

# Abordagem teórica sobre junções e dispositivos semicondutores e sua utilização em painéis fotovoltaicos

Theoretical approach on junctions and semiconductor devices and their use in photovoltaic panels

Péricles Lopes Sant'Ana<sup>1,\*</sup>

## RESUMO

Atualmente, o silício é o material-base para a fabricação de componentes eletrônicos presentes na grande maioria das atividades humanas, as quais incluem transporte (automóveis, aviões, trens, foguetes espaciais, etc.), comunicação, computação, controle de processos industriais, medicina, instrumentos de análise e de pesquisa em todas as áreas, esporte e muitas outras. É difícil imaginar uma atividade que não tenha dependência direta, ou mesmo indireta, com algum sistema eletrônico. Como consequência, a eletrônica está se tornando o maior mercado mundial. Dessa forma, torna-se crucial, a escolha de materiais com propriedades excelentes e que suportem por longo período o ambiente e as condições nas quais serão utilizados. Como, por exemplo, podemos citar os engenheiros ou as empresas que apostaram na utilização do material semicondutor GaAs para a produção de circuitos integrados e digitais. Ainda assim, essa escolha não se sustentou para a maioria das aplicações até o momento, devido a fatores econômicos e tecnológicos. Diante disso, torna-se importante a difusão do conhecimento e das pesquisas científicas com materiais semicondutores. O presente estudo teórico tem como objetivo abordar algumas propriedades de semicondutores de junção e de dispositivos, dopagem tipos N e P no Si e GaAs, dopagem e junção n-p, corrente elétrica em diodos, e o uso do Si em células fotovoltaicas.

**Palavras-chave:** Silício, Junções e dispositivos semicondutores, Aplicações fotovoltaicas.

## ABSTRACT

Currently, silicon is the base material for the manufacture of electronic components present in the vast majority of human activities, which include transportation (automobiles, airplanes, trains, space rockets, etc.), communication, computing, control of industrial processes, medicine, analysis and research instruments in all areas, sports and many others. It is difficult to imagine an activity that has no direct or even indirect dependence on any electronic system. As a consequence, electronics are becoming the world's largest market. Thus, it is crucial to choose materials with excellent properties, and that support the environment and the conditions in which they will be used for a long period. As, for example, we can mention the engineers or companies that bet on the use of GaAs semiconductor material for the production of integrated and digital circuits. Even so, this choice has not been sustained for most applications to date, due to economic and technological factors. Given this, it is important to disseminate knowledge and scientific research with semiconductor materials. This theoretical study aims to address some properties of the junction and device semiconductors, doping types N and P in Si and GaAs, doping and junction n-p, electric current in diodes, and the use of Si in photovoltaic cells.

**Keywords:** Silicon, Junctions and semiconductor devices, Photovoltaic applications.

1. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - Campus Experimental de Sorocaba - Laboratório de Plasmas Tecnológicos – Sorocaba (SP), Brasil

\* Autor correspondente: [drsantanapl@gmail.com](mailto:drsantanapl@gmail.com)

Submetido: 26 Mai 2020 Aprovado: 05 Ago 2020



## INTRODUÇÃO

### Silício e Arseneto de gálio: considerações gerais

Apesar de todo o progresso ocorrido na sociedade, existe uma grande demanda e desafios para novos materiais que utilizam materiais semicondutores. Como exemplos de demanda têm-se<sup>1</sup>:

- (i) Novos materiais para gerar e armazenar energia (solar, nuclear, etc.). O uso de fontes renováveis não poluentes e de baixo custo consistem em requisitos básicos. A energia solar é uma excelente alternativa quanto aos dois primeiros quesitos, porém, a redução dos custos ainda necessita evoluir;
- (ii) Materiais que utilizem fontes renováveis e/ou que gerem menos poluição ambiental (plásticos biodegradáveis, etc.);
- (iii) Materiais inteligentes, ou seja, que mudem suas propriedades de acordo com a condição de uso. Por exemplo, um vidro que reduza a sua transparência conforme a intensidade da luz incidente;
- (iv) Materiais para a fabricação de circuitos integrados mais potentes, com mais funções, mais rápidos, de menor consumo de potência e mais baratos;

As propriedades do Si o tornam o semicondutor mais importante para a fabricação de dispositivos eletrônicos discretos e circuitos integrados, no entanto, o semicondutor de GaAs apresenta algumas propriedades superiores às do Si, entre elas, cita-se: maior mobilidade eletrônica (aproximadamente seis vezes) e estruturas de bandas apropriadas para aplicações optoeletrônicas<sup>2</sup>.

Apesar dessas propriedades superiores e necessárias para os dispositivos de alta frequência (aplicações de micro-ondas, ondas milimétricas, comunicações móveis) e de optoeletrônicos (lasers, LEDs e outros), esse semicondutor ocupa apenas uma pequena porcentagem do mercado de semicondutores. Isso se deve às seguintes limitações do GaAs<sup>3</sup>:

- (i) O custo por lâmina é muito superior (aproximadamente 10 a 20 vezes mais que o preço da lâmina de silício);
- (ii) O material é muito mais frágil, como consequência a taxa de perda de lâminas de GaAs em uma linha de produção de CIs de GaAs será maior;
- (iii) A condutividade térmica do GaAs é menor, da ordem de três vezes, se comparada à do Si;
- (iv) O GaAs não pode ser oxidado termicamente, como ocorre com o Si. Como consequência, apresenta maior dificuldade para a aplicação da tecnologia planar para a fabricação de CIs.

### Teoria de bandas

A única teoria capaz de explicar a existência na natureza de materiais que são ótimos condutores de eletricidade (como os metais), péssimos condutores (como o diamante) e condutores moderados (os semicondutores, como o silício) é a teoria de bandas. No caso de um sólido, a presença de uma regularidade na disposição dos átomos na rede cristalina é uma peça chave para a descrição desses sistemas. Na realidade, foi esta peculiaridade que permitiu o desenvolvimento da teoria de bandas cristalinas a qual tem como ponto fundamental a periodicidade da rede e, por consequência, a das funções de Bloch<sup>4</sup>. A presença de defeitos em um sólido pode quebrar a periodicidade cristalina.

Como é comum em sistemas quânticos, a energia dos elétrons é quantizada, ou seja, pode assumir apenas um conjunto discreto de valores. Mas de fato, para um bloco sólido de tamanho macroscópico, esses níveis de energia estão muito pouco espaçados entre si, formando, para todos os efeitos práticos, um contínuo de energias. No entanto, restam intervalos de energias que não podem ser assumidos pelos elétrons, ou seja, o eixo das energias fica particionado em bandas (faixas) de energias que são permitidas e faixas que são proibidas. Aqui, podemos fazer uma analogia com os níveis de energia de um átomo de hidrogênio. Sabemos que o elétron desse átomo pode assumir apenas as energias. Assim, podemos encontrar o elétron num átomo de H com energias -13.6 eV, -13.6/4 eV, etc., mas o valor de energia -12 eV, por exemplo, está proibido. O elétron não pode assumir essa energia porque não existe solução da equação de Schroedinger com autovalor de energia igual a -12 eV.

A quantidade de elétrons a ser alocada nas bandas está determinada pela natureza do elemento que compõe o sólido (pelo seu número atômico  $Z$ ) e também pela geometria do sistema. O ponto mais importante a ser destacado aqui é que uma banda completamente cheia está “congelada”, ou seja, com ou sem a aplicação de um campo elétrico externo, os elétrons dessa banda não contribuem com corrente elétrica. Podemos imaginar que isso ocorre porque, para se moverem, os elétrons têm de ganhar energia e, por conseguinte, mudar de estado quântico, eles precisam “subir” no eixo das energias. No entanto, os estados que seriam acessíveis numa banda cheia já estão ocupados e, portanto, qualquer transição dentro da banda está proibida. Somente um ganho de energia grande, da ordem ou maior que 1 eV, poderia fazer um elétron pular de uma banda cheia para uma banda vazia e aí sim, responder à aplicação de um campo elétrico.

Em contraste, os elétrons que estão em uma banda parcialmente ocupada respondem facilmente à aplicação de campos externos. Estes dispõem de estados quânticos vazios para os quais podem sofrer transições produzidas por um pequeno ganho de energia. Essas mudanças de estados podem ocorrer também devido ao ganho de energia térmica da ordem de  $KT$ , (constante de Boltzmann vezes temperatura), ou seja, por colisões com outras partículas que executam o movimento térmico.



O aumento da temperatura produz o aumento no número de colisões dos elétrons com imperfeições e deslocamentos térmicos dos íons da rede, piorando a condução. Nos isolantes, um aumento da temperatura produzirá a promoção de alguns elétrons para a banda de condução. Como o gap é da ordem ou maior que 5 eV, esse aumento no número de portadores é pequeno. Haverá, portanto, apenas um pequeno incremento na condutividade com o aumento da temperatura. O mesmo ocorre com os semicondutores, mas nesse caso, como o gap é pequeno, da ordem de 1 eV, o aumento na condutividade com a temperatura é bem maior que no caso dos isolantes.

Outro mecanismo de aumento de condução elétrica, devido a promoção desses elétrons para a banda de condução, ocorre quando há ativação térmica entre estados espacialmente próximos, entre os quais há a superposição das funções de onda que os descrevem. Logo, os elétrons saltam para um estado vizinho não necessariamente mais próximo<sup>5</sup>.

De fato, os dois processos, o aumento de número de portadores e o aumento no número de colisões (com o aumento da temperatura), ocorrem em qualquer material. A competição entre eles determinará se numa dada faixa de temperaturas a condutividade aumenta ou diminui com a temperatura.

Os semicondutores possuem bandas proibidas com larguras intermediárias. Isso significa que podem apresentar alguma condução, melhor que a dos isolantes, mas pior que a dos condutores, conforme visto na Fig. 1.<sup>6</sup>:

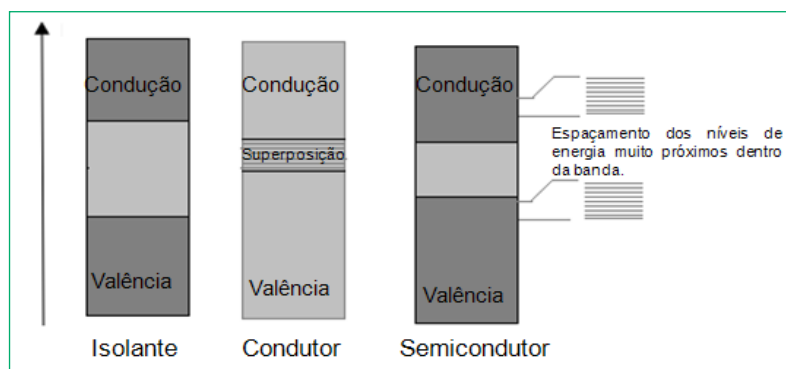


Figura 1: Espaçamento entre as bandas.

## REVISÃO TEÓRICA

### A incorporação de impurezas (dopantes) no cristal

Geralmente, a dopagem é usada no intuito de diminuir a resistividade dos filmes, em valores dados por  $\Omega \text{ cm}$ , e depende de cada tipo de filme<sup>11,14</sup> ou, ainda, para aumentar o coeficiente de reflexão na região do infravermelho<sup>7</sup>.

A incorporação presente no líquido fundido será adicionada ao cristal durante a solidificação do material. Normalmente, deseja-se uma dada concentração de impureza tipo dopante no cristal. Assim, deve-se adicionar certa quantidade dessa impureza no cadinho junto com os pequenos blocos de Si, antes de sua fusão. A introdução de dopantes em um cristal semiconductor determina o portador (elétron ou buraco) que será responsável pelo tipo de condutividade do cristal. A consequência tecnológica imediata disto foi a construção de diodos, transistores, resultando na infinidade de dispositivos eletrônicos atualmente disponíveis<sup>8</sup>.

A quantidade atômica da impureza incorporada no cristal é, no entanto, determinada pela constante de segregação do elemento entre duas fases, sólida e líquida, do Si. A constante de segregação representa a relação entre as concentrações de um elemento na interface entre duas fases em contato e equilíbrio. Essa constante se origina na diferença de afinidade química do elemento com as duas fases e em considerações termodinâmicas. Para cada elemento e para as duas fases de silício, há um valor de constante de segregação. Considerando como solução 1 a fase de Si sólido cristalino, e como solução 2 a fase de Si fundido, a constante de segregação  $k_s$  (adimensional) de um elemento consiste na relação entre as concentrações  $C_1$  e  $C_2$  do elemento nas duas fases respectivamente, ou seja:

$$k_s = C_1 / C_2 \quad (1)$$

A grande maioria dos elementos químicos apresenta um coeficiente de segregação menor que 1, com exceção do oxigênio. Em outras palavras, a maioria dos elementos tem maior afinidade para se dissolver na fase líquida do Si, quando comparados à sua fase sólida. No caso dos elementos com coeficiente de segregação menor que 1, teremos inicialmente uma concentração no sólido menor que a concentração medida do elemento na fase líquida. Assim, conforme crescemos o cristal ou consumimos a fase líquida, teremos uma rejeição do elemento pelo sólido crescido e um consequente aumento da concentração do elemento na fase líquida<sup>7</sup>.



## Dopagem tipos N e P no Si e GaAs

É sabido que as estruturas de bandas desses materiais são compostas de uma banda de condução com um pequeno número de elétrons que foram promovidos pelo efeito térmico (colisões) devido ao gap estreito ( $< 2$  eV) entre as bandas de condução e de valência. Na banda de valência, ficaram alguns buracos que contribuirão para a condutividade do material. Essa contribuição dos buracos pode ser vista de duas maneiras: ou os buracos são apenas “espaços” vazios sucessivamente ocupados por elétrons, ou esquecemos os elétrons e nos concentramos no movimento dos buracos em si, como uma carga positiva que se move na rede.

As duas visões são equivalentes do ponto de vista físico, entretanto, devido ao movimento dos elétrons ser um movimento coletivo de vários elétrons que ocupam um buraco, é mais fácil nos concentrarmos no movimento dos buracos como partículas de carga positiva, tanto do ponto de vista da “visualização” quanto do ponto de vista matemático.

Para aumentar a condutividade elétrica dos semicondutores deve-se aumentar a quantidade de portadores que podem se mover. Pode-se fazer isso de duas maneiras independentes: ou aumentamos o número de elétrons na banda de condução, ou aumentamos o número de buracos na banda de valência. Isso pode ser obtido pelo processo de dopagem, ou seja, pela inserção de impurezas (elementos de natureza diferente do semiconductor a ser dopado) na estrutura do semiconductor. Vamos exemplificar esse processo para um semiconductor de valência 4, como o silício. A substituição de alguns átomos de silício por átomos de valência 5 (arsênio por exemplo) produzirá a “sobra” de um elétron que ficará fracamente ligado ao átomo da impureza. Esse elétron será facilmente desligado pelo efeito térmico e, portanto, promovido para a banda de condução. Obtêm-se, assim, um aumento no número de elétrons na banda de condução (sem a criação de buracos na banda de valência).

Um semiconductor com essa dopagem é dito do tipo n e a impureza é dita doadora. Se, por outro lado, substituirmos átomos de silício por impurezas de valência 3 (gálio por exemplo), sobrarão um estado ligado vazio em torno dessa impureza. Elétrons das ligações vizinhas poderão se deslocar para esse buraco, completando essa ligação covalente e deixando para trás uma ligação incompleta, ou seja, um buraco. Portanto, essa impureza cria um buraco na banda de valência (sem adicionar elétrons à banda de condução). Essa dopagem produz materiais ditos do tipo p e a impureza é dita receptora. O preenchimento das bandas desses dois tipos de materiais pode ser visto na Fig. 2.

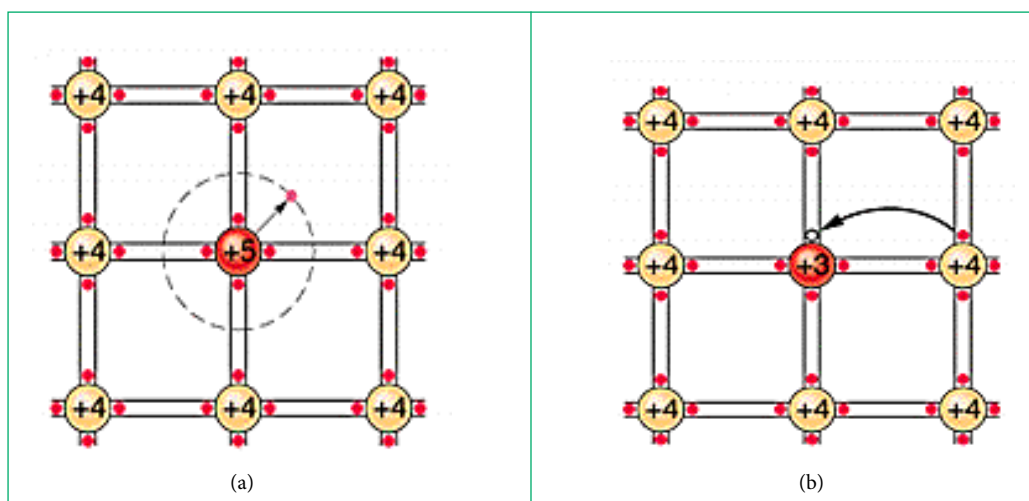


Figura 2: Dopagens do tipo n (a) e do tipo p (b)<sup>9</sup>.

Note que os materiais dopados continuam eletricamente neutros, já que as impurezas possuem ou um próton a mais ou um próton a menos que o material que está sendo dopado. Os semicondutores que não possuem nenhum tipo de dopagem (puros) são ditos intrínsecos. Nesses materiais, a criação de um elétron na banda de condução implica necessariamente na criação de um buraco na banda de valência e vice-versa<sup>9</sup>.

## A junção p-n – diodo retificador

Vamos imaginar, agora, a união de um material do tipo p com um material do tipo n, uma junção p-n. Na prática, isso é obtido através da dopagem dupla de um único bloco semiconductor. Um lado recebe uma dopagem do tipo n e, o outro lado, do tipo p. Quando esses dois blocos são unidos, ocorre um fluxo de cargas de um lado para o outro. Elétrons livres no lado n ficam viajando nesse material (pelo movimento térmico) e, ocasionalmente, atingem a região p. Nesse momento, eles encontram os buracos que estão em excesso



nessa região, ocupando-os e fechando as ligações covalentes que estavam incompletas. Um elétron na vizinhança de uma impureza no lado p deixa uma carga líquida negativa nessa região, já que a impureza possui  $Z-1$  prótons, e fica com  $Z$  elétrons na sua vizinhança. No lado n ocorre o contrário, os elétrons que foram para o lado p deixam impurezas com  $Z+1$  prótons, ou seja, deixam regiões com cargas positivas<sup>10</sup>.

Assim, o processo de difusão dos elétrons vai polarizando a região da junção, como o processo de carga de um capacitor. Essa polarização vai “construindo” um campo elétrico na junção, um campo intrínseco que aponta do lado n para o lado p. Esse campo se opõe ao fluxo de elétrons de n para p e, portanto, espera-se que na medida em que esse campo cresce menos elétrons conseguirão alcançar o lado p até que haja o equilíbrio, ou seja, o fluxo se interrompa e o campo atinja um valor constante. De fato, esse fluxo nunca se interrompe, pois há um equilíbrio dinâmico entre várias correntes que vão de n para p e de p para n.

## Corrente elétrica em diodos

Aumentando-se a temperatura acima de 0 K de um material semiconductor, com largura da banda proibida reduzida, alguns poucos elétrons da banda de valência adquirem energia térmica da rede, podendo pular dos seus estados da banda de valência para os estados vazios da banda de condução. Dessa forma, passamos para uma condição em que os elétrons tanto da banda de valência (banda não mais totalmente preenchida) como da banda de condução (apenas parcialmente preenchida) podem conduzir corrente elétrica. Essa situação, contudo, não ocorre em materiais isolantes que tenham largura da banda proibida de valor grande o suficiente, a não ser que elevemos muito a temperatura.

O valor mínimo da banda de condução do diagrama de bandas do GaAs corresponde ao mesmo valor do vetor de onda do estado do máximo da banda de valência. Isso significa que, para um elétron “pular” da banda de valência para a banda de condução, ou vice-versa, basta ele receber ou emitir um *quantum* de energia, dado por sua energia de gap, sem necessitar mudar o valor de seu vetor de onda, associado ao momentum do elétron. A transição de um elétron de um estado com apenas troca de energia, sem troca de *momentum*, é mais fácil ou provável de ocorrer, quando comparada ao caso em que há a necessidade de troca das duas grandezas ao mesmo tempo. Para o elétron trocar de *momentum*, ele deve interagir com uma outra partícula, como por exemplo um fônon (vibração de átomo da rede), e, ao mesmo tempo, interagir com um fóton para receber ou emitir energia<sup>10</sup>.

## Ação de deriva

A ação de deriva de portadores ocorre como resposta à aplicação ou a presença de um campo elétrico no material. Como descrito pela teoria de eletromagnetismo, portadores livres respondem a um campo aplicado no sentido de neutralizar os mesmos. Dessa forma, cargas positivas movimentam-se no sentido do campo elétrico e cargas negativas movimentam-se em sentido contrário.

Essa relação é confirmada experimentalmente para campos elétricos não muito intensos, como mostram as curvas da Fig. 3.

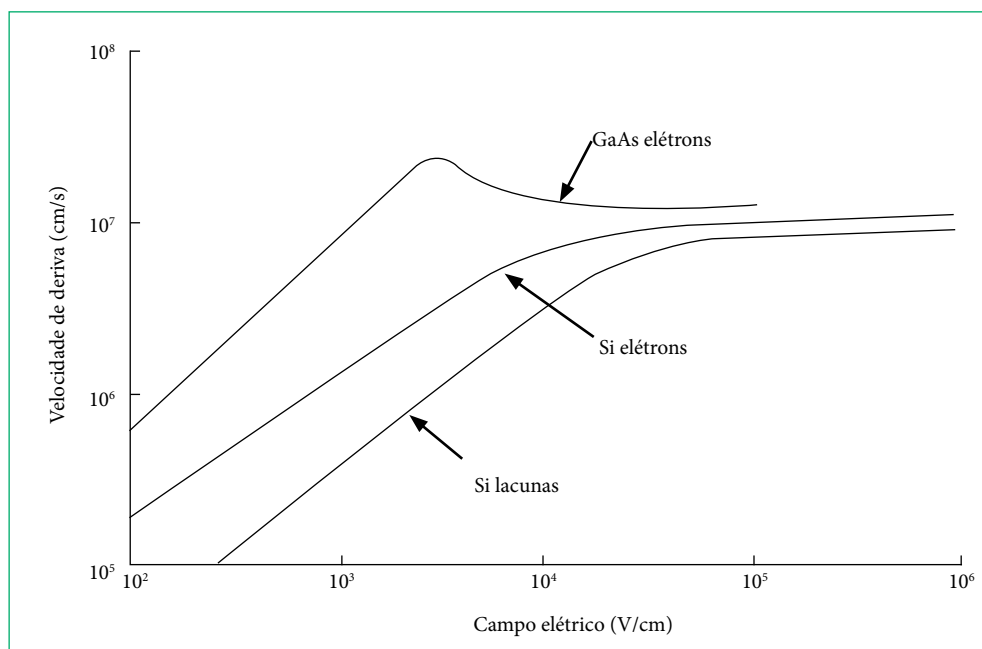


Figura 3: Variação da velocidade de deriva versus campo elétrico aplicado para elétrons e lacunas de Si e elétrons em GaAs<sup>11</sup>.



Para campos elétricos fracos, o tempo médio entre colisões é constante e determinado pela velocidade térmica dos portadores. Para campos elétricos intensos, no entanto, a velocidade de deriva torna-se da mesma ordem de grandeza da velocidade térmica, causando uma redução do tempo médio entre colisões, com consequente redução da mobilidade. Por este motivo, fica impossível aumentar a velocidade dos portadores além de uma velocidade de saturação da ordem de  $10^7$  cm/s como indicam as curvas na Fig. 3. Observa-se, entretanto, uma particularidade interessante na curva de velocidade de deriva de elétrons em GaAs, com redução de velocidade para campos acima de  $3 \times 10^3$  V/cm. Isto é explicado pela transição de estados dos elétrons quando estes adquirem maior energia cinética<sup>11</sup>.

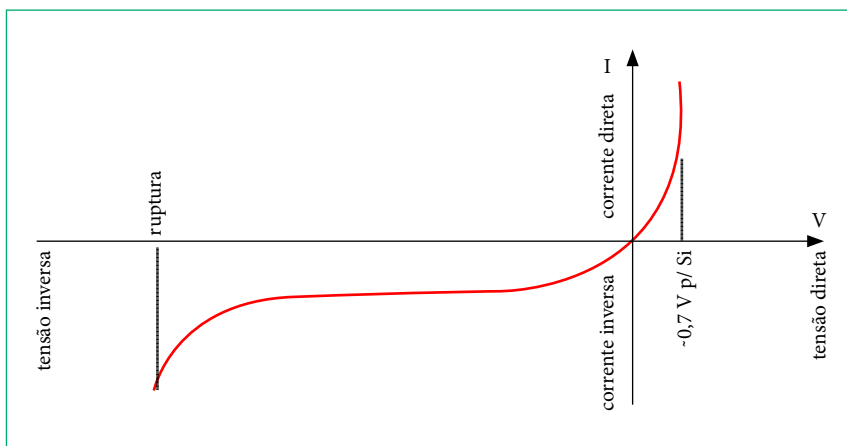
### Propriedades elétricas do diodo

A primeira aproximação trata-se do diodo ideal. O diodo ideal não existe, porém, em certas situações esta consideração facilita a análise e a interpretação de um circuito elétrico. O diodo permite a passagem de corrente elétrica em seus terminais somente em um sentido, comportando-se como um condutor. Este sentido é o sentido direto. Se for invertido o sentido da corrente, então, ele se comportará como um isolante, impedindo a passagem da corrente em seus terminais. Esta é a polarização direta. A fórmula seguinte relaciona a corrente elétrica no diodo com a tensão e outras grandezas físicas.

$$I = I_0 (e^{qV/kT} - 1) \quad (2)$$

onde: I: corrente no diodo em ampères (A);  $I_0$ : corrente de saturação (A); q: carga do elétron ( $\approx 1,6 \cdot 10^{-19}$  C); V: tensão aplicada em volts (V); k: constante de Boltzmann ( $\approx 1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K); T: temperatura da junção em Kelvin (K).

Na realidade, para a condução ocorrer, o potencial V deve ser um mínimo, superior ao da barreira. Para diodos de silício esse valor é cerca de 0,7 V. A Fig. 4 ilustra as curvas de corrente elétrica em função da diferença de potencial aplicada.



**Figura 4:** Variação da corrente elétrica versus campo elétrico aplicado para o diodo<sup>12</sup>.

O diodo é composto por dois terminais, Anodo (A) e Catodo (K). O sentido da corrente se dá do Anodo para o Catodo. Sabemos que, para que haja corrente elétrica, é necessário que haja diferença de potencial elétrico e a corrente se dá do potencial mais alto para o potencial mais baixo. Em termos de circuito, um diodo ideal age como uma chave. Quando o diodo está polarizado diretamente, é como se fosse uma chave fechada (condutor perfeito). Se o diodo estiver polarizado reversamente, é como se fosse uma chave aberta (isolante perfeito).

Analisando-se a curva da Fig. 4, se V é positivo, a corrente cresce exponencialmente com a tensão aplicada no diodo. Na polarização inversa (V negativo), a corrente é quase constante e igual a aproximadamente  $-I_0$ . Na prática, existem limites para ambos os lados e a curva corrente versus tensão de um diodo típico tem forma parecida com a Fig. 4. Nas aplicações usuais, a corrente inversa é praticamente desprezível em relação à direta.

Nota-se que, na polarização direta, a tensão pouco varia em uma ampla faixa de corrente. Por isso, é usual considerar a queda de tensão de um diodo diretamente polarizado igual a 0,7 V para o silício. Observa-se também que não há menção da temperatura T no gráfico.



Assim, ela é considerada como uma constante. Entretanto, se ela variar, a curva também varia, e essa propriedade permite que os diodos de junção sejam também usados como sensores de temperatura<sup>12</sup>.

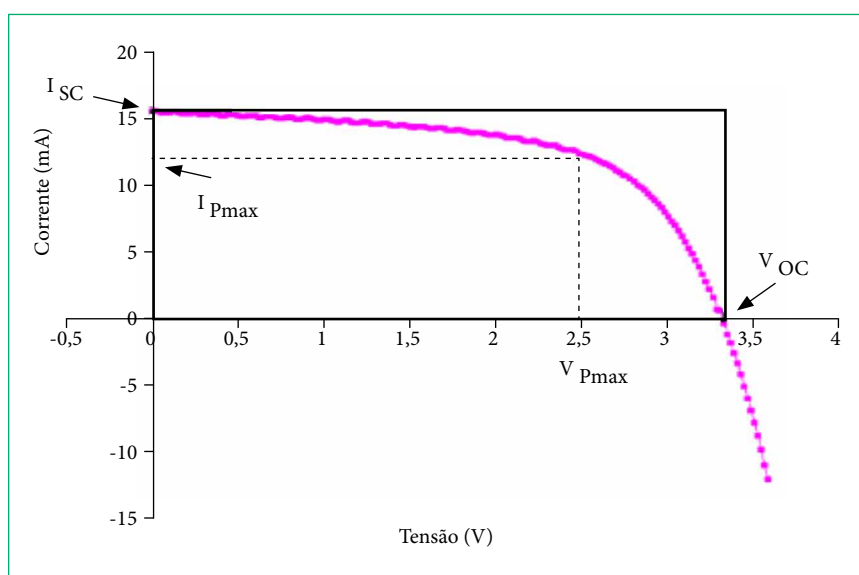
Já na polarização reversa, com o afastamento dos portadores majoritários, aumenta-se não só a região de extensão de cargas descobertas como também o valor da barreira de potencial através da junção. Conforme o valor da barreira aumenta, torna-se mais difícil o fluxo de elétrons injetados pela fonte no lado p, e de lacunas do lado n através da junção. Portanto, a corrente no diodo tende a um valor nulo.

## O silício em células fotovoltaicas

O silício policristalino é um dos componentes-chave na fabricação de painéis fotovoltaicos, mas a indústria solar encontra-se ainda muito limitada pela escassez da sua oferta. Pela primeira vez, mais da metade da produção mundial de polisilício foi usada na produção de painéis deste tipo, em 2006, e existem apenas doze unidades fabris em todo o mundo a produzir essa variedade de silício. O silício monocristalino tem, por outro lado, a vantagem de ser ligeiramente mais eficiente para converter a energia solar, e a desvantagem de ter um custo de produção ligeiramente superior<sup>13</sup>.

A área de dispositivos fotovoltaicos passou por um processo evolutivo considerável desde o surgimento, no início dos anos 50, da primeira célula fotovoltaica, baseada em silício monocristalino e que, segundo Jorgensen et al.<sup>14</sup>, pode ser considerada como “a primeira célula fotovoltaica qualificadamente tecnológica”. Gevorgyan et al.<sup>15</sup>, menciona que após décadas de pesquisas e estudos, o estado da arte dos dispositivos fotovoltaicos encontra-se dividido entre uma tecnologia inorgânica (baseada em silício), já consolidada comercialmente, e novas tecnologias “rapidamente emergentes”<sup>16</sup>.

Dam e Larsen-Olsen<sup>17</sup> explicam que a medição dos parâmetros de uma célula fotovoltaica é feito com a varredura de um valor de tensão elétrica aplicada sobre a célula, medindo-se a resposta da corrente elétrica na mesma. A curva característica desta célula é o gráfico dos valores de corrente obtidos em função da tensão elétrica aplicada, conforme visto na Fig. 5.



**Figura 5:** Exemplo de uma curva para uma célula fotovoltaica destacando-se os parâmetros de medição potência máxima ( $V_{Pmax}$  -  $I_{Pmax}$ ), tensão de circuito aberto  $V_{OC}$  e corrente de curto circuito  $I_{SC}$ .<sup>17</sup>

A energia solar fotovoltaica encontra-se atualmente em um patamar bem consolidado. Entre 2010 e 2016, a taxa global de crescimento de instalações fotovoltaicas foi de 40%, um crescimento dificilmente alcançado por outros segmentos da indústria tecnológica<sup>18</sup>.

## DISCUSSÕES FINAIS E CONCLUSÕES

Elétrons de um único átomo ocupam orbitais que, por sua vez, definem um ajuste discreto de energia. Quando átomos são colocados juntos em uma molécula, seus orbitais se separam como em uma oscilação acoplada. Isso produz um número de orbitais moleculares proporcional ao número de átomos<sup>19</sup>. Quando milhares de átomos interagem uns com os outros formando um sólido,



o número de orbitais se torna excessivamente grande e a diferença de energia entre eles se torna muito pequena. Assim, os níveis podem ser considerados, praticamente, como bandas contínuas de energia e não como níveis discretos, tal como em átomos isolados. Contudo, alguns intervalos de energia não contêm orbitais, não importando quantos átomos estejam agregados; isso dá origem aos *gaps* de energia.

A estrutura de bandas eletrônicas está diretamente relacionada a várias propriedades macroscópicas de materiais e, por conseguinte, tem desempenhado um interesse vasto na área de semicondutores. Materiais hipotéticos são investigados por cálculos envolvendo tais estruturas<sup>20-23</sup>.

Sobre o efeito fotovoltaico, estima-se que foi descoberto em 1839 pelo físico francês *Edmond Becquerel*, utilizando uma célula eletroquímica para gerar uma diferença de potencial entre dois eletrodos, quando o dispositivo era submetido à luz<sup>24</sup>. Na essência, o efeito fotovoltaico corresponde à geração de uma diferença de potencial elétrico entre dois terminais de uma estrutura, usualmente uma junção p-n. No dispositivo sob iluminação, o efeito fotoelétrico interno é capaz de gerar um par elétron-buraco pela absorção de um fóton<sup>25</sup>. Na atualidade, a radiação de um fóton solar é uma das mais importantes fontes de energia renovável, sobretudo na região espectral da luz infravermelha e visível, podendo ser convertida diretamente em calor ou em energia elétrica, através de materiais e dispositivos, ou junções semicondutoras<sup>26-31</sup>, sendo estes os mais apropriados para essa aplicação.

As instalações fotovoltaicas, até o final de 2016, ultrapassaram 300 GWp, com 33% de crescimento em relação ao ano anterior. Esse crescimento representou 75 GWp em novas instalações. Neste mercado em expansão, os módulos fotovoltaicos de silício responderam por 94% das instalações em 2016, enquanto que a parcela referente aos filmes finos foi de 6%<sup>17</sup>.

Desse modo, a conversão fotovoltaica de energia configura-se em uma área de pesquisa muito ativa e relevante, atraindo pesquisadores e estudantes de pós-graduação em nível de mestrado e doutorado em todo o mundo<sup>32-34</sup>. As pesquisas na área podem ser classificadas dentre os seguintes tópicos principais: (i) modelagem de dispositivos fotovoltaicos a partir de princípios físicos fundamentais ou fenomenologias<sup>35-43</sup>; (ii) desenvolvimento e caracterização de novos materiais aplicáveis na conversão fotovoltaica<sup>44-53</sup>; (iii) desenvolvimento e caracterização de novos dispositivos e/ou técnicas de fabricação com base nos materiais já disponíveis<sup>54-64</sup>.

Na segunda geração, as células de Si amorfo são as primeiras fabricadas em escala industrial e, por isso, as mais bem desenvolvidas da segunda geração, estando presentes comercialmente há mais de quinze anos<sup>65</sup>. São processadas em temperaturas relativamente baixas, o que permite o uso de diferentes substratos, incluindo polímeros e outros materiais flexíveis<sup>66</sup>. Os principais problemas são a baixa eficiência de conversão, que para células comerciais se encontra entre 4% e 8%. Isso se deve a presença maior de defeitos e armadilhas de carga em um material amorfo, o que reduz a mobilidade dos portadores e aumenta a taxa de recombinações indesejáveis em um dispositivo fotovoltaico.

A terceira geração de painéis solares compreende as novas tecnologias, que estão sendo demonstradas ou desenvolvidas, no entanto, não necessariamente disponíveis em escala industrial. Entre a variedade de dispositivos desta geração, encontram-se células com nanocristais, polímeros, corantes e *perovskitas*. Por apresentarem materiais alternativos, configurações de dispositivos e técnicas de fabricação ainda em fase de desenvolvimento, as células que pertencem a esta geração comumente exibem eficiências mais baixas quando comparadas às tecnologias anteriores. No entanto, oferecem diversas vantagens, tais como flexibilidade mecânica, baixo custo e facilidade de processamento.

## AGRADECIMENTOS

O autor gostaria de agradecer ao pesquisador do Laboratório de Plasmas Tecnológicos da UNESP, Dr. José Roberto Ribeiro Bortoleto, pela colaboração e supervisão. Aos órgãos de fomento, CAPES, CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro e de infraestrutura.

## REFERÊNCIAS

1. Braithwaite N, Weaver G. Electronic materials: inside electronic devices. Londres: The Open University; 1990.
2. Baranauskas V. Tecnologia dos cristais de silício em microeletrônica. Campinas: Editora da Unicamp; 1990.
3. Ghandi SK. VLSI fabrication principles: Silicon and gallium arsenide. [s.l.]: John Wiley & Sons, Inc.; 1983.
4. Kittel C. Introduction to solid state physics, 3rd ed. Nova York: John Wiley and Sons, Inc.; 1968.
5. Mott NF. Conduction in glasses containing transition metal ions. Journal of Non-Crystalline Solids. 1968; 1(1):1-17. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(68\)90002-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(68)90002-1)



6. Callister Jr WD. Ciência e engenharia de materiais, 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC; 2002.
7. Luo W, Tan Z, Journal de Physique C5 (1989) 773p.
8. Chiquito AJ, Lanciotti Jr F. Super-redes semicondutoras: um laboratório de Mecânica Quântica. Revista Brasileira de Ensino de Física. 2004; 26(4):315-322. <https://doi.org/10.1590/S0102-47442004000400005>
9. Swart, JW. Semicondutores: fundamentos, técnicas e aplicações. Campinas: Editora da Unicamp; 2008.
10. Callister Jr. WD, Rethwisch DG. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução, 9ª Ed. Rio de Janeiro: LTC; 2016.
11. Swart JW. Materiais Elétricos - Cap.08 - p.25. Disponível em <http://www.scribd.com/doc/14825904/Semicondutores>
12. MSPC. Informações técnicas. Disponível em [http://www.mspc.eng.br/eletrn/semic\\_210.shtml](http://www.mspc.eng.br/eletrn/semic_210.shtml)
13. Ilbach H, Lüth, H. Solid-state physics: An introduction to principles of Materials Science. [s.l.]: Springer; 1995.
14. Jørgensen M, Norrman K, Gevorgyan SA, Tromholt T, Andreasen B, Krebs FC. Stability of Polymer Solar Cells. Advanced Materials. 2012; 24:580-612. <https://doi.org/10.1002/adma.201104187>
15. Gevorgyan SA, et al. Baselines for lifetime of organic solar cells. Advanced Energy Materials. 2016; 6(22): 1600910. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600910>
16. Krebs FC (Ed.). Stability and degradation of organic and polymer solar cells. West Sussex: Wiley; 2012. <https://doi.org/10.1002/9781119942436>
17. Dam, Henrik Friis; Larsen-Olsen. Thue Trofod. Characterization: IV- curves. Disponível em: <http://plasticphotovoltaics.org/lc/characterization/lc-measure.html>
18. Fraunhofer ISE: Photovoltaics Report (2016) Updated: 12 July 2017, <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf>.
19. Bass JM, Matthei CC. Physical Review B. 1995; 52(7):4712-15. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.4712>
20. Benzair A, Aourag H. Physica Status Solidi B. 2002; 231(2):411-22. [https://doi.org/10.1002/1521-3951\(200206\)231:2<411::AID-PSSB411>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/1521-3951(200206)231:2<411::AID-PSSB411>3.0.CO;2-A)
21. Liu SH. Electronic structure of the hypothetical electrode material PtWO<sub>3</sub>. Surface Science. 1982; 115(3):633-7. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(82\)90393-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(82)90393-4)
22. Fagan SB, Mota R, Baierle RJ, Paiva G, da Silva AJR, Fazzio A. Stability investigation and thermal behavior of a hypothetical silicon nanotube. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. 2001;539 (1-3):101-06. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(00\)00777-6](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(00)00777-6)
23. Bucknum MJ, Hoffmann R. A Hypothetical Dense 3,4-Connected Carbon Net and Related B<sub>2</sub>C and CN<sub>2</sub> Nets Built from 1,4-Cyclohexadienoid Units. Journal of the American Chemical Society. 1994; 116(25):11456-64. <https://doi.org/10.1021/ja00104a027>
24. Becquerel E. Comptes Rendus. 1839; 9: 561.
25. Pankove JI. Optical processes in semiconductors. Englewood Cliffs, NJ: Dover Books on Physics; 2010.
26. Swanson RM. Photovoltaics Power Up. Science. 2009; 324(5929):891-892. <https://doi.org/10.1126/science.1169616>
27. Bazilian M, Onyeji I, Liebreich M, MacGill I, Chase J, Shah J, Gielen D, Arent D, Landfear D, Zhengrong S. Re-considering the economics of photovoltaic power. Renewable Energy. 2013; 53:329-38. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.11.029>
28. Jacobson MZ. Review of solutions to global warming, air pollution, and energy security. Energy & Environmental Science. 2009; 2:148-73. <https://doi.org/10.1039/B809990C>
29. Rehman S, Bader MA, Al-Moallem SA. Cost of solar energy generated using PV panels. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2007; 11(8):1843-57. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.03.005>
30. Miles RW. Photovoltaic solar cells: Choice of materials and production methods. Vacuum. 2006; 80(10):1090-97. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2006.01.006>
31. Hernández-Callejo L, Gallardo-Saavedra S, Alonso-Gómez V. A review of photovoltaic systems: Design, operation and maintenance. Solar Energy 2019; 188:426-40. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.06.017>
32. Sampaio PGV, González MOA. Photovoltaic solar energy: Conceptual framework. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017; 74:590-601. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.02.081>
33. M.H. Alaaeddin, S.M. Sapuan, M.Y.M. Zuhri, E.S. Zainudin e F.M. AL-Oqla, Rene.
34. Von Baltz R, Kraut W. Theory of the bulk photovoltaic effect in pure crystals. Physical Review B. 1981; 23(10):5590-96. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5590>
35. Buxton GA, Clarke N. Predicting structure and property relations in polymeric photovoltaic devices. Physical Review B. 2006; 74(8):085207. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.085207>



36. Aeberhard U, Rau U. Microscopic perspective on photovoltaic reciprocity in ultrathin solar cells. *Phys. Rev. Lett.* 2017; 118(24):247702. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.247702>
37. Lowry WN. The Location of the Electromotive Force in the Photovoltaic Cell. *Phys. Rev.* 1930; 35(10):1270-83. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.35.1270>
38. Tselepis E, Fortin E, Mysyrowicz A. Exciton-mediated photovoltaic effect in Cu<sub>2</sub>O/Cu. *Phys. Rev. Lett.* 1987; 59(18):2107-10. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.59.2107>
39. Young SM, Zheng F, Rappe AM. First-Principles calculation of the bulk photovoltaic effect in bismuth ferrite. *Phys. Rev. Lett.* 2012; 109(23):236601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.236601>
40. Daranciang D, Highland MJ, Wen H, Young SM, Brandt NC, Hwang HY, Vattilana M, Nicoul M, Quirin F, Goodfellow J, et al. *Phys. Rev. Lett.* 2012; 108(8):087601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.087601>
41. Hoarau Q, Perez Y. Interactions between electric mobility and photovoltaic generation: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2018; 94:510-22. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.039>
42. Hu ET, Yue GQ, Zhang RJ, Zheng YX, Wang SY. Numerical simulations of multilevel impurity photovoltaic effect in the sulfur doped crystalline silicon. *Renewable Energy.* 2015; 77:442-46. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.12.049>
43. Chiodo L. Two-dimensional innovative materials for photovoltaics. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry.* 2019; 17:49-56. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.04.004>
44. Tatsi E, Griffini G. Polymeric materials for photon management in photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 2019; 196:43-56. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.03.031>
45. Chiang CK, Finche CR, Park YW, Heeger AJ, Shirakawa H, Lois EJ, Gau CS, MacDiarmid AG. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* 1977; 39(17):1098-101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.39.1098>
46. Glenis S, Tourillon G, Garnier F. Influence of the doping on the photovoltaic properties of thin films of poly-3-methylthiophene. *Thin Solid Films.* 1986; 139(3):221-31. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(86\)90053-2](https://doi.org/10.1016/0040-6090(86)90053-2)
47. Horowitz G. Organic Semiconductors for new electronic devices. *Advanced Materials.* 1990; 2(6-7):287-92. <https://doi.org/10.1002/adma.19900020604>
48. Sariciftci NS, Smilowitz L, Heeger AJ, Wuld F. Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. *Science.* 1992; 258(5087):1474-76. <https://doi.org/10.1126/science.258.5087.1474>
49. Gustafsson G, Cao Y, Treacy GM, Lavetter FK, Colanere N, Heeger AJ. Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers. *Nature.* 1992; 357:477-79. <https://doi.org/10.1038/357477a0>
50. Tessler N, Roichman Y. Amorphous organic molecule/polymer diodes and transistors—Comparison between predictions based on Gaussian or exponential density of states. *Organic Electronics.* 2005; 6(5-6):200-10. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2005.06.006>
51. Maia D, De Paoli MA, Alves OL, Zarbin AJG, Neves S. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. *Química Nova.* 2000; 23(2):204-15. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422000000200011>
52. Berlim LS, Thomazi F, Burkarter E, Marino CEB, Saul CK, Ito AS, Dartora CA. Modification of Optical and Electrical Characteristics of PEDOT:PSS by Umbelliferone Addition: Optical and Electrical Characterization of Umbelliferone Doped PEDOT:PSS for Photovoltaic Applications. *Current Nanoscience.* 2018; 14(5):403-09. <https://doi.org/10.2174/1573413714666180222130931>
53. Tessler N, Harrison NT, Friend RH. High Peak Brightness Polymer Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials.* 1998; 10(1):64-8. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199801\)10:1<64::AID-ADMA64>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199801)10:1<64::AID-ADMA64>3.0.CO;2-G)
54. Xu Z, Chen LM, Yang GW, Huang CH, Hou JH, Wu Y, Li G, Hsu CS, Yang Y. Vertical Phase Separation in Poly(3-hexylthiophene): Fullerene Derivative Blends and its Advantage for Inverted Structure Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* 2009; 19(8):1227-34. <https://doi.org/10.1002/adfm.200801286>
55. Chu Z, Chang FG, Liu ZY, Han L. Photovoltaic effect in Ag/MgB<sub>2</sub> heterostructure. *Journal of Alloys and Compounds.* 2019; 793:662-71. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.230>
56. Steim R, Schilinsky P, Choulis SA, Brabec CJ. Flexible polymer photovoltaic modules with incorporated organic bypass diodes to address module shading effects. *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 2009; 93(11):1963-67. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.07.013>
57. Yu G, Heeger AJ. Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions. *Journal of Applied Physics.* 1995; 78(7):4510-15. <https://doi.org/10.1063/1.359792>
58. Roman LS, Mammo W, Pertesson LAA, Anderson MR, Inganäs O. High Quantum Efficiency Polythiophene. *Advanced Materials.* 1998; 10(10):774-7. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199807\)10:10<774::AID-ADMA774>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10<774::AID-ADMA774>3.0.CO;2-J)
59. Thomazi F, Saul CK, Marino CEB, Burkarter E, Dartora CA. Efficiency Enhancement of TiO<sub>2</sub> Nanosponge/Spin-Coated P3HT Solar Cells Through the Use of Umbelliferone. *Current Nanoscience.* 2016; 12(5):611-6. <https://doi.org/10.2174/1573413712666160331203618>
60. Thomazi F, Souza M, Saul CK, Viana GA, Marques FC, Silvestre R, Brehm M, Marino CEB, Burkarter E, Dartora CA. *Current Nanoscience.* 2014; 10(6):877-82. <https://doi.org/10.2174/1573413710666140612005221>



61. Weinberger BR, Akhtar M, Gau SC. Polyacetylene photovoltaic devices. *Synthetic Metals*. 1982; 4(3): 187-197. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(82\)90012-1](https://doi.org/10.1016/0379-6779(82)90012-1)
62. Tang CW. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.* 1986;48(2):183-5. <https://doi.org/10.1063/1.96937>
63. Gopi RR, Sreejith S. Converter topologies in photovoltaic applications – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018; 94:1-14. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.05.047>
64. Dias IFL, Silva MAT da. *Polímeros Semicondutores*. 1ª ed. São Paulo: Editora Livraria da Física; 2012.
65. Sharma S, Jain KK, Sharma A. Solar Cells: In Research and Applications – A Review. *Materials Sciences and Applications*. 2015; 6(12):1145-55. <https://doi.org/10.4236/msa.2015.612113>
66. Bagher AM, Vahid MMA, Mohsen M. Types of Solar Cells and Application. *American Journal of Optics and Photonics*. 2015; 3(5):94-113. <https://doi.org/10.11648/j.ajop.20150305.17>