



**João Pedro Fragueiro Franco**

Licenciatura em Engenharia Civil

**Desenvolvimento e optimização de células  
solares de filme fino – Optimização da  
conversão fotovoltaica por introdução de  
nanopartículas metálicas**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Energias Renováveis – Conversão Eléctrica e Utilização  
Sustentável

Orientador: Prof. Doutora Isabel Maria das Mercês Ferreira  
Co-orientador: Prof. Doutor Mário Ventim Neves

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Nuno Filipe Silva Paulino

Arguente(s): Prof. Doutora Anabela Monteiro Gonçalves Pronto



# **Desenvolvimento e optimização de células solares de filme fino – Optimização da conversão fotovoltaica por introdução de nanopartículas metálicas**

Copyright © 2013 - João Pedro Fragueiro Franco e Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa

Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa tem o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Esta tese foi escrita segundo o acordo ortográfico antigo



## **Dedicatória**

Em primeiro lugar queria dedicar este trabalho aos meus pais, irmão e sobrinho.

Gostaria de agradecer todas as pessoas do departamento de ciências dos materiais que ajudaram na concretização da dissertação, em especial a Prof. Dra. Isabel Ferreira, o Eng. Tiago Mateus e Dr. Sergej Filonovich pelo apoio dado e pela disponibilidade.

Por ultimo queria agradecer a todos os meus amigos que estiveram sempre comigo, nomeadamente o Marco, a Filipa, o Pinto, o André e aos amigos da turma o Ricardo, o Fred, o Guilherme e a Joana um muito obrigado pelo apoio.



## Resumo

A presente dissertação foi realizada nos laboratórios do CEMOP e do CENIMAT/I3N da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, ao longo de seis/sete meses, tendo esta como objectivo a optimização de células solares de filme fino através da introdução de nanopartículas metálicas nas mesmas.

Em fase de laboratório este trabalho foi dividido em três, em primeiro lugar foi o estudo completo de células solares de filme fino, ou seja, desde o processo de deposição das varias camadas da células até à sua caracterização. Em segundo lugar foram depositadas nanopartículas metálicas e realizado o seu estudo no que diz respeito a espectroscopia do visível. Por último foram incorporadas as nanopartículas nas células e posteriormente o seu estudo.

Esta dissertação está dividida em três partes. Na primeira parte a teoria das células e das nanopartículas. A segunda é referente aos procedimentos experimentais onde são explicados os sistemas utilizados para a produção e caracterização das células e das nanopartículas.

Na terceira parte são apresentados os resultados obtidos nas caracterizações das células e das nanopartículas e respectivas discussões.

**Palavras-chave:** Células solares, nanopartículas metálicas, efeito plasmónico, filme fino, silício amorfo hidrogenado, deposição química assistida por plasma (PECVD)



## **Abstract**

This dissertation took place at CEMOP and CENIMAT/I3N laboratories of Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, for six/seven months, and the objective was the optimization of thin film solar cell by introducing of metallic nanoparticles into them.

This work has run in three steps in the laboratory stage, the first one was to study thin film solar cells, from the deposition of the cell layers to its characterization. The second one was the deposition of metallic nanoparticles and their visible spectroscopy study. The last one was to incorporate the metallic nanoparticles into cells and corresponding electro-optical characterization.

The dissertation has three main parts. In the first one the theory about solar cells and nanoparticles.

The second part contains the experimental procedures where are explained the systems used for production and characterization of the cells and the nanoparticles.

In the last part are presented and discussed the characterization results obtained for the films, nanoparticles and cells.

**Keywords:** Solar cells, metallic nanoparticles, plasmonic effect, thin film, hydrogenated amorphous silicon, plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD)



## Índice

<b>1</b>	<b>Introdução teórica.....</b>	<b>1</b>
1.1	<i>Objectivo.....</i>	1
1.2	<i>Breve historial.....</i>	1
1.3	<i>Principio físico de funcionamento.....</i>	2
1.3.1	Junção p-n.....	3
1.3.2	Funcionamento.....	4
1.3.3	Absorção e dispersão da luz.....	5
1.4	<i>Materiais utilizados.....</i>	7
1.4.1	Silício.....	7
1.4.1.1	Silício cristalino (Si-c).....	8
1.4.1.2	Silício amorfo hidrogenado.....	8
1.5	<i>Células solares de filme fino.....</i>	9
1.5.1	Constituição da célula.....	9
1.5.2	Eléctrodos.....	10
1.6	<i>Nanopartículas metálicas nas células.....</i>	11
1.7	<i>Processos de deposição.....</i>	14
1.7.1	Processos físicos: PVD.....	14
1.7.1.1	Evaporação térmica.....	15
1.7.1.2	Pulverização catódica – sputtering.....	15
1.7.2	Processos de PECVD.....	16
1.8	<i>Caracterização da célula solar.....</i>	18
1.8.1	Parâmetros característicos: curva I-V.....	18
1.8.2	Resposta espectral e eficiência quântica.....	22
1.8.3	Espectroscopia do visível.....	23
<b>2</b>	<b>Procedimento experimental.....</b>	<b>25</b>
2.1	<i>Limpeza do substrato.....</i>	25
2.2	<i>Deposição dos filmes.....</i>	25
2.2.1	Deposição dos filmes finos.....	26
2.2.2	Deposição do contacto posterior.....	28
2.2.3	Deposição do TCO.....	29
2.2.4	Deposição das NPs metálicas.....	30
2.3	<i>Caracterização das amostras.....</i>	32
2.3.1	Curva I-V.....	32
2.3.2	Caracterização óptica.....	32
2.3.3	Resposta espectral e eficiência quântica.....	34
<b>3</b>	<b>Apresentação e discussão dos resultados.....</b>	<b>37</b>
3.1	<i>Caracterização óptica das NPs.....</i>	37

3.2	<i>Células solares</i> .....	41
3.2.1	Estrutura das células solares .....	41
3.2.2	Caracterização electro-óptica.....	42
<b>4</b>	<b>Conclusões gerais e perspectivas futuras</b> .....	<b>55</b>
<b>5</b>	<b>Bibliografia</b> .....	<b>57</b>

## Índice de Figuras

Figura 1.1 – Esquema uma célula solar simples. Exemplificação da formação de pares electrão buraco ( $e^-$ e $h^+$ respectivamente) (adaptado de [4]).	4
Figura 1.2 – Diagrama simplificado das bandas de energia. Sendo $E_C$ a energia da banda de condução, $E_V$ energia da banda de valência e $E_G$ é a diferença entre estas duas energias chamada de energia do hiato (adaptado de [4]).	5
Figura 1.3 – Absorção, transmissão e dispersão da luz por uma partícula arbitrária (adaptado de [9]).	6
Figura 1.4 – Absorção do fóton (adaptado de [4]).	6
Figura 1.5 – Estrutura atômica do silício amorfo hidrogenado [15].	9
Figura 1.6 – Esquema de uma célula p-i-n (adaptado de [4]).	10
Figura 1.7 – Estrutura típica de uma célula solar de filme fino de silício amorfo (adaptado de [21]).	11
Figura 1.8 – Exemplo da estrutura de uma célula solar n-i-p com NPs depositadas antes da camada tipo-n (adaptado de [23]).	12
Figura 1.9 – Transmitância total ( $T_T$ ) e especular ( $T_E$ ) e reflectância ( $R$ ) para camadas com diferentes espessuras de NPs de Au [26].	13
Figura 1.10 – Transmitância do a-Si:H com e sem NPs de Au. A transmitância total são as linhas a vermelho e a roxo, a transmitância especular as linhas a preto e castanho. Obtidas por iluminação da amostra com vidro (linha continua) e amostra com filme (linha interrompida) [26].	14
Figura 1.11 – Esquema do sistema de evaporação térmica resistiva [8].	15
Figura 1.12 – Esquema simplificado da deposição sputtering (adaptado de [29]).	16
Figura 1.13 – Esquema típico de um sistema PECVD (adaptado de [12]).	17
Figura 1.14 – Curva IV de uma célula ideal: A) Curva normal; B) Curva invertida. C) Circuito equivalente de uma célula solar ideal (adaptado de [2] e [12]).	18
Figura 1.15 – Curva I-V típica de uma célula solar (adaptado de [4]).	19
Figura 1.16 – Efeitos das resistências série e paralelo na curva I-V. Em A) o efeito da resistência série. Em B) o efeito da resistência paralelo [2].	21
Figura 1.17 – Curva J-V típica de uma célula solar.	21
Figura 2.1 – Sistema PECVD utilizado na deposição das camadas das células de filme fino (câmara limpa CEMOP).	26
Figura 2.2 – Evaporador térmico resistivo utilizado na deposição do contacto posterior (câmara limpa CEMOP).	28
Figura 2.3 – Sistema sputtering utilizado na deposição do IZO (câmara limpa do CEMOP).	29
Figura 2.4 – Evaporador térmico assistido por canhão de electrões (e-beam) usado na deposição das NPs metálicas (câmara limpa do CEMOP).	31
Figura 2.5 – Simulador solar usado para medição da curva I-V (CENIMAT).	32
Figura 2.6 – Espectrofotómetro usado na medição das anopartícula e da reflectância (câmara escura do CEMOP).	33

Figura 2.7 – Esquema da montagem para caracterização óptica com esfera integradora (adaptado de [36]).	33
Figura 2.8 – Sistema de medição da resposta espectral e eficiência quântica (câmara escura CEMOP).	34
Figura 2.9 – Esquema de funcionamento do sistema de medição da resposta espectral e eficiência quântica.	35
Figura 3.1 – Transmitância total e Reflectância das NPs de SiO <sub>2</sub> em comparação com o vidro.	37
Figura 3.2 – Transmitância total (linha contínua grossa), transmitância especular (linha contínua), transmitância difusa (linha interrompida) e reflectância (linha continua grossa com preto) da mistura de NPs de SiO <sub>2</sub> e de Etanol em comparação com vidro + TCO.	38
Figura 3.3 – Transmitância total (linha contínua) e Reflectância (linha interrompida) das NPs de SiO <sub>2</sub> + Ag depositadas sobre TCO + vidro em comparação com o TCO + vidro.	39
Figura 3.4 – Transmitância total (linha contínua grossa), transmitância especular (linha contínua normal) e transmitância difusa (linha interrompida) do vidro + TCO comparado com vidro + NPs de SiO <sub>2</sub> + Ag.	39
Figura 3.5 – Transmitância total (linha contínua) e reflectância (linha interrompida) das NPs de Sn a) e de Ag b).	40
Figura 3.6 – Transmitância total (linha contínua) e reflectância (linha interrompida) da amostra de NPs de AZO+NPs Ag.	41
Figura 3.7 – Estrutura das células solares desenvolvidas neste trabalho.	41
Figura 3.8 – Esquema de numeração das células.	42
Figura 3.9 – Estrutura da primeira célula estudada (MSC52).	43
Figura 3.10 – Curva I-V das melhores células com diâmetro de 2,5mm. A preto a densidade de corrente e a vermelho a densidade de potência. Temos como contacto posterior a) AZO menos condutor + Al, b) AZO mais condutor + Al e c) Al.	45
Figura 3.11 - Curva I-V das melhores células com diâmetro de 5mm. A preto a densidade de corrente e a vermelho a densidade de potência. Temos como contacto posterior a) AZO menos condutor + Al, b) AZO mais condutor + Al e c) Al.	46
Figura 3.12 – Eficiência quântica da célula da metade 1.	46
Figura 3.13 - Estrutura da célula NIP (MSC54).	47
Figura 3.14 – Curva I-V da célula <i>d</i> da metade 1. Resultado obtido em a) antes de aplicar NPs de SiO <sub>2</sub> e em b) depois de aplicar NPs de SiO <sub>2</sub> .	48
Figura 3.15 – Curva I-V das células com diferentes estruturas. Onde as células são: a) célula <i>i</i> , b) célula <i>a</i> e c) célula <i>k</i> .	49
Figura 3.16 – Eficiência quântica das três células: sem NPs, com NPs por cima do IZO e com NPs entre a camada <i>n</i> e o IZO.	50
Figura 3.17 – Estrutura da célula NIP com Ti como contacto posterior (MSC57)	50
Figura 3.18 – Curva I-V antes (à esquerda) e depois (à direita) da aplicação de NPs de SiO <sub>2</sub> (célula <i>e</i> ).	51

Figura 3.19 - Curva I-V antes (à esquerda) e depois (à direita) da aplicação de NPs de SiO <sub>2</sub> (célula g). .....	51
Figura 3.20 - Curva I-V antes (à esquerda) e depois (à direita) da aplicação de NPs de CuS+H <sub>2</sub> O (célula h).....	52
Figura 3.21 – Estrutura célula NIP (MSC74), metade 1 sem NPs e metade 2 com NPs de Ag.....	52
Figura 3.22 – Curva I-V das melhores células (com e sem NPs) de menor diâmetro.....	53
Figura 3.23 - Curva I-V das melhores células (com e sem NPs) de maior diâmetro.....	53



## Índice de Tabelas

Tabela 1.1 – Valores típicos da energia do hiato para os alguns tipos de semicondutores (adaptado de [10]). .....	7
Tabela 2.1 – Parâmetros de deposição no sistema PECVD. ....	27
Tabela 2.2 – Parâmetros de deposição do AZO .....	28
Tabela 2.3 – Parâmetros de deposição do Al no evaporador térmico resistivo.....	29
Tabela 2.4 – Parâmetros de deposição para o IZO no sistema de sputtering.....	30
Tabela 2.5 – Variação da potência na deposição por steps. ....	30
Tabela 2.6 – Parâmetros de deposição das NPs metálicas .....	31
Tabela 3.1 – Dados da metade da célula com AZO menos condutor (metade 1).....	43
Tabela 3.2 - Dados da metade da célula com AZO mais condutor (metade 2).....	44



## Abreviaturas

BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CVD	Chemical vapor deposition (Deposição química por vapores)
NPs	Nanopartículas
PECVD	Plasma enhanced chemical vapor deposition (Deposição química assistida por plasma)
PV	Photovoltaic (fotovoltaico)
PVD	Physical vapor deposition (Deposição física por vapores)
RF	Radiofrequência
sccm	Standard cubic centimeters per minute
Si-a	Silício amorfo
Si-c	Silício cristalino
Si:H-a	Silício amorfo hidrogenado
Si-nc	Silício nanocristalino
Si- $\mu$ c	Silício microcristalino
TCO	Transparent conductive oxide (Óxido condutor transparente)



## Símbolos

A	Absorvância
c	Velocidade da luz
$E_C$	Energia da banda de condução
$E_g$	Energia do hiato
$E_V$	Energia da banda de valência
FF	Factor forma
h	Constante de Planck
$I_0$	Corrente de saturação do díodo
$I_L$	Corrente fotogerada
$I_{SC}$	Corrente de curto-circuito
$I_m$	Corrente no ponto de potência máxima
$J_{SC}$	Densidade de corrente de curto-circuito
k	Constante de Boltzmann
$P_{luz}$	Potência da luz incidente
$P_m$	Potência máxima
q	Carga do electrão
QE	Eficiência quântica
R	Reflectância
$R_p$	Resistência paralelo
$R_s$	Resistência série
T	Temperatura
$T_T$	Transmitância total
$T_D$	Transmitância difusa
$T_E$	Transmitância especular
$V_m$	Tensão no ponto de potência máxima
$V_{OC}$	Tensão em circuito aberto
$\eta$	Eficiência de conversão
$\delta$	Irradiância
$\lambda$	Comprimento de onda



## **1 Introdução teórica**

Neste capítulo faz-se um resumo da evolução das células solares ao longo dos anos, do princípio físico de funcionamento, dos processos de fabrico mais utilizados e características de funcionamento das células.

### **1.1 Objectivo**

Esta dissertação teve como objectivo estudar a influência das nanopartículas metálicas na eficiência de células solares de filme fino.

Primeiramente foram depositadas e estudadas as camadas individuais p-i-n das células, tendo-se posteriormente caracterizado as células constituídas com essas camadas de modo a determinar a sua curva característica IV, a resposta espectral e eficiência quântica.

Após o estudo das células solares de filme fino efectuou-se o estudo das nanopartículas metálicas, sendo este o principal objectivo desta dissertação. O estudo foi composto pela deposição das nanopartículas metálicas e posteriormente a caracterização óptica, ou seja, o estudo da transmitância e da reflectância.

Finalmente foi feito o estudo das células solares de filme fino com nanopartículas metálicas incorporadas, onde foram acompanhados os processos de deposição e posteriormente a medição da curva IV e da eficiência quântica.

### **1.2 Breve historial**

Em 1817, Jöns Jacob Berzelius descobriu o primeiro material fotovoltaico, o selénio, e mais tarde, em 1820, foi também o primeiro a preparar silício elementar [1].

O efeito fotovoltaico (PV) foi descoberto por Edmond Becquerel em 1839 quando observou a geração de um campo eléctrico entre dois eléctrodos num líquido sob iluminação [2].

Willoughby Smith descobriu a fotocondutividade do selénio em 1873 [3].

Em 1876 é produzida a primeira célula fotovoltaica com rendimento de 1% por W. G. Adams e R. E. Day, depois de observarem o efeito fotovoltaico no selénio [1].

A primeira célula solar de grande dimensão foi produzida por Fritts, em 1883. Fundiu selénio num substrato de metal e utilizou um filme de Au como contacto superior, a célula produzida tinha aproximadamente 30 cm<sup>2</sup>. Fritts notou que a energia eléctrica, caso não seja necessária na hora, pode ser armazenada tanto no local onde é produzida como em baterias ou transportada para outro local onde seja necessário a mesma [4].

Em 1905, Albert Einstein explicou o efeito fotoelétrico e Milikan provou experimentalmente este efeito em 1916 [1].

Czochralski desenvolveu um método de obtenção de silício com elevado grau de pureza sob a forma de um lingote monocristalino, na década de 1940 a 1950. A primeira junção p-n surgiu um ano após Czochralski ter desenvolvido o método de obtenção de silício, permitindo a produção de células a partir de um único cristal de germânio (Ge) [1].

A era moderna da energia PV começou em 1954 quando nos laboratórios da Bell nos EUA os investigadores descobriram acidentalmente que díodos com junção p-n geravam tensão elétrica quando as luzes estavam ligadas. Após um ano produziram células solares de Si de junção p-n com eficiências de 6%. Nesse mesmo ano e, também nos EUA, o grupo da Wright Patterson Air Force Base publicou resultados de uma célula solar de filme fino em  $\text{Cu}_2\text{S}$  com 6% de eficiência. No ano seguinte nos laboratórios da RCA nos EUA, reportaram uma célula de junção p-n de arsenieto de gálio também com 6% de eficiência [4].

Em 1960 Prince, Loferski, Rappaport, Wysoski, Shockley e Queisser desenvolveram os fundamentos de junção p-n da célula solar incluindo a relação entre a diferença de energia das BV e BC, ou seja a energia do hiato, o espectro de luz incidente, a temperatura, termodinâmica e eficiência. Por esta altura o programa espacial dos EUA utilizou, pela primeira vez, células PV de Si para alimentar satélites [4].

No ano de 1973 foram realizados progressos significativos com um aumento de 30% na eficiência e, numa célula desenvolvida na IBM nos EUA, obtiveram 13% de eficiência [4].

Nos anos 80 nos EUA, Japão e na Europa, começaram a produzir industrialmente módulos PV de células solares de junção p-n de Si em bolacha (*wafers*). Também a tecnologia de filme fino iniciou o seu desenvolvimento nesta década, tendo atingindo os 10% em pequena área ( $1 \text{ cm}^2$ ) [4], na década seguinte.

Nos finais dos anos 90, a integração de PV nos edifícios (BIPV- build integration PV) começou a surgir como um novo conceito onde a integração do PV é feito de um modo harmonioso com a arquitectura dos edifícios [4].

### 1.3 Princípio físico de funcionamento

As células solares são dispositivos que convertem a luz solar directamente em energia eléctrica através do efeito PV [5]. Estas são constituídas por materiais semicondutores e são dispositivos relativamente simples onde o semicondutor tem a capacidade de absorver a luz. Podemos considerar a luz como um fluxo de fotões que transportam energia. Os semicondutores ao absorver os fotões entregam uma parte da energia aos portadores de carga: electrões e buracos [6] [7].

O díodo semicondutor colecta os fotões, gera electrões e buracos e separa-os em direcção aos eléctrodos gerando uma corrente eléctrica numa direcção. Assim, a célula solar é simplesmente um díodo semicondutor que foi desenhado e construído para absorver e converter a energia da luz, proveniente do sol, em energia eléctrica [4].

Um díodo semiconductor é formado quando juntamos um semiconductor do tipo-n e outro do tipo-p formando uma junção p-n. Este é alcançado através de difusão ou implantação de impurezas específicas chamadas de dopante [8].

Os portadores de carga gerados são colectados no eléctrodos metálicos. Na parte frontal, uma rede metálica constitui um dos contactos eléctricos, o qual deve ser optimizado no sentido de deixar passar o máximo de luz sem aumentar a resistência do contacto significativamente. A utilização duma camada anti-reflectora faz diminuir a reflexão de luz incidente no semiconductor. O outro contacto do díodo é formado por uma camada metálica na parte posterior da célula [4].

### **1.3.1 Junção p-n**

A junção p-n é formada por um semiconductor do tipo-n e outro do tipo-p, sendo esta junção criada no mesmo cristal através de dopagem com impurezas. Dopando o semiconductor com átomos com valência superior à dos existentes na rede cristalina original então produzimos a camada tipo-n. Se doparmos com átomos de menor valência do que a rede cristalina original, então formamos uma camada tipo-p. Uma junção pn forma-se numa região onde estes dois semicondutores estão em contacto [2] [8].

A Figura 1.1 representa esquematicamente a célula solar, onde se pode observar as duas regiões tipo-p e tipo-n, as camadas metálicas dos eléctrodos e a camada anti-reflectora e ainda a exemplificação da formação de pares electrão buraco.

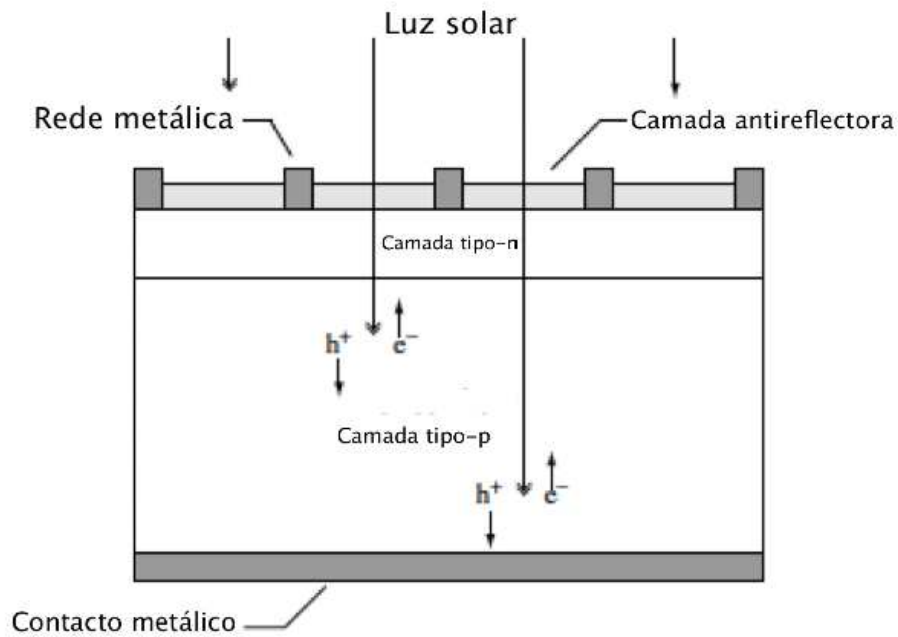
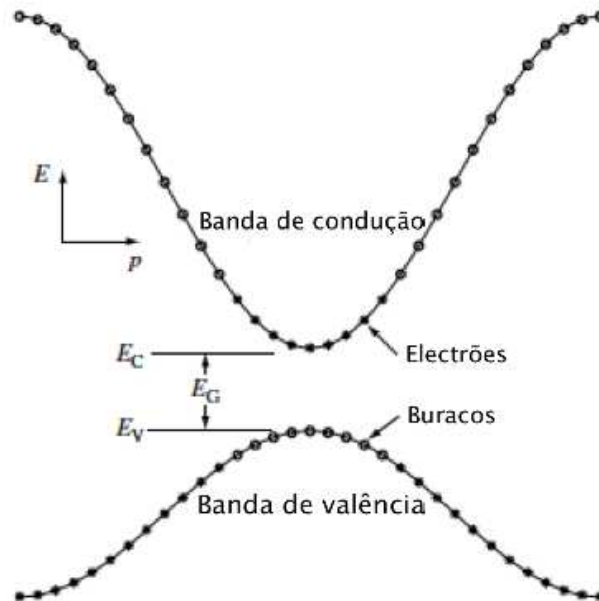


Figura 1.1 – Esquema uma célula solar simples. Exemplificação da formação de pares electrão buraco ( $e^-$  e  $h^+$  respectivamente) (adaptado de [4]).

### 1.3.2 Funcionamento

O efeito PV consiste na absorção dos fótons associados a uma fonte luminosa e correspondente formação de electrões e buracos. A absorção é feita pelo material semiconductor sendo gerada uma energia que por sua vez é transferida para o material. A energia é transferida apenas se os fótons absorvidos tiverem uma energia igual ou superior que a energia do hiato. Quando o mesmo acontece há excitação de um electrão da BV para a BC deixando um estado electrónico vazio na BV, designado buraco como já dito anteriormente. Tanto o electrão como o buraco são portadores de carga e participam no transporte eléctrico [2] [6].



**Figura 1.2 – Diagrama simplificado das bandas de energia. Sendo  $E_C$  a energia da banda de condução,  $E_V$  energia da banda de valência e  $E_G$  é a diferença entre estas duas energias chamada de energia do hiato (adaptado de [4]).**

Os electrões vão preencher os estados desde os níveis inferiores até o topo da BV onde os estados perto deste estão vazios devido a alguns electrões terem sido termicamente excitados para a BC. Estes estados vazios podem ser considerados, como já dito anteriormente, como portadores de carga positivos [4].

### 1.3.3 Absorção e dispersão da luz

Um determinado feixe de fotões tem associado uma energia (energia dos fotões) e potência (ou fluxo de fotões, isto é, números de fotões por unidade de tempo). Esse feixe de fotões ao incidir numa superfície pode ser disperso, reflectido, absorvido ou transmitido, consoante o tipo de superfície e propriedades do material [9].

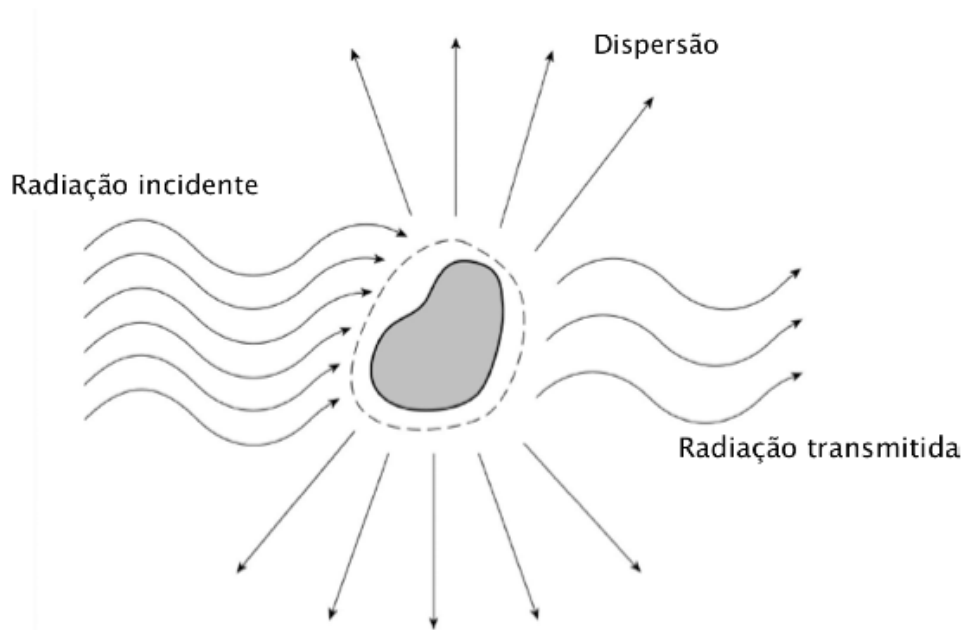


Figura 1.3 – Absorção, transmissão e dispersão da luz por uma partícula arbitrária (adaptado de [9]).

No caso da célula solar, a criação de pares electrão-buraco só acontece se a luz for absorvida na espessura útil do semiconductor. A excitação de um electrão directamente da BV para a BC é chamada absorção fundamental. Tanto a energia total como o momento linear de todas as partículas envolvidas no processo de absorção tem de ser conservadas [4].

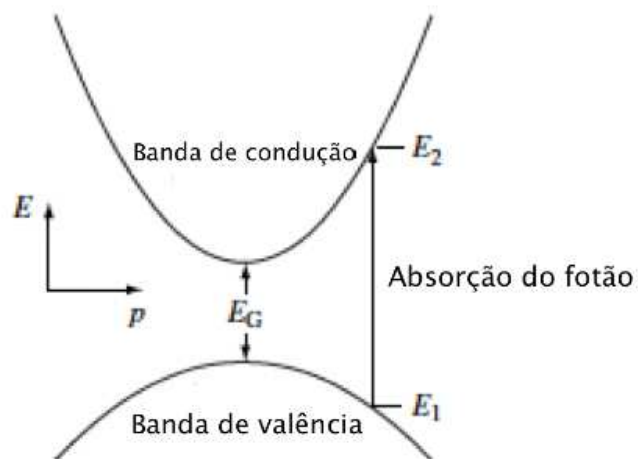


Figura 1.4 – Absorção do fóton (adaptado de [4]).

Do que foi referido anterior o valor do hiato energético é assim um dos parâmetros mais importantes que controla a absorção dos fotões. A Tabela 1.1 mostra o hiato dos semicondutores mais frequentemente utilizados em células solares.

**Tabela 1.1 – Valores típicos da energia do hiato para os alguns tipos de semicondutores (adaptado de [10]).**

Semicondutor	Símbolo	Energia do Hiato (eV)
Germânio	Ge	0.67
Silício Cristalino	Si	1.12
Diselenieto de Cobre e Índio	CIS	~1.10
Arseniato de Gálio	GaAs	1.43
Teluriato de Cádmio	CdTe	1.45
Silício Amorfo / Hidrogenado	Si-a / Si:H-a	~1.7
Sulfureto de Cádmio	CdS	2.4

## 1.4 Materiais utilizados

Neste capítulo é feita uma breve introdução sobre o silício pois este foi o principal material utilizado na deposição das células solares de filme fino.

### 1.4.1 Silício

Entre os vários materiais semicondutores utilizados nas células solares de filme fino o que domina o mercado é o silício, devido à sua abundância e baixo custo. O silício pode estar na forma de silício amorfo hidrogenado (Si:H-a) e silício cristalino (Si-c) ou nano/micro cristalino (Si-nc/Si- $\mu$ c) [2] [11].

#### 1.4.1.1 Silício cristalino (Si-c)

No silício cristalino os átomos estão dispostos segundo um padrão, ou seja, cada átomo de silício está ligado a quatro átomos vizinhos de silício formando assim uma rede com arranjo atómico regular [12].

Um das desvantagens do silício cristalino é o custo ser mais elevado do que o silício amorfo, mas por outro lado, tem maior eficiência de conversão. Este é obtido a partir de lingotes cristalizados, mas o seu processamento de corte em finas fatias (*wafers*) aumenta significativamente os custos havendo, adicionalmente, bastante desperdício de material [13].

#### 1.4.1.2 Silício amorfo hidrogenado

Ao contrário do silício cristalino o silício amorfo não tem um arranjo atómico regular, mas possui uma coordenação tetraédrica e ligações covalentes entre átomos vizinhos. Este material tem defeitos na rede atómica, ou seja, cada átomo de Si em vez de estar ligado a quatro átomos de Si vizinhos, encontra-se ligado a mais ou menos átomos fazendo com que haja ligações não compensadas (ligações flutuantes) dando origem a centros de recombinação de electrões, logo torna-se um material inadequado para utilização em células solares. Para resolver este problema é feita a introdução de átomos de hidrogénio formando assim o silício amorfo hidrogenado (Si:H-a), permitindo compensar parte dessas ligações e tornando o material com melhores propriedades eléctricas [14].

As propriedades ópticas do silício variam segundo o grau de cristalinidade, densidade e concentração de hidrogénio [15].

Ao contrário do silício cristalino que tem os átomos organizados de uma forma rígida, o silício amorfo tem vantagem em relação ao cristalino neste aspecto pois este tem facilidade de incorporar na sua rede átomos de diferentes tamanhos [15].

Uma das principais desvantagens está relacionada com a degradação quanto exposto à radiação. Este fenómeno, conhecido por efeito de Staebler-Wronski, foi descoberto em 1977 por David Staebler e Christopher Wronski. A degradação do material quando exposto à radiação luminosa dá-se pela “quebra” de ligações covalentes na estrutura atómica e embora os esforços realizados pelos investigadores para estabilizar a estrutura atómica do Si:H-a, este efeito ainda permanece como uma das maiores limitações na expansão do mercado PV de silício amorfo [16]. Este efeito afecta a eficiência da célula nos primeiros 6 a 12 meses de funcionamento, tendo uma degradação progressiva até estabilizar [17].

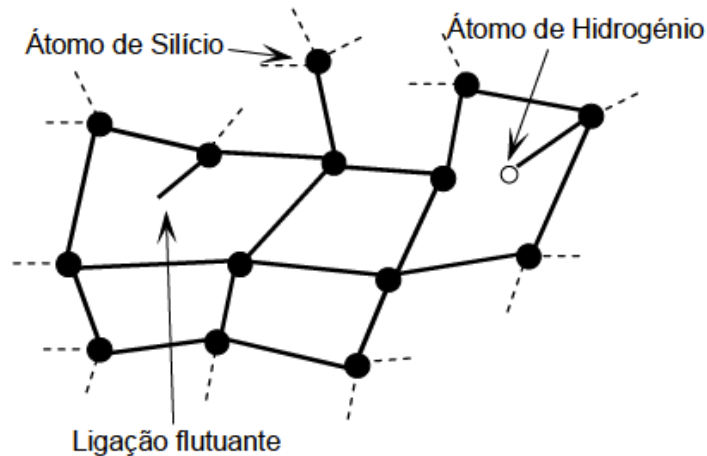


Figura 1.5 – Estrutura atômica do silício amorfo hidrogenado [15].

## 1.5 Células solares de filme fino

As células solares de filme fino são uma alternativa às células convencionais de silício cristalino tendo como principais vantagens a utilização de menos material e um menor custo. As células são formadas pela deposição de camadas muito finas de materiais semicondutores a partir de fontes gasosas. Estes materiais semicondutores podem ser depositados, em substratos de plástico, vidro, folhas metálicas entre outros [13].

Um filme fino tem tipicamente uma espessura de alguns nanómetros até dezenas de micrómetros [18]. As suas propriedades eléctricas, ópticas e estruturais dependem dos parâmetros de deposição [2]. Estes podem ser controlados de modo a terem-se diferentes camadas dopadas por introdução controlada de impurezas durante o processo de deposição destas [2].

### 1.5.1 Constituição da célula

As células solares de Si-a possuem três camadas: dopada tipo-p; intrínseca, i; e dopada tipo-n [2]. A camada intrínseca é necessária pois o comprimento de difusão dos portadores de carga no Si-a é inferior ao do Si-c [12]. As espessuras das camadas rodam os 10nm para a camada tipo-p, algumas centenas de nanómetros para a camada tipo-i e cerca de 20nm para camada tipo-n [4]. Na Figura 1.6 está representada um esquema da célula p-i-n de Si-a. As camadas dopadas (tipo-n e tipo-p) têm como função estabelecer um campo eléctrico interno através da camada intrínseca. O campo eléctrico deverá assegurar que os portadores de carga fotogerados sejam separados e dirigidos para as respectivas camadas onde são maioritários e posterior colecção nos eléctrodos metálicos. Assim, as camadas dopadas devem ter uma condutividade elevada para garantir uma elevada tensão interna na junção p-i-n [12].

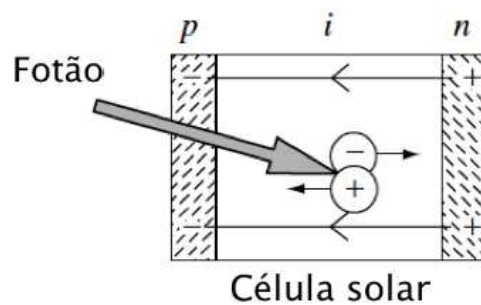


Figura 1.6 – Esquema de uma célula p-i-n (adaptado de [4]).

Como o coeficiente de absorção do silício é baixo uma forma de aumentar a mesma é capturando a luz na célula (10anop trapping) usando camadas refletoras como contacto posterior ou dando textura no contacto superior, ou seja, no óxido condutor transparente. Este actua como janela de entrada da célula e também como contacto óhmico [2].

### 1.5.2 Eléctrodos

Os eléctrodos da célula p-i-n ou n-i-p são igualmente importantes para o bom funcionamento da célula. Um dos eléctrodos dever ser transparente e condutor: transparente para que a luz possa atingir a camada i onde é absorvida e condutor para que minimizar a perdas por resistência.

A combinação transparência e condução pode ser alcançada em duas classes de materiais. A primeira classe de materiais é formada por filmes metálicos extremamente finos, aproximadamente 10nm, normalmente de prata (Ag), ouro (Au) ou cobre (Cu). A segunda classe de materiais consiste em semicondutores com hiato maior, chamados de óxidos condutores transparentes [19].

O primeiro trabalho sobre TCO é referente a um filme condutor transparente de óxido de cádmio, em 1907, preparado por Badeker [20]. Porém o avanço tecnológico em TCOs surgiu depois de 1940 com as potenciais aplicações industriais. Em 1956, Thelen descobriu condução e transparência no óxido de índio que mais tarde foi usado em aplicações para janelas aquecidas [19]. Neste momento os principais materiais utilizados em TCOs são óxidos, na forma de filme fino, como óxido de estanho dopado com flúor ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ), óxido de índio e estanho ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ) também conhecido como ITO, o óxido de zinco dopado com alumínio ( $\text{ZnO}:\text{Al}$ -AZO) [19] [20] [2].

De entre os materiais utilizados como TCO, um dos mais usados é o ITO por ser o que melhor se adapta às características exigidas [2]. A Figura 1.7 mostra a estrutura típica de uma célula solar de filme fino baseada em silício amorfo.

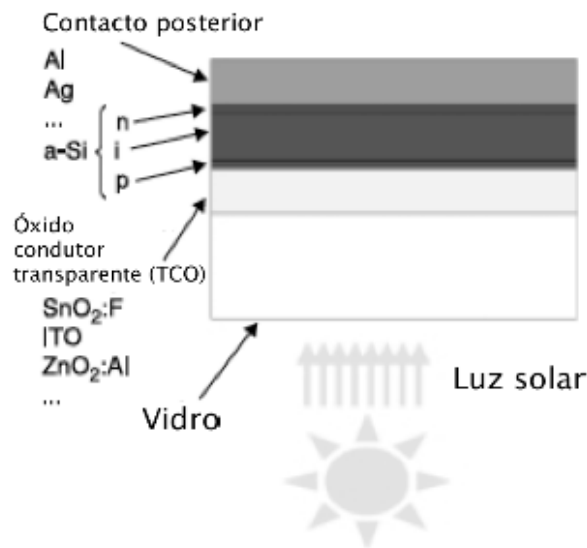


Figura 1.7 – Estrutura típica de uma célula solar de filme fino de silício amorfo (adaptado de [21]).

A luz solar incide pelo TCO e por sua vez deve ser transmitida através da camada tipo-p, chamada a “janela”, sendo absorvida na camada mais espessa tipo-i, onde cada fóton absorvido gera um electrão e um buraco (considerando um eficiência quântica de 100%). Os portadores de carga fotogerados são dirigidos pelo campo eléctrico lá existente para as camadas tipo-n e tipo-p, buracos e electrões respectivamente, gerando assim uma corrente eléctrica através dos contactos eléctricos [4].

## 1.6 Nanopartículas metálicas nas células

As células solares de silício amorfo atingiram na última década um máximo de eficiência que ronda os 10%. Várias têm sido as tentativas de melhorar este rendimento sendo a mais recente a introdução de nanopartículas para incremento de absorção da luz [22].

A plasmónica superficial, que é uma oscilação de electrões livres nas NPs metálicas e pode resultar numa forte melhoria do campo eléctrico à sua volta [23].

O estudo do fenómeno óptico relacionado com a resposta electromagnética dos metais levou ao desenvolvimento na investigação da área da plasmónica. A primeira observação da plasmónica superficial foi em 1902 quando Wood iluminou, com uma luz policromática, uma rede de difracção metálica e notou bandas estreitas e escuras no espectro da luz a qual chamou de anomalias [24].

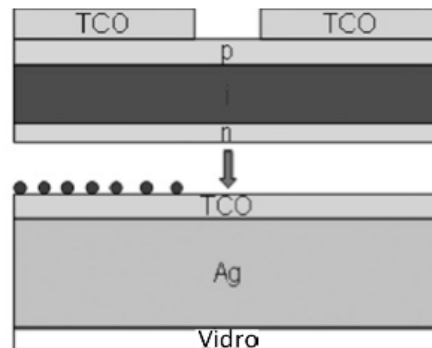
Após as medições de Wood, Lord Rayleigh sugeriu a interpretação do fenómeno mas levou alguns anos até que Fano associou estas anomalias a uma excitação superficial de ondas electromagnéticas

na rede de difracção. Em 1957 Ritchie propôs o conceito de plasmónica superficial no contexto da perda de energia do electrão nos filmes finos e a verificação experimental deu-se nos dois anos seguintes por Powel e Swan [24].

Em 1958, experiências com filmes metálicos em substratos mostraram novamente uma grande queda na reflectividade óptica e dez anos depois foi reportado, por Otto e também por Kretschmann e Raether, quase em simultâneo a explicação e a excitação da plasmónica superficial. Estes estabeleceram um método conveniente para excitação da plasmónica superficial [24].

Stuart e Hall foram os pioneiros nesta área ao mostrar que podia ser obtido um aumento da fotocorrente de 18% para comprimentos de onda de 800nm utilizando NPs metálicas de Ag na superfície do dispositivo. Subsequentemente Schaadt depositou NPs de Ag numa célula solar altamente dopada obtendo um aumento da fotocorrente de 80% para comprimentos de onda perto de 500nm. Derkacs usou NPs de Au numa célula solar de filme fino de silício amorfo obtendo um aumento geral de 8% na eficiência de conversão [22].

As NPs metálicas resultam numa forte dispersão da luz para comprimentos de onda perto da ressonância de plasmon, devido à oscilação colectiva dos electrões no metal. Também mostram um aumento significativo da intensidade da luz incidente. Ambos os efeitos, o aumento do campo eléctrico total e o aumento da dispersão da luz, contribuem para um incremento na fotocorrente [23] [25].



**Figura 1.8 – Exemplo da estrutura de uma célula solar n-i-p com NPs depositadas antes da camada tipo-n (adaptado de [23]).**

As investigações em NPs têm progredido nas últimas décadas, em particular tem aumentado o interesse na área da ressonância plasmónica superficial das NPs metálicas e no seu uso para melhorar as propriedades de dispositivos optoelectrónicos. Os estudos tem incidido principalmente sobre a influência do tamanho e distribuição das NPs metálicas na sua ressonância plasmónica superficial, em especial das NPs de ouro e prata. Outro tópico importante são os processos de produção das NPs pois este tem de ser compatível com o fabrico das células solares.

Um dos resultados publicados pelo Departamento de Ciências dos Materiais da FCT-UNL foi o estudo feito com NPs de ouro depositadas com espessuras de 2nm 5nm e 7nm. Sendo observado uma diminuição na transmitância à medida que a espessura das NPs aumenta. Para 2nm e 5nm o espectro da transmitância total e especular coincidem, enquanto para 7nm a luz difusa aumenta. Ocorre o pico de ressonância nas NPs de Au mas a absorvância é superior para a espessura de 5nm e desaparece para espessuras maiores [26].

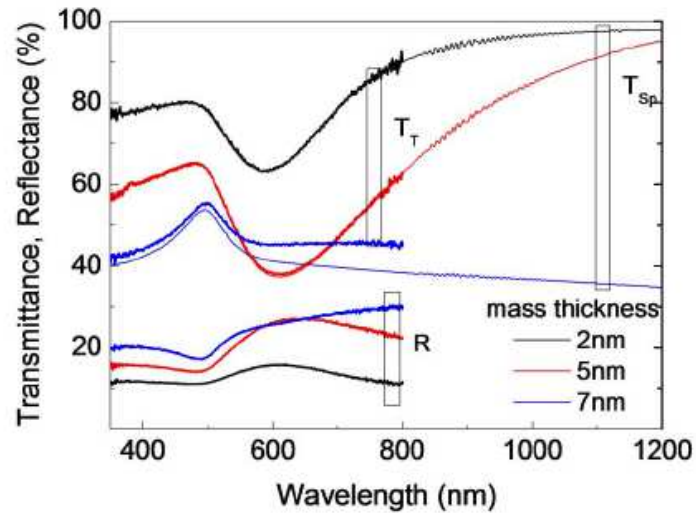
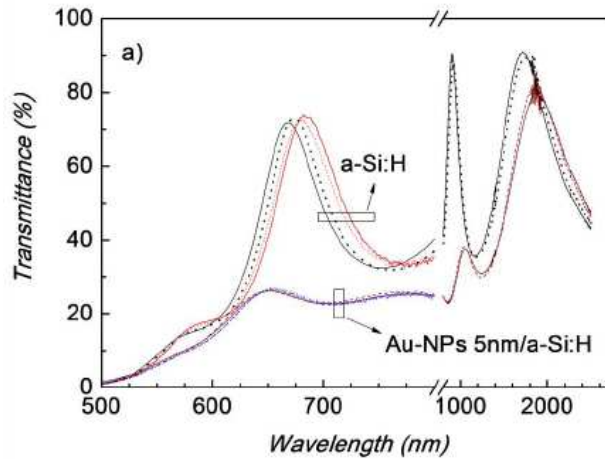


Figura 1.9 – Transmitância total ( $T_T$ ) e especular ( $T_E$ ) e reflectância ( $R$ ) para camadas com diferentes espessuras de NPs de Au [26].

Neste estudo também foi depositado num substrato silício amorfo hidrogenado com NPs de Au, houve um aumento da absorvância na região do infravermelho (600-1000nm) para o filme de a-Si:H depositado nas NPs de 5nm.



**Figura 1.10 – Transmitância do a-Si:H com e sem NPs de Au. A transmitância total são as linhas a vermelho e a roxo, a transmitância especular as linhas a preto e castanho. Obtidas por iluminação da amostra com vidro (linha contínua) e amostra com filme (linha interrompida) [26].**

Neste estudo a deposição foi feita a 250°C para favorecer a coalescência das NPs durante o processo de deposição e também para evitar o processo de recozimento após a deposição [26].

## 1.7 Processos de deposição

Os processos de deposição utilizados na produção das várias camadas das células, TCO, contacto posterior e NPs, são descritos resumidamente a seguir. Estes são processos físicos (Physical Vapor Deposition-PVD) e processos químicos (Chemical Vapor Deposition – CVD).

### 1.7.1 Processos físicos: PVD

O PVD consiste numa deposição atômica em que o material é vaporizado de uma fonte sólida ou líquida em forma de átomos ou moléculas. O material é transportado sob a forma de vapor em vácuo, baixa pressão ou um ambiente gasoso (plasma) para o substrato onde condensa [27].

Dentro dos sistemas de PVD utilizados temos a evaporação térmica em vácuo com cadinho e a deposição por pulverização catódica (*sputtering*).

### 1.7.1.1 Evaporação térmica

A deposição térmica é um processo PVD em que o material sólido é colocado num cadinho, é fundido através da passagem de corrente no cadinho (evaporação térmica resistiva) ou através de um feixe de electrões (canhão de electrões – electron beam). Atingindo o ponto de vaporização o material é vaporizado até o substrato onde condensa e forma um filme. O processo é realizado em vácuo de modo a aumentar o livre percurso médio dos átomos do material evaporado. A pressão do sistema ronda os  $10^{-5}$  Torr e  $10^{-9}$  Torr dependendo da capacidade de bombeamento instalada [27]. A Figura 1.11 apresenta um esquema de um sistema de evaporação térmica resistiva.

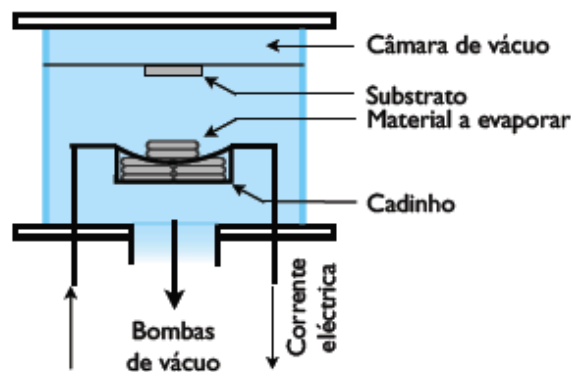


Figura 1.11 – Esquema do sistema de evaporação térmica resistiva [8].

### 1.7.1.2 Pulverização catódica – *sputtering*

O primeiro processo *sputtering* foi realizado em 1852 por Grove [28]. Desde então tem evoluído significativamente e nos últimos 50 anos tem sido usado para depositar filmes em circuitos integrados, em vidros arquitectónicos e uma variedade de outras aplicações [28].

Na deposição *sputtering* o material a depositar está na forma de um alvo (um pedaço de metal ou cerâmico com uma geometria normalmente na forma de disco). Este processo consiste no bombardeamento do alvo por um gás acelerado pelo plasma fazendo com que o material do alvo seja removido e conseqüentemente evaporado até o substrato. Em geral a distância entre a fonte e o substrato é curta comparando com o sistema de deposição. A deposição por *sputtering* pode ser feita pelo bombardeamento do alvo usando, em vácuo, um canhão de iões ou um plasma de baixa pressão em que as partículas do alvo sofrem poucas ou nenhuma colisão durante o trajeto entre o alvo e o substrato. O plasma usado no *sputtering* pode ser restrito à zona perto do alvo ou pode preencher toda a região entre o alvo e o substrato. O alvo do *sputtering* fornece uma fonte de evaporação de longa duração que pode ser colocado de forma a que a evaporação seja feita em

qualquer direcção [27] [28]. A Figura 1.12 mostra um esquema do processo de deposição por *sputtering*.

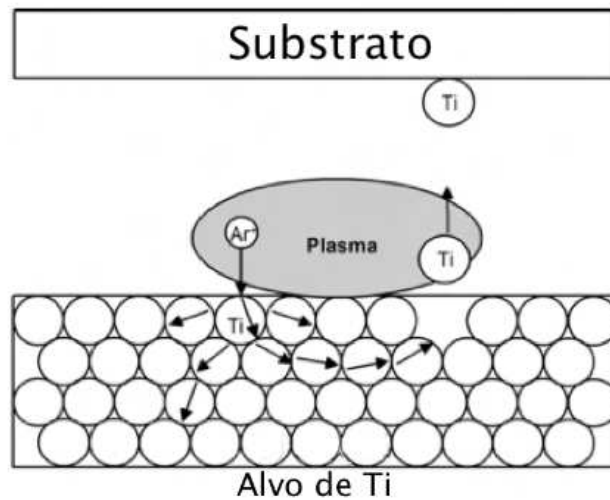


Figura 1.12 – Esquema simplificado da deposição *sputtering* (adaptado de [29]).

O plasma criado no *sputtering* pode ser activado por fonte DC ou de radiofrequência (RF). O DC é normalmente usado em alvos não condutores devido à acumulação de carga na superfície do alvo. Este problema pode ser resolvido usando fonte de RF. O PVD *sputtering* oferece outras vantagens como uma boa aderência e alta densidade do filme, possibilidade de prever a estrutura e espessura da camada depositada [30].

### 1.7.2 Processos de PECVD

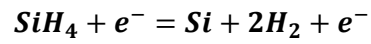
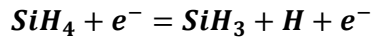
O processo de PECVD é baseado na deposição química de vapores (Chemical Vapour Deposition – CVD) que consiste na deposição de átomos ou moléculas através da decomposição/redução, a alta temperatura. A redução é realizada normalmente por hidrogénio a uma temperatura elevada e a decomposição é feita por activação térmica. O material a ser depositado reage com outras espécies de gases dentro do sistema fornecendo compostos como por exemplo óxidos ou nitretos [27].

No processo de CVD para activar e decompor parcialmente as espécies precursoras pode usar-se uma fonte de radiofrequência permitindo a deposição a temperaturas mais baixas do que no sistema CVD normal, sendo este processo chamado de PECVD radiofrequência [27].

Os plasmas usados no PECVD são plasma frios onde há uma recombinação e ionização contínua. O campo eléctrico aplicado faz com que os electrões atinjam grandes velocidades e uma temperatura efectiva alta. Os iões não são facilmente afectados pelos electrões ou pelo campo eléctrico e a sua energia é facilmente dissipada pelas colisões com as paredes da câmara. A

temperatura efectiva dos electrões faz com que estes tenham reacções do tipo alta-temperatura/alta-energia o que leva à criação de radicais que podem ser depositados no substrato [31].

As colisões inelásticas que ocorrem no plasma de  $\text{SiH}_4$  são:



(1.1)

Estes produtos da reacção são absorvidos na superfície do substrato dando origem ao crescimento de um filme de silício. Formam-se as ligações silício-silício e silício-hidrogénio, em que algum hidrogénio é removido através de reacções com outros radicais do plasma [31]. A Figura 1.13 mostra um esquema típico de um sistema de PECVD.

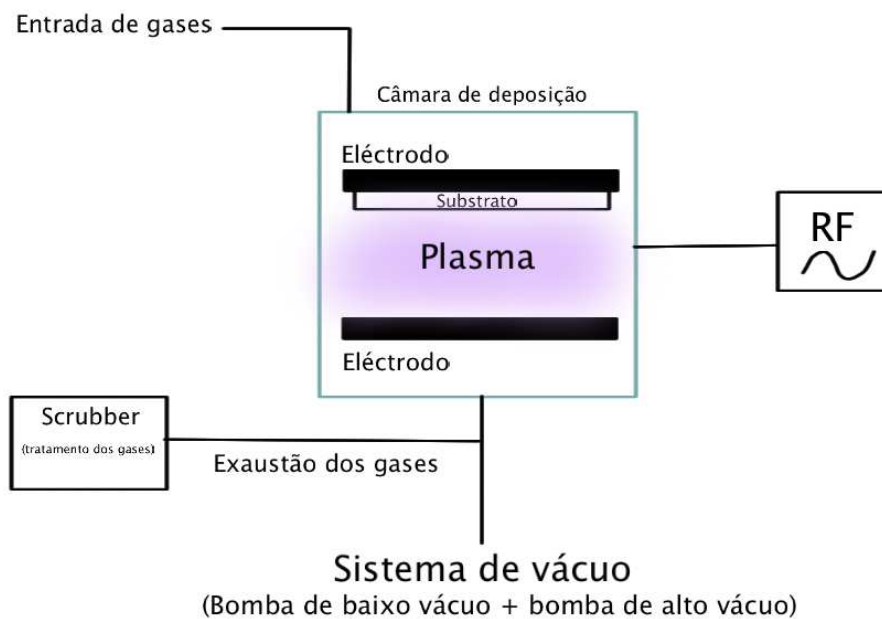


Figura 1.13 – Esquema típico de um sistema PECVD (adaptado de [12]).

Tipicamente os parâmetros de deposição são 13,56 MHz para o sinal de radiofrequência, temperatura da ordem dos 100-250°C e pressão de 100 mTorr a 2 Torr e um fluxo de gás até 200 sccm [27].

## 1.8 Caracterização da célula solar

### 1.8.1 Parâmetros característicos: curva I-V

A curva I-V da célula solar é uma combinação entre o díodo no escuro e a corrente fotogerada. Quando a célula é iluminada a curva I-V desloca-se devido à energia eléctrica gerada, quanto maior for a intensidade da luz maior será a corrente produzida. Por convenção é normal inverter-se o eixo da corrente para que a potência fique positiva [2] [12]. A figura indica o comportamento típico da curva IV de uma célula solar sob iluminação e o respectivo circuito equivalente, ideal.

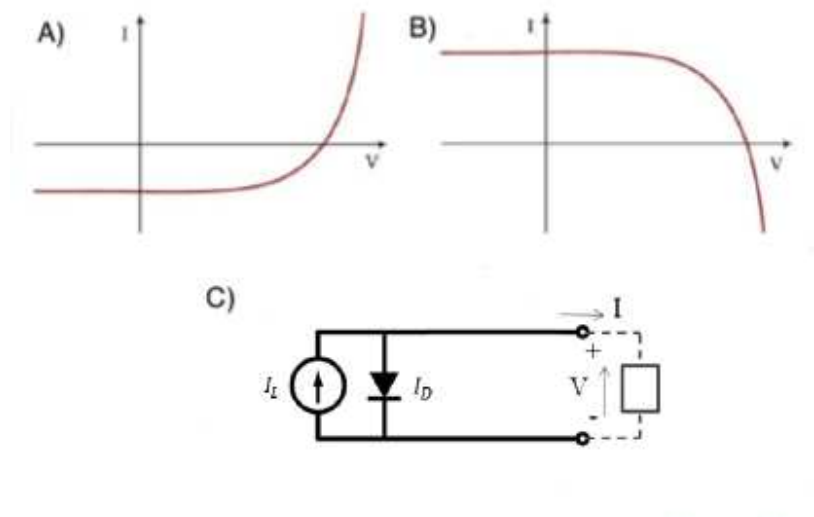


Figura 1.14 – Curva IV de uma célula ideal: A) Curva normal; B) Curva invertida. C) Circuito equivalente de uma célula solar ideal (adaptado de [2] e [12]).

A corrente gerada pela célula solar pode ser expressa por:

$$I = I_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{AKT}\right) - 1 \right] - I_L \quad (1.2)$$

Onde  $I(A)$  é a corrente gerada pela célula,  $I_0(A)$  a corrente de saturação do díodo,  $I_L(A)$  a corrente fotogerada,  $q$  é a carga do electrão ( $1,60217653 \times 10^{-19} C$ ),  $V(V)$  a tensão,  $K$  é a constante de Boltzmann ( $1,3806503 \times 10^{-23} J.K^{-1}$ ),  $T(K)$  a temperatura de operação e o  $A$  é o factor de qualidade do díodo que idealmente é 1 [2] [12].

A tensão de circuito aberto ( $V_{oc}(V)$ ) é a tensão máxima que a célula pode obter quando iluminada e dá-se quando a corrente da célula é nula. Esta é obtida resolvendo a equação 1.2, onde a corrente é igualada a zero.

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{I_L}{I_0} + 1 \right) \quad (1.3)$$

A corrente de curto-circuito ( $I_{cc}(A)$ ) é a corrente máxima da célula e acontece quando a tensão é nula, condição de curto-circuito.

$$I_{cc} = I_L \quad (1.4)$$

O factor forma (FF) é o parâmetro que indica a proximidade da curva I-V real à ideal e está relacionada com a forma da curva I-V. O ponto de potência máximo ( $P_{max}$ ) pode ser determinado através do FF como indicado na Figura 1.15 [2] [12].

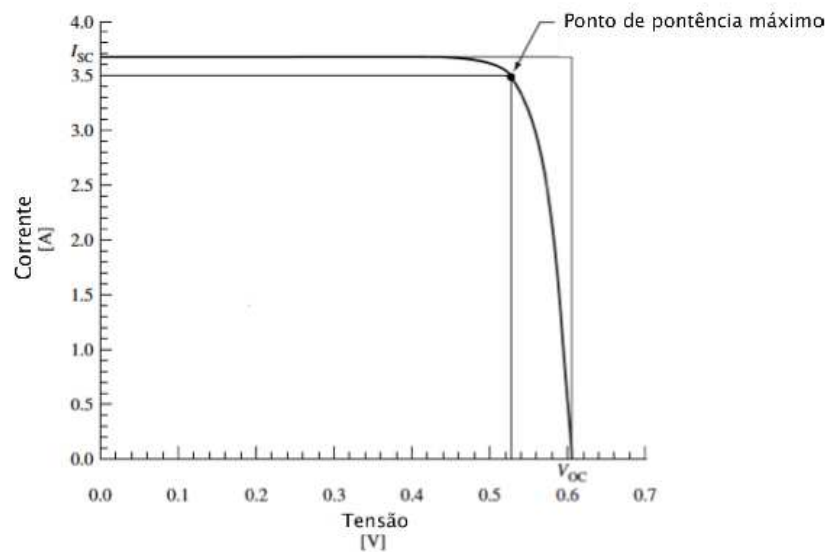


Figura 1.15 – Curva I-V típica de uma célula solar (adaptado de [4])

O ponto de potência máximo ( $P_{max}$ ) é dado por:

$$P_{max} = I_m \times V_m \quad (1.5)$$

Em que  $I_m(A)$  e  $V_m(V)$  são respectivamente a corrente e a tensão no ponto de potência máximo.

O FF é obtido relacionando a  $P_{max}(W)$  e o produto do  $V_{OC}(V)$  por  $I_{CC}(A)$ , idealmente o  $FF=1$ .

$$FF = \frac{I_m \times V_m}{V_{OC} \times I_{SC}} \quad (1.6)$$

Dividindo a  $P_{max}(W)$  pela potência incidente proveniente da luz ( $P_{Luz}(W)$ ) obtemos a eficiência da célula ( $\eta$ ).

$$\eta(\%) = \frac{P_{max}}{P_{Luz}} \times 100 = \frac{I_m \times V_m}{P_{Luz}} \times 100 = \frac{I_{SC} \times V_{OC} \times FF}{P_{Luz}} \times 100 \quad (1.7)$$

A eficiência da célula solar pode ser afectada por perdas associadas à dissipação de potência, as resistências paralelo ou shunt ( $R_p$  ou  $R_{sh}$ ) e resistência série ( $R_s$ ). Estas resistências afectam a curva I-V em regiões diferentes [2].

A resistência paralelo é devida a defeitos no processo de fabrico, e está associada à fuga de corrente através da junção. Numa célula ideal o valor de  $R_p$  seria infinito, ou seja, numa célula normal quanto maior este valor melhor [2] [12].

$$R_p \cong \left( \frac{dV}{dI} \right)_{I=0} \quad (1.8)$$

A resistência série é a resistência do material ao fluxo de corrente e tem o efeito na recombinação dos portadores nos contactos da célula. Esta está associada à resistência dos contactos metálicos e do TCO. Numa célula ideal o seu valor seria 0, ou seja, quanto menor o valor de  $R_s$  melhor [2] [12].

$$R_s \cong \left( \frac{dV}{dI} \right)_{V=0} \quad (1.9)$$

Ambas as resistências,  $R_p$  e  $R_s$ , têm influência na curva I-V e no factor forma como mostra a Figura 1.16.

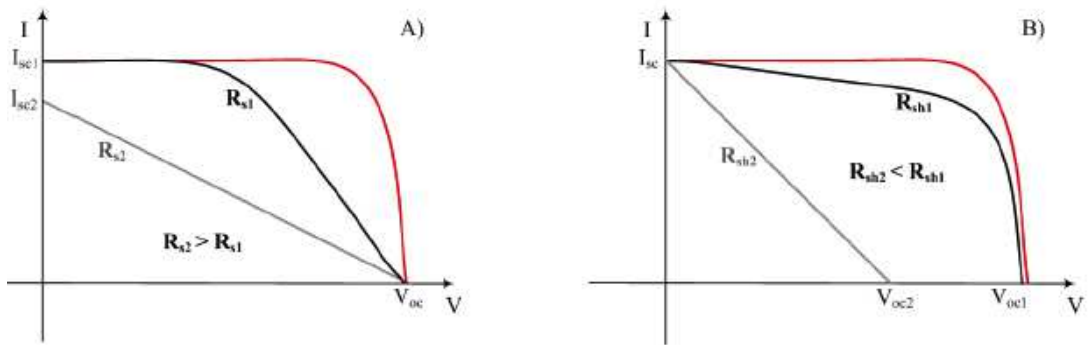


Figura 1.16 – Efeitos das resistências série e paralelo na curva I-V. Em A) o efeito da resistência série. Em B) o efeito da resistência paralelo [2].

O valor das resistências é determinado pelo declive da curva característica J-V [16].

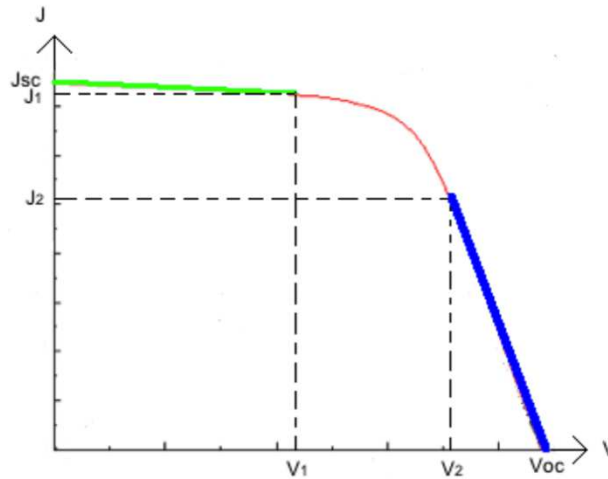


Figura 1.17 – Curva J-V típica de uma célula solar.

A resistência paralelo é dada pelo declive da recta como indicado a verde na Figura 1.17 e a resistência série é dada pelo declive da recta indicado a azul na Figura 1.17.

$$R_p = -\frac{1}{m_1} \quad (1.10)$$

$$R_s = -\frac{1}{m_2} \quad (1.11)$$

O valor do declive ( $m_1$  e  $m_2$ ) é obtido pela equação da recta ( $y=mx+b$ ). Então para o exemplo da Figura 1.17 o valor de  $b$  é retirado directamente ( $b=I_{sc}$ ) porque o ponto tem o valor de  $x=0$ , substituindo na equação da recta obtemos o declive da recta a verde, ou seja, o declive para o cálculo do  $R_p$  pela seguinte equação:

$$\begin{cases} I_{sc} = m_1 \mathbf{0} + b \\ I_1 = m_1 V_1 + b \end{cases} \Rightarrow I_1 = m_1 V_1 + I_{sc} \Leftrightarrow m_1 = \frac{I_1 - I_{sc}}{V_1} \quad (1.12)$$

E o declive da recta a azul, ou seja, o declive para o cálculo de  $R_s$  é obtido de:

$$\begin{cases} \mathbf{0} = m_2 V_{oc} + b \\ I_2 = m_2 V_2 + b \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} b = -m_2 V_{oc} \\ I_2 = m_2 (V_2 - V_{oc}) \end{cases} \Rightarrow m_2 = \frac{I_2}{V_2 - V_{oc}} \quad (1.13)$$

Dos valores dos declives obtêm-se os valores de  $R_p$  e  $R_s$ .

### 1.8.2 Resposta espectral e eficiência quântica

A resposta espectral ( $R_{esp}(\lambda)$ ) da célula solar permite analisar, em diferentes comprimentos de onda, o contributo dos fotões para a corrente de curto-circuito, reflectindo a eficiência da colecta de portadores de carga nos terminais da célula. A resposta espectral é por definição a variação da corrente de curto-circuito em função do comprimento de onda da radiação incidente na célula [4]. Esta é dada pela razão entre a densidade da corrente curto-circuito e a irradiância.

$$R_{esp}(\lambda) = \frac{J_{sc}}{\delta(\lambda)} \quad (1.14)$$

Onde  $J_{sc}$  é a densidade da corrente curto-circuito (em  $A/cm^2$ ) e  $\delta(\lambda)$  a irradiância (em  $W/cm^2$ ) onde a resposta espectral é expressa em  $A/W$ .

A eficiência quântica (QE) é definida como a razão entre os pares electrão-buraco gerados e os fotões incidentes e representa a eficiência do dispositivo PV em converter os fotões incidentes em pares electrão-buraco. Esta tem idealmente uma forma quadrada sendo constante ao longo do espectro solar medido. Contudo para a maioria das células solares a QE é reduzida pelos efeitos de

recombinação. A eficiência quântica é função da resposta espectral através da seguinte expressão [12] [32] [33] [34].

$$QE(\lambda) = \frac{hc}{q\lambda} = 1,24 \times \frac{R_{esp}}{\lambda} \quad (1.15)$$

Onde  $c$  ( $3 \times 10^8$  m/s) é a velocidade da luz,  $h$  ( $6,626 \times 10^{-34}$  J.s) a constante de Planck,  $\lambda$  o comprimento de onda (nesta expressão vem em  $\mu\text{m}$ ) e  $q$  ( $1,60217653 \times 10^{-19}$  C) a carga do electrão.

### 1.8.3 Espectroscopia do visível

A espectroscopia do visível permite medir a absorvância, transmitância e reflectância de uma amostra para as regiões do ultra violeta, do visível e do infravermelho.

A transmitância é a razão entre a intensidade de energia transmitida ( $I_t$ ) e a intensidade de energia incidente ( $I_{ph}$ ) [15].

$$T = \frac{I_t}{I_{ph}} \quad (1.16)$$

A absorvância define-se, desprezando as perdas por reflectão [15]:

$$A = -\log_{10}T \quad (1.17)$$

A reflectância é obtida por:

$$A + T + R = 1 \Leftrightarrow R = 1 - T - A \quad (1.18)$$

Dependendo do tipo de superfície onde a luz incide a sua reflexão e/ou transmissão pode ter uma componente difusa e outra especular. A componente difusa resulta da dispersão da luz em todas as direcções e a componente especular tem a mesma direcção da luz incidente. Assim a transmitância total tem em conta as duas componentes. Neste trabalho foi calculada a transmitância total e especular para conhecer o valor da transmitância difusa.



## **2 Procedimento experimental**

Todos os procedimentos experimentais foram realizados nos laboratórios, do Departamento de Ciências dos Materiais, CEMOP e CENIMAT da Faculdade de Ciências e Tecnologias, Universidade Nova de Lisboa. Neste ponto há a realçar que nesta tese foi necessário uma aprendizagem prévia quer no manuseamento dos sistemas/equipamentos quer do seu principio de funcionamento devido ao facto deste ter sido o primeiro contacto com as técnicas/sistemas utilizados.

### **2.1 Limpeza do substrato**

Uma das etapas mais importantes é a limpeza do substrato onde serão depositados os filmes. A remoção de gorduras e outros contaminantes do substrato é essencial para que todo o processo de deposição das camadas da célula não sejam afectadas por esses contaminantes e comprometer as propriedades eléctricas/ópticas do dispositivo final [16].

A primeira etapa da limpeza consiste em desgordurar o mesmo com detergente, Micro 90 solução de limpeza, onde colocamos meia tampa do mesmo misturado com água ultra pura num recipiente. Depois de lavado e passado por água ultra pura, o segundo passo consiste num banho de ultra-sons em acetona durante 15 minutos, para remover excesso de detergente. O terceiro passo consiste noutro banho de ultra-sons, agora em álcool, durante 15 minutos. Após esta etapas os substratos foram retirados do recipiente e secos, um a um, com jacto de azoto.

Todo o procedimento é feito com luvas e pinças para evitar contaminações.

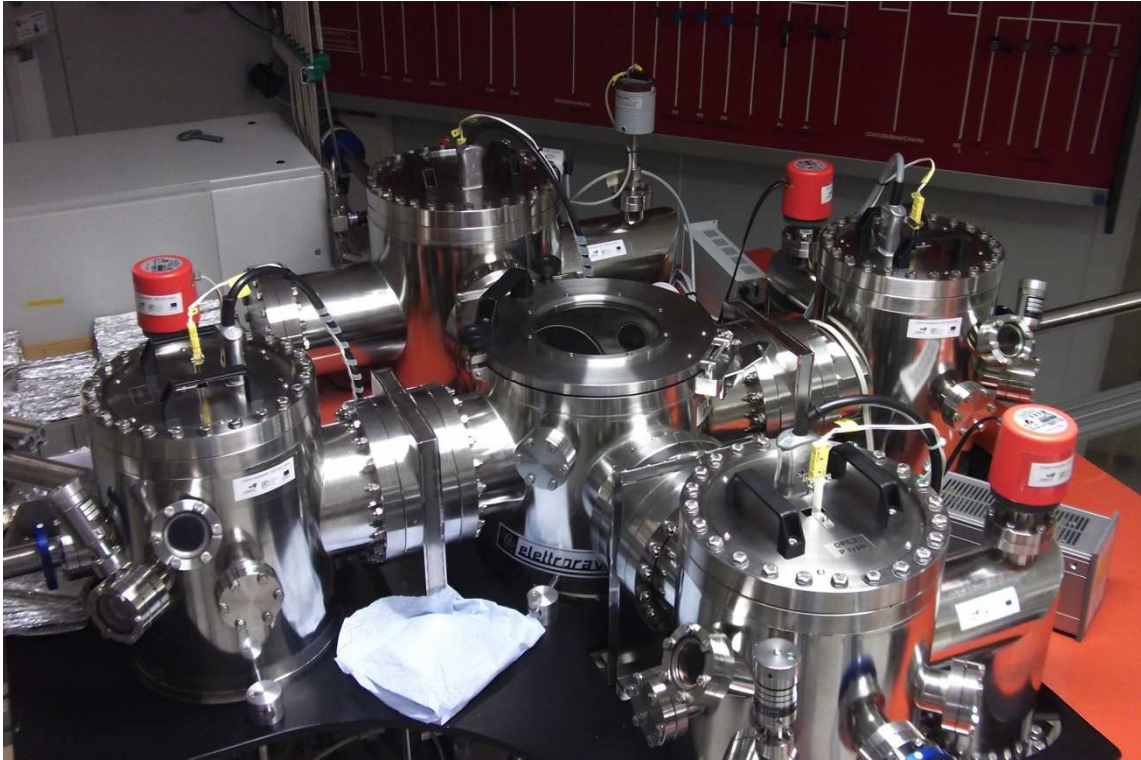
### **2.2 Deposição dos filmes**

Para a deposição dos filmes, os substratos previamente limpos como referido anteriormente, são colocados no porta substratos, usando sempre luvas para evitar contaminações, tanto no substrato como na câmara de deposição. Após a colocação da amostra é feito vácuo no sistema, tendo um tempo de espera aproximadamente de 1h30 a 2h para que fique em alto vácuo. Os sistemas de PECVD como têm as câmaras isoladas da câmara central (onde carregamos os substratos para deposição) não há perda de vácuo e portanto o processo é mais rápido, como é explicado no subcapítulo 2.2.1.

As deposições são realizadas segundo protocolos previamente definidos pelos responsáveis do equipamento. Após deposição todas as células foram sujeitas a um recozimento de duas horas a 150°C. Este tem como principal objectivo eliminar os defeitos na rede do silício, melhorar a condutividade do TCO e melhorar a interface entre as camadas.

### 2.2.1 Deposição dos filmes finos

As deposições das camadas p, i e n da células foram realizadas no sistema PECVD mostrado na Figura 2.1.



**Figura 2.1 – Sistema PECVD utilizado na deposição das camadas das células de filme fino (câmara limpa CEMOP).**

O sistema de PECVD utilizado (Figura 2.1) é composto por quatro câmaras de deposição e de uma câmara central, chamada de load-lock, onde são carregadas as amostras para deposição. Cada uma das outras câmaras serve para deposição de cada tipo de camada da célula. A câmara um (DPC1) faz a deposição da camada tipo-i, a câmara dois (DPC2) faz a camada tipo-p, a câmara três (DPC3) faz a camada tipo-n e a câmara quatro (DPC4) é o sistema sputtering, com um alvo AZO (óxido de zinco e alumínio), onde se deposita o TCO como contacto superior ou o AZO colocado antes do contacto posterior. Esta camada de AZO serve para melhorar as propriedades ópticas da célula aumentando a potência e impedindo a migração do contacto posterior (alumínio) para a célula. Uma das vantagens deste sistema é o isolamento da câmara central das quatro câmaras mantendo-as em vácuo quando carregamos os sistemas com os substratos para deposição.

A camada tipo-p é formada a partir de uma mistura de gás silano ( $\text{SiH}_4$ ) com trimetilborano  $[(\text{CH}_3)_3\text{B}]$ . De modo a deixar passar o máximo de fótons para a camada intrínseca o hiato óptico da

camada tipo-p deve ser próximo do hiato óptico do TCO e deve ter uma condutividade elevada maximizando assim a intensidade luminosa que chega à camada intrínseca.

A camada intrínseca é formada com gás silano diluído em hidrogénio ( $H_2$ ), esta fica situada entre as duas camadas dopadas (tipo-p e tipo-n) originando um campo eléctrico interno separando os portadores de carga ai gerados impedindo a sua recombinação.

A camada tipo-n é formada a partir de gás silano com gás fosfina ( $PH_3$ ). Para que a luz transmitida pela junção e depois reflectida pelo contacto metálico atinja novamente a camada intrínseca, o hiato óptico da camada tipo-n deve ser um pouco superior ao da camada tipo-i.

As camadas dopadas (tipo-p e tipo-n) devem possuir elevadas condutividades para que não haja perdas de portadores de cargas [1].

As deposições foram feitas com os parâmetros indicados na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1 – Parâmetros de deposição no sistema PECVD.**

Tipo de camada	Tipo-p (amorfa)	Tipo-p (nanocristalina)	Tipo-i	Tipo-n
Temperatura (°C)	170	170	170	170
Pressão (Torr)	0,65	2,6	0,5	1
Frequência (MHz)	13,56	13,56	30	13,56
Potência (W)	3	13	10	3
Fluxos (sccm)				
Trimetilborano	18	0,78	-	-
Fosfina	-	-	-	48
Hidrogénio	43,4	500	50	58,9
Silano	22	2,98	50	1,6
Tempo de deposição	52''	2'46''	19'	5'17''
Espessura (nm)	7	13	325	33

Para melhorar a eficiência da célula, foi depositada uma camada tipo-p nanocristalina, pois esta tem uma elevada condutividade eléctrica, uma elevada transparência e uma maior estabilidade quando iluminada (menor degradação) do que a de silício amorfo [35].

O AZO utilizado neste trabalho foi sempre o mesmo, pois já estava otimizado, cujos parâmetros de deposição são os indicados na Tabela 2.2:

**Tabela 2.2 – Parâmetros de deposição do AZO**

Parâmetros de deposição	
Potência (W)	75
Pressão do Oxigénio (Torr)	$1 \times 10^{-6}$
Fluxo de árgon (Scm)	20
Pressão de deposição (Torr)	$1,8 \times 10^{-3}$
Temperatura (°C)	Ambiente (22 a 25)
Tempo de deposição	30'

### 2.2.2 Deposição do contacto posterior

O contacto posterior de Al foi depositado no evaporador térmico resistivo cuja fotografia se mostra na Figura 2.2.



**Figura 2.2 – Evaporador térmico resistivo utilizado na deposição do contacto posterior (câmara limpa CEMOP).**

O material a evaporar (neste caso o alumínio) foi colocado num cadinho de tungsténio, tendo-se feito passar uma corrente eléctrica pelo mesmo, que por efeito de Joule aquece até temperaturas da ordem da temperatura de fusão e vaporização do material. A deposição é feita em alto vácuo, a

câmara encontra-se com uma pressão inicial  $\sim 10^{-6}$  mbar, tendo uma pequena variação durante o processo. Depois de programar o medidor de espessuras com a densidade e a impedância do material passamos à fase de deposição. Os parâmetros utilizados em todas as deposições foram os indicados na Tabela 2.3 estando estes já otimizados.

**Tabela 2.3 – Parâmetros de deposição do Al no evaporador térmico resistivo.**

Parâmetros de deposição	
Pressão inicial (mbar)	$6 \times 10^{-6}$
Pressão final (mbar)	$\sim 4 \times 10^{-6}$
Corrente aplicada (A)	80-120
Taxa de crescimento (nm/s)	0,2-0,3

### 2.2.3 Deposição do TCO

A deposição do TCO foi feita num sistema sputtering. Neste trabalho foi utilizado IZO (óxido de índio dopado com ZnO) como contacto superior. O sistema utilizado é o que se mostra na fotografia da Figura 2.3.



**Figura 2.3 – Sistema sputtering utilizado na deposição do IZO (câmara limpa do CEMOP).**

Este sistema utiliza dois gases para a deposição, o oxigénio e o árgon. A pressão inicial da câmara é de  $\sim 10^{-6}$  mbar. Após a inserção dos gases aumenta a pressão dentro da câmara até valores de  $10^{-3}$  mbar. Todas as deposições são compostas por um pré-sputtering de 10' servindo este para eliminar a camada superficial do alvo que se forma em contacto com o ar, durante o processo de carregamento da câmara com o substrato. A deposição é feita por "steps", ou seja, a potência vai variando ao longo do tempo segundo uma receita já otimizada e que se indica na Tabela 2.4.

**Tabela 2.4 – Parâmetros de deposição para o IZO no sistema de sputtering.**

Parâmetros de deposição	
Pressão inicial (mbar)	$3 \times 10^{-6}$
Pressão de Oxigénio(mbar)	$1,9 \times 10^{-5}$
Pressão de Árgon (mbar)	$2 \times 10^{-3}$
Potência aplicada (W)	Steps*
Potência reflexa (W)	0-1
Tempo de deposição	70'
Tempo de pré-sputtering	10'

\*A potência aplicada foi feita segundo a Tabela 2.5.

**Tabela 2.5 – Variação da potência na deposição por steps.**

Potência aplicada (W)	Tempo de deposição
30	5'
40	5'
50	10'
75	50'

#### 2.2.4 Deposição das NPs metálicas

As deposições das NPs metálicas foram feitas por evaporação térmica assistida por canhão de electrões (e-beam) cuja fotografia se mostra na Figura 2.4.



**Figura 2.4 – Evaporador térmico assistido por canhão de electrões (e-beam) usado na deposição das NPs metálicas (câmara limpa do CEMOP).**

Tal como no evaporador térmico resistivo, o processo de deposição é realizado em alto vácuo com pressão  $\sim 10^{-6}$  mbar havendo também uma pequena variação durante a deposição. Depois de preparar a câmara e esperar pelo vácuo são introduzidos os valores de impedância e densidade, do material a ser depositado, no medidor de espessuras.

As deposições de NPs já estavam optimizadas, onde os melhores resultados foram com temperatura do substrato a  $250^{\circ}\text{C}$  e uma espessura de 5nm. Sendo assim os parâmetros de deposição foram os da Tabela 2.6 tanto para a prata como para o estanho, mudando apenas os valores de densidade e impedância de cada material.

**Tabela 2.6 – Parâmetros de deposição das NPs metálicas**

Parâmetros de deposição	
Pressão inicial (mbar)	$5 \times 10^{-6} - 1,5 \times 10^{-5}$
Pressão final (mbar)	$1,3 \times 10^{-5} - 1,7 \times 10^{-5}$
Corrente aplicada (A)	0,03 – 0,04
Taxa de crescimento (nm/s)	0,6
Temperatura inicial ( $^{\circ}\text{C}$ )	250
Temperatura final ( $^{\circ}\text{C}$ )	250
Espessura (nm)	$\sim 5$

Neste sistema também é feita uma pré-deposição de 10nm a 15nm para eliminar as impurezas do material depositado por este estar em contacto com o ar no acto de carregamento da câmara com o substrato. Durante esta etapa o substrato está protegido com um *shutter* para que não seja iniciada a deposição.

## 2.3 Caracterização das amostras

Todas as caracterizações foram feitas nos laboratórios do CENIMAT e do CEMOP.

### 2.3.1 Curva I-V

A curva característica I-V das células solares foi obtida num simulador solar, SPI-Sun Simulator 240<sup>A</sup> cuja fotografia se mostra na Figura 2.5. Este sistema é constituído por uma lâmpada de xénon e filtros espectrais garantindo a compatibilidade dos diversos comprimentos de onda do espectro do visível com o espectro da radiação solar. Esta lâmpada xénon é pulsada de forma a não aumentar a temperatura da célula. Este simulador dispõe de uma célula de referência para registar a potência luminosa, sendo esta arrefecida de maneira a evitar erros provenientes de influências térmicas [16].



Figura 2.5 – Simulador solar usado para medição da curva I-V (CENIMAT).

Este sistema é controlado por computador, assim os parâmetros característicos da célula ( $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF,  $\eta$ ,  $R_s$ ,  $R_p$ ) são obtidos automaticamente pelo computador.

### 2.3.2 Caracterização óptica

Para a caracterização óptica foi utilizado o espectrofotómetro de duplo feixe UV-VIS-NIR 3100 da Shimadzu cuja imagem se mostra na Figura 2.6. Foi utilizado na caracterização óptica das NPs metálicas tendo-se medido a transmitância especular e total e a reflectância.



Figura 2.6 – Espectrofotómetro usado na medição das 33nanopartícula e da reflectância (câmara escura do CEMOP).

A transmitância especular foi medida numa gama de comprimento de onda de 300 a 2500nm. Para a transmitância total e para a reflectância é necessário adaptar uma esfera integradora ISR-260 ao espectrofotómetro cuja superfície reflectora padrão é uma pastilha de sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ). Com a adaptação da esfera integradora a radiação incide na referência e na amostra, fazendo com que o fotodetector detecte a radiação proveniente de cada uma delas separadamente de maneira a comparar as duas radiações em cada comprimento de onda e obtendo o valor da grandeza final [36].

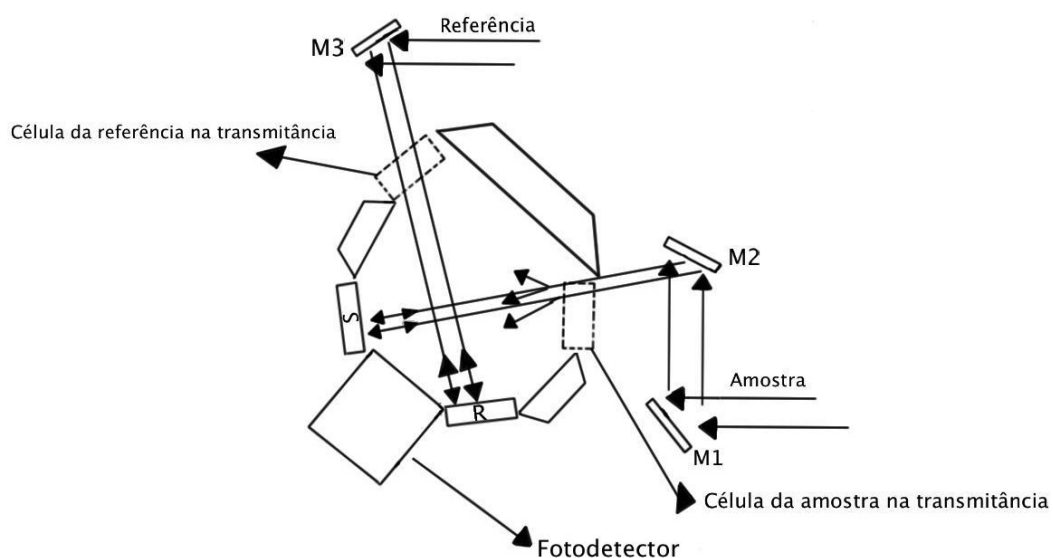


Figura 2.7 – Esquema da montagem para caracterização óptica com esfera integradora (adaptado de [36]).

Na medição da transmitância total as pastilhas de sulfato de bário são colocadas nas posições S e R. Para medição da reflectância trocamos a pastilha de sulfato de bário pela amostra. Em ambas as medições com a esfera integradora tanto as amostras como as pastilhas de sulfato de bário têm de estar direccionadas para o interior da esfera. A gama de comprimento de onda que este sistema consegue ler (para reflectância e transmitância total) é de 400 a 800nm.

O sistema é controlado por computador servindo também para a aquisição dos dados.

### 2.3.3 Resposta espectral e eficiência quântica

A resposta espectral e eficiência quântica foi medida nas células, na câmara escura do CEMOP.

O sistema é constituído por uma lâmpada, um monocromador, uma lente, um divisor de feixe, um picoamperímetro, um detector de referência, um lock-in para a amostra e outro para a referência, um controlador *chopper* e um amplificador. A Figura 2.8 mostra uma fotografia do sistema. O sistema é controlado por computador configurando os parâmetros desejados para a medição e fazendo a aquisição dos mesmos.

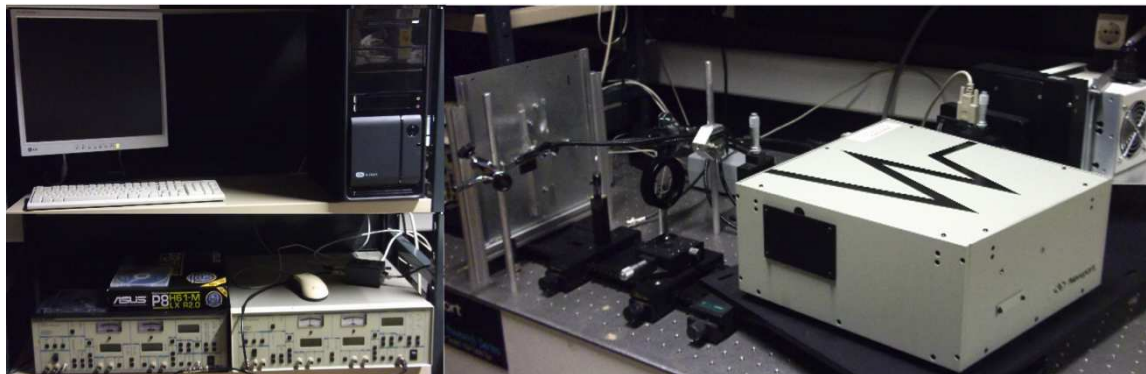
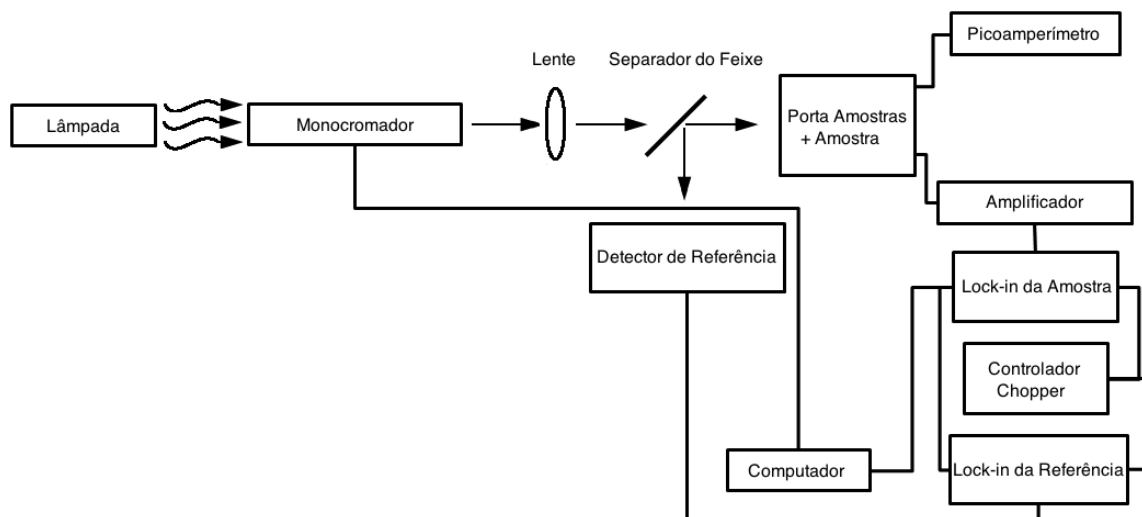


Figura 2.8 – Sistema de medição da resposta espectral e eficiência quântica (câmara escura CEMOP).



**Figura 2.9 – Esquema de funcionamento do sistema de medição da resposta espectral e eficiência quântica.**



### 3 Apresentação e discussão dos resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos nas medições da resposta espectral e eficiência quântica, da curva I-V e os resultados de transmitância e reflectância. Apenas são apresentados os resultados das melhores células. O tratamento de dados foi feito no software *Origin Pro*.

Todas as células foram feitas em substrato de vidro com dimensão de 10x10 cm. As NPs que continham SiO<sub>2</sub> foram depositadas em estado líquido por método de spray. As únicas que foram depositadas por evaporação térmica assistida por canhão de electrões foram as NPs de Ag e de Sn.

#### 3.1 Caracterização óptica das NPs

A caracterização óptica das NPs foi realizada por medidas de espectroscopia do visível, tendo-se medido a transmitância e reflectância das NPs depositadas sobre um substrato de vidro.

Foram depositados vários tipos de NPs sobre vidro corning e vidro com TCO da *solar plus*.

A Figura 3.1 mostra a transmitância de uma amostra em que foram depositadas NPs de SiO<sub>2</sub> sobre vidro *corning*.

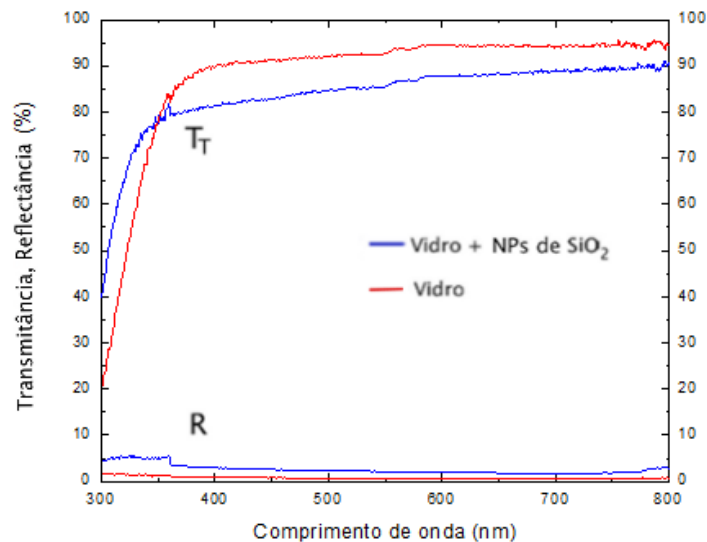
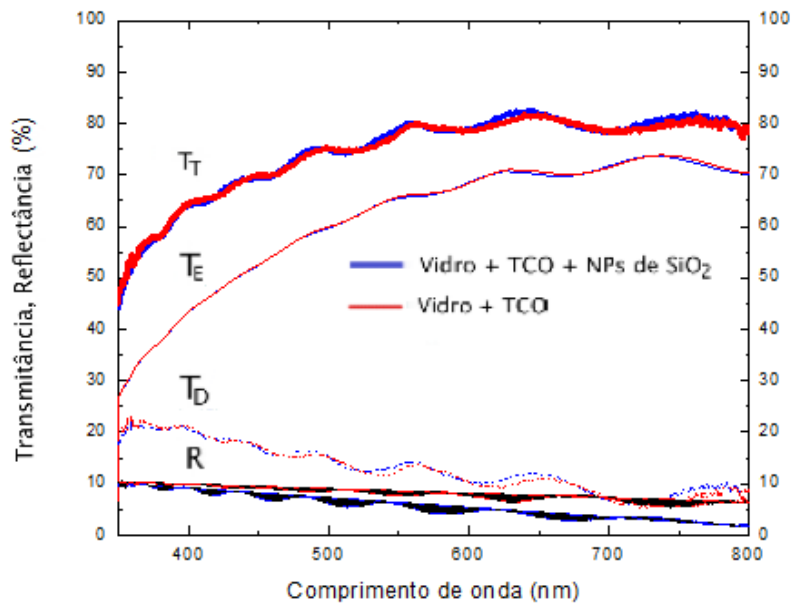


Figura 3.1 – Transmitância total e Reflectância das NPs de SiO<sub>2</sub> em comparação com o vidro.

O espectro da Figura 3.1 mostra que a transmitância do vidro diminui quando são depositadas nanopartículas de SiO<sub>2</sub>. Esta variação seria de esperar uma vez que estas nanopartículas vão absorver radiação, e esta será tanto maior quando maior for a quantidade de nanopartículas. A reflectância apresenta apenas um ligeiro aumento. No entanto há que realçar o facto do vidro com

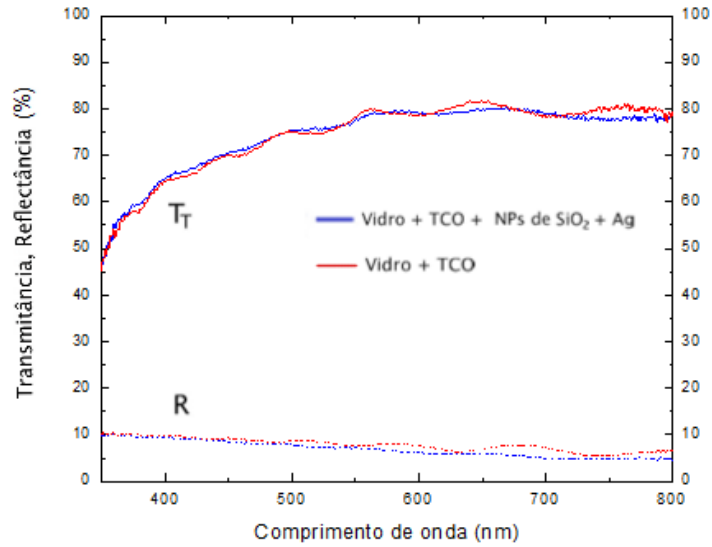
NPs começar a absorver a radiação para comprimentos de onda menores. Tal pode eventualmente estar relacionado com algum efeito de dispersão da luz por parte das NPs.

A influência da NPs de  $\text{SiO}_2$  em substrato de TCO está representada na Figura 3.2. Neste caso a transmitância e reflectância não apresenta qualquer variação, o que significa que as nanopartículas não alteram os parâmetros ópticos do TCO.



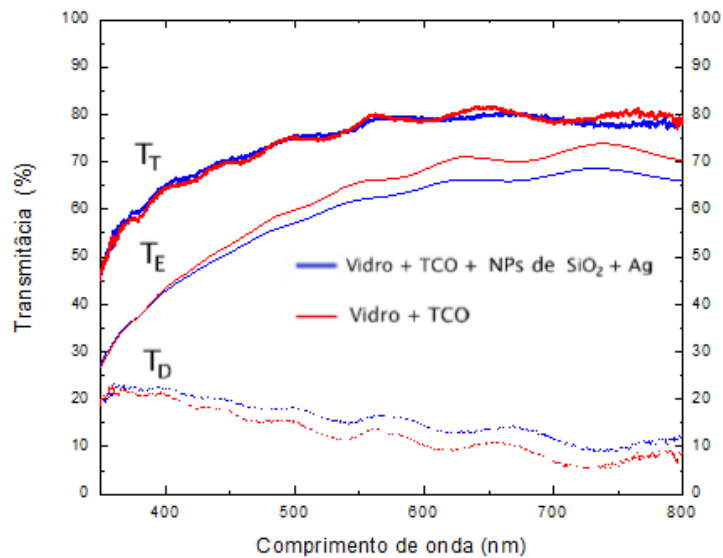
**Figura 3.2 – Transmitância total (linha contínua grossa), transmitância especular (linha contínua), transmitância difusa (linha interrompida) e reflectância (linha contínua grossa com preto) da mistura de NPs de  $\text{SiO}_2$  e de Etanol em comparação com vidro + TCO.**

Na Figura 3.3 mostram-se as curvas de transmitância total e reflectância do TCO com NPs de  $\text{SiO}_2+\text{Ag}$  depositadas. Os resultados evidenciam não haver uma variação significativa dos valores de T e R com a deposição das NPs.



**Figura 3.3 – Transmissância total (linha contínua) e Reflectância (linha interrompida) das NPs de  $SiO_2$  + Ag depositadas sobre TCO + vidro em comparação com o TCO + vidro.**

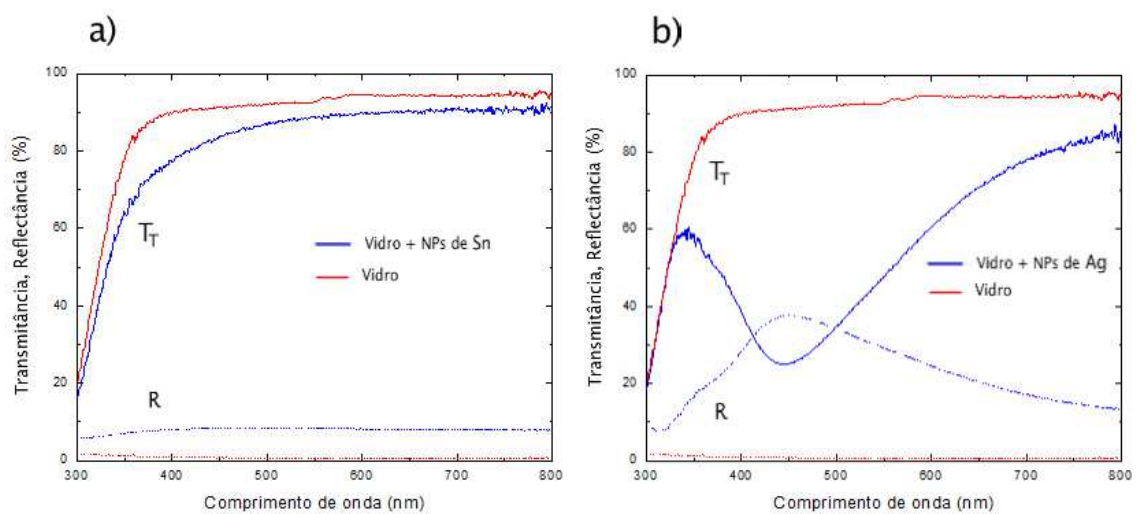
Relativamente à transmissância total, reflectância e transmissância difusa o gráfico da Figura 3.4 mostra que  $T_T$  do TCO com NPs de  $SiO_2$ +Ag depositadas é semelhante à transmissância do vidro com TCO, mas a  $T_E$  tem uma diminuição que corresponde ao aumento da  $T_D$ . Os resultados evidenciam não haver uma variação significativa dos valores de T e R com a deposição das NPs.



**Figura 3.4 – Transmissância total (linha contínua grossa), transmissância especular (linha contínua normal) e transmissância difusa (linha interrompida) do vidro + TCO comparado com vidro + NPs de  $SiO_2$  + Ag.**

Estes substratos foram utilizados em células PIN, pois seria expectável que o aumento da transmitância difusa contribuísse para um aumento da eficiência da célula, no entanto esta células ficaram em curto-circuito provavelmente devido à espessura das nanopartículas ser superior à espessura da camada p da célula. Significa que esta não será uma boa solução para a introdução de nanopartículas na estrutura da célula.

Estudaram-se também NPs de Sn e de Ag depositadas em vidro corning a 250°C, utilizando condições de deposição previamente estudadas, num sistema de evaporação térmica assistido por canhão de electrões seguindo os parâmetros da Tabela 2.6. Ambas as NPs (Ag e Sn) foram depositadas com uma massa de material equivalente a uma espessura de ~5nm. Os gráficos obtidos para a transmitância e reflectância apresentam-se na Figura 3.5 a) e b).



**Figura 3.5 – Transmitância total (linha contínua) e reflectância (linha interrompida) das NPs de Sn a) e de Ag b).**

Os gráficos indicam que a transmitância do vidro com NPs de Sn tem uma diminuição da transmitância e um aumento da reflectância, na gama de comprimentos de onda estudada. Com NPs de Ag o espectro de transmitância apresenta uma forte diminuição na zona do visível aproximadamente nos 450nm que está relacionada com um pico de plasmónica típico destas nanopartículas. O pico no espectro de reflectância confirma essa possibilidade.

As NPs de Ag foram também depositadas sobre outro TCO, AZO (ZnO:Al, 98:2) e analisados os espectros de transmitância e reflectância. Na Figura 3.6, mostram-se os resultados de T<sub>T</sub> e R e como se pode observar a T<sub>T</sub> apresenta dois picos de absorvância mínima a que corresponde uma reflectância máxima. Estes dois picos podem estar associados a picos distintos de plasmónica, o primeiro entre os 650nm e os 700nm e o segundo entre os 475nm e os 535nm, provavelmente devido a NPs com tamanhos diferentes. Este efeito foi explicado no subcapítulo 1.8.3.

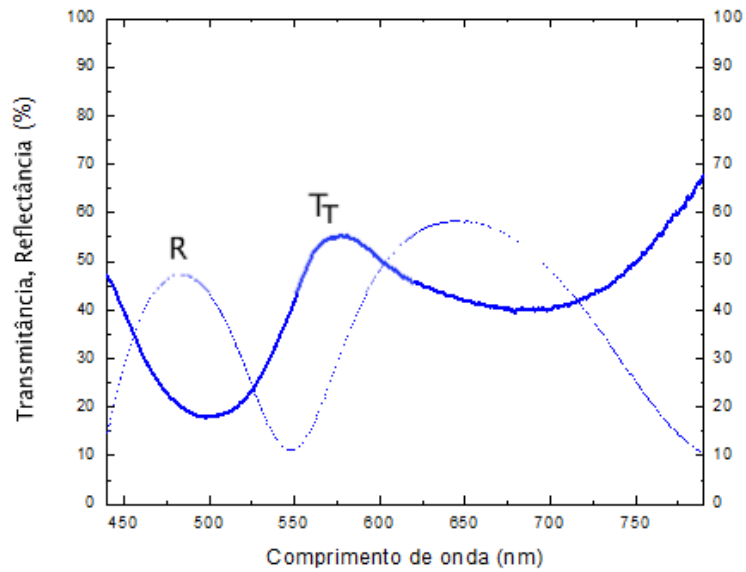


Figura 3.6 – Transmitância total (linha contínua) e reflectância (linha interrompida) da amostra de NPs de AZO+NPs Ag.

### 3.2 Células solares

#### 3.2.1 Estrutura das células solares

Neste trabalho foram testadas duas estruturas diferentes de células solares, nomeadamente estrutura PIN e NIP.



Figura 3.7 – Estrutura das células solares desenvolvidas neste trabalho.

Todas as células seguiram o seguinte esquema de numeração para que, posteriormente, seja possível a identificação da célula medida como podemos ver na Figura 3.8.



**Figura 3.8 – Esquema de numeração das células**

Para obter-se a célula com este esquema, a deposição foi feita em vidro de 10x10 cm, onde as camadas são depositadas segundo a sequência camada P, camada I, seguida da camada N, se for estrutura PIN ou então se for NIP primeiramente é feita a camada N e a última é a camada P. A célula é depois cortada em tiras com cerca de 2cmx10cm. A camada final é sempre o contacto eléctrico que pode ser metal no caso da PIN mas terá de ser um contacto transparente e condutor no caso da NIP. A luz incide sempre pela camada P de modo a diminuir as perdas. No caso em estudo os contactos realizados têm duas dimensões diferentes (como indicado na Figura 3.8) e são realizados vários contactos utilizando para isso uma máscara mecânica. Deste modo o material do contacto é depositado apenas nas zonas abertas da máscara, neste caso círculos.

### 3.2.2 Caracterização electro-óptica

Como já referido anteriormente, a medição da curva I-V das células foi feita no simulador solar SPI-Sun Simulator 240A. A eficiência quântica foi medida apenas em células com diâmetro de 2,5 mm devido à limitação do equipamento, que apenas consegue medir células com este diâmetro.

A primeira célula estudada foi sem NPs e com estrutura PIN, tendo-se medido a resposta espectral e a curva I-V. A estrutura da célula foi a indicada na Figura 3.9:

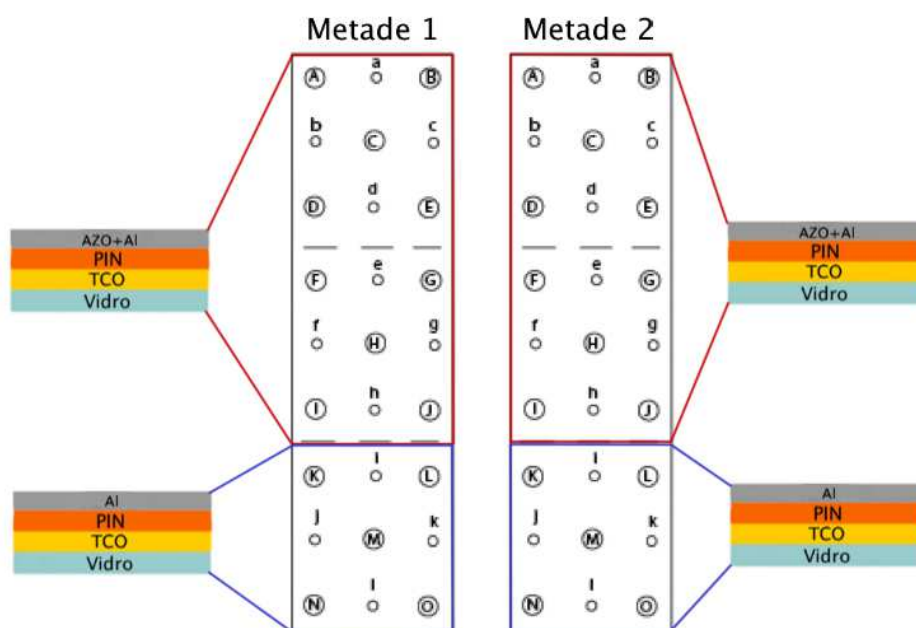


Figura 3.9 – Estrutura da primeira célula estudada (MSC52).

A primeira metade a zona constituída por AZO + Al tem um AZO menos condutor do que o da segunda metade. O objectivo foi comparar a curva I-V das duas metades e assim verificar a influência da condutividade do TCO. Após a medição de todas as células, foi calculado a média de cada parâmetro e seleccionada a melhor metade da célula. As tabelas seguintes mostram a comparação entre a célula só com alumínio ou com AZO + alumínio como contacto posterior e também a influência de se usar um AZO menos condutor.

Tabela 3.1 – Dados da metade da célula com AZO menos condutor (metade 1).

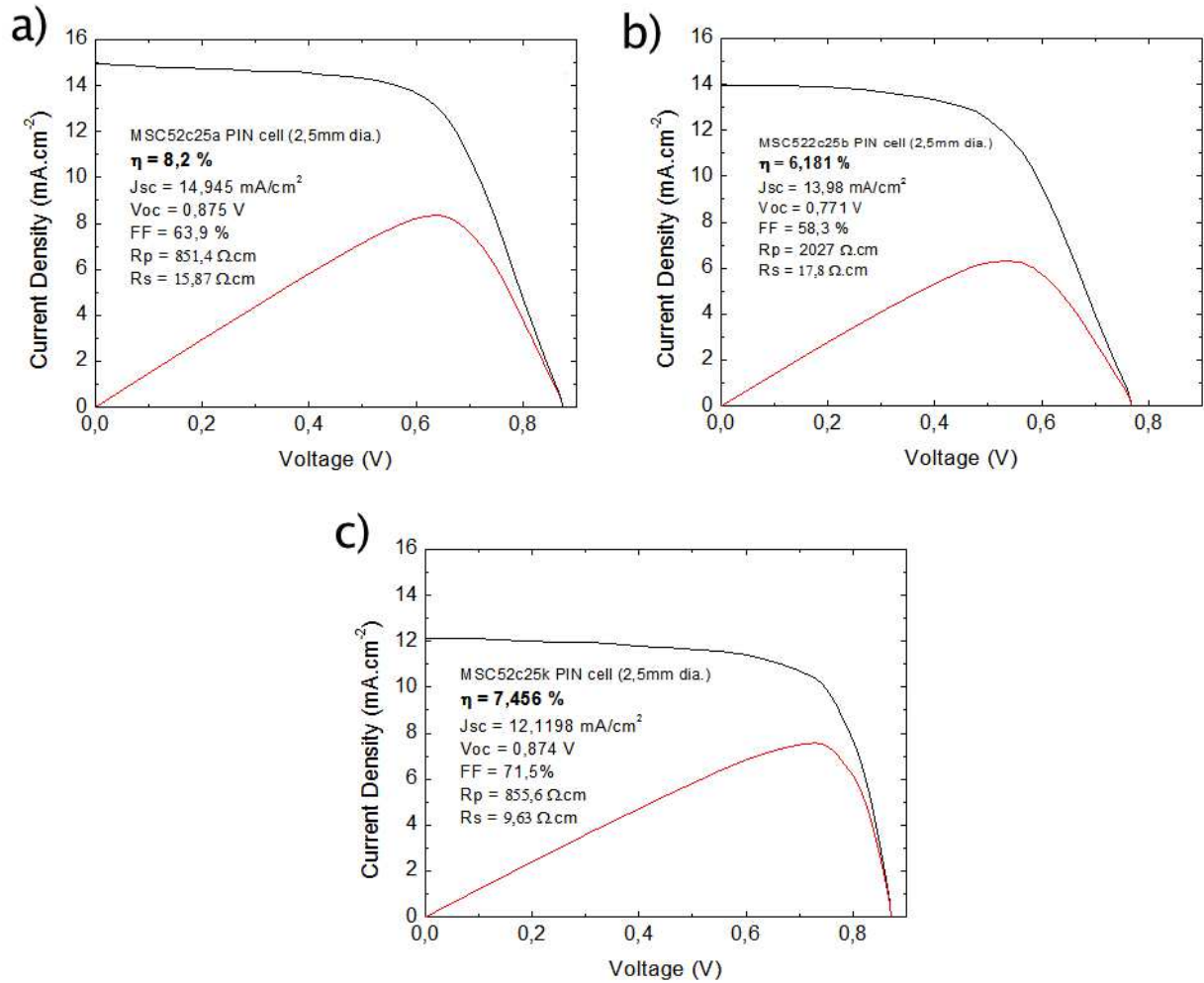
Diâmetro da célula	Parâmetros	Melhor célula (AZO+Al)	Melhor célula (Al)	Média (AZO+Al)	Média (Al)
2,5mm	I <sub>sc</sub> (mA)	0,73	0,60	0,70	0,60
	V <sub>oc</sub> (V)	0,88	0,87	0,85	0,87
	FF (%)	63,9	71,5	59,9	65,6
	η (%)	8,2	7,5	7,1	6,9
5mm	I <sub>sc</sub> (mA)	2,90	2,44	2,72	2,44
	V <sub>oc</sub> (V)	0,88	0,88	0,86	0,89
	FF (%)	62,3	73,0	58,2	71,5
	η (%)	7,9	7,9	6,9	7,7

**Tabela 3.2 - Dados da metade da célula com AZO mais condutor (metade 2).**

Diâmetro da célula	Parâmetros	Melhor célula (AZO+Al)	Melhor célula (Al)	Média (AZO+Al)	Média (Al)
2,5mm	I <sub>sc</sub> (mA)	0,69	0,62	0,67	0,60
	V <sub>oc</sub> (V)	0,77	0,81	0,76	0,80
	FF (%)	58,3	62,2	55,7	63,6
	η (%)	6,2	6,3	5,7	6,2
5mm	I <sub>sc</sub> (mA)	2,81	2,38	2,63	2,41
	V <sub>oc</sub> (V)	0,78	0,81	0,76	0,81
	FF (%)	59,8	63,7	53,7	59,7
	η (%)	6,6	6,2	5,4	5,8

Os resultados mostram que as células produzidas com o AZO menos condutor possuem melhores resultados em todos os parâmetros. Quanto à comparação entre a parte que tem AZO + Al e a parte que tem só Al como contacto posterior verifica-se, na maior parte dos parâmetros característicos, uma melhoria com contacto AZO + Al excepto para o FF o contacto só com Al é melhor.

Na Figura 3.10 e na Figura 3.11 estão os gráficos da curva I-V para as células com diâmetro de 2,5mm e 5mm respectivamente.



**Figura 3.10 – Curva I-V das melhores células com diâmetro de 2,5mm. A preto a densidade de corrente e a vermelho a densidade de potência. Temos como contacto posterior a) AZO menos condutor + Al, b) AZO mais condutor + Al e c) Al.**

Podemos verificar o que foi dito anteriormente, um FF melhor para a célula com Al como contacto posterior e uma melhor eficiência,  $V_{oc}$  e  $J_{sc}$  para a célula com AZO + Al como contacto posterior.

Com este estudo verificamos que com a aplicação de um AZO (mais condutor) + Al como contacto posterior obtemos melhores resultados na maioria dos parâmetros medidos. Sendo assim é preferível a utilização deste contacto para futuras células.

O mesmo acontece nas células com 5mm de diâmetro como mostra a Figura 3.11.

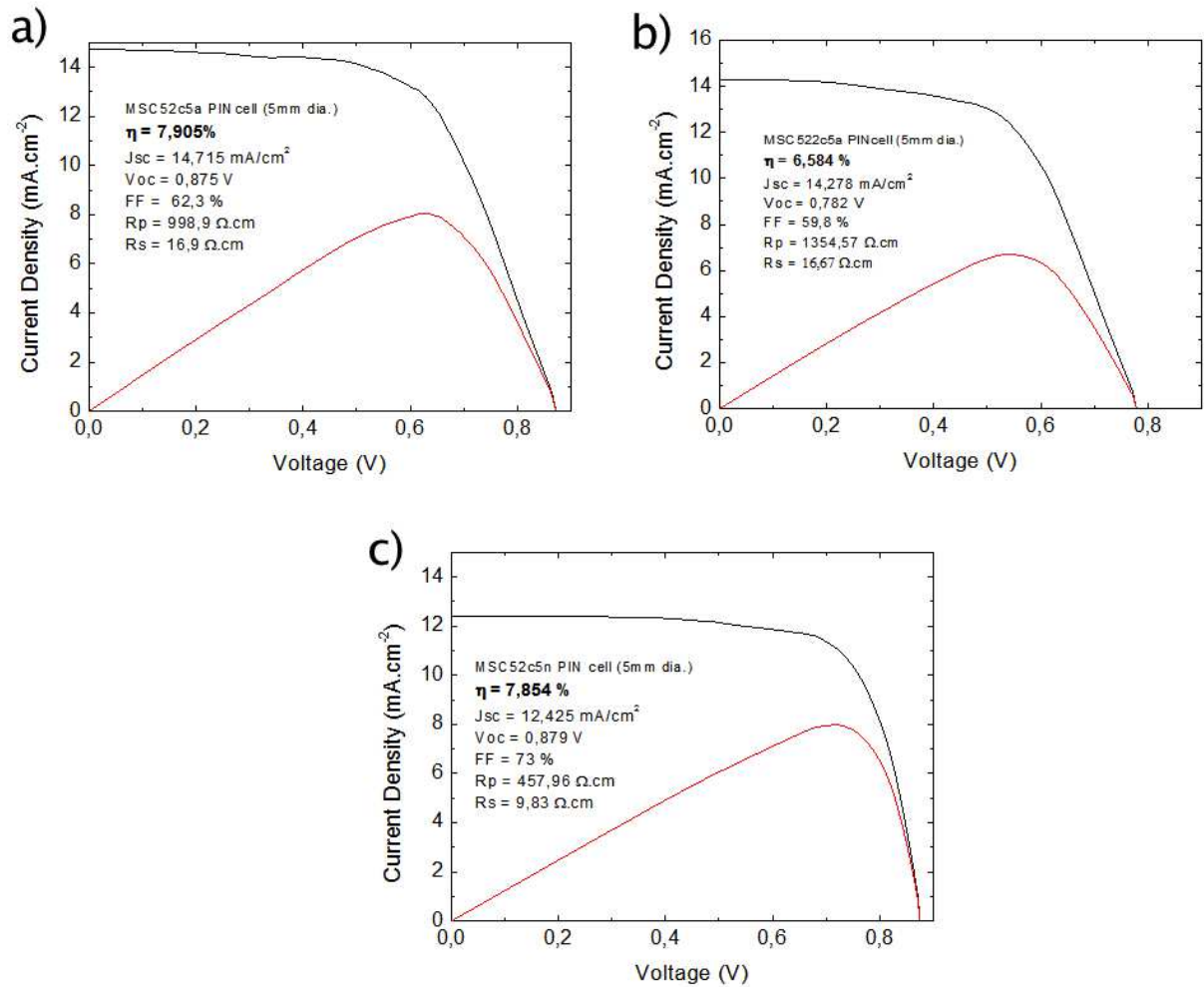


Figura 3.11 - Curva I-V das melhores células com diâmetro de 5mm. A preto a densidade de corrente e a vermelho a densidade de potência. Temos como contacto posterior a) AZO menos condutor + Al, b) AZO mais condutor + Al e c) Al.

A medição da eficiência quântica foi feita apenas na melhor célula, ou seja, a da metade 1.

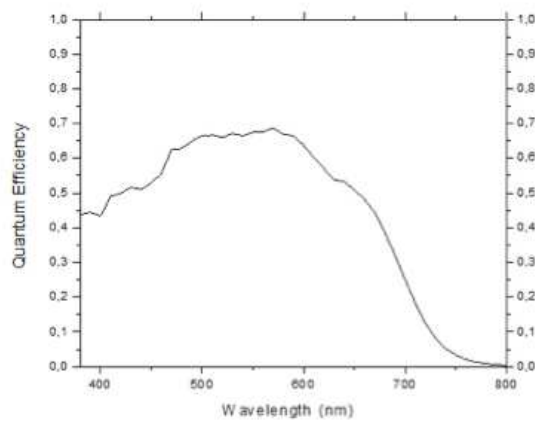


Figura 3.12 – Eficiência quântica da célula da metade 1.

Para a célula NIP semitransparente seguinte, foi feito o estudo da aplicação de NPs de  $\text{SiO}_2$  por cima da célula e antes do IZO, ou seja, entre a camada tipo-p e o IZO. A sua estrutura é a indicada na Figura 3.13.

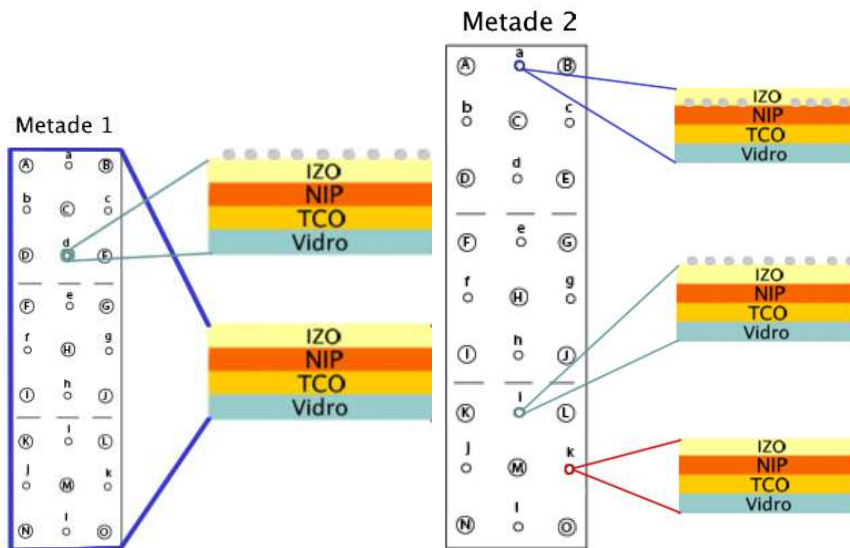
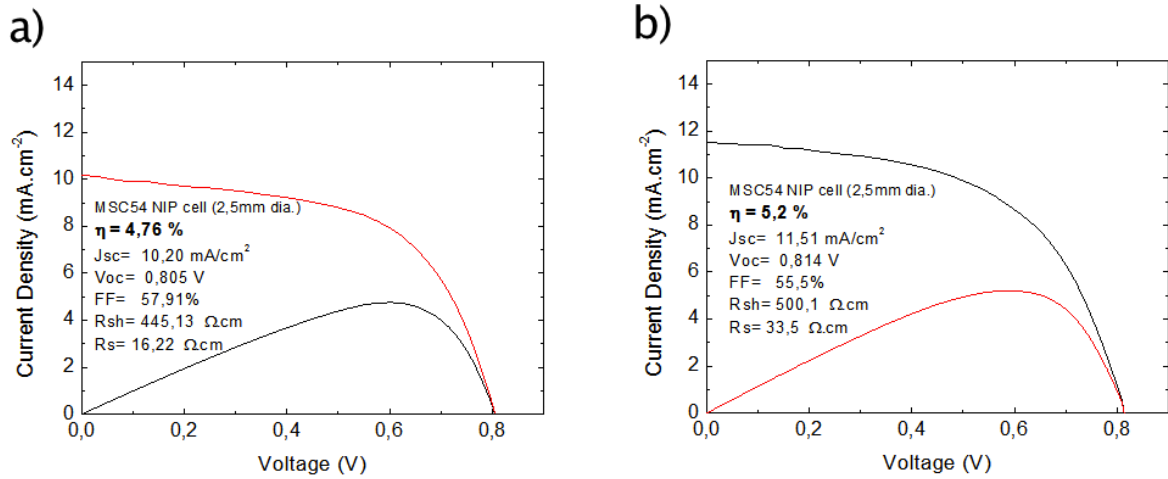


Figura 3.13 - Estrutura da célula NIP (MSC54).

Na metade 1 as NPs de  $\text{SiO}_2$  foram depositadas sobre o contacto transparente, ou seja, foram medidas algumas células antes de colocar as NPs e imediatamente depois de colocar as NPs para uma possível comparação. Na metade 2 as NPs de  $\text{SiO}_2$  foram depositadas, numa parte da mesma, antes de depositar o IZO e a outra parte da célula ficou sem NPs. Posteriormente também foram depositadas NPs nesta metade (célula i).

As figuras obtidas mostraram que os resultados das curvas I-V, foram melhores na metade 2, pois na metade 1 houve muitas células em curto circuito. Uma das possíveis explicações é que as NPs serviram como camada protectora da célula em termos de curto-circuitos que se verificaram frequentemente quando o IZO é depositado sobre a célula. A explicação prende-se com o facto de poder existir penetração do índio para dentro da célula durante a deposição da camada de IZO, causando curto-circuitos.



**Figura 3.14 – Curva I-V da célula *d* da metade 1. Resultado obtido em a) antes de aplicar NPs de SiO<sub>2</sub> e em b) depois de aplicar NPs de SiO<sub>2</sub>.**

As curvas I-V medidas antes e imediatamente depois da aplicação das NPs SiO<sub>2</sub> mostram uma melhoria ligeira na eficiência,  $J_{SC}$ ,  $V_{OC}$  e  $R_{sh}$ , mas por outro lado a  $R_s$  e o FF piorou.

Os resultados obtidos na metade 2 (estrutura da Figura 3.13) mostraram ser melhores pelo que nesta metade foram comparadas as diferentes estruturas de células em termos de eficiência quântica e curva I-V. Para comparar os resultados escolheram-se células todas com diâmetro de 2,5mm. Os resultados obtidos são os que se mostram na Figura 3.15.

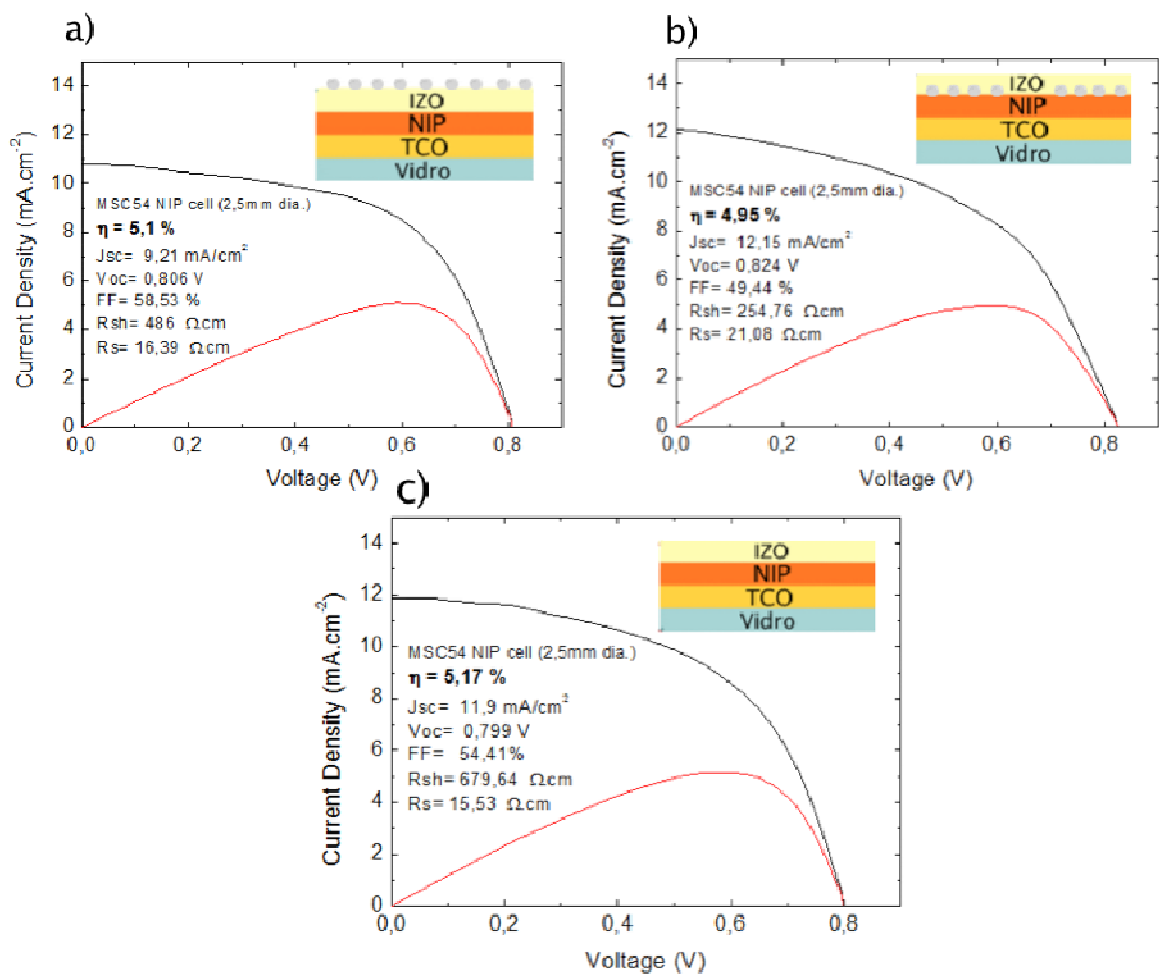
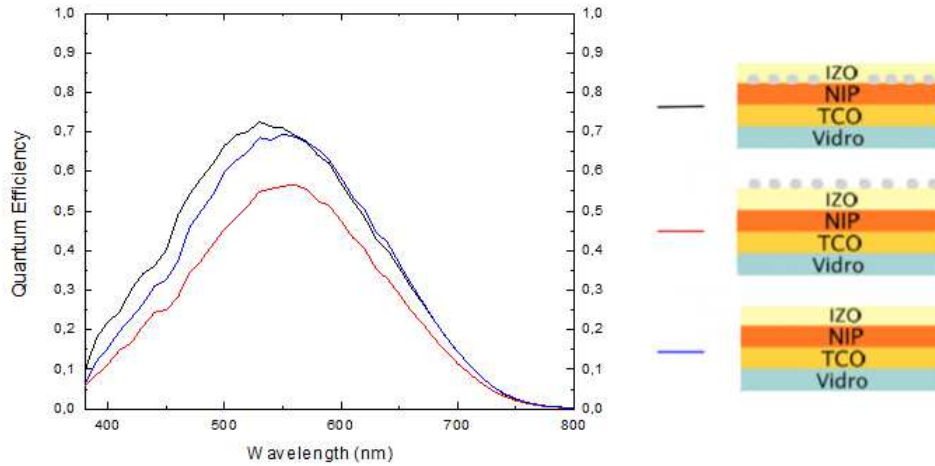


Figura 3.15 – Curva I-V das células com diferentes estruturas. Onde as células são: a) célula *i*, b) célula *a* e c) célula *k*

Como referido anteriormente as células da metade 2 tinham todas as eficiências parecidas pelo que a sua comparação após depositar as NPs é viável. Na célula *a* (com NPs antes do IZO) o valor de  $J_{sc}$  e o  $V_{oc}$  são maiores, por outro lado o FF, a  $R_{sh}$  e a  $R_s$  é menor do que nas outras. A célula *i* (com NPs depois do IZO) tem o FF maior, por outro lado temos um valor de  $J_{sc}$  inferior às outras duas células e quanto às resistências em série e paralelo tem um valor intermédio em relação às outras células. Por ultimo a célula *k* (sem NPs) tem o menor  $V_{oc}$ , um valor de  $J_{sc}$  e um FF intermédio mas é a célula com melhor  $R_{sh}$  e  $R_s$ . Portanto, em geral as introdução de nanopartículas nesta célula não contribui para um aumento do rendimento, antes pelo contrário.

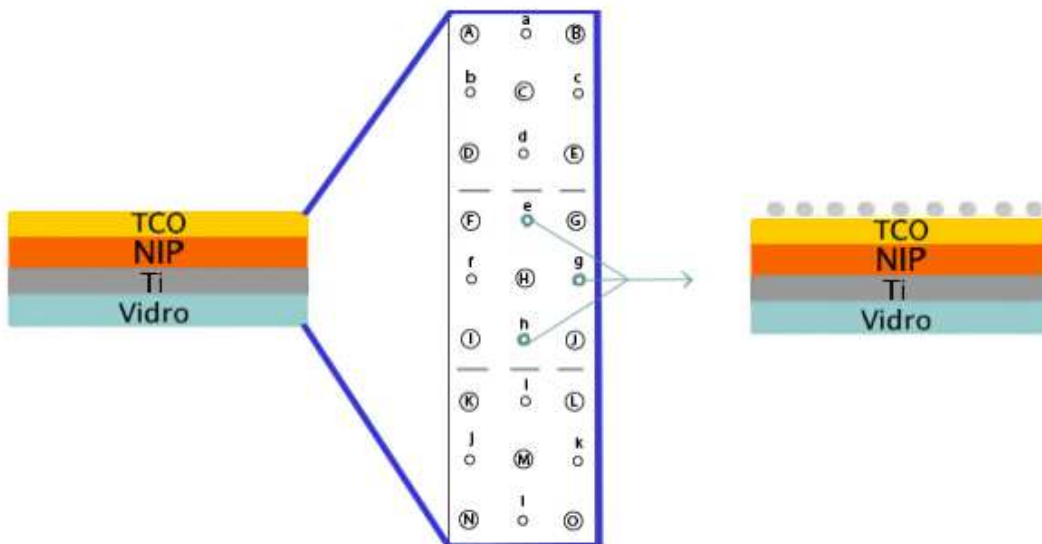


**Figura 3.16 – Eficiência quântica das três células: sem NPs, com NPs por cima do IZO e com NPs entre a camada n e o IZO.**

A melhor configuração em termos de eficiência quântica, é a que tem NPs antes do IZO. A eficiência quântica piora nas células com NPs depois da camada de IZO.

Os resultados indicam que apesar de se observar um aumento na eficiência quântica das células com NPs depositadas antes da camada de IZO, e isso corresponder a um aumento na corrente da célula, a perda no factor de forma leva que o rendimento seja inferior ao da célula sem NPs.

Para além das células semitransparentes foram também testadas as NPs em células NIP com um dos elétrodos metálicos.



**Figura 3.17 – Estrutura da célula NIP com Ti como contacto posterior (MSC57)**

Nesta célula (NIP) os contactos utilizados foram o IZO e o Ti. Foi medida a curva I-V e posteriormente foram escolhidas algumas das melhores células para deposição das NPs por cima das mesmas. As células escolhidas foram a **e**, **g** e a **h** onde medimos a curva I-V antes e imediatamente após a deposição das NPs.

Para a primeira e a segunda célula (**e** e **g** respectivamente), foram aplicadas NPs de  $\text{SiO}_2$ .

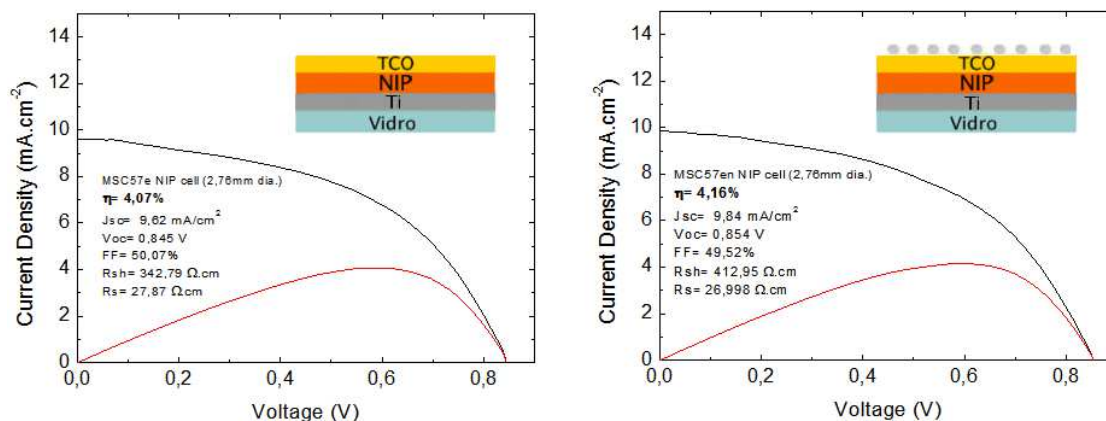


Figura 3.18 – Curva I-V antes (à esquerda) e depois (à direita) da aplicação de NPs de  $\text{SiO}_2$  (célula **e**).

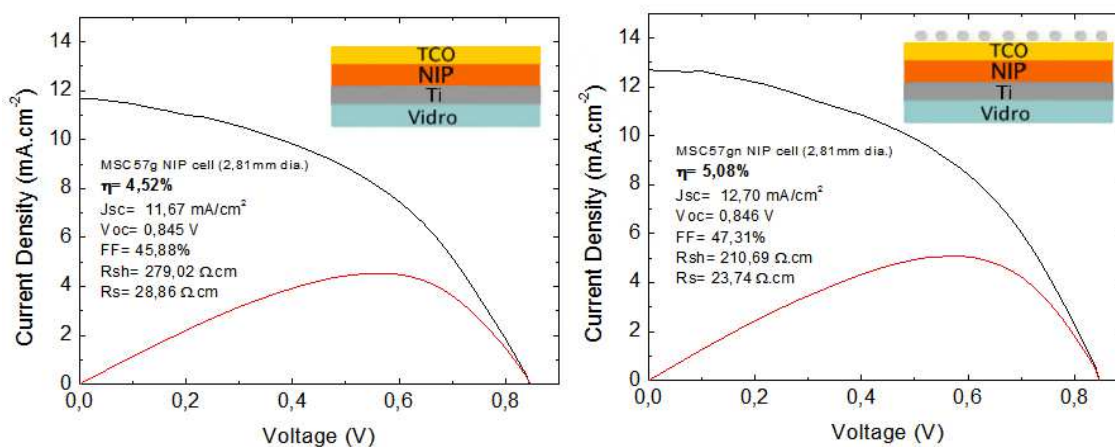


Figura 3.19 - Curva I-V antes (à esquerda) e depois (à direita) da aplicação de NPs de  $\text{SiO}_2$  (célula **g**).

Os resultados obtidos quer na célula **e** quer na célula **g** mostram uma melhoria, em geral, dos parâmetros medidos. Na célula **e** há uma ligeira melhoria em relação à eficiência de conversão, ao valor de  $J_{SC}$ , ao  $V_{OC}$ , às resistências em série e paralelo e uma ligeira diminuição no FF. Quanto à célula **g** temos uma melhoria em todos os parâmetros medidos em especial na eficiência de conversão é mais significativa nesta célula, apenas houve um ligeiro aumento da  $R_s$ .

Havendo disponibilidade de nanopartículas de CuS estas foram também testadas na célula **h**. As curvas I-V obtidas estão representadas nos gráficos da Figura 3.20.

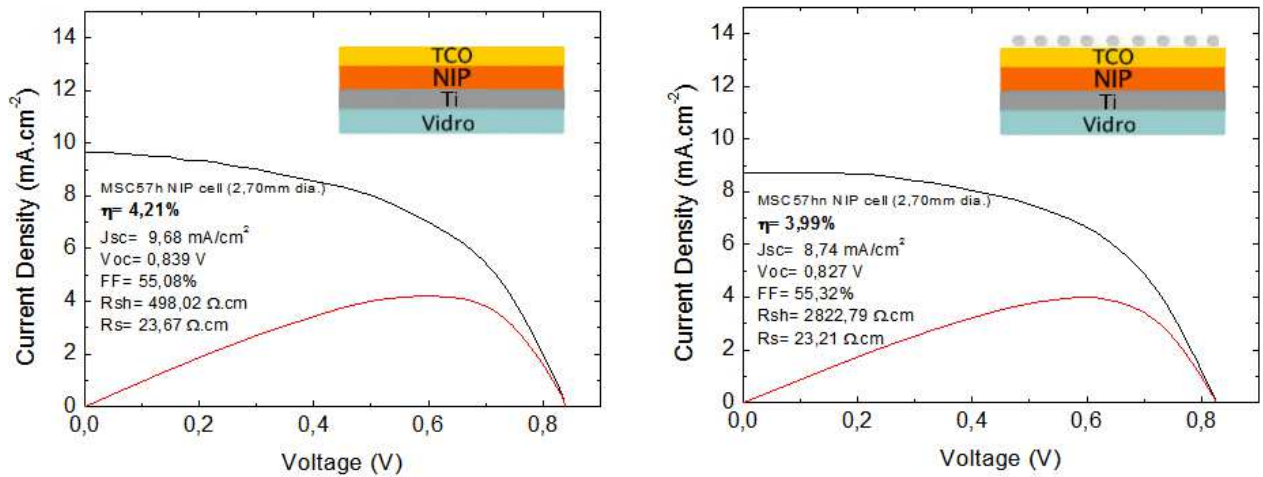


Figura 3.20 - Curva I-V antes (à esquerda) e depois (à direita) da aplicação de NPs de CuS+H<sub>2</sub>O (célula h).

Com seria de esperar, as nanopartículas de CuS absorvem a radiação visível e portanto não se observa uma melhoria no rendimento mas houve uma melhoria substancial no valor de  $R_{sh}$ . Neste caso seria desejável testar as NPs como camada posterior.

Como estudo final foram testadas as NPs de Ag numa célula uma vez que estas tiveram resultados positivos no que diz respeito ao estudo da espectroscopia do visível. Para efeitos de comparação foram depositadas NPs apenas em metade da célula. A estrutura da célula utilizada é a indicada na Figura 3.21. Como TCO foi usado o AZO sobre a qual foi depositada a célula (NIP) e como contacto posterior foi utilizado IZO.

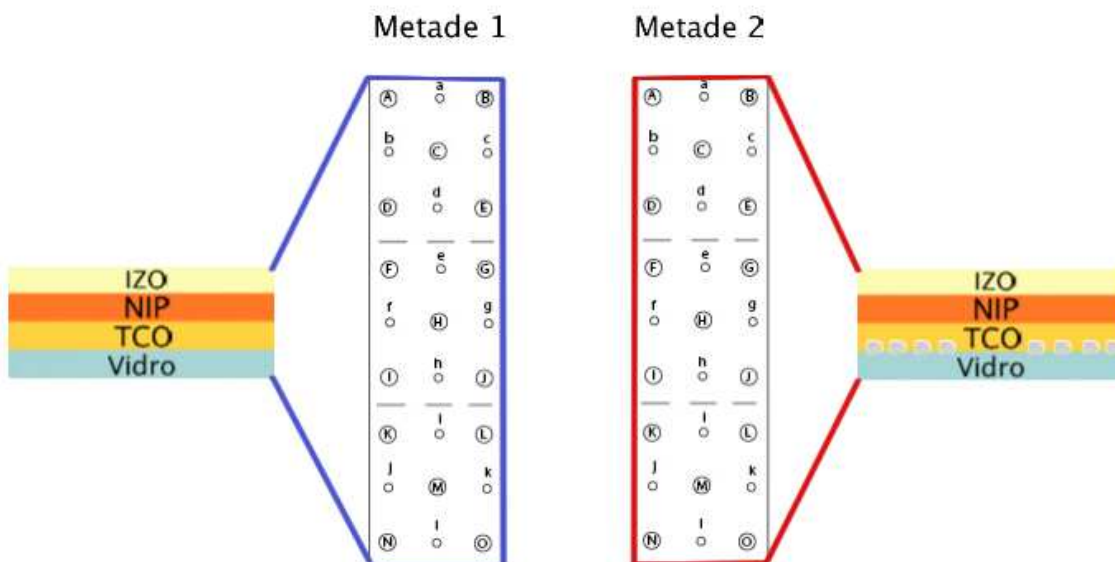


Figura 3.21 – Estrutura célula NIP (MSC74), metade 1 sem NPs e metade 2 com NPs de Ag.

As curvas I-V obtidas estão representadas na Figura 3.22 e na Figura 3.23.

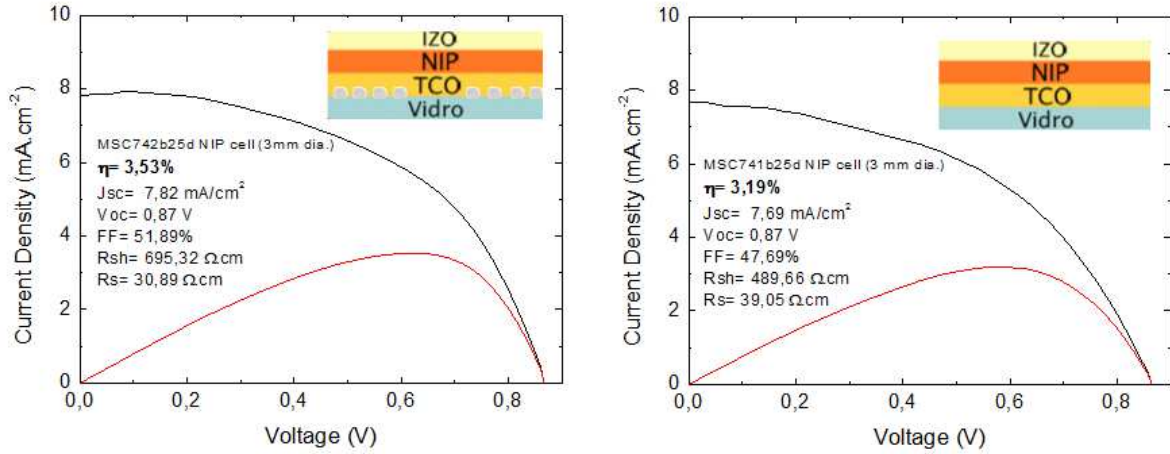


Figura 3.22 – Curva I-V das melhores células (com e sem NPs) de menor diâmetro.

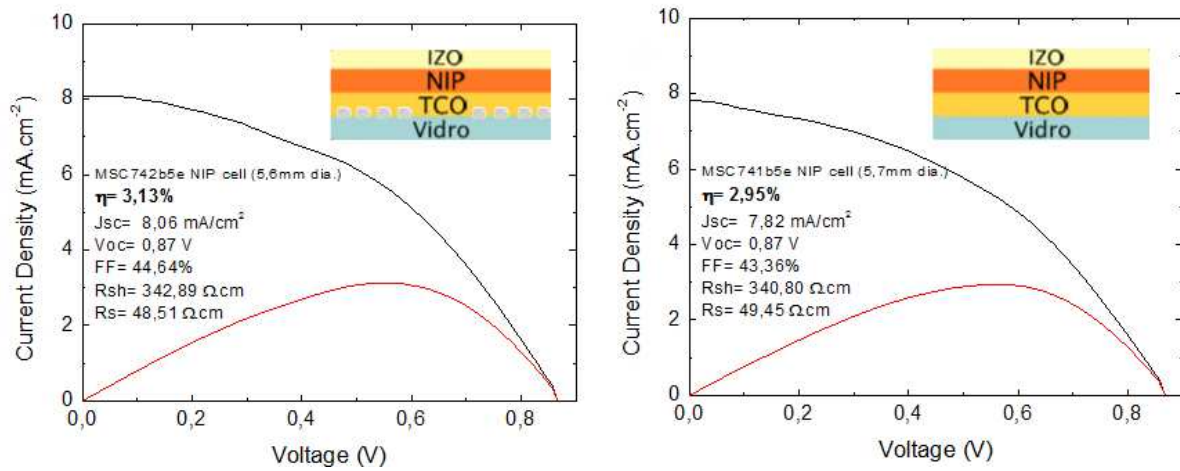


Figura 3.23 - Curva I-V das melhores células (com e sem NPs) de maior diâmetro.

Como se pode observar a eficiência de conversão das células melhorou com as NPs, esta reflecte um incremento na corrente e no factor de forma e mesmo nas de maior área é notória um aumento da eficiência.



#### 4 Conclusões gerais e perspectivas futuras

Para além dos objectivos enunciados na tese, o trabalho realizado teve um componente prática muito grande e que ocupou uma boa parte do tempo dispendido na tese. Toda a componente experimental utilizada na realização da tese nunca tinha sido abordada em nenhuma disciplina do curso, pelo que quer as técnicas quer os princípios físicos envolvidos nas caracterizações/produção do material, tiveram de ser estudados.

Apesar das limitações devido à necessidade de aprendizagem sobre o funcionamento das técnicas e adaptação ao funcionamento do laboratório, o uso do sistema de deposição das células esteve também limitado pelo grande número de trabalhos de investigação em curso no laboratório.

Este trabalho permitiu obter uma formação muito abrangente sobre células solares de silício amorfo, que engloba, a preparação dos substratos, deposição das diferentes camadas e caracterização das mesmas, o conhecimento das técnicas de caracterização e produção.

Quanto ao objectivo específico da tese a optimização de células de silício amorfo com NPs, devido às condicionantes referidas, no caso particular das NPs de Ag apenas foram utilizadas na realização de uma célula.

Podemos verificar que no primeiro estudo feito com NPs de  $\text{SiO}_2$ , célula MSC54, as NPs depositadas antes do contacto superior (IZO) pode ser utilizada futuramente como camada protectora da célula, pois esta impediu a penetração do índio para dentro da célula durante a deposição do IZO, uma vez que a metade da célula que não tinha estas NPs ficou maioritariamente em curto-circuito. Quanto à colocação destas NPs por cima da célula não resultou num aumento significativo.

Na célula MSC57 foi feito o estudo com NPs também de  $\text{SiO}_2$  e com NPs de CuS. Quanto às NPs de  $\text{SiO}_2$  podemos concluir que os aumentos são apenas ligeiros logo a utilização destas NPs não irá ser viável para futuros estudos. Em relação às NPs de CuS os resultados não foram positivos pois este tipo de NPs absorve a radiação visível logo teria de ser feito outro estudo com as NPs como camada posterior.

As NPs de Ag, foram incorporadas numa célula e observou-se que em todos os parâmetros característicos houve uma melhoria em praticamente todas as células medidas. Estas NPs podem ser estudadas futuramente uma vez que os resultados foram razoavelmente positivos em todos os parâmetros característicos.

Quanto à caracterização óptica também se obtiveram resultados interessantes, tendo observado os picos de plasmónica típicos das nanopartículas de Ag.

O estudo das NPs nas células é uma área relativamente recente que poderá ser optimizada no futuro. Optimização esta que pode ser feita em termos de materiais já utilizados através da variação dos parâmetros de deposição e também aprofundar o estudo de outros materiais que ainda estão em fase inicial de estudo.



## 5 Bibliografia

- [1] GOMES, L. I. P. - **Células Solares Semi-transparentes de Silício Amorfo Micro / Nanocristalino**. Lisboa: Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2009. Dissertação de Mestrado
- [2] BARROS, S. da C. F. - **Texturization of ZnO : Al thin films and their application in a-Si : H thin film solar cells**. Lisboa: Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 2009. Dissertação de Mestrado
- [3] "The History of Solar." [Online]. Available: [http://www1.eere.energy.gov/solar/pdfs/solar\\_timeline.pdf](http://www1.eere.energy.gov/solar/pdfs/solar_timeline.pdf). [Accessed: 05-Aug-2013].
- [4] LUQUE, A. and HEGEDUS, S. - **Handbook of Photovoltaic Science and Engineering**. 1<sup>a</sup> ed. England: Wiley editorial, 2003.
- [5] MANGERSNES, K. - **Back-contacted back-junction silicon solar cells**. Noruega: Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Oslo, 2010. Dissertação de Doutoramento.
- [6] BERLENGA, J. F. F. - **Estudo de viabilidade de uma instalação fotovoltaica num edifício existente**. Lisboa: Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, 2012. Dissertação de Mestrado
- [7] MARTINS, R., FERREIRA, I., FORTUNATO, E. and GUIMARÃES, L. - **Materiais e dispositivos fotovoltaicos**. Lisboa: Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.
- [8] SANTOS, M. G. S. - **Fabrico e modulação de células solares orgânicas do tipo BHJ**. Aveiro: Universidade de Aveiro, 2011. Dissertação de Mestrado
- [9] PENNANEN, A. - **Enhancing Silicon Solar Cell Efficiency With Metal Nanoparticles**. Finland: University of Jyväskylä, 2009.
- [10] RODRIGUES, C. N. - **Centrais Solares Fotovoltaicas ligadas à rede eléctrica**. Lisboa: Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, 2008.
- [11] BASU, S. - **Crystalline Silicon - Properties and Uses**. 1<sup>a</sup> ed. Croatia: InTech, 2011. ISBN 978-953-307-587-7.
- [12] MATEUS, T. P. - **Optimização do Processo de Fabrico de Painéis Fotovoltaicos de Silício Amorfo**. Lisboa: Faculdade de Ciências e Tecnologias, Universidade Nova de Lisboa, 2010. Dissertação de Mestrado.
- [13] PINTO, C. C. R. - **Estudo de um processo de formação de fitas de silício por CVD para aplicações fotovoltaicas**. Lisboa: Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 2008. Dissertação de Doutoramento.
- [14] GUIMARÃES, M. - **Comportamento de Células Solares Fotovoltaicas de Si-a em Campo e sua Degradação**. Lisboa: Faculdade de Ciências e Tecnologias, Universidade Nova de Lisboa, 2010. Dissertação de Mestrado
- [15] ÁGUAS, H. M. B. - **Dispositivos de Estrutura Metal / Isolante / Semicondutor - MIS: Aplicação a Sensores de Posição de Silício Amorfo**. Lisboa: Faculdade de Ciências e Tecnologias, Universidade Nova de Lisboa, 2005. Dissertação de Doutoramento

- [16] RANIERO, L. J. - **PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS DE SILÍCIO NANO-ESTRUTURADO PRODUZIDO POR PLASMA DE 27,12 MHz**. Lisboa: Faculdade de Ciências e Tecnologias, Universidade Nova de Lisboa, 2006. Dissertação de Doutoramento.
- [17] COSTA, M. - **Energia Fotovoltaica, manual sobre tecnologias, projecto e instalação**. 1ª ed. 2004.
- [18] CHOPRA, K. L., PAULSON, P. D. and DUTTA, V. - Thin-film solar cells: an overview. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**. ISSN 1099-159X. Vol. 12, nº 23 (2004), p. 69–92.
- [19] DEKKERS, J. M. - **Transparent Conducting Oxides on Polymeric Substrates by Pulsed Laser Deposition**. Netherlands: Faculty of Science and Technology and Institute for Nanotechnology, University of Twente, 2007. Dissertação de Doutoramento
- [20] SONG, D - **Zinc Oxide TCOs ( Transparent Conductive Oxides ) and Polycrystalline Silicon Thin-Films for Photovoltaic Applications**. Australia: Centre for Photovoltaic Engineering, University of New South Wales, 2005. Dissertação de Doutoramento
- [21] GANDIA, J. J. and CÁRABE, J. - Thin-film-silicon solar cells. **Opto-Electronics Review**. Vol. 12, nº 1 (2004), p. 1–6.
- [22] Catchpole, K. R. and POLMAN, A. - Plasmonic solar cells. **Optics express**. Vol. 16, nº 26 (2008), p. 21793–800.
- [23] MOULIN, E., SUKMANOWSKI, J., SCHULTE, M., GORDIJN, A., ROYER, F. X. and STIEBIG, H. - Thin-film silicon solar cells with integrated silver nanoparticles. **Thin Solid Films**. Vol. 516, nº 20 (2008), p. 6813–6817.
- [24] TRÜGLER, A. - **Optical properties of metallic nanoparticles**. Austria: Karl–Franzens – Universität Graz, 2011. Dissertação de Doutoramento.
- [25] MALHOTRA, B. - **Plasmonice Enhancement of Silicon Solar Cells with Metal Nanoparticles**. USA: Graduate Faculty of North Carolina State University, 2011. Dissertação de Mestrado.
- [26] GASPAR, D., PIMENTEL, A. C., MATEUS, T., LEITÃO, J. P., SOARES, J., FALCÃO, B. P., ARAÚJO, A., VICENTE, A., FILINOVICH, S. A., ÁGUAS, H., MARTINS, R. and FERREIRA, I. - Influence of the layer thickness in plasmonic gold nanoparticles produced by thermal evaporation. **Scientific reports**. Vol. 3, p. 1469, Jan. 2013.
- [27] MATTOX, D. M. - **HANDBOOK OF PHYSICAL VAPOR DEPOSITION ( PVD ) PROCESSING Film Formation , Adhesion , Surface Preparation and Contamination Control**. 1º ed. USA: Noyes Publications, 1998. ISBN 0-8155-1422-0.
- [28] RIETH, L. W. - **Sputter Deposition of ZNO Films**. USA: University of Florida, 2001. Dissertação de Doutoramento
- [29] BULTINCK E. - **Numerical simulation of a magnetron discharge utilized for the reactive sputter deposition of titanium nitride and oxide layers**. Belgium: Faculteit Wetenschappen, Universiteit Antwerpen, 2009. Dissertação de Doutoramento
- [30] QIAO, Z. - **Fabrication and Study of ITO Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering**. Germany: Universitat Duisburg-Essen, 2003. Dissertação de Doutoramento.

- [31] GRANT, D. J. Grant - **Bottom-Gate TFTs With Channel Layer Deposited by Pulsed PECVD**. Canadá: University of Waterloo, 2004. Dissertação de Mestrado.
- [32] TANG, J. - **Materials Engineering for Stable and Efficient PbS Colloidal Quantum**. Canadá: University of Toronto, 2010. Dissertação de Doutorado.
- [33] ADACHI, M. M. - **Low Temperature Thin Film Silicon Solar Cells Prepared by Hot-Wire Chemical Vapor Deposition**. Canadá: School of Engineering Science, Simon Fraser University, 2007. Dissertação de Mestrado
- [34] VASIĆ, B. - **The Solar Cell Efficiency Improvement With the Organic Concentrator**. Spain: Campus Nord, Universitat Politècnica de Catalun, 2011. Dissertação de Mestrado
- [35] FILONOVICH, S. A., ÁGUAS, H., BERNACKA-WOJCIK, I., GASPAR, C., VILARIGUES, M., SILVA, L. B., FORTUNATO, E. and MARTINS R. - Highly conductive p-type nanocrystalline silicon films deposited by RF-PECVD using silane and trimethylboron mixtures at high pressure. *Vacuum*. Vol. 83, nº 10 (2009), p. 1253–125.
- [36] T. Laboratoriais Avançadas - **Trabalho prático sobre Caracterização óptica de uma película de ITO**. Lisboa: Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 1998.