

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Física

Células Solares: Princípios e Investigação do uso de redes de nanofios de SnO₂ para aumento de eficiência

Manuela Pellegrini

Orientador: Prof. Dr. Adenilson José Chiquito

São Carlos, novembro de 2021

Manuela Pellegrini

Células Solares: Princípios e Investigação do uso de redes de nanofios de SnO₂ para aumento de eficiência

Trabalho apresentado à Coordenação do curso de Bacharelado em Física - Integral como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Adenilson José Chiquito

São Carlos
Novembro/2021

Agradecimentos

A meus pais, Hideraldo e Monica, por terem abdicado de suas vidas para eu construir a minha. Também agradeço à minha avó, Marianna, por ter me ajudado e ter sido minha companheira.

Ao professor Chiquito por ter sido paciente e sábio, revelando-se um exemplo de profissional e humano para me inspirar, ensinando-me muito mais do que um livro poderia. Aos meus colegas de laboratório, em especial Ivani, Estácio e Dryca por sempre terem me ensinado e por se revelarem pessoas genuinamente agradáveis. A equipe do laboratório como um todo, por ter sido um espaço acolhedor em minha graduação e por me fazer perceber que é possível conviver em um ambiente sem competitividade e com companheirismo.

A meus amigos pelos bons momentos e os maus também. Agradeço a Hirata, André, Bruno, Cairo, Ninho e a todo o grupo do rpg pelo companheirismo e amizade.

A todos aqueles que de algum modo indiretamente contribuíram para a finalização desta etapa.

Resumo

Neste trabalho foi realizada uma revisão sobre o funcionamento de células solares já disponíveis comercialmente e métodos utilizados para melhora da eficiência destas, com foco na parte final sobre proposta de aplicação do uso de uma rede de nanofios de SnO_2 como camada de recobrimento.

Atualmente no mercado há prevalência de células de silício e filmes finos, de modo que diversas técnicas já foram desenvolvidas para incrementar a absorção de luz nestes dispositivos. Sendo o funcionamento das células solares citadas baseado na junção de dois semicondutores dopados, processos de recombinação visam ser evitados, priorizando a maior geração possível de pares elétron-buraco livres.

A fim de se aumentar o caminho óptico dentro do dispositivo e conseqüentemente a taxa de fotogeração, desenvolveu-se processos de texturização de superfície que retêm por maior tempo o fóton incidente. Como exemplo aplica-se o uso de estruturas piramidais em células cristalinas de Si. Entretanto, a texturização com melhor performance teórica é a denominada superfície Lambertiana, a qual é considerada perfeitamente aleatória.

Além do interesse em aumentar o caminho do fóton, também existe a preocupação de se evitar perdas reflexivas nas interfaces da célula. Para contornar este problema utilizam-se camadas antirrefletoras (AR) para melhorar a absorção de uma determinada faixa do espectro eletromagnético. Portanto, usualmente é utilizada uma camada AR juntamente com texturização de superfície.

Dentre os materiais que vem recebido destaque na indústria fotovoltaica, encontra-se a classe de materiais TCOs (*transparent conductive oxides*) que apresentam alta transmissão no espectro visível aliada à alta condutividade. Habitualmente TCOs são utilizados como contatos em células solares, entretanto perdas reflexivas de até 30% – 40% evidenciam a necessidade de diminuir-se esta porcentagem.

Diversos estudos já investigam o uso de rede de nanofios com aplicação para aumentar o desempenho de dispositivos fotovoltaicos. São encontradas técnicas que utilizam nanoestruturas desde como camada AR até como camada sobre superfície já texturizada com geometrias conhecidas. Deste modo, o emprego de uma rede de nanofios de SnO_2 revela-se uma alternativa até então inédita neste cenário, mas com potencial de aplicabilidade. Por meio da síntese via método VLS (vapor-líquido-sólido) garante-se o crescimento de uma rede contendo nanofitas. Este tipo de síntese destaca-se por sua simplicidade na obtenção de amostras de alta pureza. Por ser uma deposição química de vapor onde o crescimento dos nanofios orienta-se sobre nanogotas de um metal catalisador, somente a extremidade do fio

contêm o metal, resultado em um nanofio de alta pureza. Por meio da mudança de parâmetros da síntese, tais como espessura da camada metálica e concentração de Sn utilizado, aspectos como o diâmetro do nanofio e espessura da rede podem ser indiretamente modificados. Portanto, na aplicação em células já utilizadas na indústria, pode investigar-se quais as melhores condições de síntese que levam aos resultados mais satisfatórios.

Palavras-chave: Células solares, SnO₂, texturização de superfície.

Sumário

1	Introdução	4
1.1	Células Solares	4
2	Princípios de uma célula solar simples	9
2.1	Energia fotovoltaica – Breve história	9
2.2	Efeito Fotovoltaico em uma junção pn	9
3	Processos de recombinação	19
4	Métodos de aperfeiçoamento em células solares	22
4.1	Camada antirrefletora e confinamento de luz	25
4.2	Superfícies texturizadas geométricas	30
4.3	Efeitos do uso de técnicas de confinamento de luz	32
5	Óxidos condutores transparentes – TCOs	37
5.1	Aplicação TCOs	38
6	Rede de nanofios de SnO₂	39
6.1	Motivação	39
6.2	Dióxido de Estanho	40
6.3	Rede de nanofios de dióxido de estanho	41
6.4	Síntese da rede de nanofios	42
7	Conclusões e Perspectivas	48
	Referências Bibliográficas	50

1 Introdução

1.1 Células Solares

Células solares são parte dos dispositivos que se utilizam da energia fotovoltaica (*photo-voltaics* – PV), para seu funcionamento. Sendo tida como uma recente descoberta quando se analisa a história da ciência, as células tiveram seu estudo iniciado em meados dos anos 1950 ao se observar que junções pn acabavam por gerar uma diferença de potencial em um ambiente com luz.¹

O funcionamento de uma célula solar resume-se ao de um fotodiodo operando em modo fotovoltaico, ou seja, um dispositivo que sobre excitação luminosa é capaz de gerar uma diferença de potencial no mesmo. Desta maneira, quando um circuito externo é conectado à célula, o mesmo pode ser polarizado graças ao fluxo de corrente oriundo da mesma.

A evolução das células solares é dividida em três gerações de acordo com a eficiência e custo de produção. Os critérios para esta classificação e o tipo de estrutura pertencente a cada geração são brevemente explanados no que se segue.

- 1ª Geração

A primeira geração de células solares corresponde a dispositivos que utilizam o silício, seja em sua forma monocristalina, policristalina ou até mesmo amorfa. Habitualmente, independente da estrutura, o silício é dopado a fim de ser possível empregar o mesmo como uma junção pn. O mais observado é que se utilize na dopagem do Si elementos como boro (camada p) e fósforo (camada n). A Fig. 1a) apresenta uma representação geral para uma célula de silício.

Resumidamente, a principal diferença entre as estruturas de Si empregadas é que células monocristalinas de Si são crescidas de maneira a se obter uma única estrutura cristalina. O processo para obtenção deste tipo de arranjo pode ser por meio do método Czochralski, ao qual o silício é derretido em um cadinho de quartzo a altas temperaturas (cerca de 1693 K) com uma semente de Si monocristalino, que durante o processo de resfriamento irá orientar o crescimento de um novo cristal com mesma geometria. Células compostas por este tipo de estrutura possuem uma maior eficiência, contudo, o custo mais elevado para a fabricação das mesmas impulsionou novas alternativas a fim de baratear a produção de células fotovoltaicas.

Já células de Si policristalino são formadas por fragmentos de silício purificados que são fundidos a fim de se obter wafers/pastilhas do material com uma única direção, o que garante uma maior homogeneidade. Esta técnica é conhecida como método de solidificação direcional, onde é possível obter-se lingotes de Si em formato cúbico que posteriormente serão laminados formando os wafers.¹⁰ Apesar de ser uma alternativa

mais econômica em comparação ao Si monocristalino, este último ainda acaba por apresentar uma eficiência maior do que os modelos policristalinos.⁶⁻⁸ O principal problema no Si policristalino localiza-se nas fronteiras entre os grãos*, visto que uma barreira eletrostática tende a surgir, semelhante ao que ocorre em uma heterojunção, impedindo o fluxo de portadores majoritários. Além disto, sendo os limites do grão considerados defeitos cristalinos, os mesmos acabam por introduzir níveis no gap, atuando como centros de recombinação. Deste modo, portadores minoritários com comprimento de difusão maior do que a dimensão do grão acabam sendo atraídos para estas regiões e conseqüentemente se recombinam com estes centros. Portanto, é importante que as dimensões dos grãos dentro do material sejam maiores do que o comprimento de difusão dos portadores minoritários (veja a Seção 4.3).¹¹

O crescimento de pastilhas de Si acaba por ser um processo lento e caro, ainda mais se considerar que grande parte da indústria de dispositivos fotovoltaicos de silício depende da compra de material de sucata eletrônica,¹ de modo que conforme aumento na demanda, o fornecimento de sucata pode tornar-se insuficiente. Ademais, o silício necessita de cerca de dez vezes mais material para absorver uma determinada parcela de luz se comparado com outros semicondutores como GaAs, CdTe, Cu(inGa)Se₂ e até mesmo a-Si (silício amorfo).

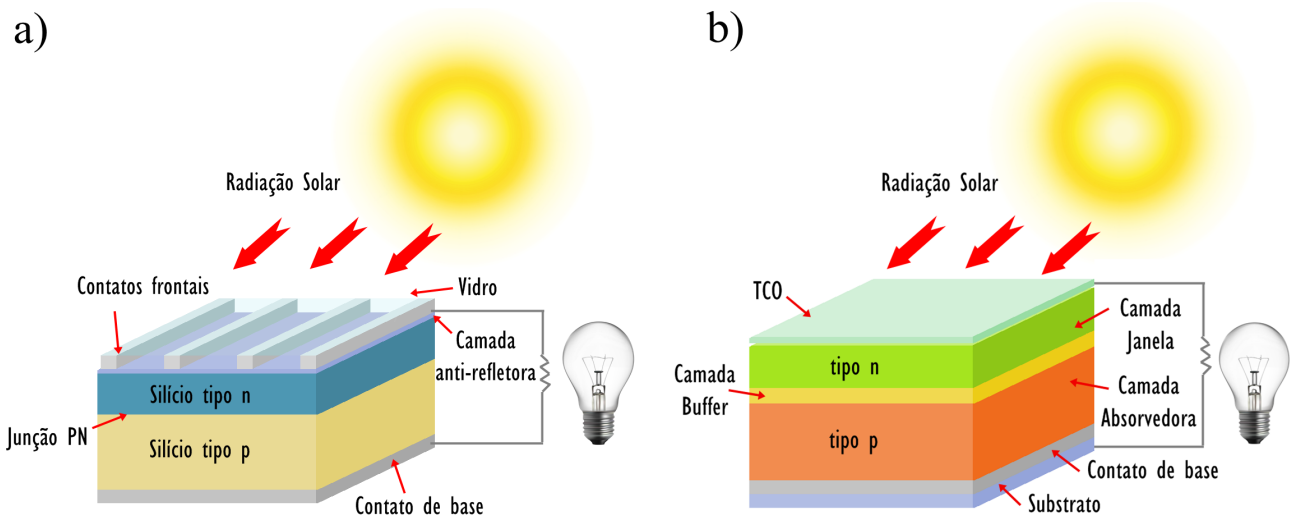


Figura 1: a) Esquema simples de uma célula solar de Si e b) de uma célula de filme fino. Fonte: Elaborada pela autora.

*Imperfeições superficiais que separam cristais de diferentes orientações em um agregado policristalino.

- 2ª Geração

Devido às desvantagens anteriormente citadas, as células de filmes finos mostraram-se inicialmente uma promissora alternativa devido a custos de fabricação mais reduzidos do que aos de células de silício monocristalino. A diferença reside no fato de que ao invés de utilizar-se um monocristal, são depositadas camadas muito finas ($1-4\mu\text{m}$) de material fotovoltaico em um substrato geralmente de menor custo, como vidro, polímero ou metal.

Existem basicamente três principais células de filme fino, compostas por: Si amorfo (a-Si e a-Si/ $\mu\text{c-Si}$), telureto de cádmio (CdTe), cobre-índio-seleneto (CIS) e disseleneto de cobre-índio-gálio (CIGS).

No processo de produção exige-se temperaturas em torno de 473 K a 873 K, o que revela um custo energético inferior ao comparado a estruturas monocristalinas. Além disto, filmes finos podem ser dopados com maior facilidade, o que garante a elaboração de semicondutores tipo p ou n, de acordo com o interesse. Esse tipo de técnica permite a produção de módulos solares flexíveis e até mesmo transparentes. Entretanto, a principal desvantagem que se revela neste tipo de célula é a menor eficiência e durabilidade se comparada a uma célula monocristalina.

Uma célula de filme fino padrão pode ser observada na Fig. 1b). Diferentemente de uma célula de Si, em filmes finos a camada p e n são compostas por materiais distintos (heterojunção). A camada tipo n é também nomeada como camada janela (*window layer*) e é composta por um material com grande gap, de modo a ser responsável por absorver fótons com maior energia. Além disto, o fato deste gap ser expressivo impede que, devido à proximidade com a superfície, ocorra a recombinação dos portadores nesta área.¹⁷ Já a camada tipo p é denominada camada absorvedora (*absorber layer*), de forma que fótons que atravessam a janela são aqui absorvidos. É nesta camada que a maior parte da radiação é absorvida.

Nem sempre a heterojunção garante que elétrons consigam fluir do absorvedor para a janela. A solução encontrada é então a utilização de uma fina camada do tipo *buffer* que auxilia nesta transição, sendo que a mesma deve apresentar uma baixa densidade de estados para evitar processos de recombinação.¹⁷

Quando se considera como critério para classificação das células de filme fino a espessura do material, então o a-Si pode ser incluído nesta geração. Como na estrutura amorfa há falta de ordem a longo alcance, ocorre que a uniformidade estrutural é encontrada apenas em volumes muito pequenos do material. Considerando-se então o Princípio da Incerteza, o momento dos elétrons acaba sendo indeterminado.¹⁷ Como resultado, fônons não são necessários para a transição de estados a fim de se preser-

var a conservação do momento. Deste modo, as transições que anteriormente eram indiretas na forma cristalina do Si passam a se tornar diretas e com grande coeficiente de absorção na estrutura amorfa, o que acaba por permitir a redução da espessura da célula.¹⁷ Entretanto, a ausência de ordem resulta em estados no meio do gap. Para amenizar este problema é incluído cerca de 10% de hidrogênio (a-Si:H) de maneira a visar a saturação de muitas das ligações pendentes. Assim sendo, a densidade de estados na zona proibida é drasticamente reduzida e o material pode ser dopado. Todavia as ligações com o hidrogênio não são totalmente estáveis, podendo, sobre incidência luminosa, serem quebradas pela captura de buracos. Esta propriedade é conhecida como efeito Staebler-Wronski e é responsável pela diminuição contínua na eficiência de células solares de a-Si:H.¹⁷

Sendo assim, apesar de células da 2ª geração serem mais baratas para fabricação, a eficiência das mesmas nem sempre atinge resultados satisfatórios quando comparada as demais gerações.

- 3ª Geração

A terceira geração envolve a fase atual de pesquisa e desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos por meio da utilização de uma variedade de materiais. São estes silício, nanomateriais, corantes orgânicos, plásticos condutores entre outros.

Não somente há interesse na fabricação de novos modelos, mas também se busca o aperfeiçoamento de células da 1ª e 2ª geração.

Nesta etapa de desenvolvimento não necessariamente necessita-se de junções pn como em gerações anteriores. Além disto, a prioridade por aumentar a eficiência juntamente com a redução dos custos é uma das principais características até então observadas neste grupo. Resultados promissores já revelam que a eficiência ultrapassa a aquela observada em células de 1ª geração, conforme Fig. 2. Entretanto, nem todas as células da 3ª geração já são comercialmente disponíveis, sendo que muitas ainda se encontram em fase de pesquisa.

Células de Si e filmes finos encontram-se há mais tempo disponíveis no mercado e, portanto, ainda acabam por ocupar a maior fatia do mesmo. Em 2020, painéis que utilizam estruturas de primeira geração chegaram a corresponder cerca de 73,3% no comércio global, conforme a Fig. 3. O uso de técnicas para aperfeiçoamento da eficiência de dispositivos a base de Si e filmes finos contribui para a permanência destes tipo de painéis, sendo que inclusive muitas células da 3ª geração se baseiam no aprimoramento destes materiais. É assim o objetivo deste trabalho investigar uma nova proposta de melhora na eficiência destas primeiras gerações.

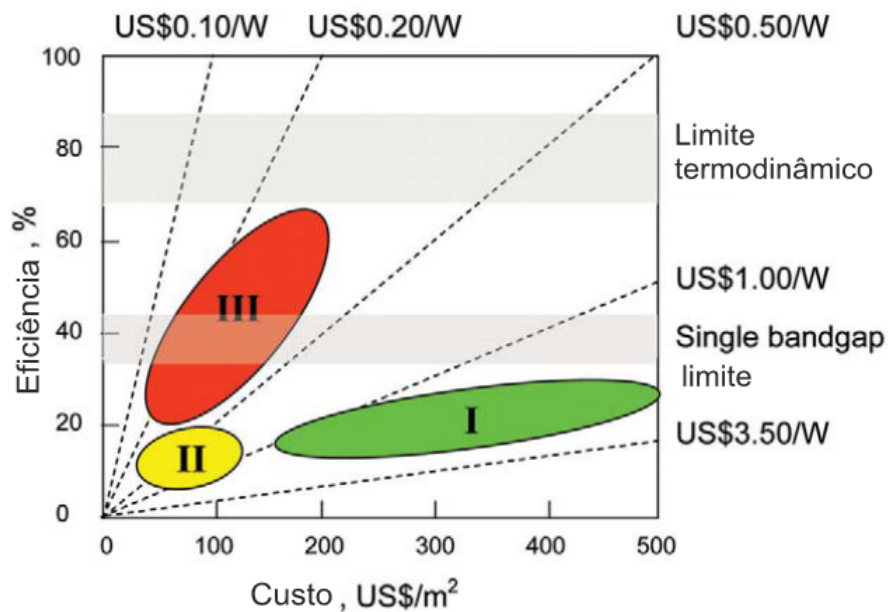


Figura 2: Comparação entre eficiência e custo de produção para diferentes gerações de células solares. Fonte: Adaptado da Ref.[36].

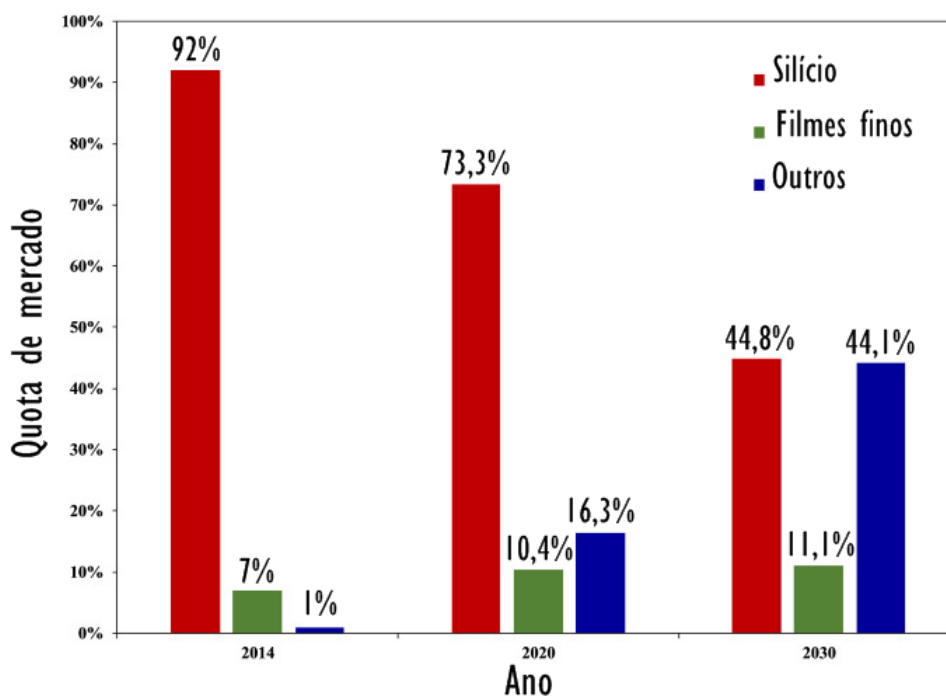


Figura 3: Porcentagem da participação de mercado de painéis fotovoltaicos por tipo de tecnologia (2014-2030). Fonte: Adaptado da Ref.[37].

2 Princípios de uma célula solar simples

2.1 Energia fotovoltaica – Breve história

O primeiro relato a obter-se sobre o efeito fotovoltaico trata-se de 1839 por Edmund Becquerel, ao observar que quando um eletrodo de platina revestido com prata submerso em eletrólito era exposto a luz verificava-se a presença de uma corrente.²

Os primeiros dispositivos fotovoltaicos utilizavam de filmes finos com comportamento de barreira Schottky, onde uma camada semitransparente de metal era depositada sobre um semicondutor de forma a ocorrer uma assimetria na junção. Na década de 1930 a teoria que abordava a junção metal semicondutor foi desenvolvida por Walter Schottky, Neville Mott e entre outros cientistas.²

Com o aprimoramento da fabricação de junções pn em silício, verificou-se que estes tipos de estruturas possuíam ação retificadora muito mais eficiente do que as barreiras Schottky. Em 1954, a primeira célula solar de silício foi então fabricada no laboratório Bell Labs nos Estados Unidos.

Apesar de células solares não terem sido inicialmente consideradas como alternativas para o petróleo devido sobretudo ao baixo custo-benefício, houve um interesse pelo emprego das mesmas em regiões de difícil acesso e, principalmente para aplicação espacial na década de 1950-1960.²

É então a partir da década de 70 que, com a crise do petróleo, ocorre um desenvolvimento do setor de energias renováveis. Outros fatores passaram então a estimular o desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos, principalmente quando se considera o aumento do efeito estufa, necessidade de alternativas para combustíveis fósseis e o desenvolvimento da indústria eletrônica.²

2.2 Efeito Fotovoltaico em uma junção pn

A estrutura mais usualmente utilizada para a construção de um fotodiodo, e consequentemente uma célula solar, está na fabricação de uma junção pn, que, pelo efeito fotovoltaico, é capaz de gerar energia. Deste modo, é proveitoso compreender-se a dinâmica da junção para entendimento de uma célula solar simples.

O efeito fotovoltaico (PV) pode ser resumido como o aparecimento de uma tensão em uma célula quando exposta a luz. O processo de geração de elétrons e buracos aliado à presença de uma barreira potencial no semicondutor é um dos mecanismos presentes no efeito PV. Para entender este efeito será tomada como exemplo uma célula de silício, devido ao fato deste elemento ser o mais utilizado em dispositivos fotovoltaicos.³

Considerando o Si, por meio do processo de dopagem é possível inserir-se impurezas na rede cristalina do semiconductor de forma a alterar a concentração de portadores no material. Desta forma, se no lugar de um átomo de Si ($4 e^-$ na última camada) for inserido um átomo com maior número de elétrons na camada de valência, o que ocorrerá é que os elétrons extras estarão relativamente livres dentro da rede cristalina. Uma vez que não há a presença de buracos com os quais elétrons da impureza possam se recombinar, eles são, portanto, considerados como portadores da banda de condução. Como o processo de dopagem origina cargas livres negativas, o cristal passa a se classificar como tipo n. Para o silício um exemplo de impureza utilizada é o fósforo (P).³

Se por outro lado ocorrer o processo de dopagem com impurezas possuindo menos elétrons na camada de valência em relação ao Si, então a ausência de ligação com o silício resulta em um buraco. Os buracos passam então a comportar-se como cargas positivas que participam do processo de condução. Nesta dopagem as impurezas são classificadas como aceitadoras devido à aceitação de elétrons da rede cristalina e o cristal é considerado tipo p.³ O boro (B) pode ser utilizado como exemplo de impureza associada ao silício tipo p.

Quando um Si tipo n é unido a um Si tipo p, forma-se uma junção pn. Considerando o exemplo da Fig. 4, no material tipo n há um excesso de elétrons (portadores majoritários) enquanto para o material tipo p há excesso de buracos (portadores majoritários). Quando os materiais entram em contato, formando a junção, ocorre a difusão dos portadores majoritários de cada material para o respectivo lado oposto. Ou seja, elétrons do semiconductor tipo n passam a direcionar-se de forma a migrarem para os buracos do lado oposto da junção e vice-versa. Como resultado, as impurezas próximas à junção ionizam-se. Como exemplo, na Fig. 4, o fósforo acaba por perder seu elétron extra, o que pode ser compreendido como um buraco que migrou para onde anteriormente havia esse primeiro. Já o boro recebe este elétron, de forma a se tornar carregado negativamente. Portanto, próximo à interface não mais existem cargas livres, visto que as mesmas são capturadas pelas impurezas.³

Conforme ocorre a difusão dos portadores, as impurezas ionizadas próximas a interface passam a gerar um campo cada vez mais intenso. Entretanto, o processo de difusão de elétrons e buracos não é perpetuo, de maneira que em determinado momento uma barreira de potencial surge. Esta barreira é responsável pelo fim do fluxo de portadores majoritários e, conseqüentemente o campo para de crescer. É interessante notar que portadores minoritários não são impedidos pela barreira de atravessar a junção, mas como a concentração dos mesmos é praticamente irrelevante sem a presença de luz, pode-se aproximar o fluxo como nulo.³

Considerando os diagramas de banda de energia da Fig. 4 a) e c), todo o processo de deslocamento dos portadores pode ser compreendido pela diferença entre os níveis de Fermi

dos materiais logo após o contato. Em concordância com a segunda lei da termodinâmica, no equilíbrio o nível de Fermi deve ser constante no material como um todo. Portanto, o processo de difusão dos portadores ocorre até que se estabeleça esta configuração.

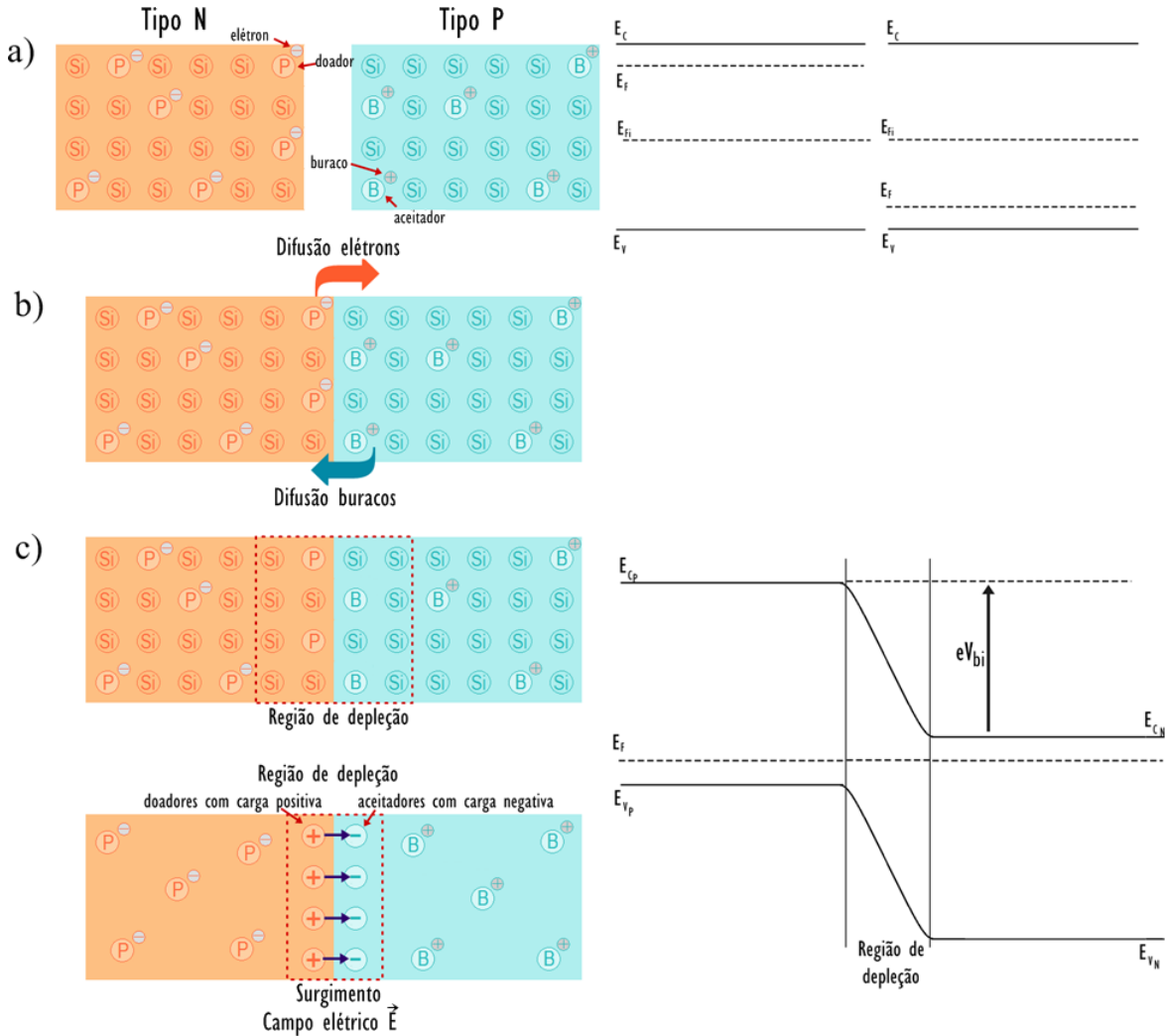


Figura 4: Formação da junção pn, onde E_F e E_{Fi} se referem ao nível de Fermi e nível de Fermi intrínseco e, E_C e E_V as bandas de condução e valência. a) Materiais tipo n e p separados e seus respectivos diagramas de energia. b) União dos materiais onde se inicia a difusão dos portadores através da junção. c) Formação da região da depleção, onde as impurezas ionizadas se tornam responsáveis pela formação de um campo elétrico que impede o fluxo dos portadores majoritários de cada material. Ao lado o diagrama de energia da junção, onde eV_{bi} indica a energia correspondente a barreira de potencial associada. Fonte: Elaborada pela autora.

Apesar de em uma junção real a diferença de concentração de portadores ser gradual, considera-se aqui, para simplificação do problema, que esta junção é abrupta, conforme a Fig. 5a). Também é considerado que a dopagem é uniforme ao longo dos semicondutores.

A região na junção onde não há a presença de portadores majoritários é denominada região de carga espacial ou região de depleção. O cálculo do campo elétrico pode ser realizado por

meio da equação de Poisson,

$$\frac{d^2\Phi(x)}{dx^2} = \frac{-\rho}{\epsilon_s} = \frac{dE(x)}{dx}, \quad (2.1)$$

onde Φ é o potencial elétrico, ϵ_s a permissividade do semiconductor e ρ a densidade de cargas.

Admitindo que a região de depleção estenda-se até x_p no lado p e x_n no lado n, como mostra a Fig. 5a), a densidade de cargas é,

$$\rho(x) = \begin{cases} -eN_a, & -x_p < x < 0 \\ eN_d, & 0 < x < x_n \end{cases} \quad (2.2)$$

onde N_a e N_d são respectivamente as densidades de impurezas aceitadoras e doadoras.

Sendo assim, por meio da integração e das condições de contorno, obtém-se que o campo na região em destaque é,

$$E(x) = \begin{cases} \frac{-eN_a}{\epsilon_s}(x + x_p), & -x_p \leq x \leq 0 \\ \frac{eN_d}{\epsilon_s}(x - x_n), & 0 \leq x \leq x_n \end{cases} \quad (2.3)$$

Como os campos devem ser iguais em $x = 0$, obtém-se que

$$N_a x_p = N_d x_n. \quad (2.4)$$

A Fig. 5.b) representa o campo ao longo da região de depleção. Observa-se que a direção do campo E é da região n para a região p. Além disto, o máximo valor de E ocorre na interface da junção. Portanto, com o conhecimento do campo torna-se possível a obtenção do potencial elétrico. Por meio da integração do campo ao longo do caminho, resulta-se que

$$\Phi(x) = \begin{cases} \frac{eN_a}{2\epsilon_s}(x + x_p)^2, & -x_p \leq x \leq 0 \\ \frac{eN_d}{\epsilon_s}\left(x \cdot x_n - \frac{x^2}{2}\right) + \frac{eN_a}{2\epsilon_s}x_p^2, & 0 \leq x \leq x_n \end{cases} \quad (2.5)$$

onde o potencial zero foi considerado em $x = -x_p$. A Fig. 5.c) representa este potencial de $-x_p$ até $+x_n$. Um elétron que vem do corpo do semiconductor n irá deparar-se consequentemente com um potencial V_{bi} , como ilustrado.

A largura da região de depleção pode ser deduzida utilizando as equações (2.4) e (2.5). Encontra-se assim que x_n e x_p são,

$$x_n = \sqrt{\frac{2\epsilon_s V_{bi} N_a}{e} \frac{1}{N_d N_a + N_d}}, \quad (2.6)$$

e

$$x_p = \sqrt{\frac{2\epsilon_s V_{bi} N_d}{e} \frac{1}{N_a N_a + N_d}}. \quad (2.7)$$

Logo, a largura é a soma de x_n e x_p . A Fig. 4 c) representa a região de depleção na junção.

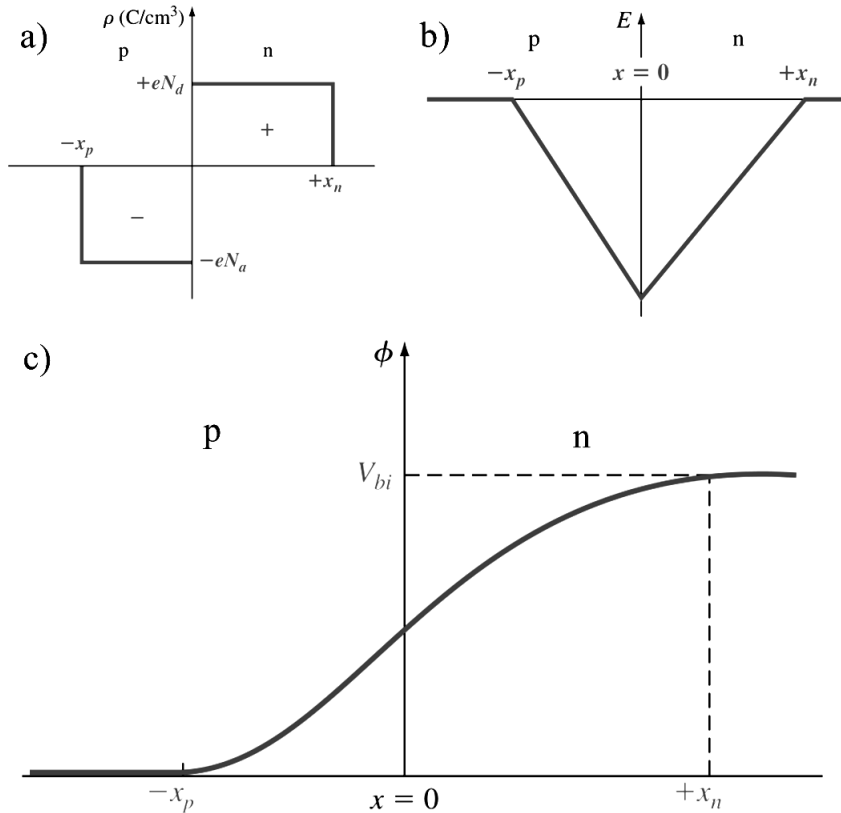


Figura 5: a) Densidade de carga espacial em uma junção pn abrupta com dopagem uniforme. b) Campo elétrico e c) potencial elétrico na região de depleção da junção. Fonte: Adaptado da Ref.[4]

Toda a análise acima foi feita sobre a condição de que não há a presença de uma tensão externa a junção. Entretanto, para a geração de corrente (interesse em uma célula solar) é necessário que o efeito fotovoltaico ocorra, ou seja, que a presença de luz seja capaz de gerar uma tensão no semiconductor.

Quando luz incide sobre a junção, se o comprimento de onda possuir energia adequada então ocorre a geração de um par elétron-buraco livre. Considerando como exemplo o lado p, quando o elétron é gerado ele possui um tempo relativamente curto para direcionar-se à junção, visto que os numerosos buracos presentes na região p podem recombinar-se com o elétron livre. Apesar disto, considerando que a geometria da célula permita que o elétron alcance a interface, o campo E então irá acelerar o mesmo em direção ao lado n. Semelhantemente, buracos no lado n passam pelo mesmo processo. Se o elétron oriundo

da região p alcança o lado oposto, como a densidade de buracos é menos intensa nesta área a probabilidade do mesmo recombinar-se é baixa. A barreira de potencial V_{bi} também é responsável por impedir que este elétron retorne a região p, pois seria necessário que o mesmo possuísse energia suficiente para superar a barreira. Portanto, os elétrons e buracos gerados pela incidência luminosa que alcançam lados opostos são responsáveis pelo desequilíbrio de cargas na célula.³

Quando a célula é conectada a um circuito externo, a assimetria de cargas causado pela excitação óptica é reduzida em virtude do deslocamento de portadores. Este deslocamento nada mais é do que a corrente presente no circuito. Apesar da recombinação dos portadores, a luz incidente torna-se responsável pela constante geração dos pares elétrons-buracos, fato que, juntamente com o campo elétrico na interface pn (contribuindo para a separação dos elétrons e buracos) permite que o circuito seja constantemente alimentado.

À vista disso, a excitação de um elétron devido à absorção da luz incidente é mais um processo fundamental em células solares. Considerando que a incidência de luz seja absorvida pela célula solar, dois cenários são possíveis de ocorrer. O primeiro refere-se à luz que não possui energia suficiente para promover a excitação de elétrons. Neste caso a energia absorvida somente consegue excitar a rede, gerando calor. Já o segundo caso é quando ocorre a geração de um par elétron-buraco, ou seja, há energia suficiente para o gap ser superado (chamada absorção fundamental em semicondutores de gap direto). Entretanto, como o espectro solar não é monocromático, apenas alguns comprimentos de onda serão absorvidos. Assim sendo, seria interessante para o aumento da eficiência do processo que mais comprimentos de onda fossem aproveitados. A Fig. 6 representa o espectro de energias contidas na radiação solar, na qual se verifica que a máxima incidência encontra-se na região do visível, com maior intensidade próximo ao verde. Como exemplo, para uma célula solar de silício a faixa de operação é entre 400 nm e 1100 nm.^{2,3,5}

O coeficiente de absorção para um fóton de determinada energia $h\nu$ é proporcional à probabilidade P_{if} de um elétron no estado inicial E_i ir para o estado final E_f , à densidade eletrônica no estado inicial $g_V(E_i)$ e à densidade de estados disponíveis no estado final, sendo efetuada uma soma sobre todos as transições possíveis entre estados onde $E_f - E_i = h\nu$.^{1,15}

$$\alpha(h\nu) \propto \sum P_{if} g_v(E_i) g_c(E_f). \quad (2.8)$$

Assumindo que cada elétron excitado gere um buraco na banda de valência e considerando que em semicondutores de gap direto, que são mais frequentemente utilizados em dispositivo ópticos, o processo de absorção do fóton deve conservar o momento e a energia total, é possível fazer uma aproximação para este coeficiente de absorção.

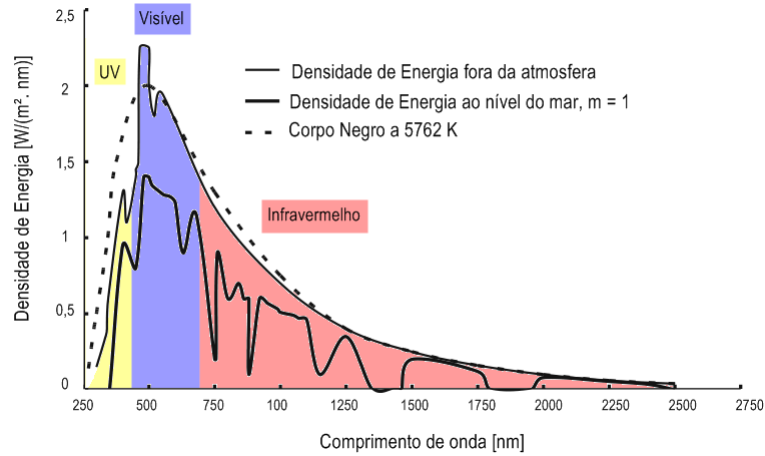


Figura 6: Densidade de energia para o espectro solar e para o corpo negro. $m=1$ representa o equinócio, onde a radiação solar atravessa a menor quantidade de massa de ar para atingir a superfície do equador.
Fonte: Adaptado da Ref.[38].

A Fig. 7 representa o esquema de absorção de um fóton para um semicondutor de gap direto, onde E_g refere-se à energia do gap. A cada elétron de energia E_i e momento do cristal p_i , associa-se um estado final de energia E_f e momento p_f . Assim sendo, como o momento do elétron é conservado, consequentemente o momento do cristal é $p_i = p_f$. Pela conservação da energia, a energia do fóton absorvido é, portanto, $h\nu = E_f - E_i$.¹⁵



Figura 7: Absorção em semicondutor de gap direto para um fóton incidente de energia $h\nu = E_f - E_i > E_G$.
Fonte: Adaptado da Ref.[1]

Assumindo bandas parabólicas, tem-se que

$$E_f - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}, \quad (2.9)$$

e

$$E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_p^*}, \quad (2.10)$$

onde $m_{p,n}^*$ é a massa efetiva do buraco e do elétron, respectivamente. Destes resultados, conclui-se que

$$h\nu - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{m_p^*} + \frac{1}{m_e^*} \right). \quad (2.11)$$

A densidade de estados associada é

$$N(h\nu)d(h\nu) = \frac{(2m_r)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} (h\nu - E_g)^{1/2} d(h\nu), \quad (2.12)$$

onde $1/m_r$ é a massa reduzida ($1/m_e^* + 1/m_p^*$).

Sendo assim, o coeficiente de absorção pode ser escrito como^{2,15}

$$\alpha(h\nu) = A^*(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (2.13)$$

com

$$A^* = \frac{q^2 \left(\frac{2m_e^* m_p^*}{m_e^* + m_p^*} \right)^{3/2}}{n\hbar^2 m_e^* c}, \quad (2.14)$$

sendo n a parte real do índice de refração.

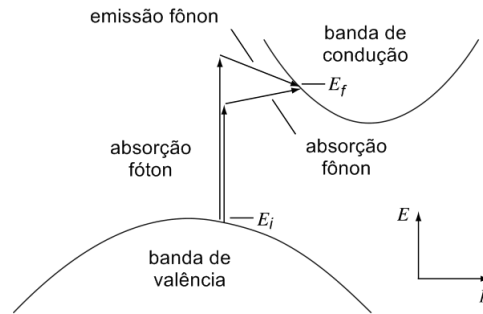


Figura 8: Absorção em semicondutor de gap indireto para um fóton incidente de energia $h\nu$. Fonte: Adaptado da Ref.[1]

Sendo o silício um material de gap indireto, o processo de absorção de um fóton envolve a interação de três entes: o elétron, o buraco e o fônon. O fônon é uma quase-partícula a qual representa as vibrações da rede cristalina e, comparativamente aos fótons, possuem alto momento linear e baixa energia. Conforme observado na Fig. 8, o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução em um semicondutor de gap indireto não coincide, mas ocorre em pontos diferentes do espaço k . No processo da absorção então ocorre a criação de um fônon com vetor de onda igual ao do elétron da BC e frequência ω ($h\omega \ll E_g$) para preservar a conservação do momento e permitir a absorção indireta do fóton.

$$h\nu = E_g + h\omega \quad (2.15)$$

Desta forma, o coeficiente de absorção de um semiconductor de gap indireto é proporcional a energia do gap e dos fônons.

$$\alpha(h\nu) \propto (h\nu - E_g \pm E_p)^2, \quad (2.16)$$

onde E_p é a energia do fônon.

Assim sendo, para o Si a absorção da luz ocorre fracamente, especialmente para comprimentos de ondas perto do gap, onde o coeficiente de absorção é menor (Fig. 9). Isto se justifica devido ao fato de que tanto o elétron quanto o fônon são necessários para tornar possível o processo de absorção em semicondutores de gap indireto. Como resultado, a luz deve penetrar mais profundamente em semicondutores de gap indireto do que direto.

Considerando que um feixe com intensidade I atravessa um semiconductor (onde uma parcela desta radiação é absorvida), a intensidade no material a uma profundidade x é atenuada por um fator

$$I(x) = I(0)e^{-\int \alpha(E,x')dx'}, \quad (2.17)$$

que para α constante resume-se a

$$I(x) = I(0)e^{-\alpha x}. \quad (2.18)$$

Pode-se definir uma nova grandeza α^{-1} denominada profundidade de absorção. Da Eq.(2.18) para um comprimento $x = 1/\alpha$, a intensidade torna-se

$$I(1/\alpha) = \frac{I(0)}{e}. \quad (2.19)$$

Ou seja, o valor de α^{-1} define a que distância ao penetrar o material a intensidade da luz decai para $1/e = 36\%$ da intensidade incidente. Da Fig. 9 um wafer de Si com espessura de $10 \mu\text{m}$ é suficiente para absorver comprimentos de onda de até 950 nm , mas deste valor até o gap (aproximadamente 1100 nm) um material mais espesso com cerca de 10 mm é necessário. Isto acabaria tornando a produção muito custosa. Assim sendo, como os comprimentos de onda de interesse no espectro solar são de $300\text{-}1200 \text{ nm}$, para absorver toda esta faixa a solução é estender o caminho da luz dentro do material absorvente. Desta forma, ao invés de aumentar-se a espessura geométrica, aumenta-se a espessura óptica.

Sendo materiais de gap diretos mais eficazes a respostas ópticas, pergunta-se o motivo do Si ainda ser utilizado em células solares. Podem-se destacar duas justificativas para o seu uso. A primeira é que o Si é o segundo elemento mais abundante na Terra, tornando o seu custo comercial menor em relação a outros materiais. Além disto, por ser largamente utilizado há bastante tempo, já existem diversas técnicas estabelecidas de purificação e crescimento,

por exemplo. A segunda justificativa é que apesar do Si não ser muito absorvente, em semicondutores de gap indireto o tempo de recombinação de portadores tende a ser maior. Portanto, diversas técnicas de aperfeiçoamento de absorção são utilizadas em células de silício.^{1,10}

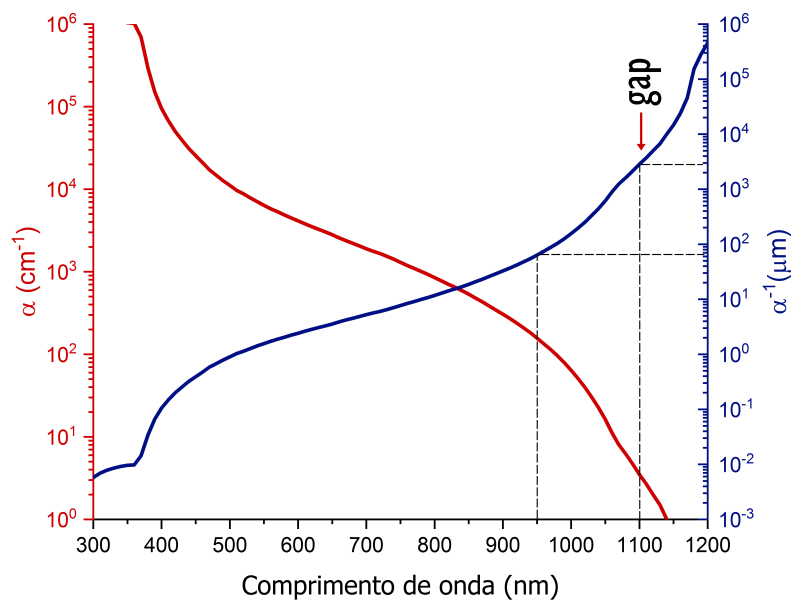


Figura 9: Coeficiente e profundidade de absorção para o silício. Fonte: Baseado na Ref.[12].

3 Processos de recombinação

Quando a luz incide no semicondutor gerando um par elétron-buraco, há um aumento da concentração de portadores se comparado em condições no escuro. Deste modo é natural presumir que esta concentração relaxe para seus valores de equilíbrio, ou seja, que o elétron decaia da banda de condução para a banda de valência, eliminando deste modo o buraco desta banda.¹ Este processo ao qual o par elétron-buraco se aniquila é a recombinação. A recombinação pode ocorrer principalmente via três modos, sendo que mais de um mecanismo pode ocorrer concomitantemente. São eles recombinação banda a banda, SRH e Auger. Abaixo encontram-se alguns mecanismos responsáveis pela recombinação de portadores.

- Recombinação banda a banda ou recombinação térmica direta

O primeiro mecanismo a ser citado é a recombinação radiativa ou recombinação banda a banda, dinâmica responsável pela luz emitida por um diodo emissor de luz (LED). Este tipo de recombinação, predominante em semicondutores de gap direto, pode ser entendida como o oposto da absorção de luz, pois envolve a aniquilação de um elétron na BC e de um buraco na BV, de modo que o elétron decaia para em um estado permitido na BV. O excesso de energia liberada durante o processo ocorre por meio da emissão de um fóton.^{1,2,11}

Trata-se do tipo mais simples de recombinação, sendo considerado um processo tipicamente radiativo. A taxa líquida de recombinação radiativa é ,

$$T_b = B(pn - n_i^2) \quad (3.1)$$

onde n, p é a concentração de elétrons e buracos, respectivamente, n_i a concentração intrínseca de portadores e B uma constante. Pode-se ainda definir um tempo de vida $\tau_{e,p}$ associado ao portador como

$$\tau_{e,p} = \frac{\Delta_{n,p}}{T_b} \quad (3.2)$$

onde $\Delta_{n,p}$ é o aumento na concentração de portadores para elétrons e buracos, respectivamente, fora do equilíbrio. Como a maioria das células utilizam o Silício, um semicondutor de gap indireto, este tipo de recombinação acaba por não ser muito expressiva, podendo ser desprezada.

- Centros de recombinação R-G (*Recombination-Generation*)

Refere-se a centros de recombinação associados a estados eletrônicos profundos devido a presença de impurezas, agindo esses como intermediários no processo de recombinação. Primeiramente um portador é capturado na região do centro R-G e logo após realizada

uma transição de aniquilação para a banda do portador oposto, conforme Fig. 10 b). É conhecido também como recombinação térmica indireta ou SRH (Shockley-Read-Hall). Ao invés de fótons, calor é gerado. Ou seja, fônons são produzidos.

- Recombinação via níveis rasos

Análogo a centros R-G, aceitadores e doadores também intermediam o processo de recombinação. O elétron, sendo capturado por um doador pode ser, a temperatura ambiente, reemitido para a BC antes do fim da recombinação. Semelhantemente o mesmo pode ocorrer para buracos capturados por aceitadores. Sendo assim, estes sítios podem ser comparados a centros R-G ineficientes que, a temperatura ambiente, tornam a recombinação via níveis rasos pouco provável. O decréscimo da temperatura aumenta as chances de observar-se este tipo de processo.¹⁶

- Recombinação envolvendo éxcitons

A interação entre o elétron e o buraco origina uma quase partícula denominada éxciton. Éxcitons podem ser capturados por armadilhas na região de níveis rasos, resultando em uma configuração denominada éxciton ligado. Devido ao termo de interação entre elétron e buraco no Hamiltoniano, níveis de energia abaixo do gap são possíveis (ligeiramente acima ou abaixo da BV e da BC, respectivamente). Portanto, a recombinação de um éxciton pode originar radiação de sub-bandas do gap. Este mecanismo se mostra relevante principalmente para baixas temperaturas.¹⁶

- Recombinação Auger

O processo de recombinação Auger abrange mais um processo não radiativo, onde a recombinação banda a banda ou o aprisionamento nos centros do gap ocorre simultaneamente com a colisão entre dois portadores. A energia liberada pela recombinação ou pelo aprisionamento é transferida durante a colisão para um segundo portador. Sendo assim, o portador com alta energia é termalizado, perdendo energia durante colisões com a rede do semiconductor (transferindo energia e momento para os fônons). Uma vez que é esperado que o número de colisões cresça com a concentração de portadores, o número de recombinações Auger também aumenta.¹⁶

A taxa de recombinação é¹⁷

$$T_{Auger} = An^2p - Bp^2n, \quad (3.3)$$

de modo que, A, B são constantes e n, p as concentrações de elétrons e buracos.

O tempo de vida característico τ_{Auger} associado com o processo Auger para elétrons é¹¹

$$\frac{1}{\tau_{Auger}} = Cnp + Dn^2, \quad (3.4)$$

ou para buracos,

$$\frac{1}{\tau_{Auger}} = Cnp + Dp^2. \quad (3.5)$$

sendo C, D constantes. O segundo termo da direita das Eqs.(3.4) e (3.5) refere-se aos portadores majoritários. Sendo assim, o processo Auger é particularmente efetivo em materiais com alto doping.¹¹

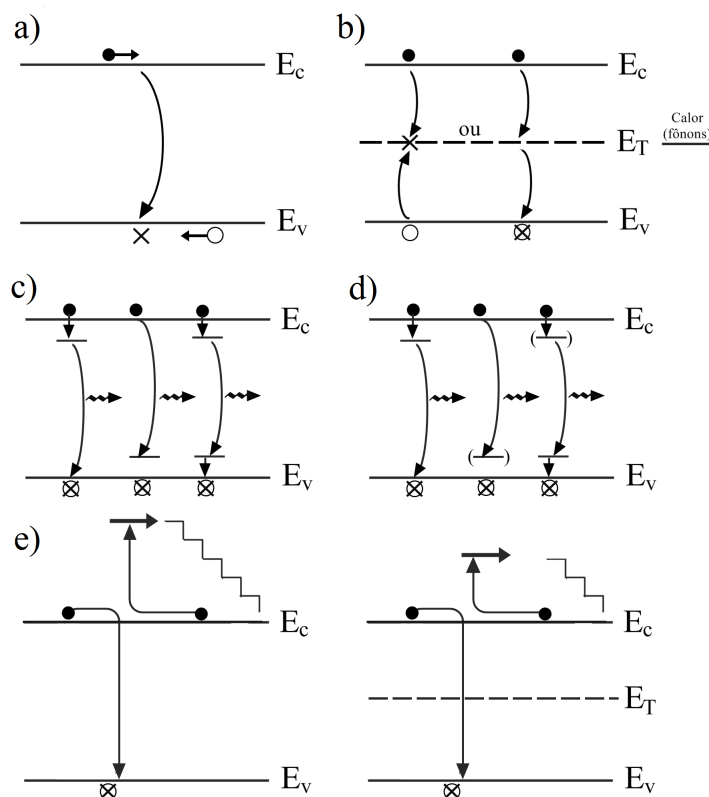


Figura 10: Processos de recombinação, onde a seta ondulada indica a emissão de fótons. a) Recombinação banda a banda. b) Recombinação via centros R-G. E_T se refere aos níveis no gap do semicondutor. c) Recombinação via níveis rasos. d) Recombinação envolvendo éxcitons, onde os níveis em parênteses se referem aos níveis devido ao éxciton. e) Recombinação Auger para um semicondutor intrínseco e extrínseco, respectivamente. A escada representa a perda gradual de energia do portador por colisões com a rede. Fonte: Adaptado da Ref.[16].

4 Métodos de aperfeiçoamento em células solares

A fim de aumentar a eficiência de dispositivos PV e reduzir os custos de fabricação, técnicas de condicionamento e confinamento de luz foram propostas. Dentre estas, o confinamento de luz e camadas AR (antirreflexo) se destacam.²

A luz ao incidir na interface da célula passa por três processos: reflexão, absorção e transmissão. A absorção revela-se fundamental para o aumento da eficiência de dispositivos fotovoltaicos dada a correlação com a geração de pares de elétron-buraco livres.

A densidade de fluxo espectral de fótons, $\beta(E, r, \theta, \phi)$, refere-se ao número de fótons com energia E ao qual atravessam uma unidade de área por unidade de ângulo sólido por unidade de tempo. De acordo com a conservação dos fótons, para um volume V de um material com superfície S , tem-se

$$\int_S \beta(E, \mathbf{s}, \theta, \phi) d\Omega \cdot d\mathbf{S} = \int_V (g_{ph}(E, \mathbf{r}) - u_{ph}(E, \mathbf{r})) dV, \quad (4.1)$$

onde s é um ponto na superfície e $g_{ph}(E, \mathbf{r})$ e $u_{ph}(E, \mathbf{r})$ são as taxa de emissão e absorção de fótons, respectivamente. A primeira integral é tomada sobre pontos s da superfície S e sobre todo o ângulo sólido enquanto a segunda integral é tomada sobre todos os pontos r dentro do volume V . Do teorema da divergência a Eq.(4.1) leva a

$$\int_{\Omega} \nabla \cdot \beta(E, \mathbf{s}, \theta, \phi) d\Omega = g_{ph}(E, \mathbf{r}) - u_{ph}(E, \mathbf{r}). \quad (4.2)$$

A taxa de absorção de fótons para uma dada direção de fluxo é proporcional à magnitude de β naquela direção, enquanto a taxa de emissão é proporcional à magnitude do fluxo emitido. Sendo assim, somando as contribuições sobre o ângulo sólido, obtêm-se

$$u_{ph}(E, \mathbf{r}) = \int_{\Omega} \alpha(E, \mathbf{s}) \beta(E, \mathbf{s}, \theta, \phi) d\Omega \quad (4.3)$$

e

$$g_{ph}(E, \mathbf{r}) = \int_{\Omega} \varepsilon(E, \mathbf{s}) \beta_e(E, \mathbf{s}, \theta, \phi) d\Omega. \quad (4.4)$$

onde ε é o coeficiente de emissão (ou emissividade) e β_e a densidade de fluxo emitido.

Combinando-se as Eqs. (4.2),(4.3) e (4.4),

$$\nabla \cdot \beta = \varepsilon \beta_e - \alpha \beta \quad (4.5)$$

$$\frac{d\beta}{dl} = \varepsilon \beta_e - \alpha \beta, \quad (4.6)$$

onde l é a coordenada radial ao longo de (θ, ϕ) . Em materiais reais o fluxo de emissão é geralmente desprezado. Desta forma, se considerar o caso de incidência normal, onde ϕ e θ são iguais a zero, adotando $\beta = b(E, x)$, então a solução da Eq.(4.6) torna-se

$$\frac{db}{dx} + \alpha b = 0 \longleftrightarrow b(E, x) = b(E, 0)e^{-\int_0^x \alpha(E, x')dx'}, \quad (4.7)$$

que pode ser conhecida como a lei de Beer-Lambert. Sendo assim, $b(E, x)$ será utilizado para representar o fluxo viajando a uma profundidade x normal à superfície de uma estrutura plana.

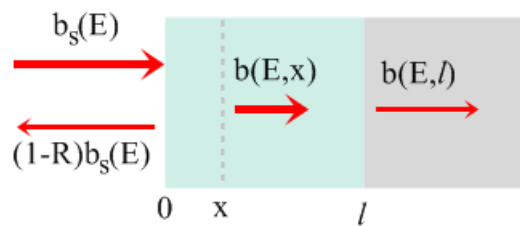


Figura 11: Reflexão, transmissão e atenuação em um semicondutor com camada de espessura l , onde $b_s(E)$ é a densidade de fluxo de fótons incidente normal à superfície e $b(E, x)$ a densidade de fluxo de fótons transmitidos a uma profundidade x . Fonte: Adaptado da Ref.[2].

Se considerar o esquema da Fig. 11, quando o feixe de luz de incidência normal atingir uma camada semicondutora com espessura l , dentro da célula a densidade de fluxo de fótons com energia E passa a sofrer uma atenuação a uma profundidade x de modo que¹

$$b(E, x) = (1 - R(E))b_s(E)e^{-\int_0^x \alpha(E, x')dx'} \quad (4.8)$$

onde b é o fluxo de fótons em x , $b_s(E)$ a densidade de fótons incidentes normais à superfície, $R(E)$ a refletividade na mesma superfície e $\alpha(E, x)$ o coeficiente de absorção do semicondutor em x .

Se todos os fótons são capazes de superar o gap do material, então a geração do par elétrons-buracos ocorre na taxa de,

$$g(E, x) = b(E, x)\alpha(E, x) \longleftrightarrow g(E, x) = (1 - R(E))\alpha(E, x)b_s(E)e^{-\int_0^x \alpha(E, x')dx'} \quad (4.9)$$

por unidade de volume. A taxa de geração total em x é, portanto,

$$G(x) = \int g(E, x)dE. \quad (4.10)$$

Para a célula de espessura l , a fração de fótons incidentes absorvidos é

$$f_{abs} = 1 - R(E) - \frac{b(E, l)}{b_s(E)}, \quad (4.11)$$

enquanto a fração de fótons transmitidos é

$$f_{trans} = \frac{b(E, l)}{b_s(E)}. \quad (4.12)$$

Portanto, para uma maior absorção $b(E, l)$ e $R(E)$ devem ser o menor possível. Se o fluxo puder ser aumentado isto acarretará em uma maior taxa de fotogeração e uma maior eficiência.

Pode-se relacionar o confinamento de luz à espessura da célula solar. Apesar da espessura geométrica manter-se a mesma, com a técnica de aprisionamento a luz passa a percorrer um maior caminho dentro do material. Isto se reflete no aumento da probabilidade da fotogeração por fóton incidente.

Este tipo de abordagem é geralmente utilizada em estruturas onde o comprimento de coerência da luz* é inferior ao do material, como no caso de células de silício. Na escala micrométrica a luz pode ser tratada como sendo coerente e, portanto, o fenômeno de interferência torna-se significativo na célula.

Dado que o aprisionamento de luz visa manter o raio incidente confinado, é significativo seu percurso dentro do absorvedor. Neste tipo de técnica, não somente um, mas vários caminhos podem e são desejáveis de ocorrer para um raio incidente. Desta forma, um raio interno pode viajar por um caminho P_i , definido pela geometria da célula. A contribuição ao longo de diferentes caminhos deve assim ser considerada para cálculo do fluxo total. O processo de fotogeração relaciona-se à taxa de absorção luminosa da Eq.(4.3) vista anteriormente, com a diferença de que agora não é mais realizada uma integral sobre o ângulo sólido, mas sim uma somatória sobre todos os caminhos.

$$u_{ph}(E, \mathbf{r}) = \alpha(E, \mathbf{s}) \sum_{P_i} \beta_i(E, \mathbf{s}, \theta, \phi), \quad (4.13)$$

onde β_i representa o fluxo de fótons em r na direção (θ_i, ϕ_i) . Devido a dificuldade de se determinar β_i em um ponto qualquer, utilizando a aproximação “*ray tracing*”, a qual considera

*Distância de propagação ao longo da qual uma onda coerente mantém um determinado grau de coerência. A interferência é intensa quando os caminhos percorridos por todas as ondas diferem por menos do que o comprimento de coerência.

a absorção ao longo do comprimento do percurso do raio, tem-se que

$$f_{abs} = \frac{1 - R(E)}{b_s(E)} \left\{ 1 - R(E) - \sum_i \beta_i(E, 0) e^{-\alpha(E) \int_{P_i} dl_i} \right\}, \quad (4.14)$$

onde l_i é a coordenada referente ao caminho P_i e $\beta_i(E, 0)$, o fluxo do i -ésimo fóton a partir do interior da célula, que satisfaz

$$\sum_{P_i} \beta_i(E, 0) = (1 - R(E)) b_s(E). \quad (4.15)$$

Assim, como esperado, um maior percurso para um raio incidente irá resultar em uma maior absorção dos fótons.

O caminho médio $\langle l \rangle$ então, é

$$\langle l \rangle = \frac{\sum_{P_i} \beta_i(E, 0) \int_i dl_i}{\sum_{P_i} \beta_i(E, 0)}, \quad (4.16)$$

de maneira que se pode comparar a largura da célula e $\langle l \rangle$ em diferentes técnicas de aprisionamento de luz. Observa-se que a Eq.(4.16) refere-se somente a geometria da célula e as probabilidades de reflexão e transmissão, sem se referir a probabilidade de absorção do fóton.

4.1 Camada antirrefletora e confinamento de luz

A camada antirrefletora (AR) refere-se a um filme fino de dielétrico, responsável por reduzir a refletividade a zero para um determinado comprimento de onda. Sendo assim, um dispositivo com esta técnica é capaz de suprimir os picos de reflexão de Fabry-Perot* considerando uma faixa de comprimento de onda determinada pela variação do índice de refração e pela espessura da camada. É interessante esclarecer-se que a mudança no índice de refração não necessariamente envolve mudanças no material, mas pode ser devido a presença de imperfeições na superfície do absorvedor menores do que o comprimento de onda de interesse.¹⁸

Por ser eficiente somente para comprimentos de onda específicos, este método acaba por apresentar certa desvantagem, visto que é necessário definir-se o comprimento incidente de maior contribuição. Camadas AR apresentam índice de refração intermediário entre o índice da célula solar e o índice do meio. A refletividade do filme para um comprimento de onda λ

*A reflexão de Fabry-Perot refere-se a um fenômeno que pode ocorrer devido a reflexão especular dos modos de radiação nas interfaces dentro de uma estrutura como a da Fig. 4. Tal fenômeno deve ser controlado para evitar que a luz escape de uma estrutura e, conseqüentemente, ocorra a perda de possibilidades de captura de luz.¹⁸

é descrita pela expressão²

$$R = \frac{(n_0 - n_s)^2 + (n_0 n_s / n_1 - n_1)^2 \tan^2 \delta_1}{(n_0 + n_s)^2 + (n_0 n_s / n_1 + n_1)^2 \tan^2 \delta_1}, \quad (4.17)$$

onde n_0 é o índice de refração do meio, n_s o do semicondutor e n_1 o do dielétrico. Já δ_1 é a mudança de fase no filme,

$$\delta_1 = 2\pi n_1 d_1 \cos \theta_1 / \lambda, \quad (4.18)$$

onde θ_1 e d_1 são, respectivamente, o ângulo entre o raio incidente com a normal do filme e a espessura deste. A Fig. 12 apresenta a refletividade de uma camada em função do comprimento de onda para diferentes ângulos incidentes.

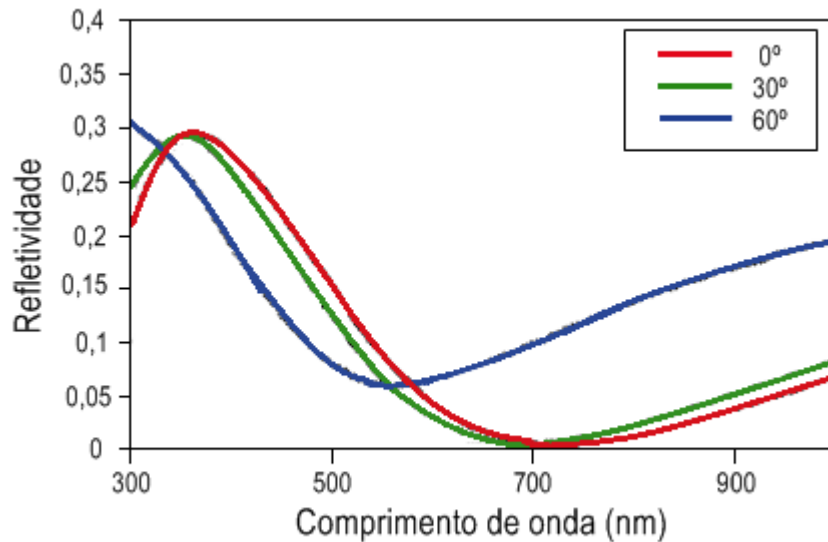


Figura 12: Refletividade em função do comprimento de onda para uma camada AR, onde cada curva corresponde a um ângulo de incidência. Cálculo baseado em uma camada de 100 nm com índice de refração de $\sqrt{3}$, 3 e 3,3 para o semicondutor. Fonte: Adaptado da Ref.[2].

Para células de silício esta camada é geralmente adaptada para absorver comprimentos de ondas na faixa do vermelho devido a forte intensidade no espectro solar. Por este motivo células solares aparentam possuir uma coloração azul e violeta, visto que este comprimento passa a ser refletido pelo dispositivo.²

O segundo método utilizado para melhorar a absorção óptica refere-se a confinamento de luz. Enquanto que camadas antirrefletoras acabam por aumentar o fluxo de fótons na célula, processos que visam o confinamento da luz aumentam o caminho dos mesmos dentro do dispositivo. Desta maneira, a probabilidade de uma fotogeração ocorrer por um fóton incidente aumenta. Uma das técnicas é a de superfícies aleatórias (em tradução livre) na

qual se utiliza de uma superfície rugosa para espalhar a luz após a reflexão.²

A superfície considerada perfeitamente aleatória é denominada superfície Lambertiana, sendo que a mesma é capaz de espalhar com simetria esférica os raios refletidos, de forma que todos os ângulos que se direcionam para a célula são igualmente prováveis.

Para o caso de uma superfície rugosa, o ângulo refletido não coincide necessariamente com o ângulo incidente. Isto não se revela uma violação da lei de Snell para a reflexão, mas, ao penetrar o material com texturização, a orientação da superfície modifica-se nos pontos adjacentes e a luz passa por múltiplas interações na superfície até ser transmitida ao meio novamente. Como resultado, o ângulo de reflexão final observado é diferente do ângulo de incidência na maioria dos casos.¹⁰

A texturização da superfície auxilia no propósito de se obter as condições para ocorrer reflexão interna total, fenômeno observado quando a luz passa de um meio mais denso (alto índice de refração) para outro menos denso (índice de refração inferior) para um ângulo maior do que θ_c . Para materiais absorventes de c-Si, o índice de refração é da ordem de 3.5 – 3.8 para comprimentos de onda no intervalo de 300 – 1200 nm e conseqüentemente $\theta_c \simeq 15^\circ - 17^\circ$, por exemplo.¹⁰

Uma vez que a luz incide sobre o material, o termo cone de escape é empregado para definir o escape frontal, ou seja, a porção de luz que escapa da superfície frontal que se soma com a porção de luz refletida. Considerando que a luz que escapa não possui uma direção particular, mas que se encontra em qualquer direção dentro do cone de escape, então, a fração de luz que pode escapar é a fração dentro do cone (f_{escape}).

Supondo que luz incida em uma pequena área dA , conforme Fig. 13,*

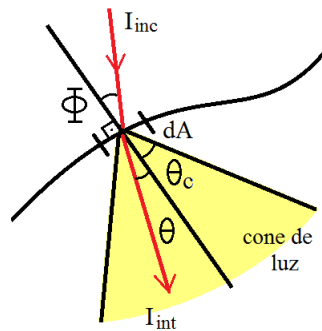


Figura 13: Intensidade incidente em uma área dA e o cone que representa a fração de luz que escapa.
Fonte: Adaptado da Ref.[19].

onde I_{inc} é a potência de radiação incidente por elemento de área dA e ϕ o ângulo incidente. Seja ainda $T_{inc}(\phi)$ a fração de luz transmitida. Pela abordagem do balanceamento da luz, a fração transmitida deve ser equilibrada pela radiação interna que escapa. Sendo assim,

*A dedução que se segue é baseada na Ref.[19]

supondo que a radiação interna seja isotrópica devido à influência da refração e reflexão das interfaces texturizadas¹⁹ e sendo B_{int} a intensidade interna por unidade de ângulo sólido interno, então a intensidade interna I_{int} em ambos os lados de um elemento de área dA é

$$I_{int} = \int B_{int} \cos \theta d\Omega, \quad (4.19)$$

onde $\cos \theta$ é a redução da intensidade no elemento de área devido a incidência oblíqua. Deste modo,

$$I_{int} = 2\pi \int_0^{\pi/2} B_{int} \cos \theta \sin \theta d\theta \longleftrightarrow I_{int} = \pi B_{int}. \quad (4.20)$$

Já a intensidade que escapa é

$$I_{esc} = 2\pi \int_0^{\theta_c} \frac{I_{int}}{\pi} T_{esc}(\theta) \cos \theta \sin \theta d\theta, \quad (4.21)$$

sendo $n_s \sin(\theta_c) = 1$.

Substituindo $T_{esc}(\theta)$ pela média ponderada do fator de transmissão \bar{T}_{esc} , então,

$$I_{esc} = I_{int} \frac{\bar{T}_{esc}}{n_s^2}. \quad (4.22)$$

Supondo finalmente que a intensidade que entra é igual a que escapa

$$T_{inc}(\theta) I_{inc} = I_{int} \frac{\bar{T}_{esc}}{n_s^2}. \quad (4.23)$$

Logo,

$$I_{int} = n_s^2 \times \frac{T_{inc}(\theta)}{\bar{T}_{esc}} \times I_{inc}. \quad (4.24)$$

Se a radiação é isotrópica, então $\bar{T}_{inc}/\bar{T}_{esc} = 1$ e, portanto

$$\frac{I_{int}}{I_{inc}} = n_s^2. \quad (4.25)$$

Sendo assim,

$$f_{escape} = \frac{1}{n_s^2}. \quad (4.26)$$

A Eq.(4.26) indica a dependência da parcela que escapa com o índice de refração do material absorvente.

O comprimento do caminho médio da luz absorvida, considerando que a texturização é

realizada sobre a superfície traseira, é

$$\langle l \rangle = L [2 \cdot (1 - R) + 4 \cdot f \cdot R + 6 \cdot R(1 - f)(1 - R) + 8 \cdot f(1 - f)R^2 + \dots], \quad (4.27)$$

onde f é a fração de luz que escapa cada vez que a luz alcance a superfície frontal e L a espessura. No limite em que a transmissividade da interface é 1 e a superfície traseira é perfeitamente refletora ($R = 1$), então $f \rightarrow 1/n_s^2$.

Considerando uma célula de espessura L e um raio incidente normal ao plano, quando o mesmo penetra a célula e é espalhado na superfície posterior o comprimento médio do caminho para o raio refletido atravessar a superfície frontal é cerca de $2L$.

$$\langle l \rangle = \frac{L}{\cos \theta_s} = 2L, \quad (4.28)$$

onde θ_s é o ângulo do raio transmitido em relação a normal dentro do semicondutor. Pela lei de Snell, o raio interno só será refletido para ângulos maiores do que o ângulo crítico θ_c . Desta forma, somente raios com $\theta_s > \theta_c$ são capazes de escapar, ou seja, $1/n_s^2$ dos raios cruzando a superfície escaparão e os que não conseguirem irão percorrer um caminho de distância $2L$, até novamente serem espalhados pela superfície inferior. Este processo repete-se até o raio conseguir escapar da célula. A Fig. 14 esquematiza o percurso de um raio até atingir um ângulo $\theta < \theta_c$. Com base, portanto, na figura, a soma do caminho médio do raio vermelho até o verde, que escapa da célula é

$$\langle l \rangle = 2L \cdot \frac{1}{n_s^2} + 3 \cdot 2L \cdot \frac{1}{n_s^2} \left(1 - \frac{1}{n_s^2}\right) + 5 \cdot 2L \cdot \frac{1}{n_s^2} \left(1 - \frac{1}{n_s^2}\right)^2 + 7 \cdot 2L \cdot \frac{1}{n_s^2} \left(1 - \frac{1}{n_s^2}\right)^3, \quad (4.29)$$

onde $1/n_s^2$ refere-se a parcela do raio que escapa da célula e $1 - 1/n_s^2$ a parcela que é refletida.

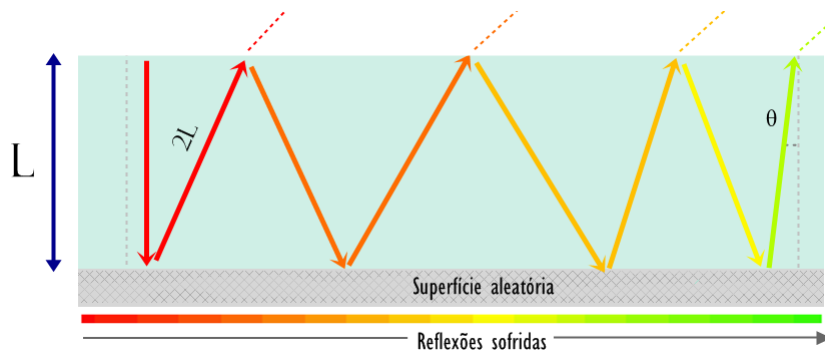


Figura 14: Esquema de uma célula de espessura L com superfície traseira aleatória. Fonte: Elaborado pela autora.

Desta forma, para sucessivas reflexões tem-se,

$$\langle l \rangle = 2L \cdot \frac{1}{n_s^2} + 6L \cdot \frac{1}{n_s^2} \left(1 - \frac{1}{n_s^2}\right) + 10L \cdot \frac{1}{n_s^2} \left(1 - \frac{1}{n_s^2}\right)^2 + \dots \quad (4.30)$$

A soma desta série tem como resultado

$$\langle l \rangle = (4n_s^2 - 2) \cdot L \approx 4n_s^2 L, \quad (4.31)$$

que é o caminho médio que um raio percorre até escapar. Ou seja, o caminho médio de um raio dentro de uma célula pode ser aumentando por um fator de até $4n_s^2$ a espessura original do material. Entretanto, considerando-se as contribuições devido a cada reflexão, visto que a superfície traseira não é perfeitamente refletora, este caminho torna-se menor.

Um problema associado a este tipo de técnica envolve o fato de que o tamanho das rugosidades pode ser da ordem ou até maiores do que a espessura do filme absorvente, levando a problemas na metodologia. Além disto, o recurso de texturização irregular pode afetar a coleta de carga em filmes finos.¹⁸ Por último, o método de texturização não filtra comprimentos de ondas indesejados, a depender do semicondutor, o que acaba por permitir fótons com energia insuficiente para criar pares elétron-buraco. Tal fato tende a fazer com que as células acabem por esquentar mais.¹¹

A texturização pode ser realizada sobre a superfície superior, inferior, nas interfaces intermediárias ou em alguma combinação destas. Ademais, mostra-se comum a utilização de uma camada AR com texturização. A decisão sobre onde reside a texturização aleatória depende dos materiais, fluxo de processamento e espessura do absorvedor.¹⁸

4.2 Superfícies texturizadas geométricas

A melhor performance teórica envolve o uso de superfícies aleatórias (Lambertianas) ideais. Todavia, a dificuldade em se obter este tipo de superfície torna mais aplicável a texturização com estruturas geométricas. Dentre as geometrias utilizadas há anos, podem-se citar estruturas piramidais, pirâmides aleatórias, pirâmides invertidas entre outras. Para o silício monocristalino utiliza-se frequentemente pirâmides aleatórias, enquanto que para o silício policristalino estruturas do tipo favo de mel (*honeycomb*) auxiliam na melhora do confinamento de luz.¹⁰

A Fig. 15 compara a fração de luz que permanece confinada em função do número de reflexões para diferentes tipos de geometrias em uma célula de c-Si. Como citado, a superfície Lambertiana é a que mais se destaca no confinamento de luz, seguida pela geometria de pirâmides aleatórias.¹⁰

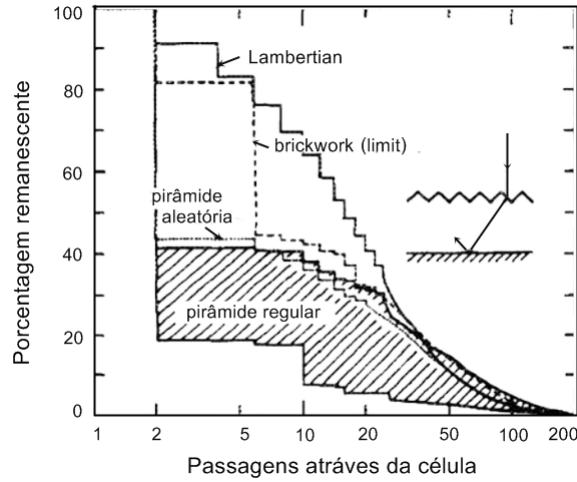


Figura 15: Fração dos raios de luz que permanecem confinados em função do número de passagens feitas através do material absorvente, onde a superfície superior apresenta diferentes geometrias de captura de luz e a superfície traseira é considerada reflexiva. Fonte: Campbell e Green, 1987.

Tomando-se como exemplo a Fig. 16a), pode-se observar a representação simples de uma superfície texturizada, onde a mesma apresenta um ângulo θ_t de inclinação em relação a superfície plana.

Da observação da imagem, observa-se que para obter $\theta > \theta_c$ então θ_t deve ser no mínimo $\theta_c/2$, pois deste modo o raio que chega a interface sofrerá reflexão interna total, como mostrado. Assim sendo, se a célula é uniforme, ou seja, todos os ângulos da superfície texturizada, θ_t , são os mesmos, então o segundo raio refletido chega a superfície traseira com o mesmo ângulo α e será refletido com incidência normal, escapando da célula.

Como presumido, o comprimento do caminho médio dentro da célula com esta técnica irá depender do tamanho e do ângulo de inclinação da textura, mas do exemplo abaixo (Fig. 16), já é evidente que

$$\langle l \rangle \geq L + L + \frac{L}{\cos \theta} + \frac{L}{\cos \theta} \quad (4.32)$$

$$\langle l \rangle \geq 2L (1 + \sec(2\theta_t)) \gtrsim 4L, \quad (4.33)$$

como desejado. É de interesse na célula encontrar um equilíbrio entre o valor de $\langle l \rangle$, devido ao fato de que o aumento do mesmo custa o aumento do ângulo de inclinação, sendo que para valores menores de θ_t as faces texturizadas tornam-se mais longas, o que implica uma probabilidade maior de múltiplas passagens do raio de luz.

É interessante notar que a texturização da face frontal acaba por trazer os mesmos benefícios da texturização traseira acima citada. Basta se observar que, para o caso b) da Fig. 16, a incidência normal em uma texturização assimétrica leva a aproximadamente quatro vezes a passagem da luz dentro da célula, desde que os ângulos escolhidos sejam convenien-

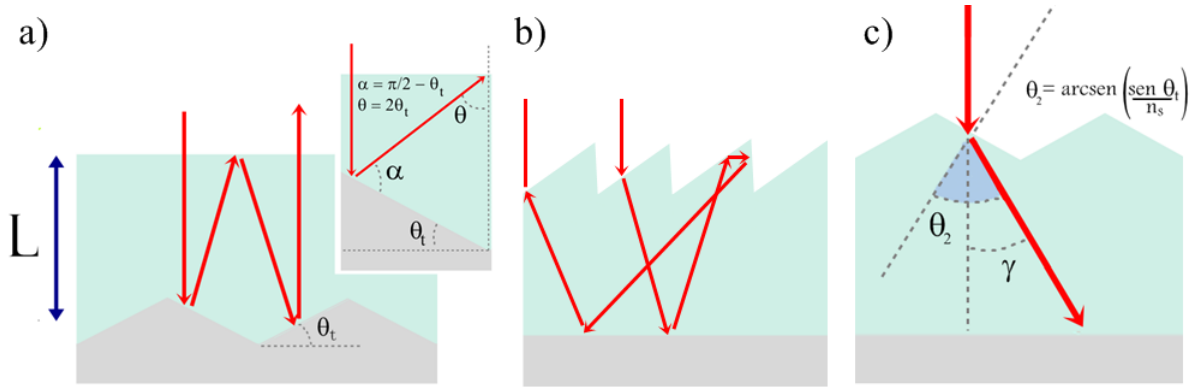


Figura 16: Esquema de uma célula de espessura L texturizada a) na superfície traseira e na superfície frontal, com b) texturização assimétrica e c) simétrica. Fonte: Elaborada pela autora.

temente definidos. Para o caso c) da mesma figura citada, ou seja, o caso simétrico, o ângulo γ ao qual o raio de incidência normal* penetra na célula é,

$$\gamma = \theta_t - \arcsen\left(\frac{\sin \theta_t}{n_s}\right). \quad (4.34)$$

Portanto, o comprimento do caminho é, no mínimo

$$\langle l \rangle \geq 2L \sec(\gamma) > 2L. \quad (4.35)$$

4.3 Efeitos do uso de técnicas de confinamento de luz

Todos os métodos apresentados acima mantêm por maior tempo o raio incidente dentro da célula devido a reflexões internas. Equivale-se, portanto, afirmar que técnicas de confinamento de luz são comparáveis ao aumento hipotético da espessura da célula solar. Entretanto, mais do que simplesmente aumentar $\langle l \rangle$, o confinamento da luz traz consigo alterações na dinâmica do dispositivo. Deste modo, os próximos tópicos abordam estas alterações.

- Redução das perdas por recombinação

A primeira alteração a ser abordada é que o confinamento acaba por reduzir as perdas devido à recombinação.

Como o objetivo é que a maior quantidade de portadores produzidos pela absorção dos fótons alcance os terminais da célula, então o mecanismo de recombinação entre elétrons e buracos torna-se um impedimento para tal propósito. Desta maneira, os portadores devem encontrar os terminais antes do tempo decorrido para a recombinação.

Considerando a ausência de um campo elétrico, então o mecanismo de transporte em

*Observe que a incidência é normal, mas não em relação ao plano inclinado.

uma junção torna-se a difusão. Supondo agora que elétrons são injetados em um semiconductor tipo p, onde neste caso os mesmos são portadores minoritários movendo-se na direção x , com uma densidade de corrente j_e , é esperado que conforme o tempo passe estes elétrons recombinaem-se com os buracos presente no material. Da equação da continuidade, tem-se que¹⁷

$$-\nabla j_e = \frac{\partial n}{\partial t} \quad (4.36)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G_e - R_e - \nabla j_e = 0, \quad (4.37)$$

onde G_e e R_e são as taxas de geração e recombinação dos elétrons, respectivamente, e n a concentração dos mesmos. Para a corrente de difusão de partículas, tem-se

$$j_e = -D_e \frac{dn}{dx}, \quad (4.38)$$

sendo D_e o coeficiente de difusão de elétrons. Além disto, para o semiconductor do tipo p, as taxas de geração e recombinação são

$$G_e = G_e^0 = \frac{n^0}{\tau_e} \quad (4.39)$$

e

$$R_e = \frac{n(x)}{\tau_e} = \frac{n^0}{\tau_e} + \frac{\Delta n(x)}{\tau_e}, \quad (4.40)$$

onde τ_e é o tempo de vida da recombinação do elétron e n^0 a concentração no equilíbrio. Portanto, a equação de continuidade torna-se

$$-\frac{\Delta n(x)}{\tau_e} + D_e \frac{d^2 \Delta n(x)}{dx^2} = 0. \quad (4.41)$$

A equação diferencial pode ser facilmente resolvida, de modo que sua solução é

$$\Delta n(x) = \Delta n(0) e^{-x/L_e}. \quad (4.42)$$

O termo no denominador da exponencial é conhecido como comprimento de difusão, sendo $L_e = \sqrt{D_e \tau_e}$.

Esta medida revela o comprimento do caminho médio na difusão do portador minoritário, no caso o elétron, antes de ser aniquilado na recombinação. Desse modo, células com alta eficiência devem possuir L_e maior do que a espessura da célula.

Por conseguinte, como o comprimento do caminho médio é maior em dispositivos que visam o aprisionamento de luz, então é possível a espessura do material ser menor

do que o comprimento de difusão para portadores minoritários. Como resultado há a redução das perdas por recombinação.^{2,17}

- Aumento da recombinação na superfície traseira

A superfície de um material pode ser considerada uma região de interface de dois materiais distintos onde há a interrupção abrupta da rede cristalina, no caso do semiconductor. Como consequência à ausência de átomos vizinhos e à adsorção de impurezas, uma alta concentração de defeitos encontra-se nesta região, ocasionando estados de superfície ao qual geralmente apresentam uma distribuição continua na zona proibida, como mostra a Fig. 17.

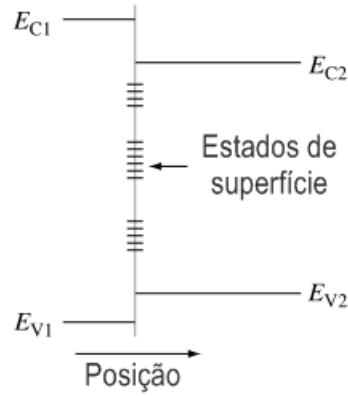


Figura 17: Estados de superfície em uma superfície semicondutora ou na interface entre materiais diferentes, como dois semicondutores (heterojunção) ou um metal e um semiconductor. Fonte: Adaptado da Ref.[1].

Estas armadilhas encontradas dentro do gap na superfície comportam-se de maneira análoga a aquelas do “*bulk*”, ou seja, a captura de elétrons e buracos para recombinação não radiativa é tratada de mesmo modo. A diferença ocorre que agora a taxa de recombinação será em unidades de área por segundos ao invés de volume por segundo. Assim sendo, se a concentração dos estados de superfície por energia e sua seção transversal para captura de elétrons e buracos é conhecida como função da energia, então a taxa total de recombinação é a soma sobre todas as contribuições de cada intervalo de energia.^{1,17} A expressão geral para a recombinação na superfície é

$$R_S = \int_{E_V}^{E_C} \frac{pn - n_i^2}{(p + n_i e^{(E_t - E_t)/kT}) / s_n + (n + n_i e^{(E_t - E_i)/kT}) / s_p} D_{\Pi}(E_t) dE_t, \quad (4.43)$$

onde E_t é a energia da armadilha, D_{Π} a concentração de estados de superfície e, s_n e s_p as velocidades de recombinação na superfície, respectivamente. Para elétrons a expressão torna-se

$$R_{S,e} = \sigma_{S,e} \nu_e n_{S,h} n_e \quad (4.44)$$

sendo $R_{S,e}$ a taxa de combinação de elétrons por área, $n_{s,h}$ a densidade de estados de superfície por área ocupados por um buraco e, n_e a concentração de elétrons na superfície. O termo $\sigma_{S,e}\nu_e n_{S,h}$ possui dimensão de velocidade e é conhecido como a velocidade de recombinação superficial para elétrons. Logo, a Eq.(4.44) se torna

$$R_{S,e} = \nu_{R,e} n_e \quad (4.45)$$

Considerando isto, na superfície traseira da célula a taxa de geração devido a raios refletidos e incidentes passa a ser maior do que em células padrão. Ou seja, haverá maior disponibilidade de portadores aptos a se recombinarem, aumentando as perdas por recombinação. Portanto, métodos para amenizar estes prejuízos levam em conta superfícies traseiras que possuam baixas velocidades de recombinação, como pode inferir-se pela equação (4.45), e alto grau de refletividade. Uma alternativa é o contato com outro semiconductor na forma de uma cobertura, visto que a velocidade de recombinação deste modo é menor do que para uma superfície livre ou em contato com um metal. Para que a taxa de recombinação superficial seja pouco expressiva é idealmente utilizado semicondutores com um maior gap ($E_g > 3eV$), pois desta forma há menor possibilidade de geração de um par elétron-buraco. Semicondutores nesta faixa são, portanto, aqueles que geralmente apresentam transparência na faixa do visível.^{2,17}

- Redução da resistividade “Bulk”

Sob a presença de um campo E os portadores passam a iniciar um movimento de deriva em resposta ao mesmo. Devido à colisão entre átomos de impurezas ionizadas e átomos da rede termicamente agitados, os portadores têm frequentemente sua aceleração reduzida, resultado em um espalhamento.

Ao invés de analisar-se o comportamento de uma única partícula, a análise de certas quantidades permite examinar o movimento geral do conjunto. Dentre estas grandezas, a velocidade de deriva v_d é uma delas. A corrente de deriva acaba, portanto, sendo o resultado desse movimento.

A densidade de corrente pode ser escrita como

$$J_{n,p} = \rho v_{d_{n,p}} \quad \text{ou} \quad J_n = E \sigma_{n,p}, \quad (4.46)$$

onde aqui, $J_{n,p}$ é a densidade de corrente para elétrons e buracos, ρ a densidade de carga movendo-se com uma velocidade média v_d e $\sigma_{n,p}$ a condutividade devida a elétrons e buracos, respectivamente.

Sob ação de um baixo campo elétrico, a velocidade de deriva nos semicondutores é pro-

porcional ao mesmo e pode definir-se uma relação entre v_d e o campo E - a mobilidade elétrica μ . Desta forma,

$$v_{d_{n,p}} = \mp \mu_{n,p} E. \quad (4.47)$$

O sinal negativo para a velocidade de deriva de elétrons é devido ao movimento dos mesmos ser em sentido oposto ao campo.

Como tanto elétrons quanto buracos contribuem para a densidade de corrente total, então

$$J_{deriva} = E(\mu_n n + \mu_p p)e, \quad (4.48)$$

onde n e p são respectivamente as concentrações de elétrons e buracos.

Sendo assim, das Eqs. (4.46) e (4.48) a condutividade pode ser escrita como

$$\sigma = (\mu_n n + \mu_p p)e. \quad (4.49)$$

Como já foi demonstrada, a largura de células com aprisionamento de luz pode ser reduzida sem prejudicar a geração de portadores. Comparando-se então a proporcionalidade entre volume da célula e fotogeração para um dispositivo padrão e outro texturizado, por exemplo, verifica-se que há maior densidade de portadores no segundo modelo. Como consequência, de acordo com a Eq. (4.49) a condutividade acaba por ser maior, o que equivale a uma menor resistividade do dispositivo.

- Maior probabilidade de recombinação Auger

Como já explicado anteriormente, a recombinação do par elétron-buraco pode ocorrer via três principais mecanismos. Dentre eles, a recombinação Auger mostra-se um dos processos mais afetados pela aumento da concentração de portadores. Da Eq.(3.3) a taxa era

$$T_{Auger} = An^2p - Bp^2n. \quad (4.50)$$

Ou seja, é direta a observação de que para grandes concentrações de portadores a probabilidade de um elétron transferir sua energia durante a recombinação para um terceiro portador é maior. Assim sendo, em função da maior concentração de portadores em dispositivos com armadilhas de luz, este tipo de recombinação tem maior chance de ocorrer.

5 Óxidos condutores transparentes – TCOs

Dentre as técnicas utilizadas para melhor eficiência das células, muitas destas vêm sendo aplicadas em óxidos condutores transparentes (TCOs, do inglês *transparent conductive oxides*). Devido à diversidade de aplicações e estudo de novos fenômenos, os óxidos se revelam aptos ao estudo de distintos conceitos na física e ciência dos materiais, tais como semicondutores, supercondutividade, magnetismo e ferroeletricidade.²¹

Apesar de usualmente materiais transparentes e com alta condutividade serem incompatíveis, algumas classes de óxidos metálicos apresentam tais características na região do visível, o que os torna altamente atrativo para a indústria no desenvolvimento de displays, células solares e entre demais.

TCOs são semicondutores com gap acima de 3,1 eV, com alta transmissão de luz principalmente na região do visível e próxima ao infravermelho.²⁶ A Fig. 18 apresenta o comportamento de transmissão típica de um óxido.

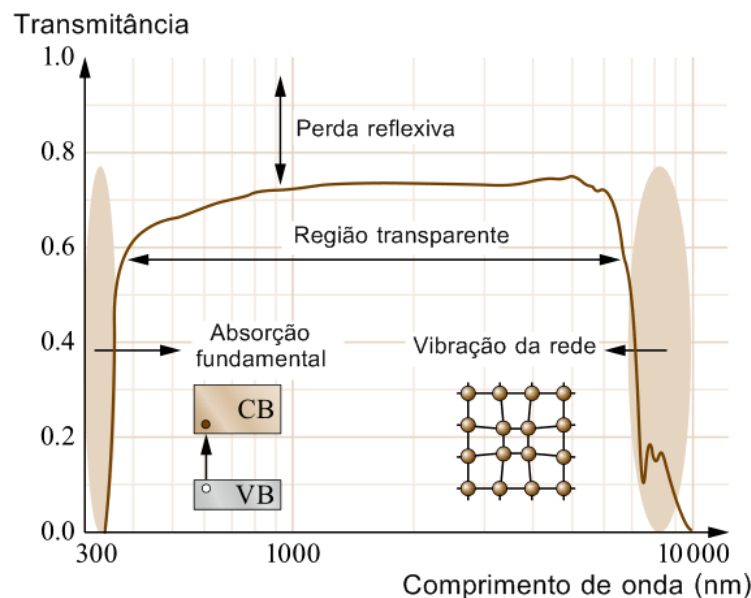


Figura 18: Espectro de transmissão observado para um óxido. Fonte: Adaptado da Ref.[9].

O comportamento dos TCOs pode ser compreendido por meio da análise de como é a dinâmica em um condutor. Quando uma determinada onda eletromagnética atinge um material condutor, os portadores ali presentes passam a oscilar com uma frequência igual a da luz incidente. Este processo, ao qual se verifica a reflexão da luz na superfície do material, recebe o nome de oscilação de plasma. Entretanto, para ondas eletromagnéticas com altas frequências já não é mais possível que os portadores sejam capazes de acompanhar a oscilação do campo. Desta forma, a luz incidente não é absorvida ou refletida, mas sim é transmitida

no material.⁹ A frequência de plasma ω_p é que define o limite para ocorrer a oscilação de plasma, sendo que se pode associar com o comprimento de plasma, de modo

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{e} \sqrt{\frac{\epsilon_0 m}{n}}, \quad (5.1)$$

onde n é concentração de portadores, m a massa de repouso do elétron, ϵ_0 a permissividade do vácuo e c a velocidade da luz também no mesmo meio.

Desta maneira, para condutores com alta concentração de portadores a frequência de plasma encontra-se na região do ultravioleta. Já em TCOs, para ocorrer a transmissão no espectro do visível a concentração máxima de portadores deve ser da ordem de até 10^{21} cm^{-3} .⁹

5.1 Aplicação TCOs

Células solares de filmes finos se beneficiam do espalhamento de luz nas camadas TCO em vista do aumento do caminho médio no material absorvedor, quando comparado a um filme sem espalhamento, como já explanado. Além disto, para texturizações comparáveis ao comprimento de onda, o espalhamento mostra-se máximo.²⁸

Mais frequentemente são utilizadas camadas baseadas em dióxido de estanho – como por exemplo, o $\text{SnO}_2:\text{F}$ – em dispositivos de filme fino, seja como contatos elétricos frontais (onde neste caso o TCO deve possuir condutividade de um semiconductor tipo n²⁶) ou como camadas antirrefletoras. Para este tipo de célula, as camadas ativas utilizam como material absorvedor a-Si, $\mu\text{c-Si}$, CdTe ou CuIn(Se/S) enquanto contatos frontais podem utilizar óxido de índio e estanho (ITO), AZO, ZnO:B ou o já citado $\text{SnO}_2:\text{F}$. Entretanto, estes três últimos são mais aplicáveis para produção em larga escala devido ao alto custo do ITO.²⁵

Células de filme fino de absorção única apresentam estruturas de camada bastantes simples, sendo compostas usualmente por um substrato de vidro frontal, um contato frontal de TCO, uma junção p-n ou p-i-n (material intrínseco no meio) e um contato metálico traseiro. Uma vez considerando uma célula simples, podem ocorrer perdas reflexivas na interface ar-vidro, vidro-TCO e TCO-absorvedor, levando a perdas de 15 – 20% para incidência normal e até 20 – 25% para incidência oblíqua, chegando a 30 – 40% para um ângulo de 60°.²⁵

Com base em diversos estudos que demonstram que uma pequena texturização já é capaz de reduzir perdas reflexivas na interface TCO-absorvedor,²⁵ além de aumentar o caminho óptico, mostra-se, portanto, oportuna a investigação de novos design com texturização em suas camadas.

6 Rede de nanofios de SnO₂

Diante das técnicas citadas na seção 4 e considerando a necessidade de investigar-se novos métodos para melhorar e baratear o setor de energia fotovoltaica, é de importância o estudos de novos materiais a fim de alcançar tais propósitos.

O emprego de rede de nanofios de dióxido de estanho mostra-se, até o momento, uma hipótese inédita na aplicação de métodos de confinamento de luz em células solares. Considerando este cenário, segue-se nesta seção a investigação de algumas propriedades que fomentam esta perspectiva.

6.1 Motivação

Estudos recentes já vêm utilizando rede de nanofios como camada de recobrimento em dispositivos fotovoltaicos, seja como camada AR ou com o objetivo de confinar a luz.

Lee et al.²⁹ utilizaram arranjos de nanobastões (*nanorods*) de ZnO como camada AR em células solares. Por meio de modificações nas pontas destas nanoestruturas observou-se significativa melhora nas propriedades antirreflexos. Para isto se desenvolveu estruturas verticalmente orientadas de nanobastões de ZnO altamente texturizados, fabricados por meio de síntese de solução aquosa, conforme Fig. 19a).

Nanofios de ITO também foram fabricados via deposição de feixes de elétrons via poliestireno (PS) (Li et al.³⁰), de modo que superfícies com a rede de nanofios apresentaram características de baixa refletividade e alta absorção, em razão da maior captura de luz. Ademais, se comparada a um filme denso, os poros da rede são maiores, o que permite maior facilidade para a passagem de luz.

Em células que usufruem da texturização as redes de nanofios de ITO podem ser empregadas como uma camada mais grossa condutora transparente, aumentando a capacidade de coleta.

Como já abordado, em células solares de silício policristalino a orientação da superfície não permite a produção de estruturas piramidais. Como alternativa, estruturas do tipo *microbowls* – ou micro-poços de Si são formadas por ataque isotrópico de Si em solução ácida, a fim de se texturizar a superfície. Estas microestruturas aparentemente apresentam um efeito antirreflexo quase-omnidirecional.*.³¹

O desenvolvimento de células de Si quase-omnidirecional, das quais a reflectância independa do ângulo de incidência em uma ampla faixa do espectro, mostra-se promissor por meio da utilização de arranjos de nanoestruturas. Como o artigo de Li et al.⁽³⁰⁾ demonstra, nanofios de ITO crescido sobre micro-poços melhoram a reflexão especular na célula se com-

*capaz de receber ou enviar em todas as direções

parado a mesma estrutura sem a presença da rede, conforme Fig. 19.b).

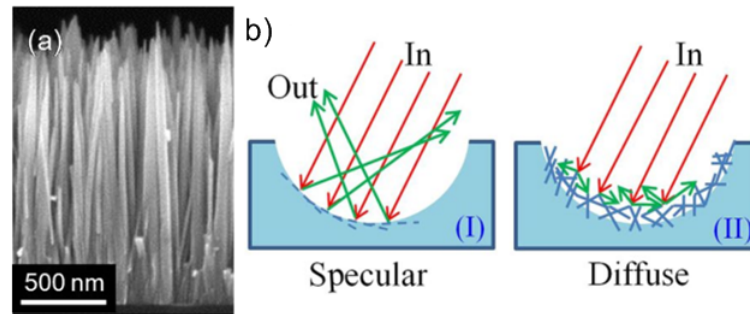


Figura 19: a) Imagem MEV de nanobastões de ZnO verticalmente orientados. b) Esquema de micro-poço com e sem recobrimento de nanofios de ITO, demonstrando o tipo de reflexão em cada caso. Fonte: Adaptado das Ref.[29,30].

Já Diedenhofen et al.³² fizeram uso de nanofios cônicos de GaP em substratos de GaP e AlInP/GaAs como camadas antirrefletoras. Para o primeiro substrato a técnica de crescimento VLS foi empregada.

6.2 Dióxido de Estanho

Por possuírem alta transmitância da luz na região do visível e próxima ao infravermelho, alguns óxidos são de interesse no emprego em células solares. A aplicação mais comum é como contatos frontais e na redução da dispersão da luz por meio de camadas antirefletoras. Óxido de estanho dopado com flúor ($\text{SnO}_2:\text{F}$) é um exemplo de material utilizado em contatos frontais transparentes. Além disto, na forma de filme fino o mesmo apresenta transmitância máxima de $95\% \sim 97,5\%$.²⁶

Como abordado, as perdas reflexivas entre interfaces da célula solar impulsionaram o emprego dos métodos das seções anteriores com o objetivo de melhorar a absorção de luz. Referente à interface ar-vidro, nanoclusters de SiO_2 já são utilizados no revestimento dielétrico do vidro, concedendo uma camada antirrefletora no mesmo. Entretanto, apesar desta melhoria, ainda há interesse em métodos ao qual minimizem as perdas nas interfaces vidro-TCO e TCO-absorvedor.²⁵

Dentre a classe de óxidos condutores transparentes, encontra-se o dióxido de estanho (SnO_2), um semiconductor com bandgap direto na faixa de 3,0 eV e 4,3 eV que quando cristalizado encontra-se na estrutura tetragonal rutila. Sua célula unitária é composta por 2 átomos de estanho e 4 de oxigênio, como demonstra a Fig. 20.^{20,22}

Na estrutura rutila, comum em óxidos de proporção 1 : 2 (como SnO_2 , TiO_2 e VO_2), a ligação oxigênio e cátion apresenta uma grande parte de característica covalente. As superfícies mais estáveis nesta estrutura são as (110) (100) e (001). O óxido de estanho apre-

senda parâmetros de rede próximos a $a = b = 4,737 \text{ \AA}$ e $c = 3,188 \text{ \AA}$, como representado na Fig. 20.^{20,23}

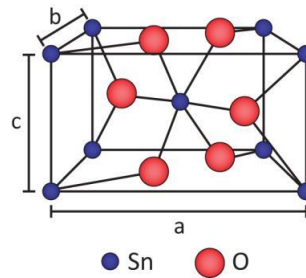


Figura 20: Estrutura do SnO_2 contendo os parâmetros de rede a , b e c . Fonte: David Degler, 2017.

Devido a não-estequiometria deste composto, o dióxido de estanho é considerado um semicondutor tipo n. Os defeitos mais comumente encontrados são vacâncias e íons intersticiais de oxigênio e estanho, além de defeitos complexos.²¹ Quando ocorre a retirada de um oxigênio, o átomo de estanho vizinho apresenta uma quebra de 3 ligações em sua vizinhança. Como consequência há a formação de um estado no gap e três estados quase degenerados acima do mínimo da banda de condução.

Se no lugar de um átomo de oxigênio acontece a remoção de um átomo de estanho, então há a quebra de 6 ligações com o oxigênio, acarretando a formação de estados localizados próximos à banda de valência. Estes estados classificam-se como aceitadores profundos.^{22,23}

Dentre as diversas estruturas que podem ser produzidas com este semicondutor – desde filmes finos até nanopartículas – a rede contendo nanofios destacou-se por sua ampla aplicabilidade em pesquisas realizadas.

6.3 Rede de nanofios de dióxido de estanho

Dentre as estruturas que podem ser utilizadas na rede, a abordada é a de nanofitas de dióxido de estanho. A nanofita possui como característica uma seção transversal retangular que aumenta sua área de superfície, tornando-a atrativa para o estudo de fenômenos de transporte de baixa dimensionalidade.^{21,27} Este tipo de estrutura foi primeiramente citada em 2001, por Zhong L. Wang.²¹

Por meio de métodos de evaporação térmica, utilizando pó de SnO evaporado em 1050°C e coletando a amostra no regime de temperatura de $800 - 950^\circ\text{C}$, os pesquisadores foram capazes de obter a rede de dióxido de estanho. As nanofitas obtidas por este processo apresentaram crescimento ao longo da direção $[101]$ com largura de 30-200 nm, comprimento superior a 500 nm e relação largura-espessura de 5-10, configurando uma seção transversal retangular. Além disto, revelou-se que por este método uma única nanofita foi composta de

um monocristal com estrutura rutila com parâmetros de rede $a = 4,722 \text{ \AA}$ e $c = 3,184 \text{ \AA}$.

Estruturas unidimensionais (1D) como as nanofitas são sistemas de baixa dimensionalidade ao qual o confinamento quântico se dá em duas direções, permitindo a condução elétrica na direção não confinada, ao invés de transporte por tunelamento. Dispositivos com esta dimensão são interessantes devido à presença de propriedades físicas distintas daqueles com nenhum confinamento dimensional. Além disto, nesta escala determinados parâmetros críticos podem ser passíveis de controle, diferentemente do que ocorre em escalas macroscópicas. Dentre as distinções entre nanofios e materiais de maior escala estão o aumento da área superficial, a alta densidade de estados eletrônicos, dependência do diâmetro com o gap do material, aumento do espalhamento na superfície para fônons e elétrons e entre outras diferenças.²⁴

Um dos êxitos apresentados pelas nanofitas diz respeito à aplicação em sensores de gás e luz. Um dos motivos para tal fato é que neste tipo de estrutura a razão superfície/volume é significativamente grande. Uma maior área superficial acarreta uma maior incidência de luz, o que leva a uma melhor eficiência quando se pensa em células solares. A Fig. 21 apresenta um esquema comparativo entre uma nanofita e um nanofio de estrutura cilíndrica. Supondo as dimensões apresentadas na figura, com base no artigo de Muhammad Amin et. al³⁹ e no já citado artigo de Wang, o cálculo da razão área superficial por volume é de aproximadamente $3,16 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ para o nanofio e $1,24 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}$ para a nanofita. Ou seja, a nanofita apresenta um ganho de área superficial quase quatro vezes superior ao do nanofio, como comentado.

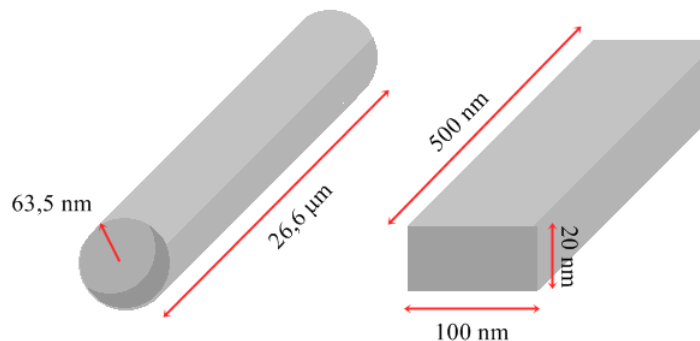


Figura 21: Esquema representando as dimensões de um nanofio cilíndrico em comparação com uma nanofita. Fonte: Elaborado pela autora.

6.4 Síntese da rede de nanofios

Técnicas diversificadas têm sido empregadas na produção de nanofios, dentre as quais o método VLS (vapor-líquido-sólido) tornou-se amplamente utilizado devido à simplicidade e eficiência quando comparado com outros processos de síntese. A síntese VLS é também

conhecida como método de deposição química de vapor.

O cerne do procedimento envolve a deposição de vapor sobre substratos contendo nanopartículas catalisadoras. Para isto, uma fina camada do material catalisador (geralmente um metal, como o Au) é evaporado sobre um substrato. Subsequentemente, durante o tratamento térmico, a camada metálica origina as nanopartículas catalisadoras. Com o material precursor já em estado de vapor, as nanopartículas passam a absorver este material. O precursor passa a se difundir e precipitar-se na interface entre o substrato e a nanogota, até que ocorra a supersaturação da liga líquida. A supersaturação desencadeia a nucleação que como resultado gera um precipitado sólido do material absorvido. Esta região acaba por se tornar preferencial para as próximas deposições de material por possuir um grande coeficiente de acomodação.³³ Sendo assim, a região onde havia o catalisador transforma-se em uma semente, de modo a ocorrer o alongamento da mesma, gerando o crescimento dos nanofios, conforme Fig. 22.²⁴ Os nanofios assim sintetizados podem apresentar estrutura cristalina ou até mesmo amorfa, a depender do substrato e condições de crescimento.³³

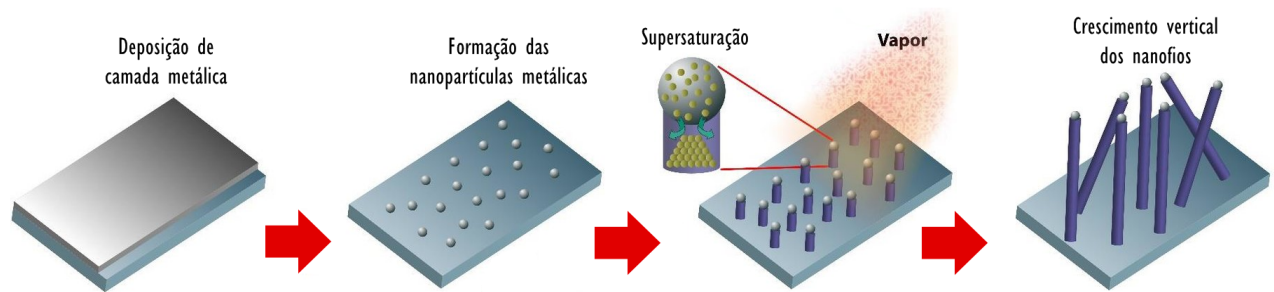


Figura 22: Etapas referentes ao crescimento de nanofios pelo mecanismo VLS. Fonte: Adaptado da Ref.[34].

O material catalisador é responsável pelo direcionamento e confinamento do cristal em determinada área e direção, sendo que não são verificadas imperfeições ao longo da direção de crescimento.³³ Sendo assim, a escolha do mesmo deve obedecer a condição de que se forme uma liga líquida com o espécie em crescimento (material precursor), ou do contrário o crescimento será prejudicado. Para a decisão é analisado se o catalisador e a espécie em interesse correspondem ao diagrama de fase binário da Fig. 23. Considera-se ali duas espécies, onde α é o catalisador e β o material precursor. Abaixo da temperatura eutética tanto α quanto β encontram-se em fase sólida, independente da composição. Já em I, a única fase sólida observada é a de α . Conforme se aumenta a temperatura e a concentração em fase de vapor de β , a nanopartícula absorve este precursor, formando uma liga eutética das espécies químicas (etapas II e III). Finalmente em IV, a única fase sólida passa a ser a do material β . Neste estágio, portanto, a fase sólida deve corresponder ao nanofio de β .

Algumas regras devem ser respeitadas para a eficácia do processo, tais quais³³

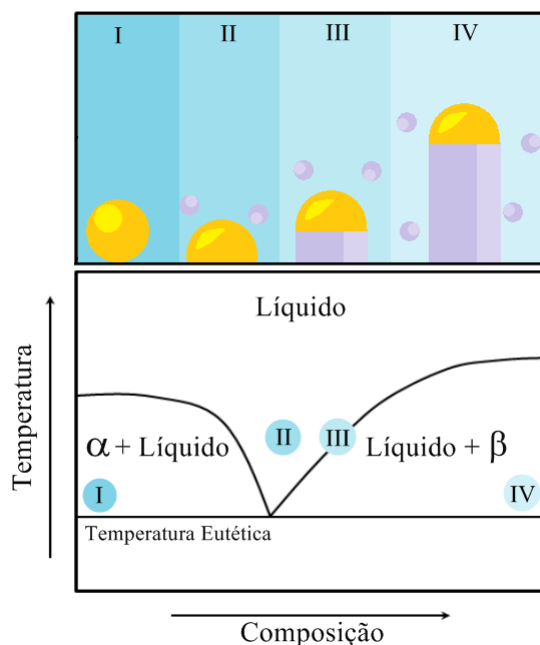


Figura 23: Diagrama de fase binário para o catalisador α e o precursor β . Acima é possível se observar as fases que geram o crescimento do nanofio. I) Nanopartícula de Au. II) Liga líquida absorvendo o material precursor em fase de vapor. III) Supersaturação leva ao crescimento por precipitação do nanofio. IV) Nanofio do material de interesse. Fonte: Elaborado pela autora.

- o catalisador deve formar uma solução líquida com o material cristalino a ser cultivado na temperatura de deposição;
- a pressão de vapor de equilíbrio do catalisador sobre a gota deve ser pequena o suficiente para que durante o processo de síntese não ocorra o risco do volume da gota ir decrescendo, afetando o diâmetro do nanofio e até mesmo levando à ausência do material para síntese;
- o catalisador deve ser quimicamente inerte com os compostos envolvidos durante a síntese;
- para crescimento unidirecional controlado, a interface sólido-líquido deve ser bem definida cristalograficamente. Uma alternativa utilizada é a escolha de um substrato monocristalino com a orientação desejada do cristal.

O interessante deste tipo de síntese é que o diâmetro da gota líquida afeta diretamente nas propriedades dos nanofios, sendo o diâmetro diretamente proporcional ao da gota, desde que seja respeitado um limite*. Além disto, visto que somente a extremidade da estrutura apresenta o material do catalisador, o resultado da síntese gera nanofios de alta pureza.²⁴

*Conforme o tamanho das gotículas é reduzido, a solubilidade aumenta. Para o crescimento de nanofios muito finos, uma gota muito pequena é necessária. No entanto, uma superfície convexa com um raio muito pequeno teria uma solubilidade muito alta. Como resultado, uma alta supersaturação na fase de vapor deve ser gerada, o que pode promover o crescimento na superfície lateral dos nanofios. Como consequência pode ser desenvolvida uma estrutura cônica ao invés de nanofios.³³

Utilizando, portanto, esta técnica as estruturas de nanofitas são capazes de reprodução e, além disto, variando-se a concentração de Sn a espessura da rede também se torna indiretamente controlável, conforme observado em trabalhos anteriores.³⁵

Diversas pesquisas envolvendo este tipo de técnica na elaboração de nanofios de SnO₂ já foram realizadas, confirmando o êxito do método.^{20,27,35} Considerando estes resultados, a aplicação do método VLS para elaboração das redes de nanofios mostra-se promissora no processo de texturização em células solares. No que se segue será realizado um breve resumo das etapas que compõem o crescimento da rede de nanofios*. A descrição a seguir é baseada em pesquisa já realizada pela autora.³⁵

Para o crescimento da rede de nanofios é evaporada uma fina camada de ouro (1 nm), que desempenhará o papel do metal catalisador, sobre substratos de Si/SiO₂. É necessário que os substratos tenham sido previamente limpos com acetona e submetidos à limpeza por plasma de O₂ (50 mW) a fim de se evitar contaminações. Numa das extremidades de um cadinho de alumina então se dispõe pó de estanho de alta pureza (pureza > 99,8%), que será o material precursor. Próximo ao pó os substratos já evaporados com a camada metálica são então dispostos de maneira a não se exceder um distanciamento de aproximadamente 5 cm do mesmo.

O cadinho deve então ser inserido em um reator tubular com a cautela de se dispor as amostras no centro do mesmo devido ao gradiente de temperatura que ocorre ao longo do reator, como mostra a Fig. 24.

Antes do início da síntese o tubo deve ser submetido a um pré-vácuo (ordem de 10⁻² mbar) de maneira a tornar a atmosfera isenta de impurezas que possam contaminar as amostras. Com o ambiente já submetido ao vácuo três estágios se sucedem. Na primeira etapa, ao longo de 50 min o reator aquece até que seja atingida a temperatura de 950°C no centro do mesmo. É nesta fase que o fluxo de 20 sccm de Argônio deve ser necessário a fim de transportar o estanho em fase de vapor. Já na segunda etapa um fluxo de 5 sccm de oxigênio deve ser responsável pela oxidação enquanto a temperatura permanecer estável por 1h. De forma simplificada, a formação do dióxido de estanho pode ser representada pela seguinte reação



Na terceira e última parte já não se torna mais necessários o oxigênio e o Argônio, sendo, portanto desligados estes fluxos. Também é desativada a bomba a vácuo visto que a atmosfera da síntese passa a ser preenchida por Argônio até a pressão ambiente. O reator então resfria naturalmente até a temperatura ambiente para só assim as amostras contendo a rede serem retiradas.

*A partir desta seção, nanofios irão se referir a nanofitas e vice-versa.

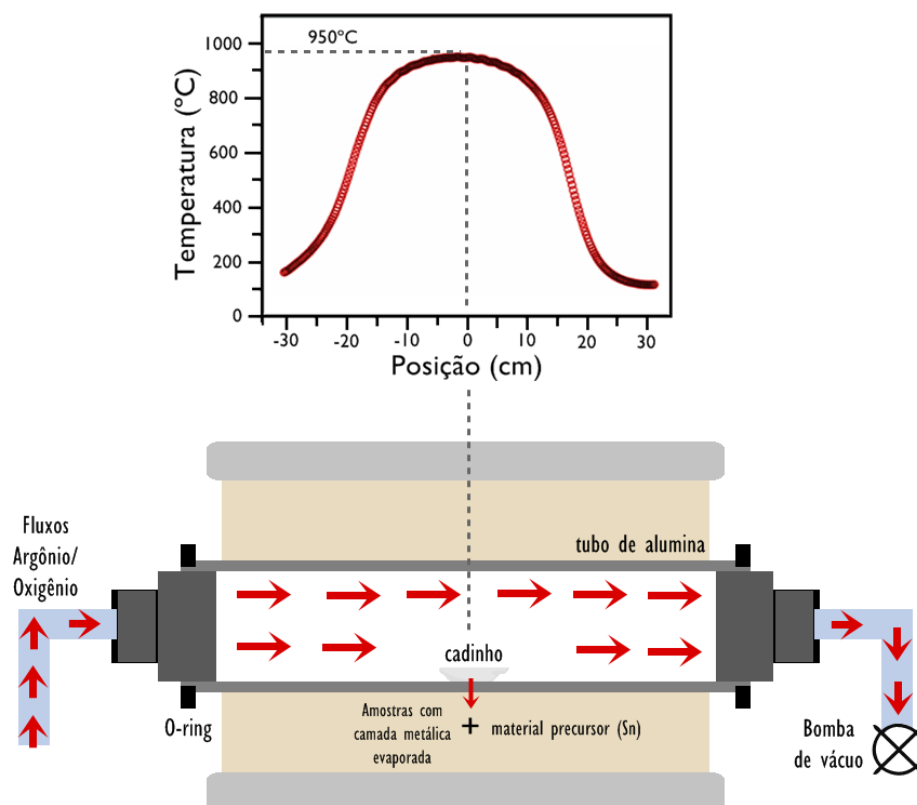


Figura 24: Esquema representando o reator utilizado no processo de síntese e o gradiente de temperatura no interior do mesmo. As figuras se encontram fora de escala. Fonte: Elaborado pela autora.

A Fig. 25 retrata uma das amostras obtidas anteriormente³⁵ pelo processo de crescimento VLS. Vale ressaltar que a região onde não ocorre o crescimento de nanofios decorre do fato de que naquela área não há catalisadores (área que é reservada para o suporte do substrato no momento da deposição de Au). A mesma figura apresenta uma imagem de uma rede obtida por microscopia eletrônica, onde se é possível observar as estruturas de nanofitas.

Como já citado de observações anteriores, verificou-se que a espessura da rede se altera em decorrência da massa de Sn utilizada, de forma que sínteses com menores concentrações do material aparentam uma menor espessura. Sendo assim, a fim de se elaborar o design da camada texturizada, mostra-se interessante a investigação das propriedades atreladas (como diâmetro dos nanofios ou espessura da rede) a síntese com diferentes concentrações de Sn e espessuras da camada metálica.

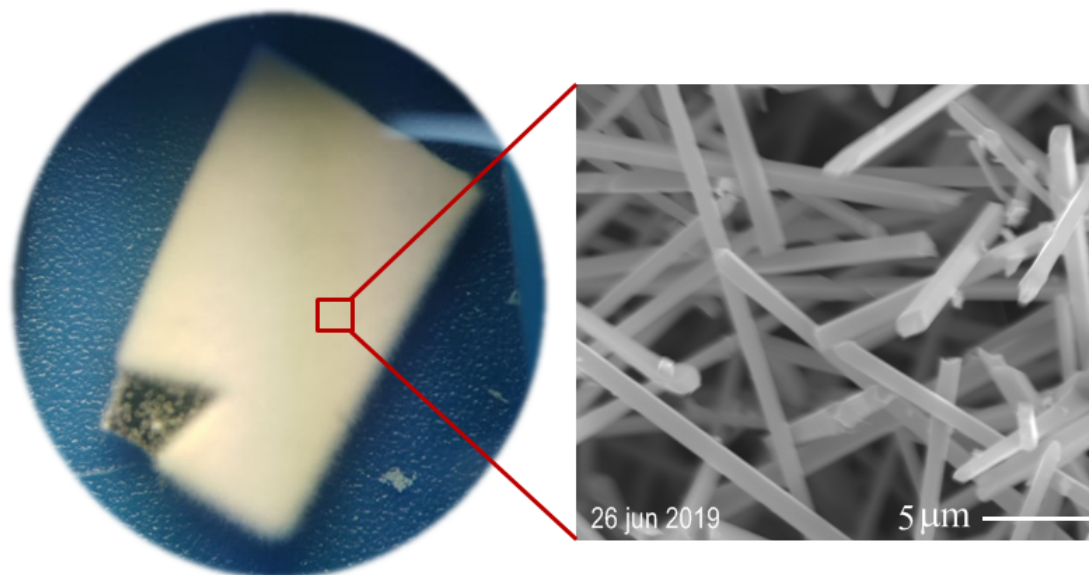


Figura 25: Exemplo de rede de nanofios de SnO_2 obtida pelo método VLS e imagem MEV (microscópio eletrônico de varredura) mostrando as estruturas encontradas na amostra. Fonte: Elaborado pela autora.

7 Conclusões e Perspectivas

O uso de uma rede de nanofios de SnO_2 como uma camada de recobrimento sobre células solares já disponíveis comercialmente pode mostrar-se mais uma alternativa na aplicação de métodos para melhorar o confinamento de luz nestes dispositivos.

O interesse por camadas de SnO_2 na indústria ocorre em razão da coexistência de alta condutividade e transparência na região do visível do espectro eletromagnético, sendo que óxidos de estanho dopados e não dopados são altamente transparentes nesta faixa (400-800 nm).²⁸ Sendo assim, é importante que a interface do dispositivo seja recoberta com uma camada que apresente baixa refletividade para o espectro solar e capacidade de reter por maior tempo os fótons.

Entretanto, deve-se analisar quais as vantagens e desvantagens em relação a investigação deste material. O primeiro ponto é verificar se a rede de nanofios se comportaria como uma camada texturizada. Mostra-se interessante o estudo de algumas propriedades ópticas da rede, tal como refletividade, absorbância e etc. Além disto, dependente do tipo de célula utilizada a resposta do dispositivo pode ser melhor. Toma-se como exemplo a refletividade que existirá entre a junção n-n que ocorre entre a rede crescida sobre a camada n do dispositivo. A depender do material do absorvedor e entre outras variáveis, pode ocorrer maior ou menor transmissão de luz do sentido rede nanofios para material.

O uso de uma rede de nanofios pode apresentar algumas vantagens se comparada a um filme fino. A própria porosidade da mesma acaba por facilitar a passagem de luz. Além disto, controlando a síntese pode-se alterar parâmetros como espessura da rede (alterando a concentração de Sn) e o diâmetro dos nanofios (por meio da espessura da camada de ouro evaporada). A espessura da rede pode ser adaptada para comportar o melhor comprimento de interesse. É necessário atentar-se para que a camada de nanofios não seja da ordem ou até maior do que a espessura da célula. Entretanto, para texturização na ordem do comprimento de onda, em uma célula de filme fino o espalhamento pode ser máximo.

A texturização pode ser aplicada tanto na superfície traseira quanto na frontal. Se aplicada na primeira opção, pode-se investigar se a mesma é capaz de reduzir a velocidade de recombinação, visto que, como explicado na seção 4 o contato com outro semicondutor atribui velocidade de recombinação menor do que para uma superfície livre. Outro aspecto é pesquisar se a rede acaba por apresentar propriedades de uma camada antirrefletora, visto que no caso ideal, uma superfície texturizada é aplicada juntamente com uma camada AR na célula. Se for conhecido parâmetros da rede como o índice de refração para determinados comprimentos, pode se buscar a minimização da refletividade, conforme a seção 4.1.

Não somente como aplicação em superfícies sem texturização que a rede pode ser apli-

cada, mas, como o artigo de Li et al.³⁰ realizou, é possível investigar a reflexão especular de nanofios crescidos sobre superfícies que já apresentam algum tipo de geometria para melhor absorção, como anti-pirâmides, micro-poços e entre outros.

Referências

- [1] LUQUE, A.; STEVEN, H. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. John Wiley & Sons, Ltd, 2003.
- [2] NELSON, J. The Physics of Solar Cells. Imperial College Press. Londres, 2003.
- [3] Basic Photovoltaic Principles and Methods. Technical Information Office. Colorado, 1982.
- [4] NEAMEN, D. Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles. 3. ed, McGraw-Hill, 2003.
- [5] Disponível em: <https://www.pveducation.org/pvcdrom/materials/optical-properties-of-silicon>. Acesso em 04 de maio de 2020.
- [6] Disponível em: <https://www.cleanenergyreviews.info/blog/pv-panel-technology>. Acesso em 20 de setembro de 2020.
- [7] Disponível em: <https://bluesol.com.br>. Acesso em 04 de maio de 2020.
- [8] Disponível em: <https://www.energysage.com/solar/101/types-solar-panels/>. Acesso em 20 de setembro de 2020.
- [9] KASAP, S.; PETER, C. Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. Springer International Publishing, 2017.
- [10] SOLANKI, S. C.; SINGH, H. K. Anti-reflection and light trapping in c-Si solar cells. Springer Berlin Heidelberg, 2017.
- [11] GREEN, M., A. Solar cells: operating principles, technology, and system applications. Prentice-Hall, 1982.
- [12] YU, P.Y.; CARDONA, M. Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties. Springer Berlin Heidelberg Springer, e-books Imprint: Springer, 2010.
- [13] SINGH, J. Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures. Cambridge University Press. New York, 2003.
- [14] JACKSON, J. D. Classical electrodynamics. 3rd ed, Wiley, 1999.
- [15] PANKOVE, J. I. Optical Processes in Semiconductors. Unabridged republication, Dover Publications, Inc, 1975.

-
- [16] PIERRET, R. F. Advanced semiconductor fundamentals. 2nd ed, Prentice Hall, 2003.
- [17] WÜRFEL, P.; WÜRFEL, U. Physics of solar cells: from basic principles to advanced concepts. 2nd, Wiley-VCH, 2009.
- [18] FONASH, S. J. Introduction to light trapping in solar cell and photo-detector devices. 1nd, Elsevier, 2015.
- [19] YABLONOVITCH, E.; CODY, G. D. Intensity enhancement in textured optical sheets for solar cells. IEEE Transactions on Electron Devices, vol. 29, no 2, fevereiro de 1982, p. 300–05.
- [20] COSTA, I. M. Transporte eletrônico em nanofios de SnO₂ dopado com Sb: transição metal-isolante induzida pela dopagem e fotocondutividade persistente. Tese (doutorado em Física) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2019.
- [21] DAI, Z.R.; PAN, Z.W.; WANG, Z.L.. Novel Nanostructures of Functional Oxides Synthesized by Thermal Evaporation. Advanced Functional Materials, [S.L.], v. 13, n. 1, p. 9-24, 16 jan. 2003.
- [22] AQUINO, J. C. R. Síntese e Caracterização das Propriedades Magnéticas de Nanoestruturas De SnO₂ Dopadas Com Íons Magnéticos. Tese (doutorado em Física) – Universidade de Brasília, Brasília, 2019.
- [23] MORAIS, E. A. Incorporação de Er em SnO₂ obtido via sol-gel: uma análise de xerogéis e filmes finos. Dissertação (mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos 2002.
- [24] BHUSHAN, B. Springer Handbook of Nanotechnology. Alemanha: Springer, 2004.
- [25] FLEISCHER, K., et al. Improving Solar Cell Efficiency with Optically Optimised TCO Layers. Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 101, junho de 2012, p. 262–69.
- [26] IKHMAYIES, S. J. Transparent Conducting Oxides for Solar Cell Applications. Mediterranean Green Buildings & Renewable Energy, organizado por Ali Sayigh, Springer International Publishing, 2017, p. 899–907.
- [27] ORLANDI, M. O. et al. Nanofitas de óxido de estanho: controle do estado de oxidação pela atmosfera de síntese. Cerâmica, São Carlos, v. 50, p. 58-61, 2004.
- [28] GINLEY, D. S. Handbook of Transparent Conductors. Londres: Springer, 2011.

-
- [29] LEE, YUN-JU, et al. ZnO Nanostructures as Efficient Antireflection Layers in Solar Cells. *Nano Letters*, vol. 8, no 5, maio de 2008, p. 1501–05.
- [30] LI, QIANG, et al. Fabrication and Application of Indium-Tin-Oxide Nanowire Networks by Polystyrene-Assisted Growth. *Scientific Reports*, vol. 7, no 1, dezembro de 2017, p. 1600.
- [31] ZHONG, SIHUA; WENZHONG, SHEN. Quasi-omnidirectional crystalline silicon solar cells. *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 53, no 48, novembro de 2020, p. 483001.
- [32] DIEDENHOFEN, SILKE L., et al. Broadband and Omnidirectional Anti-Reflection Coating for III/V Multi-Junction Solar Cells. *High-Efficiency Solar Cells*, organizado por Xiaodong Wang e Zhiming M. Wang, vol. 190, Springer International Publishing, 2014, p. 571–95.
- [33] CAO, G.; *Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties and applications* (Imperial college press, 2014).
- [34] EBAID, M. *Fabrication and Characterization of GaN-Based Nanowires for Photoelectrochemical Water Splitting Applications*. 2015.
- [35] PELLEGRINI, M. *Desenvolvimento de um dispositivo baseado em nanofios de óxidos de estanho: Sensor de luz. Relatório Final de Iniciação Científica*. 2020.
- [36] CONIBEER, G. Third-Generation Photovoltaics. *Materials Today*, vol. 10, no 11, novembro de 2007, p. 42–50.
- [37] CHOWDHURY, Md. S., et al. An Overview of Solar Photovoltaic Panels' End-of-Life Material Recycling. *Energy Strategy Reviews*, vol. 27, janeiro de 2020, p. 100431.
- [38] MICHAELIDES, E., E. *Alternative Energy Sources*. Londres: Springer, 2012.
- [39] AMIN, M., et al. Optical and Gas Sensing Properties of SnO₂ Nanowires Grown by Vapor–Liquid–Solid Mechanism. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, no 23, dezembro de 2017, p. 17993–8002. Springer Link.