

USO DA ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA PARA DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA DE FILMES CONVERSORES ESPECTRAIS DEPOSITADOS SOBRE SILÍCIO CRISTALINO.

Jhonatan Willian Berrar (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Mauro Luciano Baesso (Orientador), Robson Ferrari Muniz (Coorientador), e-mail: mlbaesso@uem.br

Universidade Estadual de Maringá/Centro de Ciências Exatas/Maringá-PR.

Física / Física da Matéria Condensada

Palavras-chave: Conversor espectral; Célula solar; Espectroscopia Fotoacústica.

Resumo:

Um dos desafios da atualidade é a obtenção de fontes de energia limpa, eficientes e economicamente viáveis. Recentemente, tem sido mostrado que vidros especiais dopados com íons terras são uma alternativa promissora para se melhorar a eficiência fotovoltaica de painéis solares à base de células solares de silício. Estes vidros são denominados de conversores espectrais porque podem converter radiação solar do visível para a região de 980 nm, onde as células de silício são mais eficientes. Neste trabalho a Espectroscopia Fotoacústica foi adotada para se determinar a espessura de filmes de vidro dopados com íons de Nd (neodímio) e de Yb (itérbio), os quais foram depositados sobre silício cristalino. Os experimentos foram realizados nas regiões espectrais do ultravioleta, visível e infravermelho próximo, desenvolvendo-se um método analítico para se calcular as espessuras dos filmes obtidos via técnica de deposição por laser pulsado. Os resultados mostraram que a técnica fotoacústica foi capaz de medir espessuras de filmes da ordem de 400 nm. Em conclusão, a técnica fotoacústica se mostrou adequada para se medir espessuras de filmes que são difíceis de serem medidas por meio de técnicas como as microscopias óptica ou eletrônica.

Introdução

A matriz base de um vidro pode ser alterada ao se inserir um novo íon em sua estrutura [3]. Geralmente, se escolhe elementos terra raras por suas características de permitirem ser incorporados em grande quantidade, até aproximadamente 20% da composição nominal do vidro, e por proporcionar que o vidro dopado possa apresentar propriedades luminescentes para uso na construção de dispositivos ópticos como lasers, sensores, fotoconversores espectrais, etc. [2,4].

A técnica espectroscopia fotoacústica tem sido muito utilizada para se identificar os níveis de energia de íons dopantes em vidros porque permite a medida dos processos de conversão de luz absorvida em calor no material, o

que é feito por meio da medida do sinal fotoacústico. Trata-se de uma medida complementar à técnica de luminescência, oferecendo possibilidades de estudo para se avaliar a eficiência quântica de luminescência do material desenvolvido, suas propriedades de absorção, reflexão e determinação da espessura de filmes finos [1]. A técnica fotoacústica pode ser utilizada para o cálculo da espessura de filmes finos por meio das franjas de interferência que ocorrem à medida que a curva espectral é obtida ao longo dos comprimentos de onda da luz utilizada para excitação. Portanto, considerando-se a importância de se medir as espessuras dos filmes de vidro sobre as células de silício para se avaliar a eficiência fotovoltaica pretendida, o emprego da técnica fotoacústica parece ser promissora, uma vez que pode determinar espessuras de filmes difíceis de serem medidas a partir do uso de outras técnicas convencionais.

Material e métodos

Produção dos vidros

As massas dos reagentes utilizados foram determinadas em uma balança analítica, homogêneas e alocadas em um cadinho de platina. Em seguida, a fusão foi feita em um forno com estrutura interna de grafite e com atmosfera controlada por meio de uma bomba de vácuo. A temperatura de fusão adotada foi da ordem de $\sim 1600^{\circ}\text{C}$. Após se obter o material fundido neste regime de temperatura, obteve-se o vidro por meio de choque térmico. A taxa de resfriamento utilizada foi suficiente para se induzir a transição vítrea, resultando na obtenção do vidro desejado. Neste processo, a taxa de resfriamento garantiu que não houve tempo suficiente para que ocorresse cristalização, obtendo-se assim a fase amorfa característica de um material vítreo. Devido ao choque térmico, o vidro pode ter tensões internas que resultam em alterações em suas propriedades mecânicas e ópticas. Assim, remove-se estas tensões por meio de tratamento térmico realizado em temperaturas menores do que a da transição vítrea. Neste trabalho, os vidros obtidos foram evaporados sobre a superfície de células de silício, obtendo-se filmes finos com diferentes espessuras. Este processo de deposição foi realizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, por meio da técnica de deposição via laser pulsado. As amostras com os filmes foram cortadas e inseridas na célula fotoacústica para se medir o espectro de absorção dos referidos filmes, o que foi feito a partir da determinação do espectro de absorção fotoacústica nas regiões espectrais do ultravioleta, visível e infravermelho próximo.

Espectroscopia Fotoacústica

A técnica fotoacústica utilizada a partir de uma montagem *homemade*, contendo: uma lâmpada de xenônio de 1000 W de potência; um monocromador com grades de difração para o ultravioleta e o visível; um modulador mecânico de luz; filtros para eliminação de ordens superiores de difração; grade de difração; lentes de quartzo transparentes no ultravioleta; um espelho plano, um microfone capacitivo acoplado à célula fotoacústica, um amplificador *Lock in* e

um computador com sistema de aquisição de dados via GPIB, para armazenamentos dos espectros medidos.

O sinal fotoacústico gerado em consequência de incidência de luz modulada na amostra é transmitido ao amplificador *Lock-in*, que mede sua amplitude e fase. Para corrigir as diferenças de intensidades da luz emitida pela lâmpada de xenônio em cada comprimento de onda, o sinal fotoacústico de cada filme foi normalizado em relação a um espectro referência, obtido a partir da medida de uma amostra de pó de grafite ultrapuro.

Resultados e Discussão

Produção das amostras de vidro

A amostra de vidro preparada teve a composição de vidro aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica, dopado com 1% de Nd_2O_3 e 4% de Yb_2O_3 . Após a obtenção do vidro, os filmes foram depositados em células de silício, conforme mostrado na Fig. 1.



Figura 1: Filme de vidro sobre a célula de silício.

Espectroscopia Fotoacústica

A Fig. 2 mostra o espectro fotoacústico de uma amostra com filme fino, medido na região espectral entre 350 e 1200 nm. A curva contínua é o espectro experimental e a pontilhada em vermelho o ajuste teórico utilizando a Eq. 1.

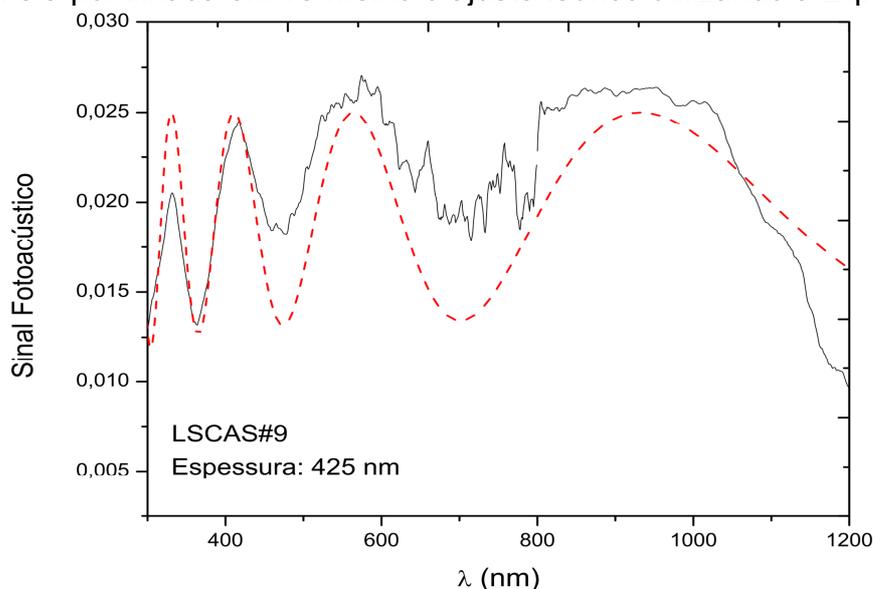


Figura 2: Espectro fotoacústico do filme de vidro depositado sobre a célula de silício.

Nota-se a ocorrência de franjas de interferência ao longo do espectro, em razão da espessura fina do filme. Para o cálculo da espessura, desenvolvemos

uma equação para o sinal fotoacústico, considerando-se os processos de interferência, como segue:

$$S = I_0 \left[1 - \left(\frac{n(\lambda)^2 - 1}{n(\lambda)^2 + 1} \right) \cos^2 \left(\frac{2\pi n(\lambda)L}{\lambda} \right) \right] \quad (1)$$

Onde I_0 é a intensidade do sinal, L a espessura do filme e $n(\lambda)$ é o índice de refração do filme em função do comprimento de onda, como dado abaixo:

$$n(\lambda) = 1,64 + \frac{(3 \times 10^3)}{\lambda^2} + \frac{(1 \times 10^9)}{\lambda^4} \quad (2)$$

A partir do ajuste do espectro experimental com as equações 1 e 2, obteve-se a espessura do filme. O resultado encontrado foi de $L = 425 \text{ nm}$.

Conclusão

Em conclusão, a espectroscopia fotoacústica permitiu a obtenção da espessura do filme de vidro sobre a célula de silício, da ordem de 425 nm. Este resultado é relevante porque é difícil de se medir espessuras nesta ordem de grandeza quando se utiliza técnicas tradicionais como as microscopias óptica ou eletrônica. Este resultado é também relevante porque permitiu associar o processo de deposição via laser à espessura do filme obtido.

Agradecimentos

Agradeço aos Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso e Prof. Dr. Robson Ferrari Muniz pelo auxílio e orientação, ao CNPq pelo apoio financeiro, à Finep, ao COMCAP e à UEM.

Referências

- [1] GERSHO, A. **Theory of the photoacoustic effect with solids**, Journal of Applied Physics 47 (1) (1976).
- [2] MUNIZ, R. F. **Estudo dos parâmetros e mecanismos de cristalização de vidros e vitrocerâmicas aluminossilicato de cálcio dopados com Nd³⁺**. 2012. Dissertação (mestrado)-Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.
- [3] PHILIPS, C. J. **Glass: the miracle maker. Its history, technology, and applications**, Pitman Publishing Royal Society of Chemistry, New York, 1942.
- [4] SANDRINI, M. **Síntese e caracterização de vidros aluminossilicato de cálcio dopados com európio, com concentração de sílica entre 7 e 30%**. 2012. Dissertação (mestrado)-Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.