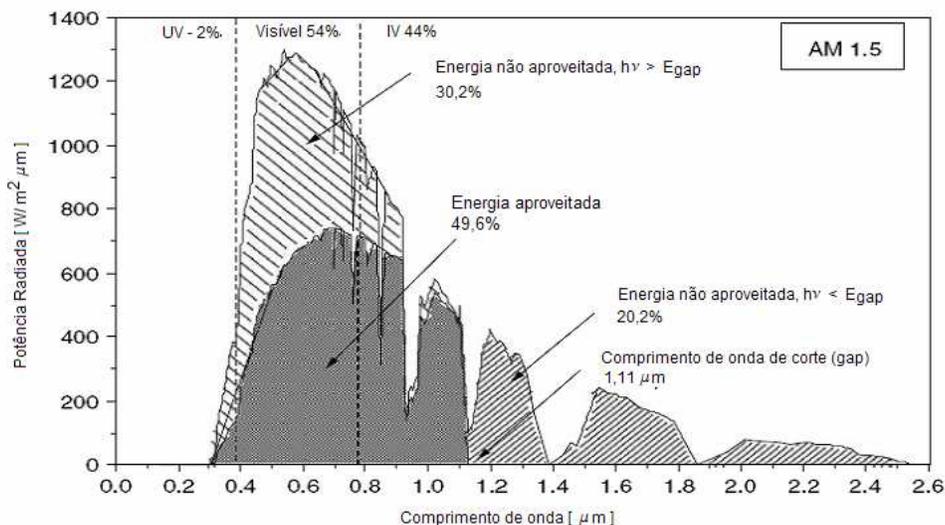


Figura 2.10 - Frações do espectro AM1.5 não absorvidas por uma célula solar de silício cristalino (Fonte: adaptado de [16])

2.3 Camada antirrefletora

A interface ar/silício representa uma mudança muito abrupta de meio óptico para a onda eletromagnética incidente, passando de um meio de índice de refração igual a 1 e penetrando em um meio de índice próximo a 4. A camada antirrefletora é um meio intermediário usado para

“amortizar” esta mudança. Sua espessura e índices de refração devem ser tais que amenizem esta discrepância.

A seguir será mostrado um pouco sobre a teoria eletromagnética para obtermos parâmetros importantes no tema de reflexão de ondas eletromagnéticas entre interfaces ópticas diferentes, para posteriormente, introduzirmos a camada antirrefletora.

Quando uma onda eletromagnética de frequência bem definida passa de um meio transparente para outro, ela sofre restrições provenientes de aspectos da teoria eletromagnética. Uma série de condições, as condições de contorno, restringem valores, orientações e sentidos dos campos elétricos e magnéticos na interface. As equações 5-8 explicitam estas condições^[17].

$$\varepsilon_1 E_1^\perp = \varepsilon_2 E_2^\perp \quad (\text{Eq. 5})$$

$$B_1^\perp = B_2^\perp \quad (\text{Eq. 6})$$

$$E_1^\parallel = E_2^\parallel \quad (\text{Eq. 7})$$

$$\frac{B_1^\parallel}{v_1} = \frac{B_2^\parallel}{v_2} \quad (\text{Eq. 8})$$

onde \perp representa a componente perpendicular do campo à superfície ou interface e o símbolo \parallel a componente paralela; ε é a permissividade elétrica do meio e v a velocidade de propagação da onda no meio.

Assumindo uma incidência normal à interface óptica no plano xy da Figura 2.11, ondas eletromagnéticas incidente, refletida e transmitida podem ser escritas a partir da amplitude do campo elétrico e magnético, equações 9-14.

$$\vec{\mathbf{E}}_I(z,t) = \tilde{E}_{0I} e^{i(k_1 z - \omega t)} \hat{\mathbf{x}} \quad (\text{Eq. 9})$$

$$\vec{\mathbf{B}}_I(z,t) = \frac{\tilde{E}_{0I}}{v_1} e^{i(k_1 z - \omega t)} \hat{\mathbf{y}} \quad (\text{Eq. 10})$$

$$\vec{\mathbf{E}}_R(z,t) = \tilde{E}_{0R} e^{i(-k_1 z - \omega t)} \hat{\mathbf{x}} \quad (\text{Eq. 11})$$

$$\vec{\mathbf{B}}_R(z,t) = -\frac{\tilde{E}_{0R}}{v_1} e^{i(-k_1 z - \omega t)} \hat{\mathbf{y}} \quad (\text{Eq. 12})$$

$$\vec{\mathbf{E}}_T(z,t) = \tilde{E}_{0T} e^{i(k_2 z - \omega t)} \hat{\mathbf{x}} \quad (\text{Eq. 13})$$

$$\vec{\mathbf{B}}_T(z,t) = \frac{\tilde{E}_{0T}}{v_2} e^{i(k_2 z - \omega t)} \hat{\mathbf{y}} \quad (\text{Eq. 14})$$

onde as amplitudes de B e E podem ser relacionadas através da velocidade de propagação da onda ($B_0 = E_0 / v$) neste caso, onde estas grandezas são perpendiculares e estão em fase.

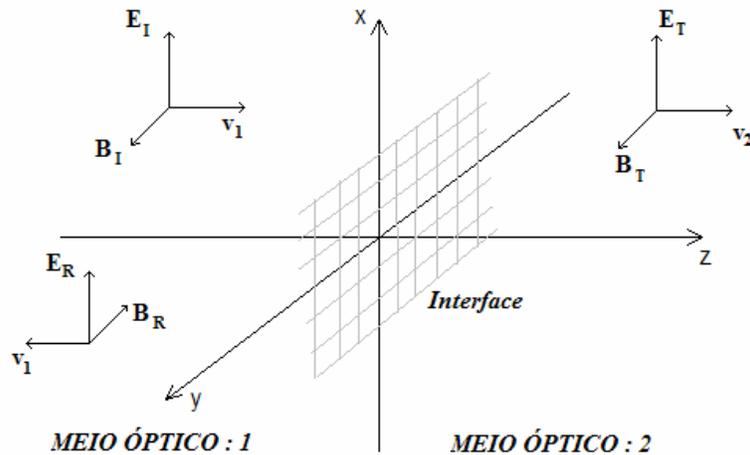


Figura 2.11 - Ilustração das ondas incidente, refletida e transmitida em uma interface óptica. (Fonte: adaptado de [17]).

No ponto $z = 0$, ou seja, na interface, os campos de um meio óptico devem satisfazer as condições de contorno (equações 5-8) com os campos do outro meio. Como neste caso não existem componentes dos campos E e B perpendiculares ao plano da interface, as equações 5 e 6 são satisfeitas trivialmente.

Para as componentes paralelas, temos:

$$\tilde{E}_{0I} + \tilde{E}_{0R} = \tilde{E}_{0T} \quad (\text{Eq. 15})$$

e

$$\tilde{E}_{0I} - \tilde{E}_{0R} = \tilde{E}_{0T} \quad (\text{Eq. 16})$$

onde $\beta \equiv \frac{\mu_1 \cdot v_1}{\mu_2 \cdot v_2} = \frac{\mu_1 \cdot n_2}{\mu_2 \cdot n_1}$, pois $v = \frac{c}{n}$.

As equações 15 e 16 podem ser resolvidas em termos da amplitude da onda incidente.

$$\tilde{E}_{0R} = \left(\frac{1-\beta}{1+\beta} \right) \tilde{E}_{0I} \quad (\text{Eq. 17})$$

e

$$\tilde{E}_{0T} = \left(\frac{2}{1+\beta} \right) \tilde{E}_{0I} \quad (\text{Eq. 18})$$

Para se obter a fração da energia incidente refletida, calcula-se a intensidade da onda (medida da média da potência por unidade de área) refletida em relação à incidente. A intensidade da onda é escrita pela equação 19.

$$I = \frac{1}{2} \varepsilon v E_0^2 \quad (\text{Eq. 19})$$

Deste modo, as razões de energia refletida e transmitida para o caso de incidência normal são respectivamente (sendo a fração transmitida mais facilmente obtida pela relação de conservação de energia na interface):

$$R = \frac{I_R}{I_I} = \left(\frac{E_{0R}}{E_{0I}} \right)^2 = \left(\frac{1-\beta}{1+\beta} \right)^2 = \left(\frac{1 - \frac{\mu_1 n_2}{\mu_2 n_1}}{1 + \frac{\mu_1 n_2}{\mu_2 n_1}} \right)^2 \cong \left(\frac{1 - \frac{n_2}{n_1}}{1 + \frac{n_2}{n_1}} \right)^2 = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (\text{Eq. 20})$$

$$T + R = 1 \rightarrow T = 1 - \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 = \frac{(n_1 + n_2)^2 - (n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2} = \frac{4n_1 \cdot n_2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (\text{Eq. 21})$$

Estes são os coeficientes de reflexão e transmissão para incidência normal (que são um caso particular dos Coeficientes de Fresnel^[18]).

Estas relações permitem estimar a refletividade da superfície a partir dos índices de refração dos meios envolvidos. Como exemplo, temos que numa interface ar/água, uma onda de comprimento de onda próximo do vermelho (600 nm) reflete 2% da energia, pois o índice de refração da água é próximo de 1,33 e do ar 1,0. Para a interface ar/vidro, que tem índice de refração de 1,53^[19,20], reflete-se 4% da energia.

No caso da célula solar à base de silício, esta perda por reflexão é de aproximadamente 35%, pois o índice de refração do silício para 600 nm é 3,94^[19,20]. Na faixa do espectro solar esta refletividade fica entre 30 e 50 %. A Figura 2.12 ilustra, a partir de uma curva experimental da refletância do silício superposta ao espectro solar AM 1.5, a perda por reflexão de uma interface ar/silício.

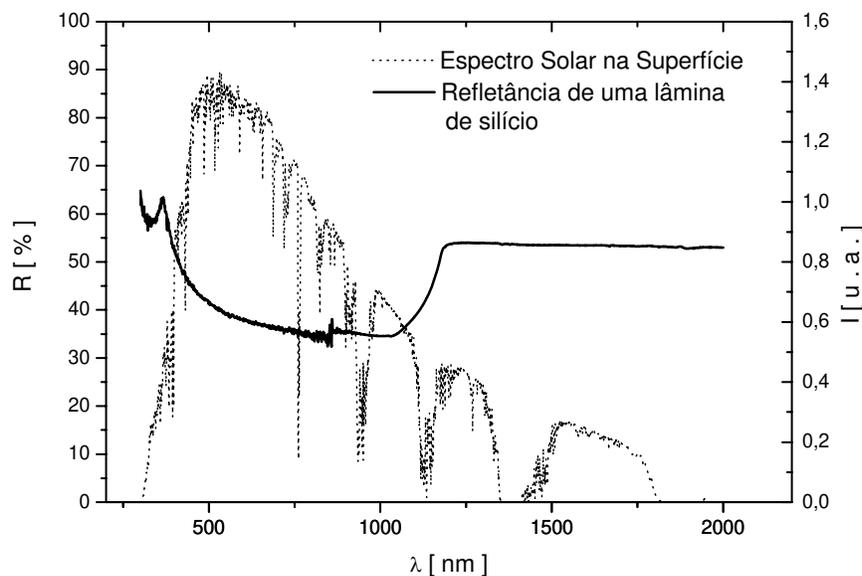


Figura 2.12 - Gráfico da refletância de uma lâmina de silício monocristalino polido superposto ao espectro solar.

A camada antirrefletora depositada sobre a célula solar visa diminuir esta perda por reflexão. Quando esta camada é inserida entre os dois meios, neste caso ar e silício, pode ocorrer a interferência entre dois feixes refletidos, o que reflete na interface ar/filme e o que reflete na interface filme/silício. Se a diferença de fase entre estas duas ondas for 180° ocorrerá uma interferência destrutiva e o feixe refletido se extingue. Se o feixe refletido diminui e nenhum dos meios absorve a radiação, o resultado é um aumento na transmissão.

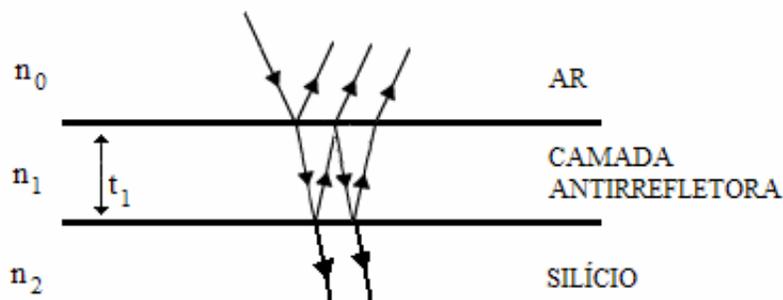


Figura 2.13 - Interface óptica com camada antirrefletora.

A diferença física no caminho, descontando-se a diferença de velocidade da onda nos dois meios distintos (índices de refração diferentes) pode ser escrita pela equação 22, esta foi obtida geometricamente a partir da ilustração da Figura 2.14.

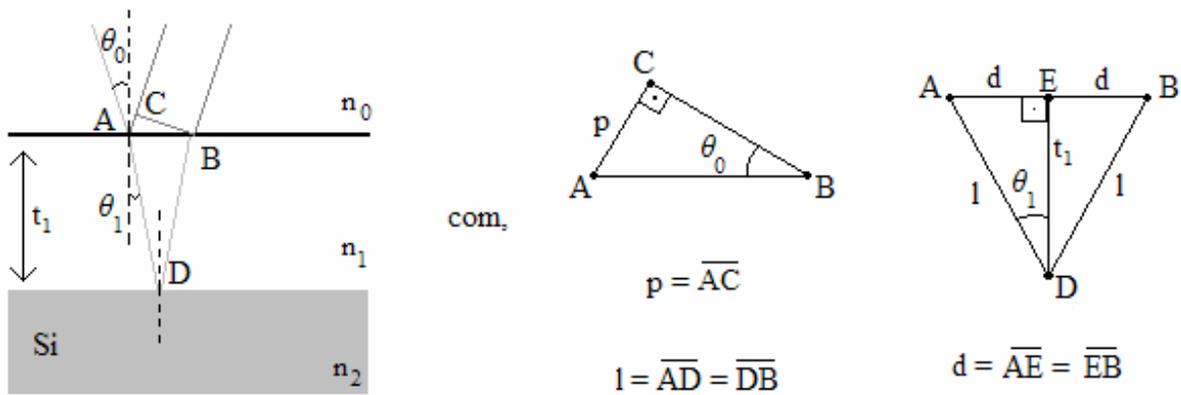


Figura 2.14 - Relações geométricas para os feixes refratados na primeira e segunda interface de um sistema com camada antirrefletora.

$$\Delta = 2l \cdot n_1 - p \cdot n_0 \quad (\text{Eq. 22})$$

Com as relações geométricas de seno e cosseno, pode-se chegar à uma relação, equação 23, que depende da espessura t_1 , dos índices de refração e do ângulo de incidência.

$$\Delta = \frac{2t_1}{\cos \theta_1} (n_1 - n_0 \cdot \text{sen} \theta_1 \cdot \text{sen} \theta_0) \quad (\text{Eq. 23})$$

Utilizando-se agora a Lei de Snell, elimina-se a dependência de um dos ângulos (o incidente ou o refratado) e simplificando um pouco mais, obtém-se a expressão final, equação 24, para a diferença de caminho óptico.

$$\Delta = 2t_1 \cdot n_1 \cdot \cos \theta_1 \quad (\text{Eq. 24})$$

A expressão para a diferença de fase, equação 25, pode ser obtida a partir da multiplicação entre diferença de caminho geométrico e o número de onda ($2\pi/\lambda$).

$$\delta = \left(\frac{4\pi \cdot n_1 \cdot t_1}{\lambda} \right) \cdot \cos \theta_1 \quad (\text{Eq. 25})$$

Invertendo a equação 25 para isolar a espessura óptica do meio ($n_1 t$), impondo a diferença de fase de 180° ($\delta = \pi$) e assumindo uma incidência normal ($\cos \theta_0 = \cos \theta_1 = 1$), obtém-se a expressão conhecida como “a relação do um quarto do comprimento de onda” para camadas antirrefletoras.

$$n_1 \cdot t_1 = \frac{\lambda}{4} \quad (\text{Eq. 26})$$

Esta equação traz a restrição para a espessura do filme que se quer utilizar como camada antirrefletora.

O valor da fração refletida da onda incidente também pode ser calculado. Para isso, valemo-nos, novamente, dos coeficientes de Fresnel e da condição de conservação de energia, $R + T = 1$.

Assume-se a incidência de uma onda eletromagnética monocromática sobre as interfaces ar/camada antirrefletora/célula, conforme ilustrado na Figura 2.15.

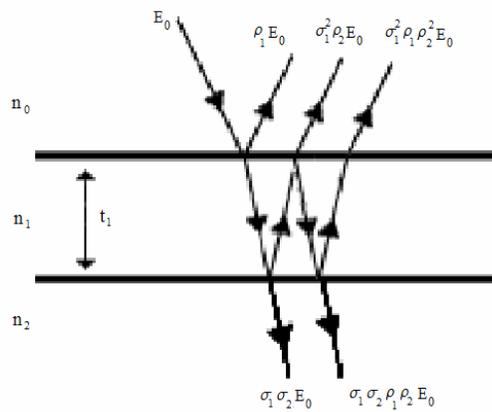


Figura 2.15 - Ilustração da incidência de um feixe em uma camada antirrefletora de uma célula. (Fonte: adaptado de [21]).

A intensidade da onda incidente está relacionada ao módulo quadrado da intensidade do vetor campo elétrico. Após cada interface, parte desta energia é refletida (ρ) e parte é transmitida (σ).

Calculando-se os inúmeros feixes transmitidos, obtém-se a expressão da equação 27, para o valor da intensidade do campo transmitido.

$$E_{Total} = \sigma_1 \sigma_2 E_0 (1 + \rho_1 \rho_2 e^{-i\delta} + \rho_1^2 \rho_2^2 e^{-2i\delta} + \dots) \quad (\text{Eq. 27})$$

Pode-se identificar uma série infinita na qual o primeiro termo é 1 e a razão é $\rho_1 \rho_2 e^{-i\delta}$. Substituindo-se a soma infinita pela expressão da soma de uma progressão aritmética, obtém-se uma expressão mais simples para a amplitude do campo transmitido, equação 28.

$$E_{Total} = \frac{\sigma_1 \sigma_2 E_0}{1 - \rho_1 \rho_2 e^{-i\delta}} \quad (\text{Eq. 28})$$

Por fim, calculando-se a média temporal da intensidade transmitida, a fração refletida ($R = T-1$, onde $T = I_{\text{trans}}/I_0$) e substituindo-se os coeficientes de transmissão σ pelos de reflexão ρ , pelas relações 29 e 30, pode-se escrever uma expressão para a refletividade como função dos coeficientes de Fresnel associados à reflexão e ao ângulo de incidência, equação 31.

$$\sigma_1^2 = 1 - \rho_1^2 \quad (\text{Eq. 29})$$

$$\text{e}$$

$$\sigma_2^2 = 1 - \rho_2^2 \quad (\text{Eq. 30})$$

$$R = \frac{\rho_1^2 + \rho_2^2 - 2\rho_1\rho_2 \cos\delta}{1 + \rho_1^2\rho_2^2 - 2\rho_1\rho_2 \cos\delta}, \quad \text{onde } -\rho_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \text{ e } \rho_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad (\text{Eq. 31})$$

Assumindo-se incidência normal e lembrando que os índices 0, 1 e 2 referem-se ao ar, filme e silício, respectivamente, chega-se a equação 32 para o valor da refletividade de uma estrutura antirrefletora sobre uma célula de silício.

$$R = \left(\frac{n_1^2 - n_0 n_2}{n_1^2 + n_0 n_2} \right)^2 \quad (\text{Eq. 32})$$

A expressão anterior, juntamente com a equação 26, fornecem condições apropriadas para a camada antirrefletora. Pela equação 32, descobre-se que o índice de refração do filme deve respeitar a condição da equação 33 para que se atinja reflexão nula para um dado comprimento de onda.

$$n_1 = \sqrt{n_0 n_2} \quad (\text{Eq. 33})$$

No caso do silício, o índice de refração para o comprimento de onda de interesse, 600 nm, é de 3,94^[19,20]. Sendo assim, o índice de refração do filme usado como camada antirrefletora deve ser 1,98. A região próxima ao comprimento de onda de 600 nm é escolhida como referência em camadas antirrefletoras porque é nesta região que se encontra um ponto ótimo entre uma elevada densidade de fótons do espectro solar que chega a superfície terrestre conjuntamente a eficiência quântica do dispositivo, veja Figura 2.12. Desta maneira a camada antirrefletora que minimiza a reflexão para este comprimento de onda garante a minimização da refletividade total da lâmina de silício como um todo e privilegiando uma região do espectro em que a formação de pares é mais provável.

Uma característica da equação 33 e da atuação de uma camada antirrefletora é que a reflexão eleva-se rapidamente quando se desvia do índice de refração ideal. A Figura 2.16 mostra um gráfico da diminuição da refletividade que se pode obter no silício como função do índice de refração.

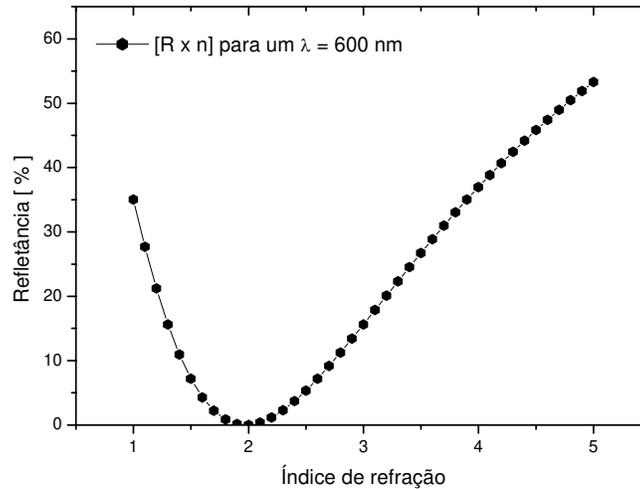


Figura 2.16 - Variação da reflexão de um substrato de silício com o índice de refração da camada antirrefletora.

De maneira geral, percebe-se que é interessante respeitar as restrições óticas resumidas na Tabela 2.1, pois estas garantem uma melhor eficiência da camada antirrefletora.

Tabela 2.1 – Condições para camadas antirrefletoras simples em células solares de silício cristalino.

Parâmetro	Condição
Ind. de refração (~ 600 nm)	1,98
Espessura [nm]	75
Gap óptico [eV]	> 3,0

A exigência do gap óptico do filme visa garantir que não ocorra absorção de energia do espectro solar pelo filme antirrefletor. O espectro solar possui fótons de energia de até 5 eV, porém a densidade destes é baixa quando comparada ao resto do espectro, sendo assim um limite de 3 eV para o corte na absorção do filme mostra-se apropriado, e de fato é bastante usado por camadas antirrefletoras. Por exemplo, o $S_3N_4:H$ possui gap de aproximadamente 3 eV^[22] e tem sido muito utilizado em células solares.

É importante salientar que a teoria acima é apropriada para superfícies planas, no caso de superfícies com rugosidades ou texturizações um estudo mais completo deve ser feito para que as reais condições de espessura, índice de refração, etc., sejam obtidas.

Klyui *et al* e Buršíková *et al*, (referências 23 e 24 respectivamente), estudaram a aplicação de algumas formas de carbono amorfo e de carvão de silício como camadas antirrefletoras. Estes materiais podem ser desenvolvidos e ter suas características apropriadamente fixadas para esta aplicação fotovoltaica, estes detalhes serão explorados no próximo capítulo.

Referências:

- [1] Site do departamento de energia dos Estados Unidos – divisão de eficiência energética e energias renováveis. http://www1.eere.energy.gov/solar/pdfs/solar_timeline.pdf (visitado em Jan/2009).
- [2] A. Goetzberger, J. Knobloch and B. Voss, “*Crystalline Silicon Solar Cells*”, John Wiley & Sons. 1998.
- [3] Site: <http://www.pvresources.com/en/history.php> (visitado em Jan/2009).
- [4] D. M. Chapin, C. S. Fuller and G. L. Pearson, “*Journal of Applied Physics*”. Vol. 25, pp 676. 1954.
- [5] Robert Mertens – IMEC. <http://uww.emcs.org/r6/scv/eds/slides/20070213-Robert-Mertens-IMEC.pdf> (visitado em Jan/2009).
- [6] J. Zhao, A. Wang, P. Altermatt and M. A. Green. “*Applied Physics Letters*”. Vol. 66, pp 3636. 1995.
- [7] B. Von Roedern. International Workshop on Thin Film Silicon Solar Cells (Japan - 2007). Site NREL: http://www.nrel.gov/pv/thin_film/docs/Nara07.pdf (visitado em Jan/2009).
- [8] J. P. Colinge and C. A. Colinge, “*Physics of semiconductor devices*”. Kluwer Academic Publishers. 2002.
- [9] www.chembio.uoguelph.ca/educmat/chm729/band/fd.jpg. (visitado em Jan/2009).
- [10] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Solids/pnjun.html#c1> (visitado em Jan/2009).
- [11] <http://lnes.iqm.unicamp.br/> (visitado em Jan/2009).
- [12] A. Corinna. “*Célula Solar Simplificada*”. Tese de Doutorado em Engenharia Elétrica. UNICAMP – 1987.
- [13] W. Shockley and H. J. Queisser, *Journal of Applied Physics*, Vol. 32, N. 3, pp 510, 1961
- [14] A. Goetzberger, J. Knobloch and B. Voss. “*Crystalline Silicon Solar Cells*”. John Wiley & Sons. 1998.
- [15] B. S. Richards. “*Solar Energy Materials & Solar Cells*”. Vol. 90, pp 2329. 2006.”
- [16] G. M. Masters, “*Renewable and Efficient Electric Power Systems*”, John Wiley & Sons, Inc., 2004
- [17] D. J. Griffiths, “*Introduction to Electrodynamics*”. 3rd ed., Prentice-Hall. 1998.
- [18] M. Born and E. Wolf. “*Principles of Optics: electromagnetic theory of propagation, interference, and diffraction of light*”, 7th ed., Cambridge, 1999.
- [19] <http://www.luxpop.com/> (visitado em Jan/2009).
- [20] <http://refractiveindex.info/> (visitado em Jan/2009)
- [21] A. Nussbaum and R. A. Phillips. “*Contemporary optics for Scientists and Engineers*”. Prentice-Hall, Inc. 1976.
- [22] M. Vetter. “*Thin Solid Films*”. Vol. 337, pp 118. 1999.
- [23] N. I. Klyui, V. G. Litovchenko, A. G. Rozhin, V. N. Dikusha, M. Kittler and W. Seifert. “*Solar Energy Materials & Solar Cells*”. Vol. 72, pp 597. 2002.
- [24] V. Buršíková, P. Sládek, P. St’ahel and L. Zajíčková. “*Journal of Non-Crystalline Solids*”. Vol. 299-302, pp 1147. 2002.

Capítulo 3 : Carbono Amorfo e o Carbeto de Silício

3.1 Carbono amorfo

O carbono é um dos mais abundantes elementos químicos presentes na natureza. Sua importância destaca-se por estar intimamente presente em vários compostos orgânicos. Do carbono surgem lubrificantes sólidos (grafite), o mais duro cristal encontrado na natureza (diamante), combustíveis fósseis (carvão), além de outros compostos a partir de moléculas ligadas à hidrogênio e oxigênio, i.e., a lista é extensa^[1,2]!

Uma terminologia especial é aplicada ao carbono justamente por causa desta sua diversidade. Os diferentes materiais formados por carbono são denominados de polimorfismo, ou formas alotrópicas.

Sua versatilidade em apresentar-se sob a forma de compostos com as mais variadas características basea-se no leque de hibridização que este elemento pode realizar com os demais átomos vizinhos através de diferentes ligações dos seus 4 elétrons de valência (o carbono encontra-se na família IV da tabela periódica). Outros elementos da mesma família do carbono como o silício, o germânio e estanho também possuem esta característica de combinarem-se para criar outras formas alotrópicas, porém o carbono é único no tocante ao número e variedade deste alótropos^[1].

As diferentes formas da estrutura provenientes do mesmo bloco fundamental, são resultados de três diferentes hibridizações, ou seja, de diferentes formas que a estrutura eletrônica do átomo de carbono pode se arranjar para que este se ligue a um outro átomo de carbono ou outro elemento qualquer. A Figura 3.1 traz uma representação das diferentes formas que o carbono se hibridiza para se ligar quimicamente.

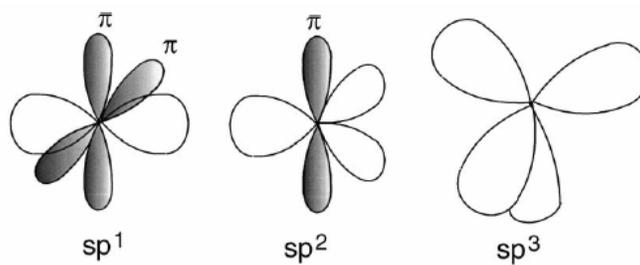


Figura 3.1 - As ligações hibridizadas do átomo de carbono ^[2].

Vale realçar que estes orbitais híbridos são formados apenas no processo de ligações químicas com outros átomos, não sendo aceitas como representações de uma estrutura para o caso de um átomo isolado.

Na hibridização sp^3 , um átomo de carbono forma quatro orbitais sp^3 cada qual formando uma forte ligação σ com átomos vizinhos. Na sp^2 o carbono forma três orbitais sp^2 para formar ligações σ em um plano e o quarto orbital forma uma ligação π com o vizinho, ortogonal ao plano. Por fim, a hibridização sp apresenta duas ligações σ e duas ligações π .

As ligações σ e π que aparecem podem assim serem explicadas: as σ representam as mais fortes ligações entre moléculas. São ligações covalentes que se caracterizam por compartilhamento de orbitais de forma simétrica, os orbitais s ou p se interpenetram frontalmente. As ligações π também são covalentes, porém o compartilhamento de orbital é feito por dois orbitais referentes a um átomo se sobrepondo a outros dois lóbulos de um outro átomo paralelamente.

A medida que o carbono adquire ligações σ , sendo esta uma forte ligação, a estrutura sólida do carbono que contém muita ligação sp^3 é rígida e o material tem grande dureza mecânica. Se ele apresenta mais ligações sp e sp^2 , ou seja menos sp^3 (carbono-carbono), a estrutura é mais macia. Neste sentido a Tabela 3.1 correlaciona as ligações presentes em estruturas de carbono e sua solidez mecânica.

A Figura 3.2 revela, em especial, a diferença de estruturas de carbono para diamante e grafite. Percebe-se como a organização tetragonal da ligação σ (da hibridização sp^3) fornece um caráter rígido à estrutura, e como as ligações σ no plano (da hibridização sp^2) atuam apenas nas camadas específicas.

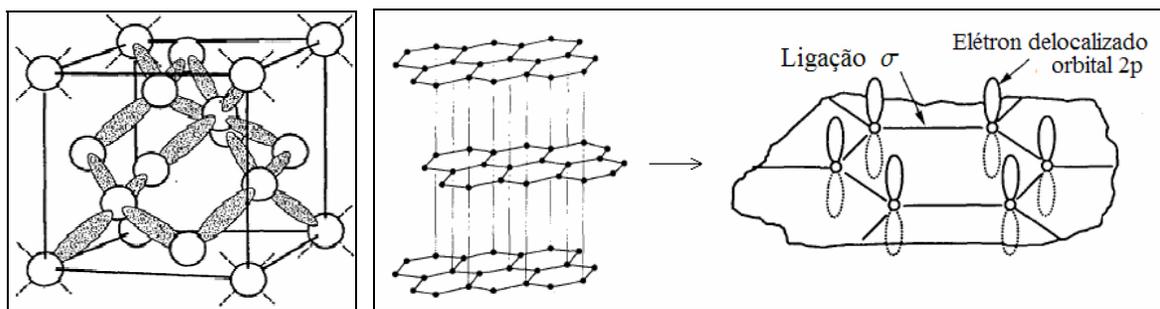


Figura 3.2 – Estruturas do diamante (esquerda) e da grafite (direita). (Fonte: adaptado de [1])

Uma forma metaestável com características entre a do diamante e a da grafite pode ser obtida. Um material amorfo (sem estrutura bem definida), é obtido por meio de técnicas de deposição em vácuo. Esta fase não cristalina apresenta materiais como carbono amorfo (a-C) ou carbono amorfo hidrogenado (a-C:H). RF ou DC sputtering, Glow Discharge (PECVD - *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*), FCVA (*Filtered Cathodic Vacuum Arc*), PLD (*Pulsed Laser Deposition*), entre outras, são técnicas experimentais que se utilizam de uma fonte de energia, seja um plasma ou uma radiação laser, para gerar e agregar íons de carbono (ou outros elementos quaisquer) em substratos formando filmes finos amorfos com propriedades variadas. É possível encontrar diversos nomes para os alótropos amorfos do carbono, como exemplo temos: carbono tipo diamante (DLC – *diamond-like carbon*), carbono tipo polimérico (PLC – *polymeric-like carbon*) além de fulerenos C_x e outros.

Estruturas sólidas amorfas, como o vidro, não apresentam qualquer tipo de periodicidade e organização estrutural dos átomos. Para o caso destes materiais amorfos de carbono, inclusive o carbetto de silício, ocorre a existência de pequenas regiões cristalinas com configurações locais sp^3 (tetraédrica) ou sp^2 (planar) imersas em uma matriz amorfa, de modo que figuras de difração de Raios-X, por exemplo não apresentem as respostas usuais de materiais cristalinos^[1].

É possível, também, observar *dangling bonds*, defeitos na estrutura do material amorfo representado por ligações pendentes, estas comprometem a continuidade das ligações entre os átomos da estrutura. A concentração e o modo como o hidrogênio se encontra ligado à estrutura desempenham um papel muito importante na redução da densidade de defeitos profundos (justamente estas ligações não completas, as *dangling bonds*) presentes no material amorfo. Além de completar ligações pendentes, o hidrogênio ajuda a relaxar a rede amorfa (diminui o stress intrínseco do filme). Esta passivação é capaz de alterar significativamente as propriedades opto-eletrônicas do filme amorfo^[3].

Cada uma das formas alotrópicas de carbono amorfo listadas anteriormente apresentam diferentes proporções de hibridizações sp^1 , sp^2 e sp^3 , garantindo-lhes variadas propriedades. Assim como a Tabela 3.1, a Figura. 3.3 também exemplifica e ressalta a presença de cada hibridização na composição das diversas estruturas de carbono.

As propriedades ópticas destas formas alotrópicas de carbono amorfo depositado pelas técnicas descritas anteriormente podem sofrer variações que vão de características mais associadas à grafite até as do diamante.

Tabela 3.1 - Características de diversas formas de carbono (Fonte: adaptado de [2]).

Elemento	sp^3 [%]	H [%]	Densidade [g/cm ³]	Dureza [GPa]
Diamante	100	0	3.5	100
Grafite	0	0	2.3	-
ta-C	80-88	0	3.1	80
a-C:H (duro)	~40	30-40	1.6-2.2	10-20
a-C:H (mole)	~60	40-50	1.2-1.6	<10

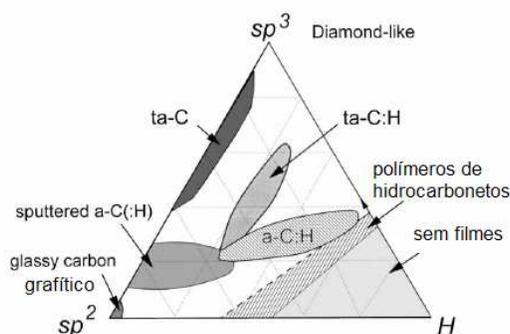


Figura 3.3 - Diagrama representativo das formas do carbono, suas hibridizações e a influência do hidrogênio. (Fonte: adaptado de [2])

Robertson^[2], Lettington^[4], Lifshitz^[5], entre outros^[6,7] estudaram as propriedades físicas destes filmes de carbono amorfo relacionando com as hibridizações presentes e também com parâmetros experimentais.

É observado que à medida que o carbono apresenta mais ligações sp^3 C-C, as propriedades do material tendem a valores próximo às do diamante. A Figura 3.4 é um gráfico de gap óptico por concentração de ligações sp^3 para uma deposição de filmes de carbono amorfo por diferentes técnicas.

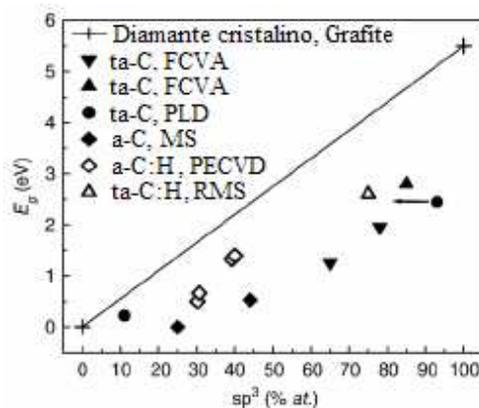


Figura 3.4 – Variação do E_g vs a concentração de sp^3 . (Fonte: adaptado de [7])

São relacionados materiais tipo ta-C, ta-C:H, a-C e a-C:H, crescidos pelas técnicas de FCVA, PLD (*Pulsed Laser Deposition*), magnetron sputtering (MS), PECVD e reactive magnetron sputtering (RMS).

De fato, ocorre que o gap óptico dos filmes com elevado número de ligações sp^3 , seja C-C ou C-H, é dominado pela pequena faixa de ligações sp^2 , na faixa dos 20%. Os estados π , das ligações sp^2 , são originadas por ligações mais fracas que os estados σ (da hibridização sp^3) encontrando-se em níveis de energia mais próximos do nível de Fermi, controlando a largura do gap^[8] entre as bandas de valência e condução do material, vide Figura 3.5.

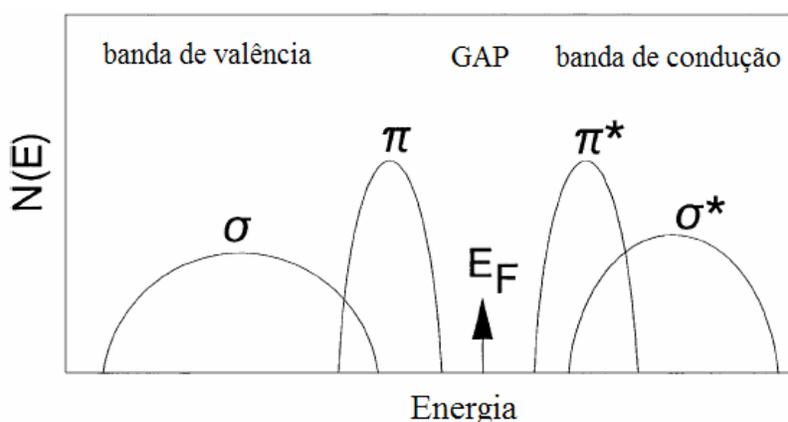


Figura 3.5 - Esquema da densidade de estados para a-C e a-C:H. (Fonte: adaptado de [2])

O índice de refração de estruturas de a-C varia entre 1,8 e 2,8^[1,2,5], a variação acompanha a passagem de um material tipo grafitico até um material muito duro tipo diamante (o diamante apresenta índice de refração próximo à 2,4).

Neste sentido os requisitos de uma camada antirrefletora podem ser satisfeitos pois índices de refração próximos a 2,0 e alto gap óptico podem ser obtidos pelas estruturas mencionadas acima.

3.2 - Carbeto de Silício

Ainda é possível utilizar um material presente na própria célula solar e formar uma camada antirrefletora com uma liga entre carbono e silício na proporção apropriada. Na verdade o carbeto de silício, SiC, ocorre quando a proporção estequiométrica entre C e Si é 1:1.

Dependendo desta proporção, diferentes formas entre carbono amorfo puro e silício amorfo puro, passando pelo carbeto de silício, podem ser obtidas. Este fato é interessante pois estas diferentes formas carregam diferentes propriedades ópticas, elétricas e mecânicas.

Assim como o carbono, o silício é tetravalente (possui 4 elétrons na camada de valência) e também se liga de forma tetraédrica, com hibridizações sp^3 . A Figura 3.6 representa a ligação de um cristal de carbeto de silício.

Esta ligação sp^3 tetragonal também fornece rigidez ao carbeto de silício cristalino. Aliás, o SiC é conhecido na indústria mecânica como um dos materiais mais duros, utilizado como cerâmicas, rebolos entre outros materiais^[9].

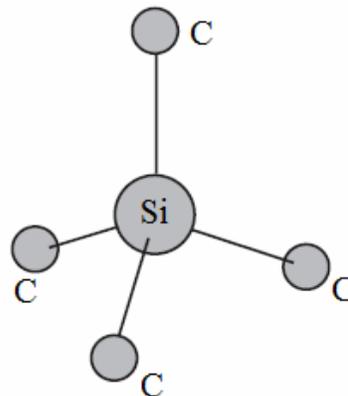


Figura 3.6 - Bloco fundamental dos Cristais de SiC. São 4 átomos de carbono ligados covalentemente com 1 átomo de silício no centro. (Fonte: adaptado de [9])

O carbeto de silício cristalino apresenta um alto valor para o gap óptico, variando entre 2,4 e 3,3 eV^[9] segundo o politipo do cristal. Isto faz com que ele seja apropriado para utilizações optoeletrônicas em ambientes de alta temperatura, pois o amplo gap minimiza efeitos de mudança de condutividade pela temperatura. Como exemplo de dispositivos temos: fotodiodos, LED's, entre outros^[10].

Juntamente às estabilidades mecânica e térmica, a estabilidade química apresentada tanto pela forma cristalina quanto pela amorfa faz com que o carbeto de silício seja frequentemente usado em sistemas ou dispositivos que atuem em ambientes críticos como em alta radiação, temperatura ou potência^[11]. Neste sentido, várias pesquisas exploram a aplicação deste alto gap óptico em células solares de aplicação terrestre e fora da atmosfera (onde pode haver uma degradação dos filmes devido ao elevado nível de radiação ultravioleta)^[11, 12,13].

Em se tratando de material amorfo, o gap óptico de um material composto de carbono e silício pode variar entre os valores do carbono amorfo (1 - 3 eV) e silício amorfo, que fica próximo à 1,8 eV. Como dito, filmes de carbeto de silício amorfo apresentam alto gap óptico, além disso podem ter índice de refração próximo ao valor de 2,0. A Figura 3.7 mostra a variação do índice de refração com o aumento da temperatura de deposição para um filme de SiC crescido por RMS (*reactive magnetron sputtering*).

A variação do índice de refração, assim como de outras características do filme é controlada pelos parâmetros de deposição. A deposição do carbeto de silício amorfo realizada neste trabalho, que será detalhada no capítulo seguinte (capítulo 4, seção 4.2.4), é ligeiramente diferente desta do trabalho de Kerdales *et al*^[14], porém é interessante notar a possibilidade de obtenção de propriedades apropriadas para camadas antirrefletoras (Tabela 2.1) a partir de técnicas de magnetron sputtering.

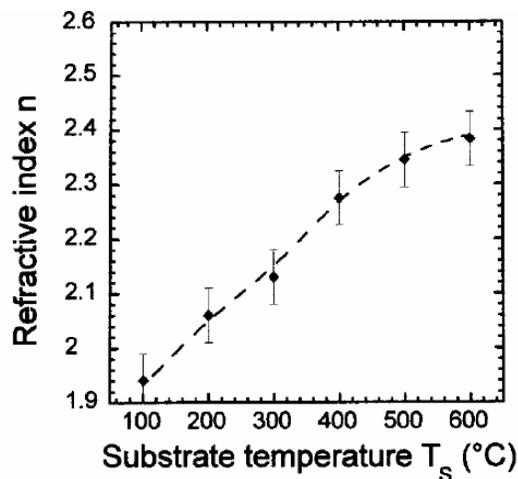


Figura 3.7 - Variação do índice de refração com a temperatura de deposição de SiC produzido por magnetron sputtering. (Fonte: adaptado de [14])

A partir das propriedades destas estruturas de carbono amorfo, carbono amorfo hidrogenado e carbeto de silício amorfo hidrogenado, são obtidos filmes finos com características ópticas adequadas para uso como camada antirrefletora em células solares de silício cristalino. Os capítulos seguintes descrevem a atividade experimental utilizada em cada técnica e os resultados de cada tipo de material.

Referências:

- [1] H. O. Pierson. “*Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes – Properties, Processing and Applications*”. Noyes Publications. Park Ridge, New Jersey. 1992
- [2] J. Robertson. “*Materials Science and Engineering R.*”. Vol. 37, pp 129. 2002.
- [3] L. R. Muniz. “*Cristalização do Germânio Amorfo Induzida por Alumínio: Caracterização por Espectroscopia Raman*”. Dissertação de Mestrado em Física, UNICAMP - 2007.
- [4] A. H. Lettington. “*Carbon*”. Vol. 36, N. 5-6, pp 555. 1998.
- [5] Y. Lifshitz. “*Diamond and Related Materials*”. Vol. 5, pp 388. 1996.
- [6] S. Pisana, S. K. O’Leary and S. Zukotynski. “*Journal of Non-Crystalline Solids*”. Vol. 351, pp 736. 2005.
- [7] S. Kassavetis, P. Patsalas, S. Logothetidis, J. Robertson and S. Kennou. “*Diamond and Related Materials*”. Vol. 16, pp 1813. 2007.
- [8] R. G. Lacerda. “*Propriedades Mecânicas de Filmes Finos de Carbono Amorfo Hidrogenados*”. Dissertação de Mestrado em Física, UNICAMP – 1998.
- [9] S. E. Saddow, and A. Agarwal, “*Advances in Silicon Carbide Processing and Applications*”. Artech House Inc. 2004.
- [10] J. A. Kalomiros, A. Papadopoulos and S. Logothetidis. “*Physical Review B*”. Vol. 49, No. 12, pp 8191. 1994.
- [11] S. Kerdiles, R. Rizk, A. Pérez-Rodríguez, B. Garrido, O. González-Varona, L. Calvo-Barrio and J. R. Morante. “*Solid-State Electronics*”. Vol. 42, No. 12, pp 2315. 1998.
- [12] N. I. Klyui, V. G. Litovchenko, A. G. Rozhin, V N. Dikusha, M. Kittler and W. Seifert. “*Solar Energy Materials & Solar Cells*”. Vol. 72, pp 597. 2002.
- [13] G. Ambrosone, U. Coscia, S. Lettieri, P. Maddalena, C. Privato and S. Ferrero. “*Thin Solid Films*”. Vol 403-404, pp 349. 2002.
- [14] S. Kerdiles, A. Berthelot, F. Gourbilleau and R. Rizk. “*Applied Physics Letters*”. Vol. 76, No 17, pp 2373.2000.

Capítulo 4 : Técnicas Experimentais

Nesta seção serão apresentados de maneira mais completa os instrumentos experimentais utilizados durante as várias tarefas deste trabalho. Inicia-se com a descrição do processo de desenvolvimento e caracterização das células solares. Depois, as técnicas de crescimentos dos filmes usados como camadas antirrefletoras nas células. E por fim, os instrumentos utilizados para se fazer caracterizações ópticas dos filmes e de performance das células solares.

4.1 - Células de Silício Cristalino

As células solares de silício são produzidas a partir de uma sequência de etapas envolvendo processos químicos e físicos. O esquema deste processo encontra-se na Figura 4.1. Começa-se com a limpeza e desbaste das lâminas (*wafers*) de silício monocristalino em solventes químicos (detergente, acetona e álcool).

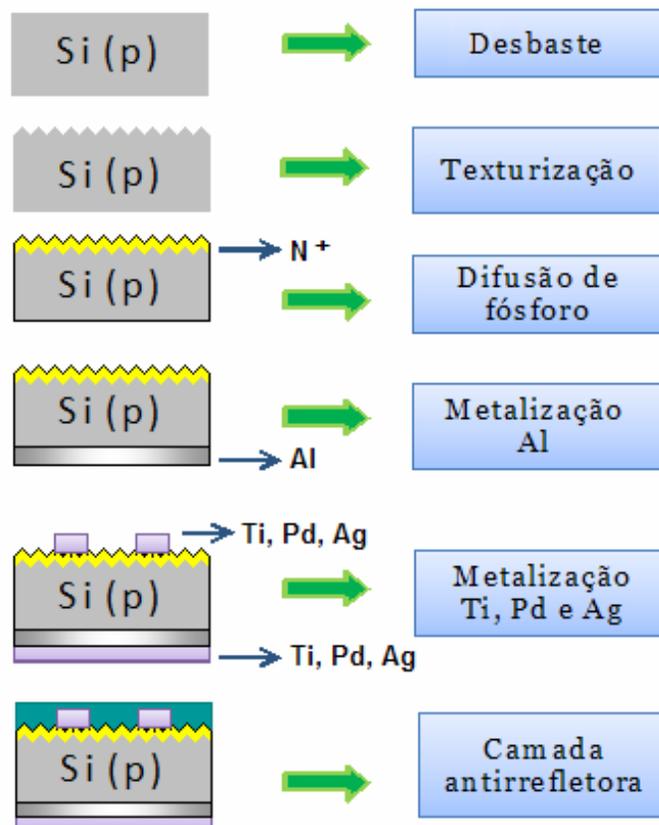


Figura 4.1 - Esquema com as etapas típicas de produção de células de silício com junção pn por difusão de fósforo.

Para que a limpeza consiga ter maior eficiência esta é realizada sempre da seguinte maneira:

- imersão das lâminas de silício em solução de tricloroetileno, previamente aquecido até o início da ebulição, de grau P.A. (Para Análise), em um sistema de ultrassom por 3 minutos (o processo é repetido mais 2 vezes);
- imersão das lâminas em acetona aquecida (P.A.), e em seguida 3 minutos no ultrassom. Troca-se a acetona e repete-se este passo mais duas vezes;
- imersão das lâminas em álcool etílico aquecido (P.A.) e em seguida ao ultrassom, também por 3 minutos. Troca-se o álcool e novamente repete-se este passo mais duas vezes;
- imersão em água deionizada, em ultrassom por 3 minutos (o processo é repetido mais 2 vezes);
- secagem das lâminas com fluxo de nitrogênio gasoso seco.

Após a limpeza acima é feita uma decapagem da lâmina de silício. O intuito da decapagem é eliminar defeitos superficiais, residuais do processo de corte, assim como retirar possíveis contaminantes que estejam adsorvidas na superfície da lâmina. Os seguintes passos são realizados:

- imersão das lâminas em uma solução de NaOH (hidróxido de sódio), concentração de 30% em peso, à temperatura de ebulição por 11 minutos;
- enxágue das lâminas com água deionizada, em ultrassom por 3 minutos (3 vezes);
- secagem das lâminas com fluxo de nitrogênio gasoso seco.

Algumas células solares foram fabricadas com superfície texturizada, utilizando um processo de corrosão anisotrópica que forma micro pirâmides na superfície da lâmina. Este procedimento é feito antes da difusão. Para a formação destas estruturas na superfície do silício tipo <100> é usado um ataque químico. Isto é feito, pois a solução reage com os planos <100> em uma taxa maior que com os planos <111>, resultando em uma exposição dos planos <111> criando pirâmides de base quadrada. O procedimento técnico é o seguinte:

- preparação de solução de NaOH 2% em isopropanol 9%;
- aquecimento da solução à 85°C;
- imersão das lâminas por 10 minutos;
- limpeza.

Após a limpeza e a decapagem (e da texturização, nos casos onde ela foi realizada), as células estão prontas para a difusão. Em resumo as condições usuais realizadas no processo de difusão são:

- o fluxo de N_2 sobre o $POCl_3$ = 50 ml/min;
- o fluxo de N_2 = 2l/min;
- o fluxo de O_2 = 118 ml/min;
- o temperatura = 950°C;
- o tempo de difusão = 20 min.

O processo de difusão ocorre nas duas faces, conforme ilustrado na Figura 4.2, assim uma das faces precisa ter este acúmulo de fósforo removido. Isto é feito protegendo uma das faces com pixe e atacando a outra quimicamente. A seguinte solução é utilizada:

- o solução aquosa de HF (10%) para remoção do óxido;
- o solução ácida para remoção da camada: 2HF : 15 HNO₃ : 5 CH₃COOH, por 2 minutos;
- o por fim, imersão em água deionizada em ultrassom por 3 minutos (repete-se por 3 vezes).

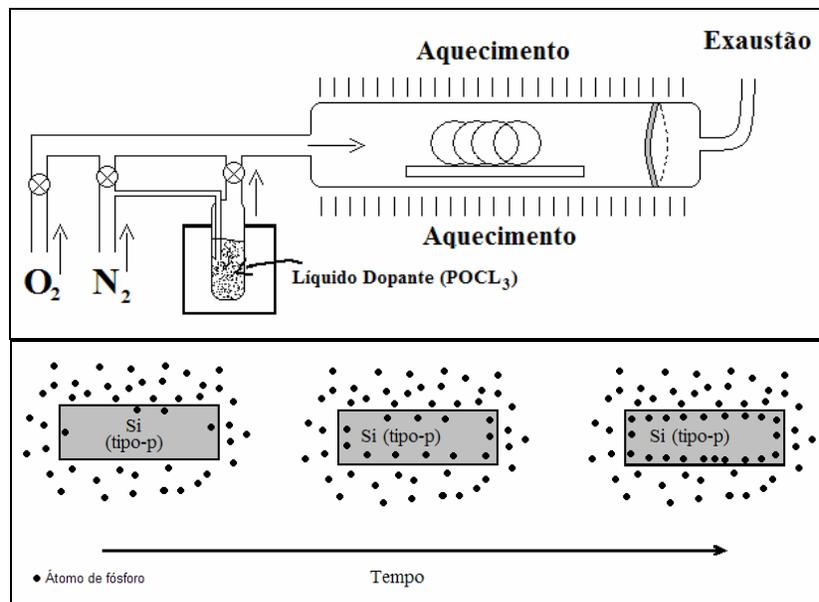


Figura 4.2 – Esquema do forno (acima) e do processo de difusão de fósforo nas lâminas (abaixo).

Após a difusão de fósforo, formando a camada n, dando origem a um a junção p-n temos a parte principal de uma célula solar pronta. Realiza-se então a evaporação de alumínio na face posterior da célula. Este passo tem o objetivo de criar um campo adicional na superfície

traseira (*back surface field*). Este campo adicional aumenta a tensão de circuito aberto. Isso é alcançado com a evaporação do alumínio seguido de recozimento. Deste modo o alumínio difundiu-se pela superfície posterior do silício. Os parâmetros da deposição e do recozimento são:

- deposição de 500 nm de alumínio em alto vácuo por evaporação térmica;
- recozimento a 650 °C por 10 minutos em atmosfera de nitrogênio;
- remoção de alumínio residual em solução de 40% de HF (ácido fluorídrico);
- lavagem com água deionizada;
- secagem com nitrogênio gasoso seco.

Em seguida é feita a deposição do contato elétrico propriamente dito, formado por titânio, paládio e prata (depositado em seqüência e nesta ordem) nas duas superfícies da célula. São utilizados cerca de 30 nm de Ti, 30 nm de Pd e 500 nm de Ag.

Para o contato superior, a deposição ocorre numa área restrita, para evitar a absorção e reflexão da luz solar nos contatos. Para isso usa-se uma simples máscara que permitir a deposição na área desejada. A grade ocupa uma área de 10% a 12% da superfície frontal, a Figura 2.6 ilustra o formato final da grade metálica.

Por fim, realizamos a deposição da camada antirrefletora, esta possui um procedimento para cada tipo de estrutura que foram realizadas, os diversos filmes finos utilizados são a seguir comentados.

4.2 - Filmes Finos

A deposição dos filmes ocorreu em diferentes substratos. Inicialmente, para o estudo de suas características, estes foram depositados sobre silício e *corning glass 7059*. A Tabela 4.1 traz as principais características físicas destes substratos.

Tabela 4.1 – Propriedades físicas dos substratos mais utilizados.

	Silício	Corning Glass 7059
Composição	Si <111>	Borosilicato (Si, O, Al e Ba)
Densidade [g/cm ³]	2,33	2,76
Espessura [µm]	380	400
Índice de Refração (~600 nm)	3,9	1,5
Transmitância no visível (300-700 nm) [%]	~ 0	> 90
Refletância no visível (300-700 nm) [%]	30-50	~ 4

O roteiro seguido para as experiências foi somente depois que as propriedades ópticas dos filmes estavam adequadas para a utilização como camadas antirrefletoras é que estes foram depositados sobre as células solares de silício cristalino.

4.2.1 - Spray térmico de dióxido de estanho

Uma técnica de deposição por Spray termoquímica é realizada para a deposição de um filme fino de dióxido de estanho (SnO_2). O esquema do aparato está ilustrado na Figura 4.3.

Uma solução de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (tetracloroeto de estanho penta-hidratado) dissolvido em álcool é o precursor do estanho.

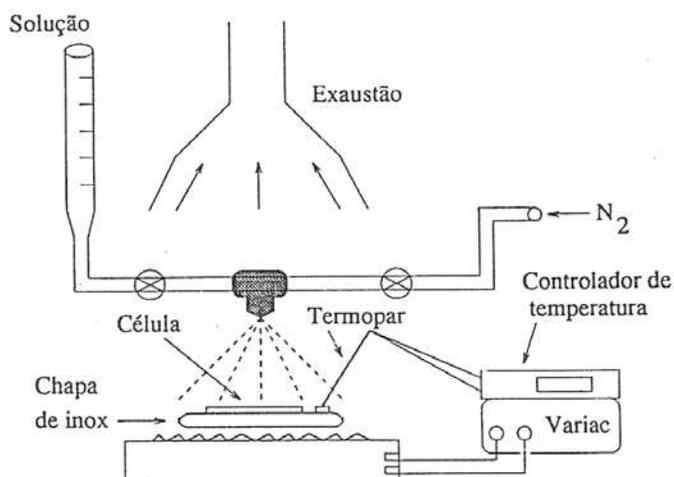


Figura 4.3 - Esquema do aparato para deposição de SnO_2 sobre as células solares.

Os procedimentos seguem a seguinte ordem:

- preparação da solução: 14 g de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ para 200 ml de etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$);
- fluxo de nitrogênio (N_2) à 7 l/min;
- aquecimento da chapa à 250 °C;
- aquecimento da célula por 40 segundos sem fluxo;
- liberação do fluxo $\text{N}_2 + \text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
- interrupção do fluxo quando a espessura correta é atingida (em nosso caso usamos a coloração azul típica das células solares, indicando que a espessura de aproximadamente 80 nm foi alcançada).

O tempo típico para o crescimento de filmes adequados à camada antirrefletora é de 50 segundos, ou seja, uma taxa de crescimento de 1,0-1,5 nm/s.

4.2.2 – Carbono Amorfo depositado por *Glow Discharge*

Para a deposição de filmes finos de carbono amorfo pela técnica de *glow discharge* (ou PECVD - *plasma enhanced chemical vapour deposition*) foi utilizado um sistema de deposição de filmes em alto vácuo da LEYBOLD-HERAEUS (modelo Z 400) com um gerador de 13,56 MHz de frequência da marca Dressler Cesar modelo 1310, utilizado para decompor as moléculas de metano em íons positivos e elétrons. Este sistema permite o uso das técnicas de RF sputtering e Glow Discharge^[1] e conta com uma bomba mecânica seca (sem óleo) EcoDry M15 - LEYBOLD e uma turbomolecular modelo TMP 600C com controlador TURBOTRONIK NT20 +TMP 1100C, ambos LEYBOLD. Monitores de pressão tipo Pirani, manômetro capacitivo MKS Baratron, controladores de fluxo para gases, um monitor de espessura, termopar, fonte de rádio frequência, entre outros fazem parte do sistema de periféricos e controle. O esquema da Figura 4.4 ilustra a câmara.

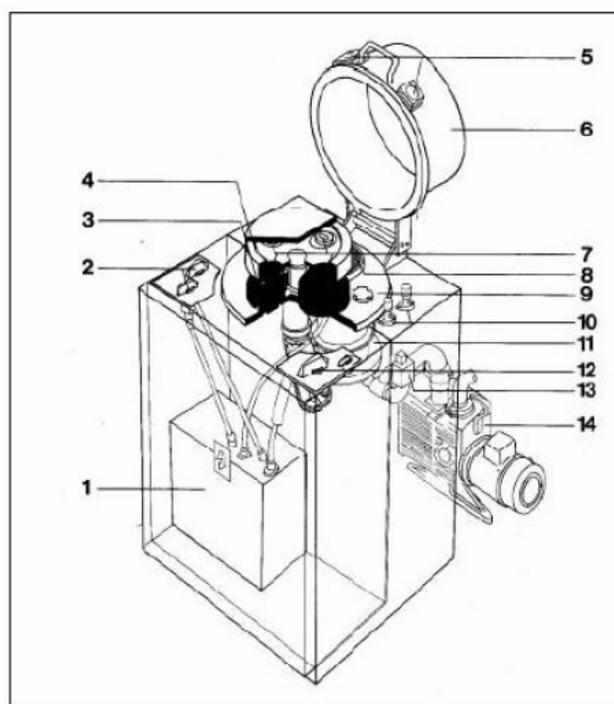


Figura 4.4 - Esquema da câmara de alto vácuo utilizada para RF sputtering e glow discharge.
(Legenda: 1 - fonte de rádio frequência; 2 - chaves seletoras do catodo; 3 - eletrodos; 4 - disco giratório; 5 - janelas; 6 - tampa; 7 - aquecedores; 8 - saída para sistema de vácuo; 9 - apoio; 10 - entrada de gases; 11 - bomba turbo; 12 - seletor do porta-alvo; 13 - válvula magnética ; 14 - bomba mecânica).Ref. [1].

No filme de a-C:H tipo PLC o substrato foi colocado no anodo (aterrado) enquanto o catodo foi polarizado à -400V e sob uma pressão de 10×10^{-3} mbar. O gás de trabalho foi o metano (CH₄), não foi realizado qualquer aquecimento no substrato. O único processo anterior

à deposição é a atuação de um plasma de argônio (Ar) para uma limpeza na superfície do substrato visando uma melhor adesão do filme. O tempo de deposição ficou em torno de 22 minutos.

A estrutura tipo DLC foi obtida através do mesmo sistema da Figura 4.4 porém com parâmetros de trabalho ligeiramente diferentes. O substrato foi posicionado no catodo, o qual foi polarizado a -90V. A pressão de trabalho foi de 8×10^{-3} mbar, utilizando também o gás metano. Um rápido procedimento de limpeza com plasma de argônio também foi efetuado. Aqui, o tempo para crescimento das camadas antirrefletoras foi de aproximadamente 15 minutos.

A Figura 4.5 ilustra a diferença de potencial existente próximo aos eletrodos, anodo (+) e catodo (-). Percebe-se que numa situação estável, a queda de potencial no catodo é maior que no anodo. Como resultado, os filmes depositados no anodo são levemente bombardeados pela autopolarização do plasma (20 a 50 eV) e tem características poliméricas, com altas concentração de ligação C-H. Por outro lado, os filmes depositados no catodo são fortemente bombardeados (neste caso acima de 90 eV) e são materiais muito duros, com concentrações intermediárias de ligação C-C sp^3 , conhecidos com carbono tipo diamante (*diamond-like carbon* - DLC)

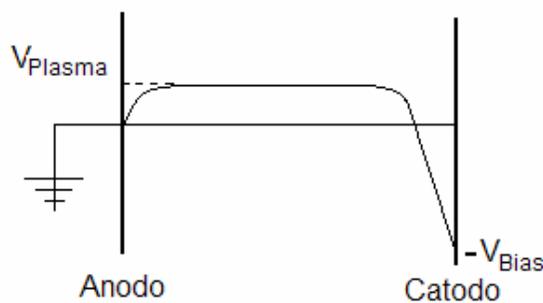


Figura 4.5 - Perfil do potencial elétrico entre os eletrodos. (Ref. Adaptado de [2]).

4.2.3 – Carbono amorfo via FCVA

Os filmes de carbono tetraédrico (ta-C) foram depositados pela técnica FCVA (*Filtered Cathodic Vacuum Arc*) esquematizado na Figura 4.6. Este sistema foi projetado e construído como parte da tese de doutorado de Myriano H. de Oliveira Jr.

A amostras estudadas foram depositadas utilizando-se um arco elétrico com corrente de 190A, pulsada com frequência de 3Hz. A corrente elétrica do arco é a mesma utilizada no filtro magnético na seleção de íons C^+ para a deposição do ta-C.

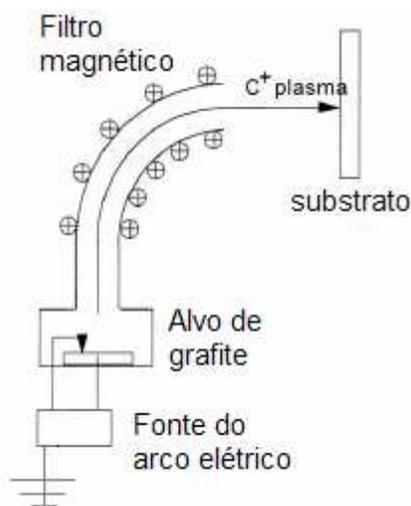


Figura 4.6 - Esquema de um sistema de deposição de filmes de carbono por FCVA. (Fonte: adaptado de [2])

A pressão de base de operação do sistema foi de $2,7 \times 10^{-7}$ mbar e a de deposição (canhão de FCVA ligado) foi de $6,6 \times 10^{-5}$ mbar. O sistema de vácuo é um sistema limpo, isto é, as bombas (uma turbo-molecular e uma mecânica) não utilizam óleo, são bombas secas. As amostras foram depositadas em substratos de Si <111> e vidro Corning Glass 7059 à temperatura ambiente com o porta substrato aterrado, desta forma a energia cinética dos íons C^+ na deposição é simplesmente a energia com que estes são extraídos da fonte de carbono empregada (catodo), um tarugo de grafite de alta pureza, pelo processo de arco voltaico. Esta energia, de acordo com a literatura, é de cerca de 20eV.

Antes das deposições os substratos são submetidos a uma feixe de íons de Ar com energia de 100eV para a remoção de impurezas adsorvidas em suas superfícies, facilitando assim a aderência dos filmes. Mesmo com esse procedimento os filmes ta-C continuam não apresentando uma boa aderência em vidro Corning Glass 7059. Isso ocorre pelo fato das amostras ta-C crescidas por este processo apresentarem altos valores de tensão mecânica (stress intrínseco). Entretanto houve uma melhora significativa quanto à aderência em Si. Todas as amostras foram crescidas sob as mesmas condições exceto pelo tempo de deposição, variando assim, somente suas espessuras.

4.2.4 - Carbetos de silício depositado por rf sputtering ($a-Si_xC_y:H$)

Para o desenvolvimento das ligas de carbeto de silício foi utilizado o mesmo sistema adotado para a deposição das camadas de a-C:H pela técnica PECVD. Entretanto, utilizamos a técnica de RF sputtering para o crescimento destas ligas. A pressão total de deposição foi de

8×10^{-3} mbar, composta de argônio e uma pressão parcial de $0,8 \times 10^{-3}$ mbar de H_2 (gás hidrogênio), ou seja, 10% da pressão total. O hidrogênio foi usado para garantir a adesão do filme via diminuição do stress e obtenção do índice de refração desejado.

O alvo de trabalho, um disco de 75 mm de diâmetro por 4 mm de espessura de grafite puro, foi posicionado acima do catodo aterrado. Sobre o anodo é injetado um sinal de 13,56 MHz e uma tensão de Bias de -1000V. As diferentes composições foram obtidas variando-se a relação na área do alvo entre carbono e silício. O precursor de silício foi uma lâmina com orientação <111> da Wacker tipo p (ou seja, com impureza de boro) de 75 mm de diâmetro por 350 μm de espessura, cortado em forma de pedaços de pizza. A Figura 4.7 ilustra a posição dos eletrodos, substrato e alvo.

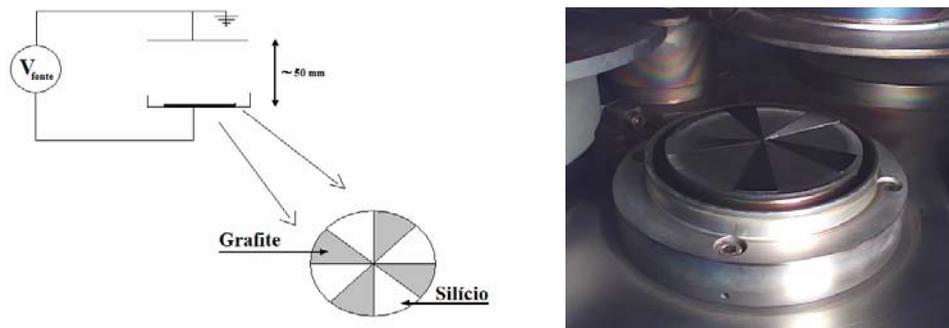


Figura 4.7 - Ilustração do alvo e do sistema de eletrodos na produção de $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$. Em destaque uma foto do alvo.

O procedimento para a deposição foi o seguinte:

- obtém-se uma pressão de base da ordem de 1×10^{-6} mbar;
- desloca-se o substrato/célula da região acima do alvo (a intenção é evitar a deposição irregular do início do processo);
- admite-se H_2 até a pressão de $0,8 \times 10^{-3}$ mbar;
- admite-se Ar até a pressão de 8×10^{-3} mbar;
- realiza-se um procedimento de “by pass” elevando rapidamente o valor da pressão na câmara até próximo de 2×10^{-2} mbar, liga-se a fonte e damos o *start* na fonte de rf;
- com o plasma estabelecido volta-se à pressão de deposição (8×10^{-3} mbar);
- com o plasma estável, retornamos o substrato/célula acima do alvo e iniciamos a deposição.

O tempo típico para a deposição destes filmes varia conforme a proporção de silício/carbono no alvo, os tempos e as taxas de crescimento dos filmes serão apresentadas com mais detalhes no capítulo 5.

Para as caracterizações dos materiais desenvolvidos e das células solares foram utilizados um perfilômetro, um espectrofotometro, um simulador solar e medidas de RBS no LAMFI do IF/USP. Medidas da espessura dos filmes foram realizadas em um perfilômetro VEECO DEKTAK 150. Este equipamento possui boa precisão para medida de filmes finos da ordem de até 50 nm. As medições de transmitância e refletância integrada nos substratos de silício e Corning Glass 7059 foram realizadas no Laboratório de Ensino de Óptica do IFGW da Unicamp. Foi utilizado um espectrofotômetro da marca Perkin Elmer modelo Lambda 9_UV-VIS-NIR (ultravioleta, visível e infravermelho próximo). A faixa de operação deste aparelho pode ir de 185 à 3200 nm^[3].

A partir dos dados de transmitância e refletância, ou seja T ou R versus λ , são utilizados dois procedimentos para obtenção de parâmetros ópticos como coeficiente de absorção, gap óptico e índice de refração:

1) o primeiro é a utilização de um software livre PUMA^[4,5], desenvolvido na UNICAMP, que fornece a espessura do filme (t), o coeficiente de extinção (k) e o índice de refração (n) de filmes finos. Esta ferramenta possui uma grande vantagem pois consegue ajustar espectros de filmes finos, os quais, em geral, não apresentam franjas de interferência, as quais são utilizadas de maneira direta para obtenção das propriedades anteriores^[6];

2) o segundo método utiliza-se dos espectros de reflexão integrado dos filmes finos sobre silício. Ele é descrito por Hantehzadeh *et al*^[7]. O método consiste em, utilizando a equação 32, obter o índice de refração do filme a partir do mínimo da reflexão do filme e do índice de refração do silício (o índice de refração do silício pode ser facilmente encontrado^[8,9]), em seguida, pode-se utilizar este valor calculado para o índice de refração do material e o comprimento de onda deste ponto de mínimo na equação 26 para estimar a espessura do filme. Vale ressaltar que este método só pode ser utilizado se a espessura do filmes estiver apropriado para se obter anti-reflexão, o que era o caso em nosso trabalho. A vantagem deste método é que ele não necessita de franjas de interferência, o que requer filmes de centenas de nanômetros. Estes métodos de cálculo da espessura dos filmes foram comparados entre si e com os valores da perfilometria.

Com o arquivo gerado pelo software PUMA, é possível obtermos uma estimativa do coeficiente de absorção do filme. A equação 34 relaciona o coeficiente de extinção com o coeficiente de absorção.

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda}k \quad (\text{Eq. 34})$$

A relação de $T_{auc}^{[10]}$, equação 35, foi utilizada para a obtenção do $E_{T_{auc}}$.

$$(\alpha \cdot h\nu)^{\frac{1}{2}} = B(h\nu - E_{T_{auc}}) \quad (\text{Eq. 35})$$

Com isso E_{04} e $E_{T_{auc}}$ puderam ser obtidos, sendo que o E_{04} foi utilizado preferencialmente ao $E_{T_{auc}}$ como referência para comparação dos valores de gap óptico dos filmes depositados como camadas antirrefletoras.

Para a análise da eficiência e da corrente das células solares, utilizou-se um simulador solar “caseiro”, ligeiramente adaptado de Marques^[11]. A Figura 4.8 ilustra o sistema utilizado para caracterizar as células solares.

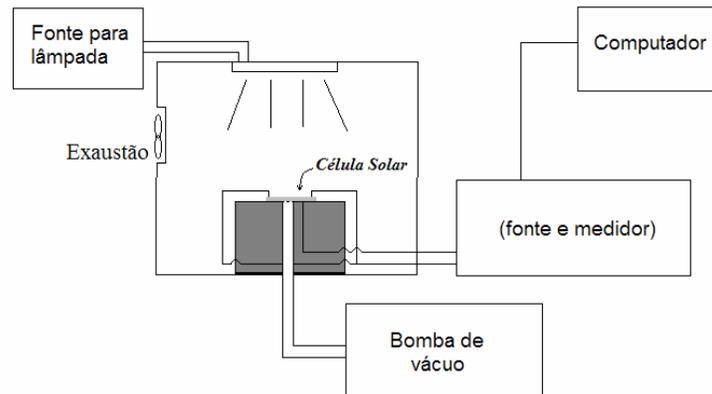


Figura 4.8 - Ilustração do sistema de caracterização das células solares.

O aparato é constituído basicamente de uma lâmpada de tungstênio-halogênio, uma fonte de corrente que a alimenta e um sistema de exaustão. Um sistema de eletrodos que sustenta e faz o contato elétrico com a célula. Uma fonte KEITLHEY responsável pela geração de um sinal de tensão (polarização) e consequente medida da corrente. Há ainda uma pequena bomba de vácuo utilizada para melhorar o contato da célula solar com o eletrodo. O medidor encontra-se conectado a um computador, o qual controla e armazena os dados experimentais de tensão e corrente da célula.

Para as amostras de carbetos de silício, fez-se necessário a realização de medidas da proporção entre carbono e silício presente nos filmes. Para isto foram realizadas medidas com a técnica de RBS (*Rutherford Back Scattering*). Estas medidas baseiam-se na análise de íons retroespalhados de um feixe incidente com composição, energia, entre outras propriedades, bem determinadas sobre a amostra. Estas medidas foram feitas no LAMFI (Laboratório de Materiais e Feixes Iônicos) do Instituto de Física da USP.

Referências:

- [1] Manual de operação de *Leybold-Heraeus RF Sputtering and Glow Discharge system*.
- [2] J. Robertson. “*Materials Science and Engineering R.*”. Vol. 37, pp 129. 2002.
- [3] <http://www.ifi.unicamp.br/~accosta/> (Visitado em jan/2009)
- [4] E. G. Birgin, I. Chambouleyron, and J. M. Martínez, “*Journal of Computational Physics*”. Vol. 151, pp 862. 1999.
- [5] <http://www.ime.usp.br/~egbirgin/puma/> (Visitado em jan/2009)
- [6] J. C. Manificier, J. Gasiot and J. P. Fillard. “*Journal of Physics E. Scientific Instruments*”. Vol. 9, pp 1002. 1976.
- [7] M. R. Hantehzadeh, M. Ghoranneviss, A. C. Sari, F. Sahlani, A. Shokuhi and M. Shariati. “*Thin Solid Films*”. Vol. 515, pp 547. 2006.
- [8] <http://www.luxpop.com/> (visitado em Jan/2009).
- [9] <http://refractiveindex.info/> (visitado em Jan/2009)
- [10] S.E. Rodil, S. Muhl, S. Maca and A. C. Ferrari. “*Thin Solid Films*”. Vol 433, pp 119. 2003.
- [11] F. C. Marques. “*Células Solares com Estrutura Semicondutor-Isolante-Semicondutor (SIS) – SnO₂/SiO₂/(n)Si*”. Dissertação de Mestrado em Física, UNICAMP – 1984.

Capítulo 5 : Camadas Antirrefletoras

Neste capítulo apresentamos diversos resultados referentes à aplicação das estruturas de carbono amorfo, carbeto de silício e dióxido de estanho como camadas antirrefletoras. Serão exploradas algumas propriedades da deposição destas estruturas, características ópticas dos filmes, assim como parâmetros de operação de células solares recobertas com camadas antirrefletoras destes materiais.

As seguintes subseções destacam cada material individualmente e, por fim, uma comparação entre estes será apresentada realçando os resultados e as diferenças obtidas.

5.1 – Dióxido de Estanho

Com o intuito de comparação, camadas antirrefletoras de SnO₂ foram depositadas pela técnica de spray químico descrita no capítulo anterior. Este material foi escolhido por ter propriedades apropriadas, como veremos a seguir, e por ser muito usado há muito tempo na indústria fotovoltaica e no nosso grupo de pesquisa.

Os parâmetros obtidos a partir da deposição sobre vidro e silício foram: taxa de crescimento, gap óptico, índice de refração, coeficiente de absorção e refletância sobre silício. Em relação à deposição destes filmes sobre células, primeiramente foram analisadas a variação percentual da densidade de corrente de curto-circuito, do fator de forma e da eficiência das células como função da temperatura. Posteriormente, foi calculada a variação da densidade de corrente de curto-circuito para uma condição ótima, para que esta fosse utilizada como referência.

A Tabela 5.1 exhibe resultados que indicam algumas propriedades do filme estudado. Pode ser visto que, em relação às exigências da Tabela 2.1, o dióxido de estanho apresenta-se como boa alternativa, ou seja, é transparente (com banda proibida de cerca de 3 eV) e tem índice de refração igual a 2, atendendo à condição da equação 33.

Tabela 5.1 – Propriedades do filme de SnO₂.

E_{04} [eV]	$3,0 \pm 0,3$
n (~ 600 nm)	$2,0 \pm 0,4$
Taxa de crescimento [Å/s]	~ 13

Por apresentar um índice de refração tão próximo do desejado, os filmes de SnO₂ apresentam a capacidade de diminuir drasticamente a refletividade de uma lâmina de silício próximo a um comprimento de onda específico (característica de uma única camada antirrefletora). A Figura 5.1 traz o espectro de refletância de um filme típico de SnO₂ depositado à 200°C.

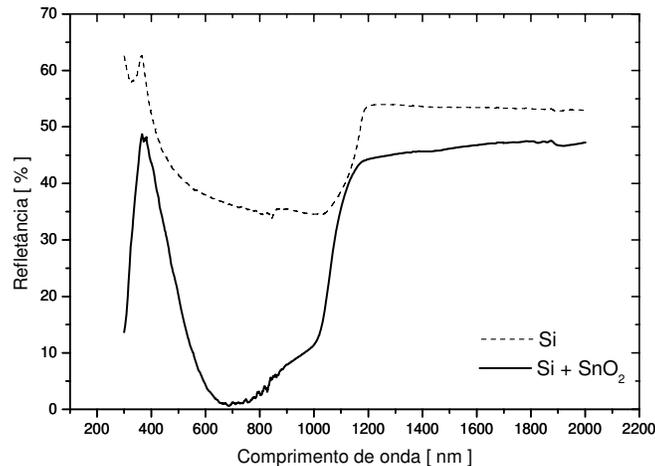


Figura 5.1 – Espectro de refletância de uma lâmina de silício polido e de um filme de SnO₂ de (86 ± 8) nm depositado sobre uma lâmina de silício polido .

Utilizando-se destas boas condições de alto gap e baixa reflexão para a região de interesse, foram depositadas camadas antirrefletoras em células de silício. A melhor resposta é a seguir apresentada, em uma curva de densidade de corrente versus tensão. O resultado antes e o depois de depositado a camada de SnO₂ são comparados para que se tenha uma boa impressão sobre a variação da densidade de corrente de curto-circuito (V igual a zero).

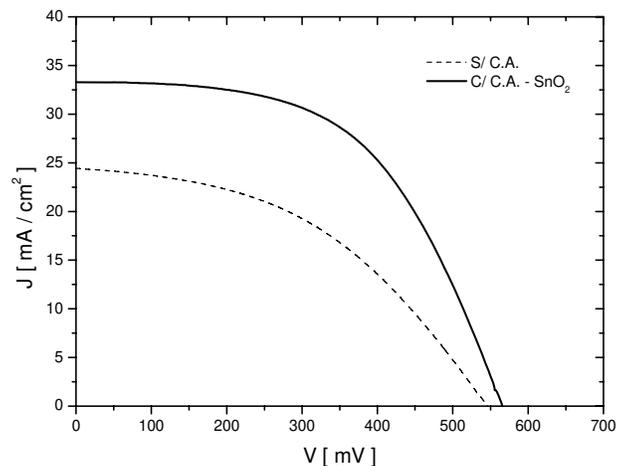


Figura 5.2 - Curva característica JxV para uma célula de silício, antes e após a deposição da camada antirrefletora de SnO₂.

Para melhor observação dos parâmetros da célula, a tabela a seguir (Tabela 5.2) resalta as propriedades de operação do dispositivo fotovoltaico, também antes e depois da aplicação da camada antirrefletora.

Tabela 5.2 – Variação de parâmetros da célula de silício da melhor camada antirrefletora de SnO₂.

Parâmetro	SnO ₂	
	Antes	Depois
V _{ca} [mV]	545	566
FF [%]	44,2	54,0
η [%]	5,9	10,2
J _{cc} [mA/cm ²]	24,5	33,3
Δ(J _{cc}) [%]	36	
Δ(η) [%]	73	

Um altíssimo valor para o aumento da eficiência é encontrado, este número não é consequência apenas da camada antirrefletora. A deposição desta camada ocorreu sobre uma chapa à temperatura de aproximadamente 200 °C, isso contribui para um recozimento dos contatos elétricos, ou seja, uma melhora na junção metal-semicondutor, contribuindo para diminuição da resistência série do dispositivo e, portanto, diminuindo perdas elétricas. Isto aconteceu porque a qualidade da célula não era muito boa, permitindo um aumento significativo da eficiência pela simples melhora dos contatos elétricos, como indica o aumento no fator de preenchimento. Como melhora de procedimento, sugere-se um passo de recozimento em gás de síntese (mistura de N₂ e H₂) ou somente em N₂ a 400°C anterior a deposição da camada antirrefletora, para eliminar este efeito dos contatos metálicos no processo de deposição dos filmes antirrefletores.

Por fim, apresentamos um resultado obtido para que fosse possível caracterizar melhor o ponto de deposição destes filmes em relação à temperatura. As Figuras 5.3 e 5.4 mostram como a refletância, o gap óptico e as variações percentuais de densidade de corrente e eficiência se alteram com a temperatura de deposição.

Pode ser visto que a faixa de melhor resultado se encontra entre 200 e 300 °C.

No que se refere à diminuição da refletância do silício, não há grandes alterações, o espectro de maneira geral não se altera significativamente com a variação da temperatura (Figura 5.3).

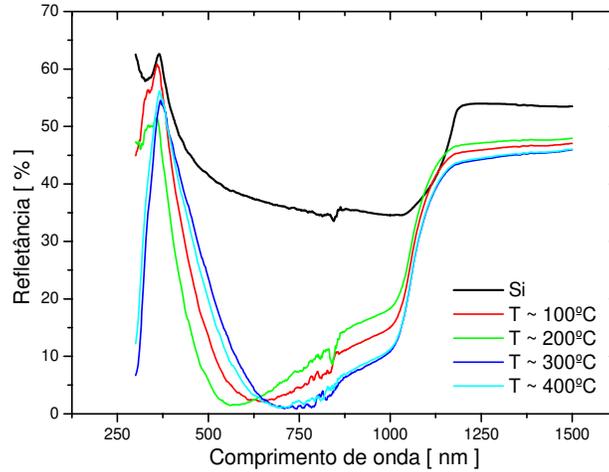


Figura 5.3 - Espectro de refletância de 4 filmes de SnO₂ depositados sobre silício em diferentes temperaturas.

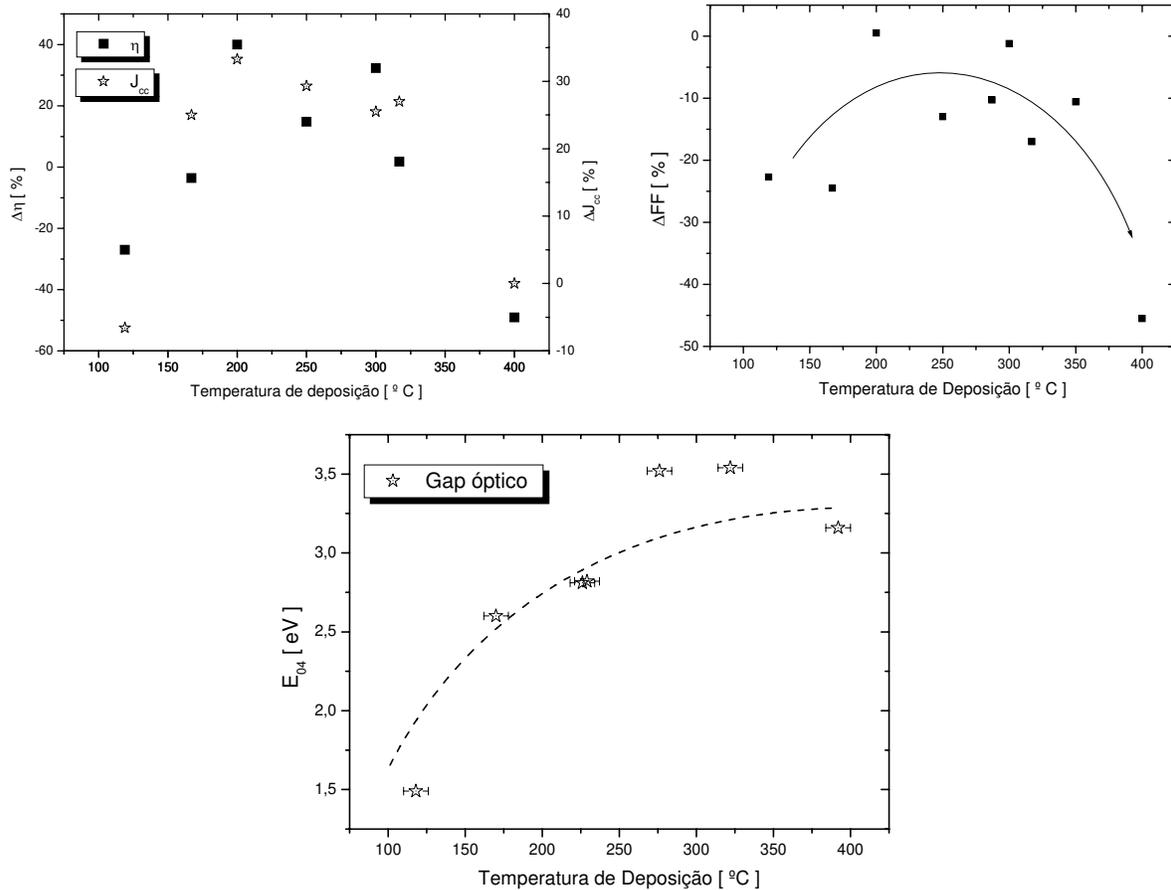


Figura 5.4 – Variação da eficiência, da densidade de corrente de curto-circuito, do fator de preenchimento antes e depois da deposição da camada antirrefletora de SnO₂ como função da temperatura de deposição. E, abaixo, a variação do gap óptico com a temperatura de deposição.

Por outro lado, a variação percentual da densidade de corrente de curto-circuito e da eficiência do dispositivo indicam que há existência de uma região preferencial. Para altas

temperaturas o gap óptico apresenta um alto valor ($> 3,0$ eV), porém a melhora na célula não ocorreria, possivelmente o contato elétrico do dispositivo é afetado, pois um indicador deste fato é a diminuição do fator de preenchimento da célula. Para temperaturas inferiores, ocorre a diminuição do gap óptico (o filme tende a ser mais amorfo) levando à uma maior absorção e consequente diminuição da eficiência e da corrente gerada, além do fato da taxa de crescimento do filme também se reduzir com o decréscimo da temperatura de deposição.

5.2 – Camadas de Carbono Amorfo

5.2.1 – Filmes tipo polimérico

Os filmes crescidos por PECVD no anodo aterrado, apresentam sempre uma polarização que não é muito bem definida, pois esta é referente ao plasma (como indica a Figura 4.5). Tipicamente encontra-se uma diferença energética entre plasma e eletrodo de 20-30 eV. Com isto, é possível obter filmes moles, com alta concentração de ligações sp^3 C-H, sendo que o gap óptico é da ordem de 3,0 eV. Estes materiais são conhecidos como carbono tipo polimérico (ou do inglês *polimeric-like carbon* – PLC). As condições de deposição, assim como a taxa de crescimento observada para os filmes desenvolvidos nesta tese podem ser vistas na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Condições experimentais e taxa de deposição dos filmes de PLC.

<i>Parâmetro</i>	<i>PLC</i>
$P_{\text{DEPOSIÇÃO}}$ [mbar]	10^{-2}
Bias [V]	- 400
Posição do substrato	anodo
Temp. de deposição [°C]	s/ aquec.
Taxa de crescimento [Å/s]	0,66

A partir da taxa de crescimento foram obtidas estimativas de tempo para que se formassem filmes próximos à espessura desejada. Uma série de deposições foram feitas para tempos ligeiramente diferentes, com o objetivo de se obterem filmes com espessura ideal para antirreflexão em torno de 600 nm. A Figura 5.5 mostra os espectros comparado com o do silício polido.

Como consequência de medidas das propriedades ópticas dos filmes (espectros de refletância sobre silício e espectros de transmitância sobre Corning Glass 7059), e dos

procedimentos descritos no capítulo 2 e 4 (ver equações 32 e 34), caracterizamos o gap óptico e índice de refração para este tipo de filme de carbono amorfo (PLC), crescido no anodo.

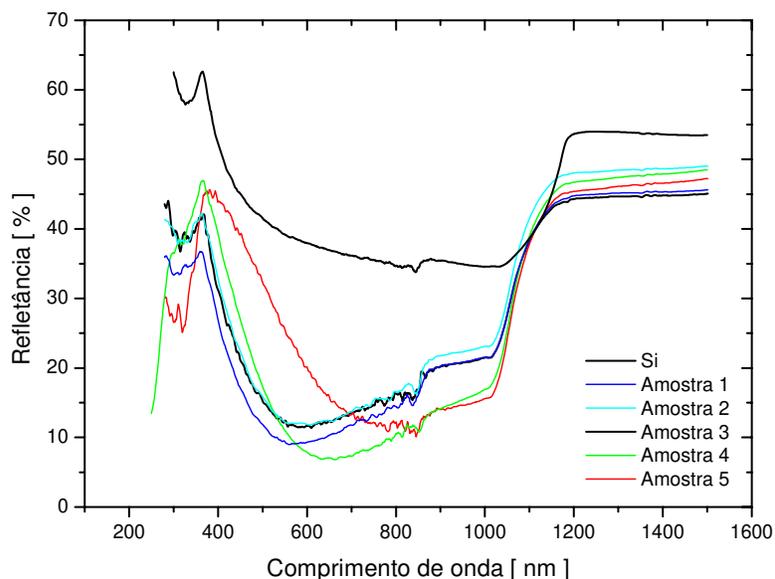


Figura 5.5 - Espectro de refletância para filmes de PLC de diferentes espessuras.
(Legenda → amostra 1: (60 ± 6) nm, amostra 2: (72 ± 6) nm, amostra 3: (85 ± 6) nm, amostra 4: (91 ± 6) nm e amostra 5: (100 ± 6) nm).

Foi medido um gap óptico de $(2,8 \pm 0,1)$ eV e um valor do índice de refração de $2,4 \pm 0,2$. Este último justifica o fato de não ter sido obtido refletividade menor que 6,7 % próximo à região de interesse (por volta de 600 nm).

Com dados referentes à taxa de crescimento, refletância e índice de refração, foram realizadas deposições sobre células de silício cristalino. Desta vez, foram exploradas células com e sem texturização na superfície. Os dados são apresentados na Tabela 5.4 e nos gráficos da Figura 5.6.

Tabela 5.4 – Parâmetros da melhor célula depositada com camada antirrefletora de PLC.

Parâmetro	S/ texturização		C/ texturização	
	Antes	Depois	Antes	Depois
Área [cm ²]	3,2	3,0	6,3	3,2
V _{ca} [mV]	598	598	599	588
FF [%]	57,1	57,5	42,0	49,8
η [%]	8,7	11,7	8,2	10,3
J _{cc} [mA/cm ²]	25,5	34,1	32,8	35,3
Δ(J _{cc}) [%]	34		8	
Δ(η) [%]	34		26	

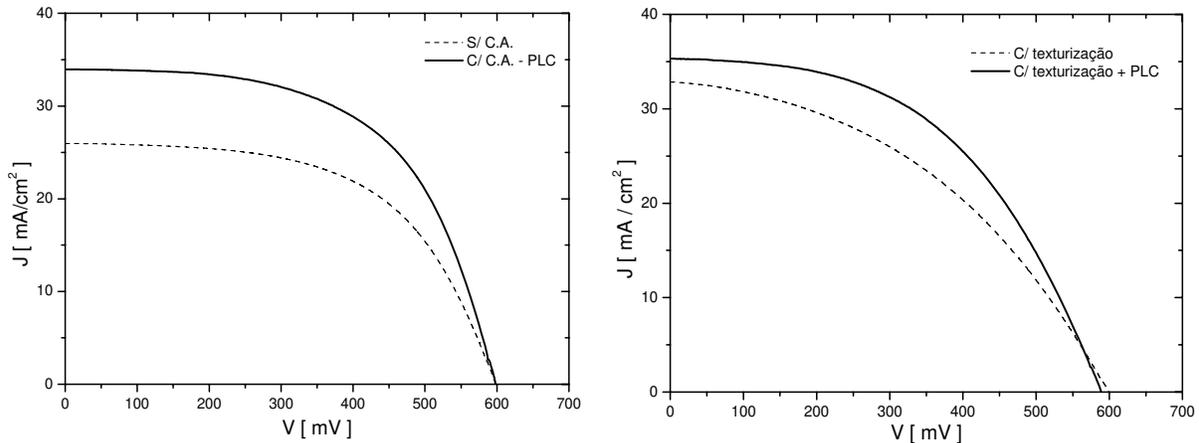


Figura 5.6 – Curvas características JxV antes e após a aplicação de camadas antirrefletoras de PLC em células solares convencionais (esquerda) e texturizadas (direita).

Podem ser observados um alto valor de aumento na densidade de corrente de curto-circuito e para a eficiência do dispositivo sem texturização, de aproximadamente 34%. Já para a célula que conta com texturização da superfície, a variação não foi tão expressiva (8 e 26%, respectivamente). Isto é esperado, pois somente as estruturas piramidais presentes na superfície já são capazes de reduzir a refletividade do silício para cerca de 12-15 % (Figura 5.7).

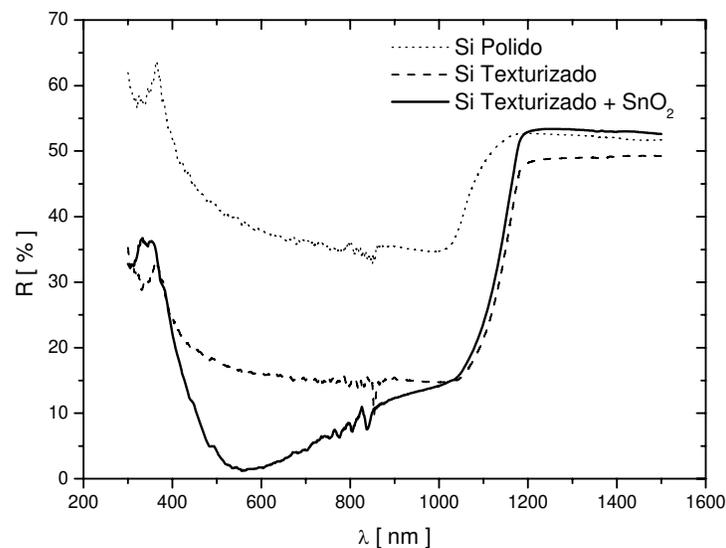


Figura 5.7 – Espectros de refletância de silício polido, silício texturizado sem camada antirrefletora e silício texturizado com camada antirrefletora.

5.2.2 – Filmes tipo diamante

Os filmes de carbono amorfo depositados no catodo de um sistema PECVD, com tensões acima de ~80 V, são duros, possuem baixo coeficiente de atrito, e tem concentração de

ligações sp^3 C-C intermediárias, dando um material com banda proibida normalmente abaixo de 2 eV. Este materiais são conhecidos como “tipo diamante” (ou *diamond-like carbon* – DLC, como mencionado no capítulo 3). A Figura 5.8, adaptada do trabalho de tese de doutorado de Myriano H. Oliveira Jr. e publicada na revista *Diamond & Related Materials*^[1], demonstra a variação do gap óptico em função do bias aplicado.

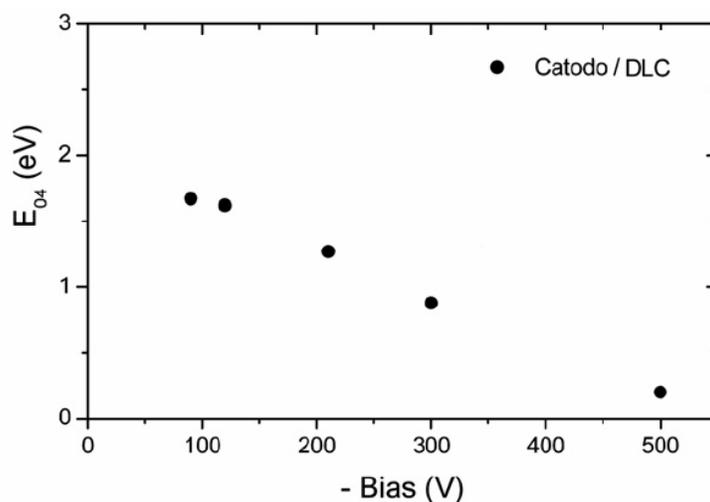


Figura 5.8 - Variação do gap óptico (E_{04}) como função do bias para filmes tipo DLC. (Fonte: adaptado de [1])

A condição experimental para a deposição dos filmes de DLC foi de -90V de bias, ou seja, o maior gap óptico obtido para nosso sistema experimental. A tabela 5.5 indica outros parâmetros experimentais para esta condição de máximo gap.

Tabela 5.5 – Condições experimentais e taxa de deposição dos filmes de DLC.

<i>Parâmetro</i>	<i>DLC</i>
$P_{\text{DEPOSIÇÃO}}$ [mbar]	$8 \cdot 10^{-3}$
Bias [V]	- 90
Posição do substrato	catodo
Temp. de deposição [°C]	s/ aquec.
Taxa de crescimento [Å/s]	0,84

Assim como para o carbono amorfo tipo PLC, são apresentadas as curvas de refletância (Figura 5.9) e as curvas de densidade de corrente versus polarização para células sem e com texturização (Figura 5.10). Estas células são as melhores dentre os vários testes para esta estrutura antirrefletora de DLC.

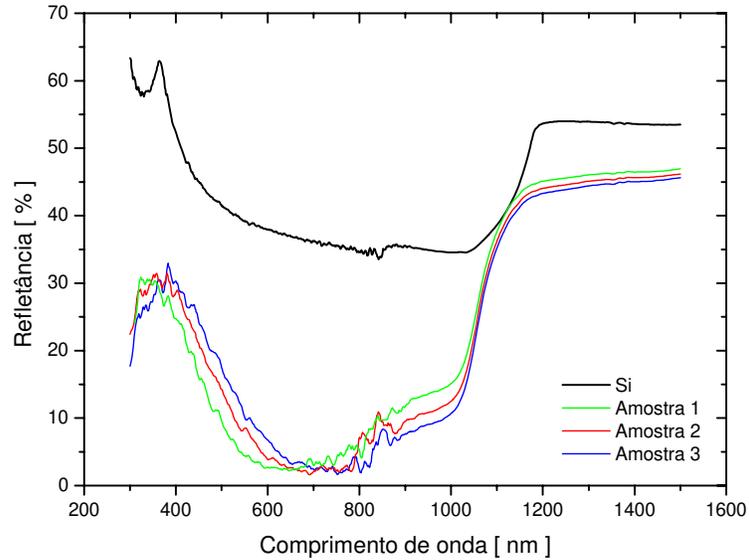


Figura 5.9 - Espectro de refletância para filmes de DLC de diferentes espessuras. (Legenda → amostra 1: (66 ± 3) nm, amostra 2: (74 ± 3) nm e amostra 3: (81 ± 4) nm).

Para esta estrutura foi observado um gap óptico de $(1,7 \pm 0,2)$ eV e um valor do índice de refração de $(2,2 \pm 0,1)$. Como o valor do índice de refração se aproxima do ideal, a reflexão diminui bastante, atingindo cerca de 2,2 % próximo à 630 nm.

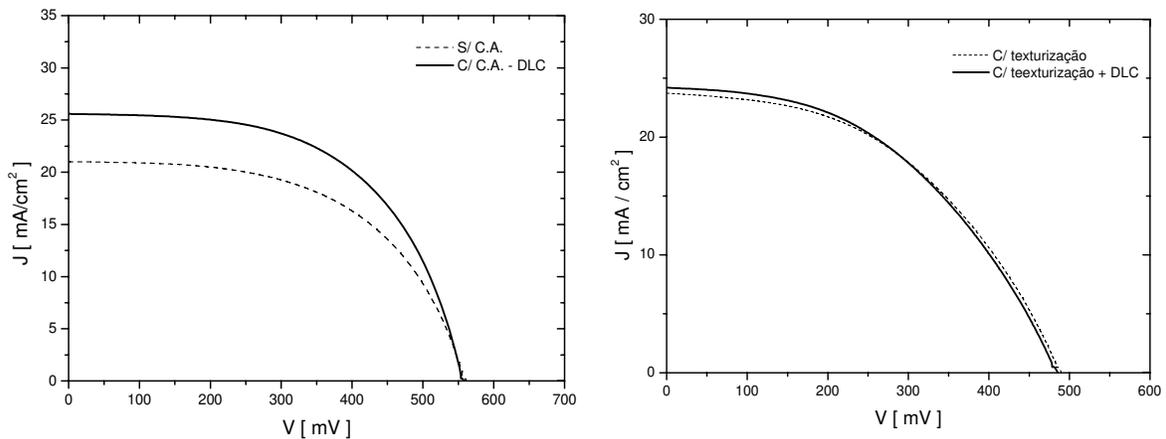


Figura 5.10 - Curvas características JxV antes e após a aplicação de camadas antirrefletoras de DLC em células solares convencionais (esquerda) e texturizadas (direita).

Os dados referentes às células são apresentados na Tabela 5.6. Novamente pode ser visto o efeito da texturização sobre a variação da densidade de corrente de curto-circuito, pois para a célula texturizada praticamente não se percebe uma melhora. A elevação de 22 % na densidade de corrente de curto-circuito, menor que para o PLC, tende a contrariar o fato da

reflexão ser muito pequena pela estrutura DLC, contudo o gap óptico do filme é muito baixo fazendo com que uma parte do espectro que seria transmitido à célula seja absorvido pela camada antirrefletora.

Tabela 5.6 – Parâmetros da melhor célula depositada com camada antirrefletora de DLC.

Parâmetro	S/ texturização		C/ texturização	
	Antes	Depois	Antes	Depois
Área [cm ²]	1,2		1,2	
V _{ca} [mV]	561	558	490	485
FF [%]	55,3	63,4	46,1	45,5
η [%]	6,5	9,0	5,4	5,3
J _{cc} [mA/cm ²]	21,0	25,6	23,7	24,2
Δ(J _{cc}) [%]	22		2	
Δ(η) [%]	38		-2	

5.2.3 – Filmes tipo ta-C

Segundo a Figura 3.4, pode-se obter filmes de ta-C com alto gap óptico, de 1-3eV. O material utilizado neste trabalho não apresenta gap muito alto. A exploração mais detalhada deste material poderá ser vista no trabalho de doutoramento de Myriano H. Oliveira Jr.^[2]. Aqui, serão mostrados apenas curvas de refletância para os filmes depositados (Figura 5.11) e a influência em células não texturizadas destes filmes como camadas antirrefletoras (Figura 5.12).

Alguns dados experimentais sobre estas deposições de ta-C se encontram na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Condições experimentais e taxa de deposição dos filmes de ta-C.

<i>Parâmetro</i>	<i>ta-C</i>
P _{DEPOSIÇÃO} [mbar]	6.10 ⁻⁵
Bias [V]	0
Temp. de deposição [°C]	s/ aquec.
Taxa de crescimento [Å/s]	0,90

Em relação às propriedades óticas, podemos destacar o valor para o índice de refração do material, $2,6 \pm 0,2$. Já o gap óptico se encontra por volta de $(1,6 \pm 0,2)$ eV. Tanto o índice de refração quanto o gap óptico não se apresentam como adequados à utilização como camada antirrefletora. O gap óptico é muito baixo e o índice é relativamente alto. Apesar disto ele funciona relativamente bem como camada antirrefletora.

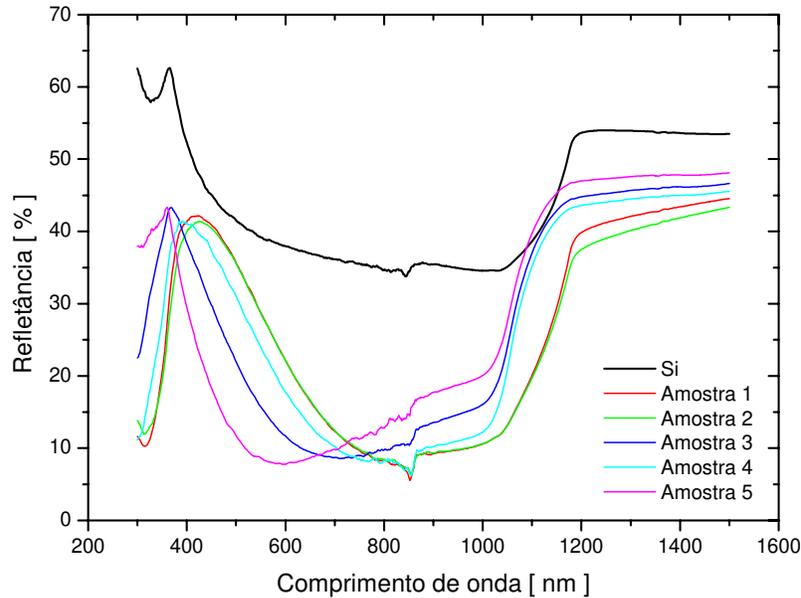


Figura 5.11 - Espectro de refletância para filmes de ta-C de diferentes espessuras.
 (Legenda → amostra 1: (74 ± 10) nm, amostra 2: (87 ± 14) nm, amostra 3: (61 ± 6) nm, amostra 4: (88 ± 11) nm e amostra 5: (58 ± 6) nm).

Como resultado, a reflexão deste material como camada antirrefletora ficou relativamente alta, cerca de 7,7% em torno de 600 nm e a corrente de curto circuito foi aumentada em apenas 13%. A eficiência do dispositivo também não mudou muito com a deposição via FCVA de carbono ta-C, apenas 15%.

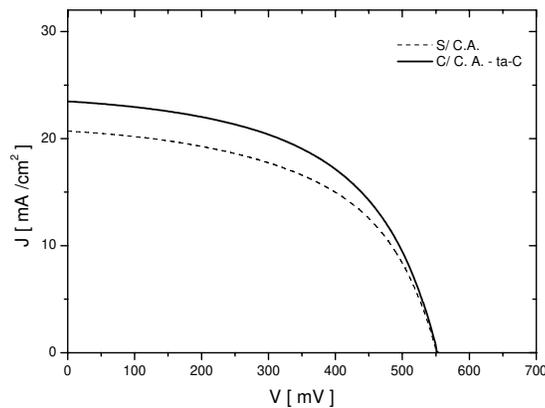


Figura 5.12 - Curva característica JxV antes e após a aplicação de camadas antirrefletoras de ta-C em células solares.

De maneira geral, as estruturas de carbono amorfo (PLC, DLC e ta-C) mostraram-se adequadas para utilização como camadas antirrefletoras, porém os filmes de PLC foram os que mais se aproximaram dos resultados para camadas antirrefletora convencionais. Entretanto este material é muito mole e não é muito adequado para células solares. As outras duas estruturas,

DLC e t-aC, apesar de serem extremamente duras, não tem as condições ideais de gap ótico e índice de refração. Isto de fato é esperado, uma vez que o gap ótico aumenta com a concentração de ligações sp^3 C-C (e é reduzido com ligações sp^2). Com isto, as propriedades do carbono tendem às propriedades do diamante (gap de 5,5 eV e índice de refração de 2,5). Portanto, as condições de alto gap são incompatíveis com a necessidade de um índice igual a 2, pois se diminui o índice de refração, o gap diminui também.

Em resumo, este controle de ligações sp^2/sp^3 garante que os materiais apenas formados por carbono não sejam ideais para as camadas antirrefletoras, apesar de possuírem certas faixas de parâmetros adequados e terem a vantagem de serem baratos e ecologicamente mais inertes que metais pesados, i.e. Apesar disto, eles são eficientes como camada antirrefletora.

Uma saída encontrada para este dilema (material duro e com alto gap, porém com índice de refração alto demais para aplicações de camadas antirrefletoras em fotovoltaica, ou o contrário, índice de refração adequado porém muito absorvente no espectro solar) foi a utilização de um elemento presente na própria célula, o silício. Assim, estamos propondo uma liga à base de carbono e silício, o carбето de silício, como um potencial candidato a preencher todas as condições: alto gap, índice de refração adequado, alta dureza, quimicamente inerte, e produzido com materiais abundantes na natureza e que causam poucos danos ao meio ambiente. Na próxima seção trataremos do desenvolvimento deste material.

5.3 – Camadas de Carбето de Silício Amorfo

Com o objetivo de se obterem filmes com as propriedades adequadas para uso como camada antirrefletora em silício cristalino, foram estudados algumas condições (temperatura, pressão de hidrogênio) e composição de C/Si. Primeiramente, foi necessário um estudo para a composição dos filmes, para que se garantisse a presença tanto de carbono quanto de silício na liga. Este estudo foi feito com o auxílio de análises de RBS. A Figura 5.13 apresenta um espectro de RBS ajustado pelo software RUMP. Os detalhes da montagem experimental encontram-se na seção 4.2.4. Espectros como este foram gerados para vários pontos a fim de se obter uma calibração do quanto de alvo deve-se cobrir de silício para obtenção de uma dada proporção de C e Si na liga (ver Figura 4.7).

Outro fato importante que justifica o conhecimento da relação de área de silício/área de carbono no alvo e a presença de silício no filme é a taxa de crescimento. A variação da área de

silício no alvo altera drasticamente a taxa de crescimento dos filmes, visto que o *sputtering yield* do Si é bem maior que o do carbono.

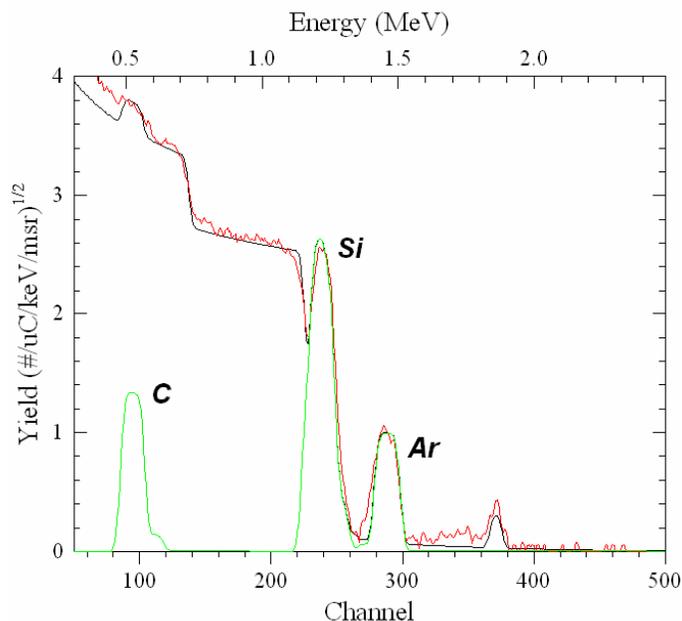


Figura 5.13 – Espectro de RBS para um filme de carbeto de silício, sobre safira, na proporção de 32% de Si para 68% de C (Legenda: linha vermelha = curva experimental, linha preta = curva ajustada e linha verde = simulação do filme depositado eliminando-se o sinal do substrato).

Os gráfico para o ajuste entre a razão de carbono e silício no alvo e na liga é exibido ao lado do gráfico de comportamento da taxa de crescimento, ambos na Figura 5.14. O ajuste linear entre a área de silício no alvo e sua incorporação no filme encontra-se na Equação 36.

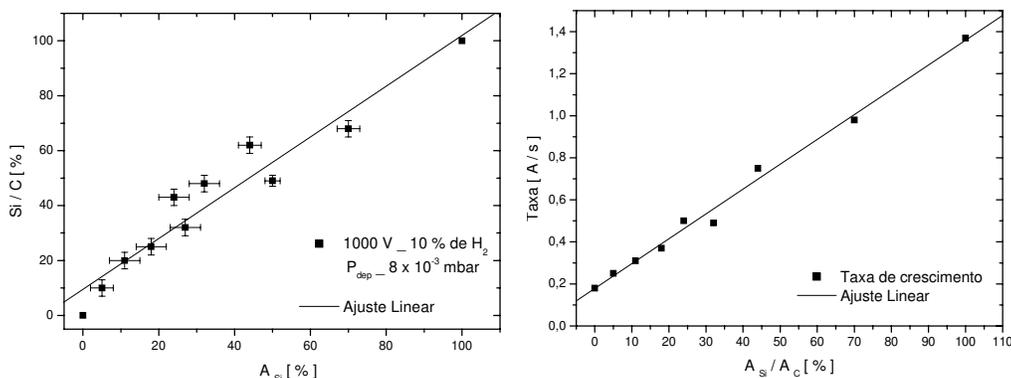


Figura 5.14 - Gráficos da proporção entre a razão da área entre Si e C no alvo e a proporção dos mesmos nos filmes (esquerda) e a taxa de crescimento como função do alvo (direita).

$$y = c_1 + c_2 x \quad (\text{Eq. 36})$$

onde $c_1 = (9 \pm 4)$ e $c_2 = (0,9 \pm 0,1)$; y é a ordenada, representando a razão de Si/C nos filmes e x é a abcissa, representando a área do alvo de grafite coberta por silício.

A proporção de hidrogênio na atmosfera da câmara e o valor da temperatura do substrato durante as deposições mostraram ser parâmetros importantes. Deste modo foram feitos pequenos estudos para que as melhores condições em relação ao valor do gap óptico e do índice de refração fossem encontradas.

Primeiramente, foi escolhido o bias. Para isso 3 testes foram realizados revelando que para uma dada configuração de atmosfera, temperatura e alvo fixos, o bias não influenciava drasticamente o valor do gap óptico. Assim, foi escolhido o valor de -1000V, pesando na escolha a conservação do equipamento e taxa de crescimento dos filmes, de modo que nem uma taxa muito pequena nem um desgaste do equipamento fossem obtidos, além de que é com o bias de -1000 V que parece se obter o maior gap óptico da Figura 5.15 (embora não tenhamos um conjunto maior de pontos que confirme esta tendência).

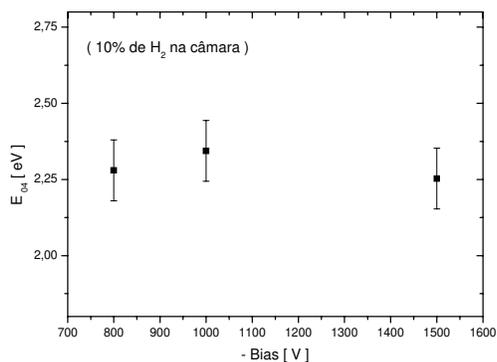


Figura 5.15 - Gráfico da variação do gap óptico versus bias aplicado.

O segundo passo está relacionado à temperatura, observou-se que simplesmente o fato de se realizar uma deposição de 15 minutos ou 90 minutos, com os mesmos parâmetros experimentais, alterava o gap óptico do filme, de 1,7 eV para 2,7 eV.

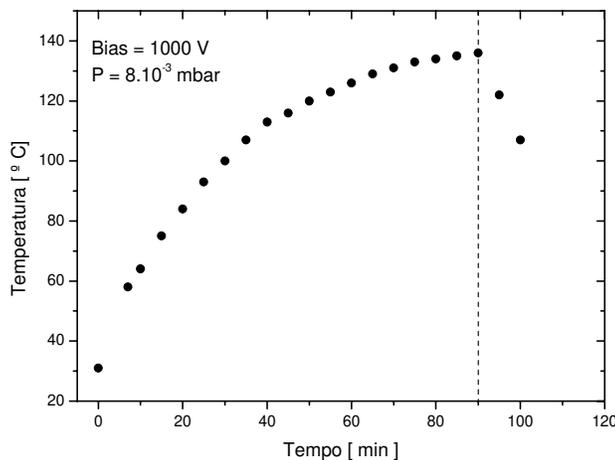


Figura 5.16 - Temperatura do porta-substrato durante uma deposição sem aquecimento externo.

Possivelmente isto acontece pois o substrato aquece-se muito com o passar do tempo, para este valor de bias (Figura 5.16), alterando as propriedades do filme depositado. Este problema apareceu em alguns casos, pois devido à razões técnicas, não pudemos controlar a temperatura no conjunto de certas amostras, onde os filmes foram depositados sem aquecimento intencional.

Esta considerável diferença no gap óptico incentivou um estudo do gap óptico e do índice de refração como função da temperatura, Figura 5.17.

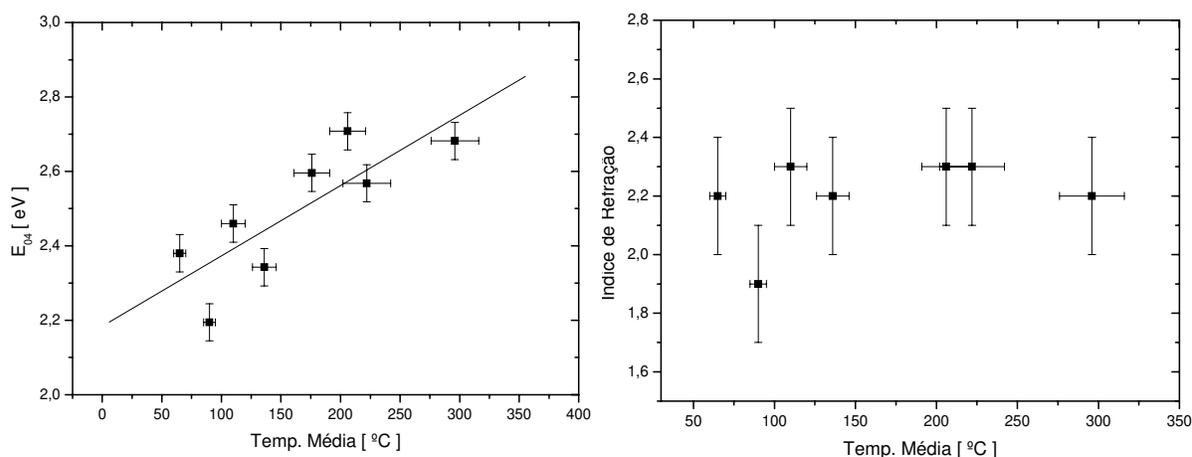


Figura 5.17 - Gráfico da variação do gap óptico (esquerda) e do índice de refração (direita) dos filmes de carbeto de silício em função da temperatura média de deposição.

Pode-se notar que com o aumento da temperatura o gap óptico do filme se abre. Já o índice de refração não se altera substancialmente com a variação da temperatura de deposição. Deste modo, elevar a temperatura garantiria um maior gap (observação: não foram feitos testes para temperaturas superiores à 300°C por incapacidade do sistema de aquecimento do porta-substrato, além disso, por uma questão de integridade do filamento da resistência, e dos contatos elétricos das células solares, optou-se por fazer as deposições das camadas antirrefletoras à 220 °C e não próximo à 300 °C como seria o mais indicado).

Por fim, um outro resultado que vale a pena ser comentado foi a resposta do gap óptico como função da pressão parcial do H₂ na câmara durante o processo de deposição dos filmes de carbeto de silício amorfo hidrogenado. Para esta pequena análise, foram mantidos constantes: o bias, a proporção entre C e Si no alvo, o tempo de deposição e a temperatura de deposição, variando-se apenas a quantidade de gás hidrogênio misturado ao argônio.

A Figura 5.18 revela que a partir de 10% de H₂ na câmara, ou seja 0,8x10⁻³ mbar, o gap óptico não varia muito, sendo encontrado um valor ótimo próximo a 10%, abaixo ou acima

deste valor o gap diminui. Com a hidrogenação, garante-se uma redução nos defeitos estruturais dos filmes. Foi observado também uma redução no stress dos filmes, uma vez que os filmes depositados sem H₂ na câmara soltavam-se dos substratos, indicando um possível stress elevado.

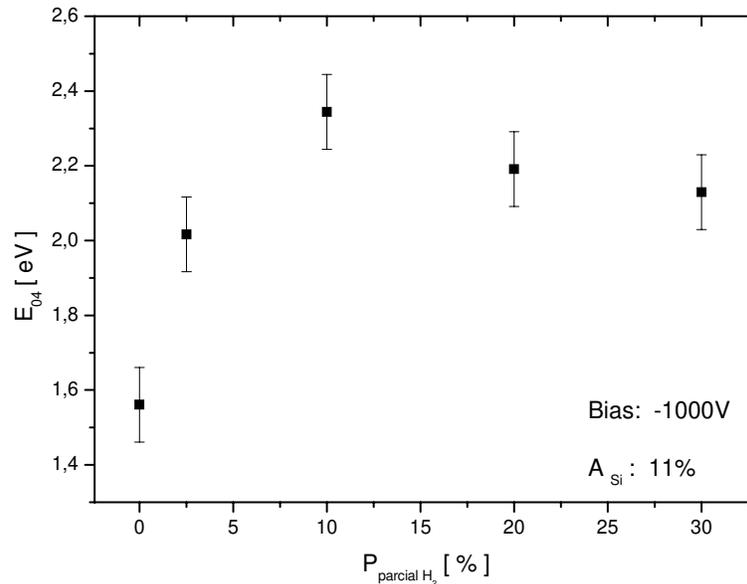


Figura 5.18 - Variação do gap óptico em função da quantidade de hidrogênio na câmara durante a deposição. (Porcentagem expressa em relação à pressão de deposição (H₂ + Ar) que é igual a 8x10⁻³ mbar).

A partir destes resultados escolhemos parâmetros apropriados para a confecção de uma série experimental que revelaria onde estaria o melhor ponto para a confecção das camadas antirrefletoras.

Foram calculados o gap óptico e o índice de refração (próximo à 600 nm) como função da proporção entre Si e C no filme (Figura 5.19), esta proporção fora calculada por RBS. Pode ser observado um gap óptico máximo com valor de (2,6 ± 0,2) eV próximo a 30-35% de concentração de Si em relação ao carbono. Em geral, observa-se que na literatura os valores máximos de gap óptico, dureza, entre outras propriedades para o Si_xC_{1-x} (0 ≤ x ≤ 1) se encontram próxima a razão estequiométrica de 50/50^[3], proporção da forma cristalina do material na natureza. Nossos dados se encontram deslocados desta proporção. As razões para esta diferenças não foram muito exploradas, sendo assim, utilizamos para as camadas antirrefletoras a região de maior gap óptico.

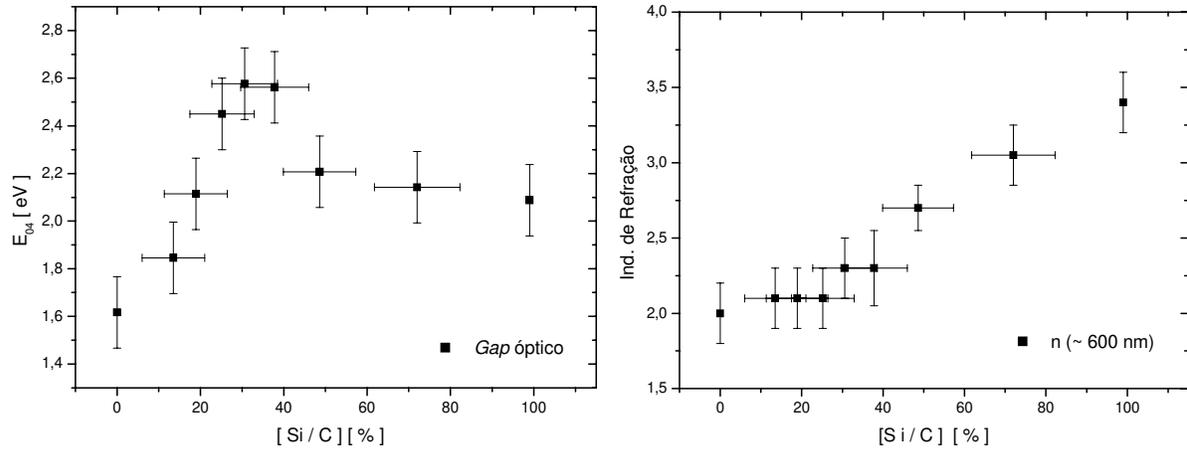


Figura 5.19 – E_{04} e índice de refração em função da concentração de C e Si no filme.

O índice de refração se comportou quase que de forma linear, variando de valores próximos de 2,0 até 3,5. Estes resultados estão de acordo com valores de índices de refração para os dois materiais da liga: a-C:H depositado por sputtering pode ter índice próximo de 2,0 e a-Si:H em torno de 3,5 ou mais.

Desta maneira as condições experimentais para a deposição de camadas antirrefletoras de carbeto de silício amorfo hidrogenados são resumidas na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Condições experimentais e taxa de deposição dos filmes de carbeto de silício.

<i>Parâmetro</i>	<i>a-SiC:H</i>
$P_{\text{DEPOSIÇÃO}}$ [mbar]	$8 \cdot 10^{-3}$
Bias [V]	- 1000
Posição do substrato	anodo
Temp. de deposição [°C]	220
Taxa de crescimento [Å/s]	0,52

A Fig. 5.20 mostra os espectros de refletância para a liga envolvendo uma proporção de 32% de Si para 68% de C. Utilizando-se destas curvas e do método descrito em 4.2.4 foram calculados o índice de refração ($2,2 \pm 0,2$) e estimativas para as espessuras, estas foram comparadas à medidas perfilométricas.

Estes filmes apresentaram alto gap óptico e índices de refração apropriados, o que levou ao baixo nível de reflexão na faixa desejada.

Com isso os resultados na célula solar (Figura 5.21) foram considerados muito bons.

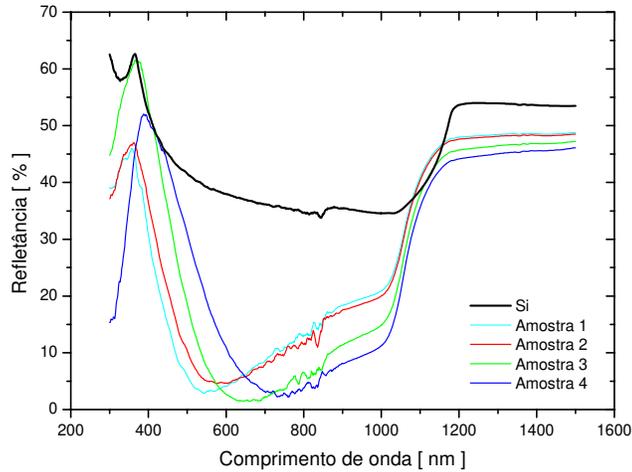


Figura 5.20 - Espectro de refletância para filmes de a-Si_{0,32}C_{0,68}:H de diferentes espessuras.
 (Legenda → amostra 1: (53 ± 3)nm, amostra 2: (58 ± 2)nm, amostra 3: (72 ± 3)nm e amostra 4: (74 ± 2)nm).

Os valores dos parâmetros fotovoltaicos (Tabela 5.9) revelam um bom aumento da corrente de curto-circuito. O alto gap óptico do material, agregado à baixa perda por reflexão devido ao índice do material resultaram em uma boa melhora ao dispositivo.

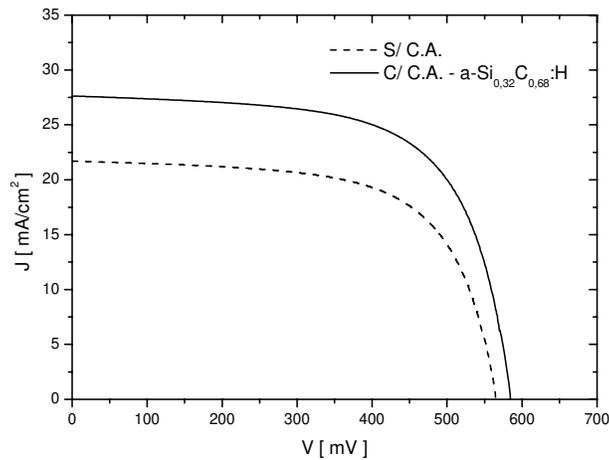


Figura 5.21 - Curva característica JxV antes e após a aplicação de camadas antirrefletoras de carbeto de silício amorfo hidrogenado em células solares.

Tabela 5.9 – Parâmetros da melhor célula depositada com camada antirrefletora de a-Si_{0,32}C_{0,68}:H.

Parâmetro	Antes	Depois
Área [cm ²]	1,4	
V _{ca} [mV]	565	585
FF [%]	64,8	65,1
η [%]	7,9	10,5
J _{cc} [mA/cm ²]	21,7	27,3
Δ(J _{cc}) [%]	26	
Δ(η) [%]	33	

5.4 – Comparação

Nesta seção é feita uma comparação entre os 5 tipos de materiais (carbono amorfo tipo DLC, PLC e ta-C, Carbeto de Silício e SnO₂) utilizados como camadas antirrefletoras em células solares.

Em relação à refletividade, o valor mínimo de cada material foi: DLC 2,2%, PLC 6,7%, ta-C 7,7%, carbeto de silício 1,5% e SnO₂ 0,8%. A Tabela 5.10 compara algumas propriedades dos filmes finos e a Figura 5.22 realça o melhor espectro de refletância de cada estrutura.

Tabela 5.10 – Resumo de alguns parâmetros dos filmes finos estudados.

Parâmetros	PLC	DLC	ta-C	Carbeto	SnO ₂
E04 [eV]	2,8	1,7	1,6	2,6	3,0
n (~ 600 nm)	2,4	2,2	2,6	2,2	2,0
R min [%]	6,7	2,2	7,7	1,5	0,8
Taxa [Å/s]	0,66	0,84	0,9	0,52	13

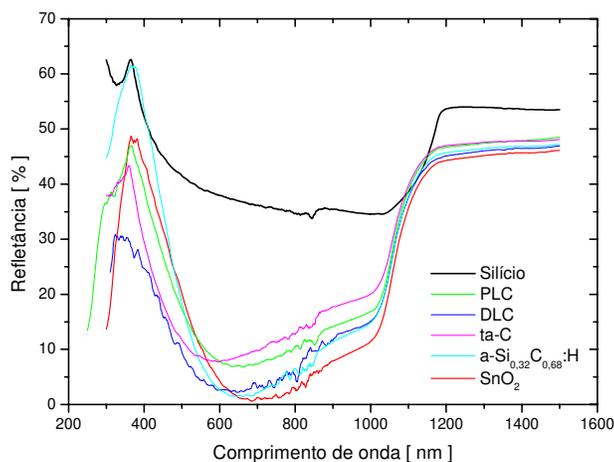


Figura 5.22 – Comparação entre os espectros de refletância do melhor filme de cada material estudado.

Observando apenas o espectro de refletância da Figura 5.22, poderíamos chegar a uma conclusão errônea de que todas elas são boas e de que os filmes de carbeto de silício e carbono DLC seriam tão bons quanto o SnO₂. Entretanto, deve se levar em consideração outros parâmetros do material. A banda proibida dos filmes é um fator muito importante, pois boa parte dos fótons, embora não sejam refletidos, são absorvidos no filmes e não na célula solar se a banda proibida da camada antirrefletora for pequena. O filme de PLC tem alto gap ótico, mas não tem um índice de refração ideal. Apesar disto, foi o filme que apresentou o melhor

resultado comparando os outros filmes de carbono e carbeto de silício. Deste modo fica evidente a importância do gap óptico, garantindo que não aconteçam perdas por absorção do filme.

A Figura 5.23 realça o papel do gap óptico na variação percentual (antes e depois da deposição da camada antirrefletora) da densidade de corrente de curto-circuito em células solares sem texturização.

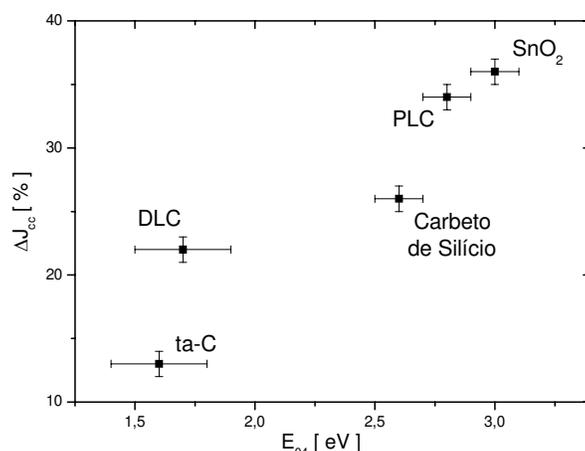


Figura 5.23 - Gráfico da variação da densidade de corrente de curto-circuito antes e após a aplicação da camada antirrefletora versus o gap óptico do filme.

O maior aumento pode ser observado para o dióxido de estanho, na sequência têm-se o carbono PLC, seguido da liga de carbeto de silício, carbono DLC e por fim o carbono ta-C. Comparando os filmes de carbono DLC e ta-C, vemos que eles apresentam gap óptico muito parecidos. No entanto, a corrente de curto-circuito é maior para o carbono DLC. Isto se deve ao fato do índice de refração do DLC (em torno de 2) ser próximo ao ideal. A Tabela 5.11 resume a os principais parâmetros da melhor célula de cada material.

Tabela 5.11 – Parâmetros das melhores células estudadas antes e após a deposição da camada antirrefletora.

Parâmetro	PLC		DLC		ta-C		Carbeto		SnO ₂	
	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
Vca [mV]	598	598	561	558	552	554	565	585	545	566
FF [%]	57,1	57,5	55,3	63,4	52,0	53,1	64,8	65,1	44,2	54,0
η [%]	8,7	11,7	6,5	9,0	6,0	6,9	7,9	10,5	5,9	10,2
Jcc [mA/cm ²]	25,5	34,1	21,0	25,6	20,7	23,4	21,7	27,3	24,5	33,3
$\Delta(J_{cc})$ [%]	34		22		13		26		36	
$\Delta(\eta)$ [%]	34		38		15		33		73	

Como vimos o índice de refração adequado garante uma menor refletividade do conjunto (camada antirrefletora + silício) porém, se o filme absorver, este deixa de transmitir os fótons para a célula resultando em baixa produção de corrente e, por conseguinte, baixa eficiência. Por isso o material tipo ta-C resultou em baixa variação na corrente, pois mesmo reduzindo sua refletividade, absorve o espectro e não transmite os fótons ao dispositivo fotovoltaico na mesma quantidade que os outros materiais estudados.

Finalizando esta comparação, realçamos esta participação do coeficiente de absorção dos materiais pela Figura 5.24.

Pode-se notar que a área de cada gráfico para fótons com comprimento de onda inferior à 600 nm (próximo à 2,0 eV) carrega muita informação. Para o caso do SnO₂, por exemplo, como este material apresenta um gap óptico alto, a absorção na região de máxima densidade de fótons do espectro AM 1.5 é pequena. Apesar de haver perdas por reflexão para fótons com energia superior à 2,0 eV, dos que são transmitidos, poucos são absorvidos. Já para o material DLC, é notável a absorção que já se inicia próximo aos 600 nm, muitos fótons nesta região são absorvidos, e àqueles com energia superior são ainda mais retidos pela camada antirrefletora.

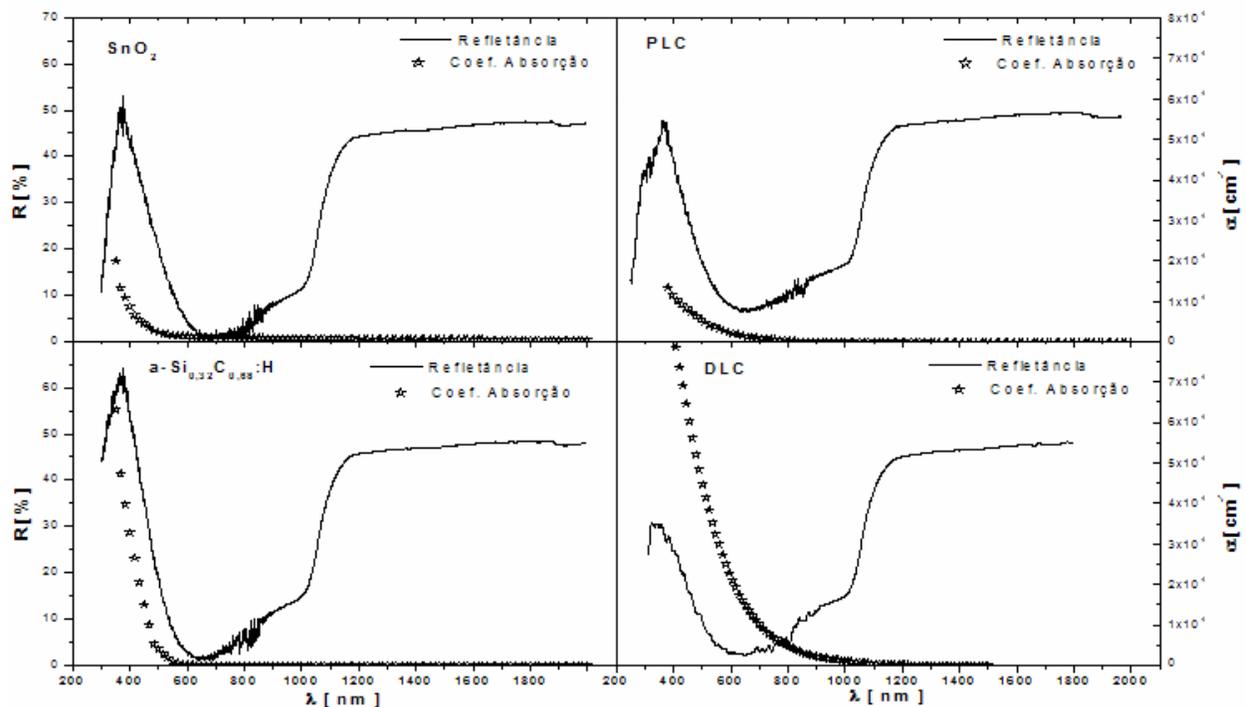


Figura 5.24 – Superposição da refletância sobre silício e do coeficiente de absorção em função do comprimento de onda do fóton para 4 dos 5 materiais testados.

Por fim, tem-se que os materiais de carbono amorfo apesar de não serem ideais pela relação do gap óptico, índice de refração e dureza, podem ser utilizados como camadas antirrefletoras desde que apresentem alto gap.

Segundo a literatura (um pouco comentado nos capítulos anteriores) DLC, ta-C e PLC podem chegar a ter gap óptico maior que 2,5 eV, possibilitando suas aplicações em conversão fotovoltaica. A vantagem dos dois primeiros é a dureza mecânica que resultaria em proteção da célula durante o manuseio e encapsulamento.

Já o carbeto de silício amorfo diferencia-se por ser uma liga, mas por apresentar alto gap óptico e índice de refração relativamente baixo, como visto nos resultados, pode ser uma boa opção de camada antirrefletora se ele for depositado com alto gap, o que em princípio já foi demonstrado na literatura^[4].

Estes materiais a base de carbono não sendo tóxicos nem perigosos na preparação nem no descarte, podem ser rotulados de “ambientalmente corretos”.

Referências

- [1] M. H. Oliveira Jr., D. S. Silva, A. D. S. Côrtes, M. A. B. Mamani and F. C. Marques. “*Diamond like carbon used as antireflective coating on crystalline silicon solar cells*”. *Diamond & Related Materials*. Article in Press (2009)
- [2] M. H. Oliveira Jr. Tese de doutorado em Física – UNICAMP. A ser impressa. (2009)
- [3] N. Kikuchi, E. Kusano, T. Tanaka, A. Kinbara and H. Nanto. “*Surface and Coatings Technology*”. Vol. 149, pp. 76, 2002.
- [4] S. Kerdiles, R. Madelon and R. Rizk. “*Applied Surface Science*”. Vol. 184, pp. 150, 2001.

Capítulo 6 : Conclusões

Foram estudados e caracterizados filmes finos à base de carbono amorfo como camada antirrefletora em células solares de silício cristalino. Foi observado que estruturas compostas somente de carbono, segundo as formas alotrópicas PLC, DLC e ta-C, apesar de não possuírem as propriedades ótimas no tocante à gap óptico e índice de refração, podem ser utilizadas em células solares resultando em diminuição de reflexão e aumento na corrente de curto-circuito gerada pelo dispositivo. Uma alternativa sugerida foi a utilização de uma estrutura tipo carbetto de silício hidrogenado. Foram estudadas diversas proporções estequiométricas chegando a um valor adequado de 32% de Si para 68% de C presentes no filme. Esta estrutura apresentou índice de refração e gap óptico apropriados, agrega-se a isto a vantagem de ser um material muito duro e inerte, o que resulta em proteção e durabilidade para a célula solar.

Todas as estruturas testadas mostraram-se inferiores a um filme de dióxido de estanho, este possui propriedades mais adequadas à utilização como camada antirrefletora.

Quando comparadas entre si (excluindo o SnO_2) a estrutura de carbono tipo PLC mostrou-se mais adequada pois, apesar do índice de refração divergir do ideal, ficando próximo à 2,4, o alto gap óptico de aproximadamente 2,8 eV favorece sua aplicação, pois como visto, este último é um dos parâmetro que mais controlam a eficiência de uma camada antirrefletora. O filme de carbetto de silício amorfo hidrogenado aparece logo em seguida, possuindo gap óptico também relativamente alto (2,6 eV), podendo chegar a valores ainda maiores com auxílio da elevação do valor da temperatura de deposição. O índice de refração calculado para este material foi de cerca de 2,2 permanecendo bastante próximo do ideal. Ambos os materiais carregam a vantagem de contribuírem para a passivação da superfície da célula devido à alta presença de hidrogênio nos processos de formação dos filmes, e esta passivação é de grande importância para a confecção de dispositivos fotovoltaicos de alta qualidade e eficiência.

Os filmes de DLC e ta-C, apesar de serem duros, não apresentaram gap óptico grande o suficiente, de fato os valores encontrados foram 1,7 e 1,6 eV respectivamente. Como consequência, estas estruturas absorvem uma grande parte do espectro não contribuindo, por isso, para um efetivo aumento na geração de fotocorrente, como o de outras estruturas antirrefletoras estudadas.

Por fim, acredita-se que, apesar dos resultados destas camadas antirrefletoras à base de carbono estarem abaixo de outras estruturas conhecidas, o carácter ambiental de um filme composto por carbono, silício e hidrogênio em um dispositivo de geração de energia limpa pode ser mais interessante que utilizar-se de elementos ou precursores perigosos e/ou tóxicos como índio, zinco, estanho e silana nas células, mesmo que isto não resulte no mesmo efeito de melhora ao dispositivo fotovoltaico.

Como sugestão de seguintes estudos propõe-se a utilização de camadas duplas envolvendo estruturas de carbono amorfo. Poderia ser avaliado com melhor detalhe o papel da temperatura nos filmes de carbeto de silício amorfo. Se fosse possível obter uma menor absorção dos filmes, ou seja um maior gap óptico, a aplicação deste material como camada antirrefletora ficaria ainda mais consolidada.

Sobre o desenvolvimento das células solares, é sugerido a eletrodeposição de prata para espessamento dos contatos elétricos melhorando sua qualidade. Em relação à caracterização da célula fotovoltaica, uma análise de resposta espectral (resposta da célula em função do comprimento de onda da radiação incidente) poderia revelar mais detalhadamente a influência da camada antirrefletora como redutora de perdas por reflexão para a faixa próxima à 600 nm e/ou na região de máxima eficiência quântica do dispositivo, sendo uma ferramenta experimental ainda mais adequada.

Publicações e Apresentações Relacionadas ao Trabalho

Trabalho: “*Camada Antirrefletora de Carbono Amorfo em Células Fotovoltaicas de Silício Cristalino*”.

Autores: D. S. da Silva, M. A. B. Mamani, M. R. de Aguiar, A. D. S. Côrtes, M. H. O. Júnior e F. C. Marques.

Congresso: II Congresso Brasileiro de Energia Solar (CBENS) e III Conferência Regional Latino-Americana da ISES (International Solar Energy Society).

Data: De 18 à 21 de novembro de 2008.

Local: Campus da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis / SC.

Resumo Extendido e Poster:

Trabalho: “*Optical Characteristics of Amorphous Carbon Used as Antireflective Coating in Solar Cells*”.

Autores: D. S. da Silva, A. R. Silva, A. D. S. Côrtes and F. C. Marques.

Congresso: LatinDisplay 2008.

Data: de 17 à 20 de novembro de 2008.

Local: Campinas / SP.

* Obteve 1º lugar no quesito melhor poster de aluno.

Trabalho: “*Amorphous Carbon as Antireflective Coating for Solar Cells*”.

Autores: D. S. Da Silva, M. A. B. Mamani, A. D. S. Côrtes, M. H. O. Júnior, P. R. Mei e F. C. Marques.

Congresso: 3rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition.

Data: de 1 à 5 de setembro de 2008.

Local: Valencia - Espanha.

Artigo em Revista Indexada e Poster:

Trabalho: “*Diamond like carbon used as antireflective coating on crystalline solar cells*”.

Autores: M. H. Oliveira Jr, D. S. Da Silva, A. D. S. Côrtes, M. A. B. Namani e F. C. Marques.

Congresso: 19th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes and Nitrides.

Data: de 7 à 11 de setembro de 2008.

Local: Sitges - Espanha.

Revista: Diamond & Related Materials, ISSN: 0925-9635. (Article in Press - 2009)

Apresentação Oral:

Trabalho: “*Influence of the temperature deposition of tin dioxide for antireflective coating on silicon solar cells*”.

Autores: D. S. Da Silva, A. D. S. Côrtes, P. R. Mei e F. C. Marques.

Congresso: Workshop on Semiconductors and Micro & Nano-Technology – Seminatec 2009.

Data: 19 e 20 de março de 2009.

Local: IFGW – UNICAMP.