

DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA DE NANOFILMES UTILIZANDO A ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA

Brenno Greatti Silva (PIBIC/CNPq/UEM), Jhonatan Willian Berrar (PIBIC/CNPq/UEM), Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso (Orientador), Prof. Dr. 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: Filmes finos amorfos, conversores espectrais, espectroscopia fotoacústica.

Resumo:

Um dos desafios da atualidade no que se refere a energia limpa é a viabilidade econômica. Quando nos referimos aos dispositivos geradores de energia a partir da radiação solar, os mesmos não são tão eficientes quanto poderiam ser. Isso ocorre porque o silício, base da maioria das células solares, possui maior eficiência na geração de fotocorrente quando excitado em 980 nm, enquanto que o pico máximo de emissão do sol ocorre próximo a 500 nm. Este fenômeno é chamado de descasamento espectral. Entre as alternativas para a melhoria das atuais células solares está o desenvolvimento de nanofilmes a partir de fotoconversores espectrais para minimizar as referidas perdas. O objetivo deste trabalho é determinar a espessura de nanofilmes depositados sobre silício cristalino. Os nanofilmes fotoconversores foram obtidos depositando-se o vidro Aluminossilicato de Cálcio com baixa concentração de Sílica e co-dopado com os íons de Nd^{3+} e de Yb^{3+} sobre silício cristalino via método de deposição a laser. As medidas foram realizadas com a Espectroscopia Fotoacústica (PAS) nas regiões espectrais do UV-visível e infravermelho próximo. Os resultados mostraram que a técnica permitiu a medida da espessura de nanofilmes no intervalo entre 170 nm e ~650 nm, região difícil de se medir as referidas espessuras a partir de técnicas de raio X. Os valores mostraram comportamento linear da espessura em função do número de tiros do laser. Os resultados demonstram que a técnica PAS é vantajosa para a medida da espessura de nanofilmes e pode ser útil no processo de avaliação de fotoconversores espectrais.

Introdução

As células solares de silício de junção única podem, segundo Shockley e Queisser [1], apresentar eficiência fotovoltaica de aproximadamente 31%. No entanto, a eficiência fotovoltaica dos atuais painéis solares de células de Si-c é da ordem de 15%, ou seja, bem abaixo

do esperado. Isto ocorre principalmente em razão do descasamento espectral entre a energia de Gap do silício (~980 nm) e a região de máxima intensidade da radiação solar na superfície da terra (~500 nm). Vidros dopados com íons de terras-raras podem funcionar como fotoconversores espectrais do UV-Visível (UV-VIS) para o infravermelho próximo (IR) [2]. Estes íons podem atuar como sensibilizadores e ativadores no processo de conversão da energia da radiação solar visível para 980 nm no infravermelho. Nanofilmes amorfos do vidro Aluminossilicato de Cálcio com baixa concentração de Sílica (LSCAS) e co-dopados com íons de Nd^{3+} e Yb^{3+} são fortes candidatos a fotoconversores espectrais, atuando na absorção de fótons de alta energia nas regiões do UV-Vis por parte do Nd^{3+} e posterior transferência da energia para o Yb^{3+} , que por sua vez, emite fótons em 980 nm [3]. Entre os desafios do controle de qualidade destes nanofilmes está a determinação de suas espessuras e a otimização em termos de ganho de eficiência fotovoltaica em relação às células solares atuais.

O objetivo deste trabalho foi utilizar a técnica PAS para se determinar a espessura de nanofilmes do vidro LSCAS co-dopado com Nd^{3+} e Yb^{3+} depositados via laser sobre silício cristalino. As medidas foram realizadas nas regiões espectrais do UV-Vis-NIR. A partir de modelo teórico especialmente desenvolvido, calculando-se as múltiplas reflexões da luz nas interfaces ar-nanofilme e nanofilme-substrato, as espessuras dos nanofilmes foram determinadas.

Materiais e métodos

Os nanofilmes foram preparados a partir do vidro LSCAS co-dopado com 1% de Nd_2O_3 e 4% de Yb_2O_3 . As amostras com os nanofilmes de vidro foram posicionadas na célula fotoacústica para a determinação dos espectros de absorção fotoacústica nas regiões do UV-Vis-NIR. A técnica conta com uma Montagem *homemade* contendo: uma lâmpada de xenônio de 1000 W de potência; um monocromador com grades de difração para as três regiões espectrais utilizadas, um modulador mecânico de luz; filtros para eliminação de ordens superiores de difração; grades de difração; lentes de quartzo; um espelho plano; um microfone capacitivo acoplado à célula; um amplificador *Lock in* e um computador para aquisição de dados via GPIB.

O sinal fotoacústico é gerado em consequência da incidência da radiação modulada na superfície onde o nanofilme foi depositado, induzindo aquecimento periódico, que por sua vez, produz o sinal fotoacústico. Os espectros obtidos foram normalizados em relação à uma amostra de carvão para se corrigir as variações de intensidade da luz nos seus respectivos comprimentos de onda.

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra três amostras obtidas via deposição a laser. Nota-se excelente homogeneidade do nanofilme e a mudança de cor indica a

ocorrência de variação nas suas respectivas espessuras em função do número de tiros do laser.



Figura 1 – Três filmes de vidro sobre o silício cristalino.

Para o cálculo das espessuras dos nanofilmes, foi desenvolvida uma equação para descrever o sinal fotoacústico. Considerou-se os processos de múltiplas reflexões da luz nas interfaces ar/nanofilme e nanofilme/substrato, obtendo-se assim a previsão de ocorrência de franjas de interferência em função das espessuras dos nanofilmes. A equação obtida é dada por:

$$S_{PAS} = S_0 \{1 - [R_1 + R_2(1 - R_1) + 2\sqrt{R_1 \times R_2 \times \cos(\delta)}]\} \quad (1)$$

Em que S_0 é o sinal fotoacústico medido para o substrato sem o nanofilme, enquanto que R_1 , R_2 e δ são dados por:

$$R_1 = \left[\frac{(\eta_v - 1)}{\eta_v + 1}\right]^2 \quad R_2 = \frac{(\eta_v - \eta_{Si})^2 + k_{Si}^2}{(\eta_v + \eta_{Si})^2 + k_{Si}^2} \quad \delta = \frac{4\pi}{\lambda} \times \eta_v \times L$$

Em que η_{Si} e k_{Si} são o índice de refração e o coeficiente de extinção do silício, respectivamente. A diferença de fase é dada por δ enquanto que R_1 e R_2 são os coeficientes de reflexão do filme e do Si-c, nessa sequência. Assim, pode-se realizar o ajuste da Eq. 1 ao espectro experimental da fotoacústica para se obter a espessura L , que é o único parâmetro ajustável.

A Figura 2 mostra os espectros das amostras com nanofilme depositado com 15.000 tiros do laser (em preto) e o do substrato sem deposição de nanofilme (cinza), respectivamente. O ajuste (em vermelho), mostra excelente acordo entre a curva teórica ajustada e os dados experimentais. Os dados das espessuras dos nanofilmes obtidos com a PAS estão mostrados no detalhe da Figura por meio de círculos vazios. Nota-se uma relação linear entre as espessuras dos nanofilmes e o número de tiros do laser. Os triângulos em verde são medidas feitas com a técnica de raio X, chamada XRR. A amostra de 5.000 tiros foi medida por ambas as técnicas, e os resultados estão em excelente concordância, confirmando que os métodos são complementares com diferentes limites de validade para cada um deles. As espessuras medidas estão mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 - Espessura dos filmes finos em função do número de tiros do laser

Pulsos	1.000	5.000	10.000	15.000	20.000
Espessura	27nm	170nm	355nm	425nm	620nm

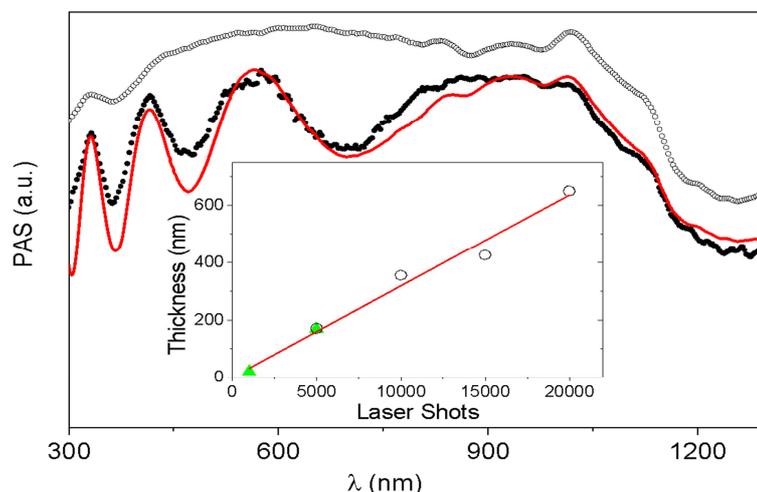


Figura 2: Espectro fotoacústico do substrato de silício (em cinza), do nanofilme depositado com 15.000 tiros (em preto), ajuste com a Eq. 1 (em vermelho). Círculos vazios no detalhe são as espessuras medidas com a PAS e os triângulos em verde com a técnica XRR.

Conclusões

Em conclusão, a espectroscopia fotoacústica permitiu a obtenção da espessura de nanofilmes de vidro sobre células de Si-c no intervalo entre aproximadamente 170 e 620 nm, região de limitação para medidas com métodos de raios X. Este resultado é relevante porque permitiu encontrar uma relação linear entre as espessuras dos nanofilmes efetivamente depositados e o número de tiros do laser utilizados, fundamento importante para controle dessa técnica em futuras aplicações, possibilitando a produção em grande escala destes nanofilmes candidatos a conversores espectrais.

Agradecimentos

Agradeço aos Profs. Dr. Mauro Luciano Baesso e Dr. Robson Ferrari Muniz e o mestrando Jhonatan Willian Berrar pelo auxílio e orientação. Ao Prof. Dr. Vitor Santaella Zanuto pelos ensinamentos no laboratório e ao CNPq pelo apoio financeiro. À Finep, ao COMCAP e à UEM pela estrutura fornecida.

Referências

- [1] W. Shockley and H. J. Queisser, "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells", J. Appl. Phys. 32,3, 510–519, 1961.
- [1] Philips, C. J. Glass: the miracle maker. Its history, technology, and applications, Pitman Publishing Royal Society of Chemistry, New York, 1942.
- [3] L. J. Borrero-González, L. A. O. Nunes, G. S. Bianchi, F. B. G. Astrath, and M. L. Baesso, "Near-Infrared Quantum Cutting in OH-Free Nd³⁺-Yb³⁺

30º Encontro Anual de Iniciação Científica
10º Encontro Anual de Iniciação Científica Júnior



11 e 12 de novembro de
2021

Co-Doped Low Silica Calcium Aluminosilicate Glasses”, J. Appl. Phys. 114,1, 013103, 2013.