

PELÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO PARA USO
EM CONVERSÃO FOTOVOLTAICA DEPOSITADAS
POR BOMBARDEAMENTO REATIVO

F.J. Fonseca, A.M. Andrade e A. Flacker
Laboratório de Microeletrônica
Escola Politécnica da U.S.P.
Caixa Postal 8174 - 01000 São Paulo, SP.

Camadas de dióxido de titânio foram depositadas por bombardeamento reativo a partir de alvo de titânio em um sistema tetrodo de plasma C.C. A espessura das películas, seu índice de refração e o coeficiente de extinção foram determinados por métodos elipsométricos com auxílio de um programa de computador específico. As películas foram utilizadas como camadas anti-refletoras em células solares tendo sido observados aumentos na eficiência de conversão de cerca de 30%.

Dióxido de titânio, bombardeamento reativo,
camada anti-refletora, células solares.

1. INTRODUÇÃO

A potência de saída de uma célula solar depende diretamente da quantidade de luz que é por ela absorvida. É por essa razão que no projeto de células solares, é importante reduzir as perdas causadas pela reflexão da luz incidente e pelo sombreamento imposto pela grade coletora. O sombreamento é minimizado por um desenho adequado da grade tendo em conta as correntes da célula, dos "dedos" coletores, resistência pelicular da região de emissor, etc. A redução da reflexão na superfície da célula é conseguida por tratamentos especiais como a texturização de superfícies, quando a célula é fabricada em um monocristal, por exemplo, e/ou com a aplicação de uma ou mais camadas, ditas anti-refletoras, de materiais transparentes de índice de refração adequado, sobre a superfície da célula. Tais camadas anti-refletoras po

dem reduzir a perda por reflexão de maneira significativa. Se considerado silício polido, pode se conseguir que a reflexão, que tem valor médio de cerca de 40% entre 300 e 1200nm, caia para poucos pontos percentuais.

Entre vários materiais adequados para uso como camadas anti-refletoras (C.A.R.) em células solares de silício, escolheu-se o TiO_x como objeto desse estudo pois além de apresentar alta rigidez mecânica e alta estabilidade química, apresenta um índice de refração adequado bem como baixa absorção em toda a faixa do espectro visível.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As películas de TiO_x foram depositadas pelo método de bombardeamento reativo de um alvo de titânio em um sistema tetrodo de plasma C.C., (Sputron II - Balzers). Antes de iniciar a deposição, feita com os substratos aquecidos entre 100 e 230°C, o sistema era bombeado até a obtenção de pressão residual da ordem de 10^{-6} Torr. O gás reativo, oxigênio, foi utilizado à pressão parcial de 4×10^{-4} Torr. Para a deposição introduziu-se argônio que teve sua pressão parcial mantida a 1×10^{-3} Torr. A pressão parcial de oxigênio, 4×10^{-4} Torr, foi mantida fixa por apresentar, para o equipamento em questão, a melhor condição para obtenção de dióxido de titânio com estequiometria correta⁽¹⁾.

Os substratos de silício monocristalino polido e de vidro Corning 7059, durante a deposição estavam posicionados em domos metálicos que apresentavam movimento planetário de rotação. Antes do início da deposição realizaram-se descargas de pré-bombardeamento por dois minutos, tempos em que os substratos não recebiam material, protegidos que estavam com o auxílio de um obturador.

Tendo fixado a corrente de filamento em 80A, a corrente de bombardeamento em 0,6A, o potencial de catodo em 1,4 kV, a tensão no arco em 35V e a corrente no arco em 40A, estudou-se a deposição para várias temperaturas de substrato. As taxas de deposição observadas para temperaturas de substrato entre 100 a 200°C variaram de 28 a 43 angstroms por minuto, apresentando tendência a saturar, para temperaturas su

periores a 150°C, em 43 Å/s.

3. CARACTERIZAÇÃO DAS PELÍCULAS

As películas de TiO_x foram caracterizadas quanto à sua espessura (d), índice de refração (n) e coeficiente de extinção (k) através de medidas de elipsometria ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$) com um elipsômetro Gaertner mod. 116 e com o uso de um programa específico, ROSALBA⁽²⁾, que fornece os valores de d , n e k . Foram obtidas em todas as deposições películas com uniformidade melhor que 1% na espessura, depositadas que foram em substratos de silício polido de 40 milímetros de diâmetro. Esse índice é extensivo à todas as amostras depositadas em uma mesma corrida. A reprodutibilidade dos processos, fixados os parâmetros de deposição, foi melhor que 5%. Os valores obtidos para o índice de refração estiveram entre 2,43 e 2,46, ver figura 1, apresentando ótima concordância com valores reportados por Pulker⁽³⁾ e colaboradores, para TiO_2 obtido por evaporação reativa de titânio.

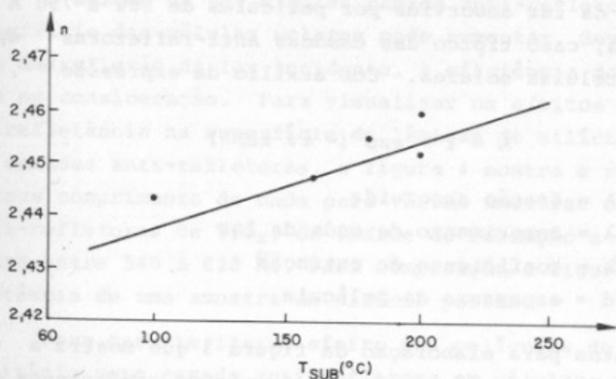


Fig. 1 - Índice de refração das películas de TiO_x em função da temperatura do substrato.

O coeficiente de extinção, k , das películas obtidas estiveram entre $6,2 \times 10^{-3}$ e $9,5 \times 10^{-3}$, apresentando valores decrescentes com o aumento da temperatura do substrato, na faixa de 100 a 200°C, como mostra a figura 2.

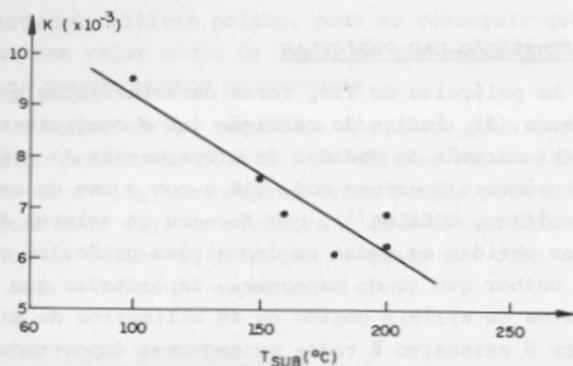


Fig. 2 - Coeficiente de extinção das películas de TiO_x em função da temperatura do substrato.

Para avaliar o efeito do coeficiente de extinção, com valores na faixa considerada, calculamos teoricamente a fração da luz absorvida por películas de 500 e 750 Å de espessura, caso típico das camadas anti-refletoras aplicadas sobre células solares. Com auxílio da expressão⁽⁴⁾, calculamos

$$A = 1 - \exp(-4\pi kd/\lambda)$$

onde: A = fração absorvida

λ = comprimento de onda da luz

k = coeficiente de extinção

d = espessura da película

os pontos para elaboração da figura 3 que mostra a variação da fração absorvida de luz em função do coeficiente de extinção. Pode-se observar que mesmo para os maiores valores obtidos de k ($k = 9,5 \times 10^{-3}$), a fração absorvida não ultrapassa 1,5% para a faixa considerada de espessura das películas.

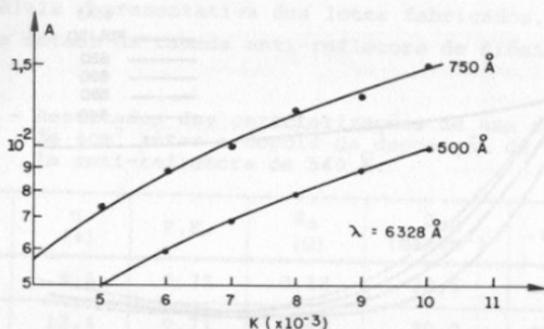


Fig. 3 - Fração da luz absorvida em películas de TiO_x de espessuras adequadas para uso como camadas anti-refletoras.

4. PELÍCULAS DE TiO_x COMO CAMADAS ANTI-REFLETORAS EM CÉLULAS SOLARES DE SILÍCIO

A adição de uma simples camada anti-refletora sobre superfície das células solares pode aumentar, devido à redução da reflexão da luz incidente, a eficiência dos dispositivos em consideração. Para visualizar os efeitos da redução da refletância na superfície de lâminas de silício dotadas de camadas anti-refletoras, a figura 4 mostra a refletância versus comprimento de onda para várias amostras com camadas anti-refletoras de TiO_x , de índice de refração $n = 2,43$ e espessura entre 540 a 620 Å. Para comparação, a figura inclui a refletância de uma amostra de silício polido.

Para caracterizar o efeito das películas de dióxido de titânio como camada anti-refletora em células solares de silício, foram construídas várias células com as características a seguir:

- substrato de silício: tipo-p, resistividade 2 Ohm.cm, orientação $\langle 100 \rangle$, espessura $t = 350 \mu m$, área = 4 cm²
- emissor: dopado com fósforo, resistência pelicular = 45 Ohm por quadrado, profundidade de junção = 0,5 μm .

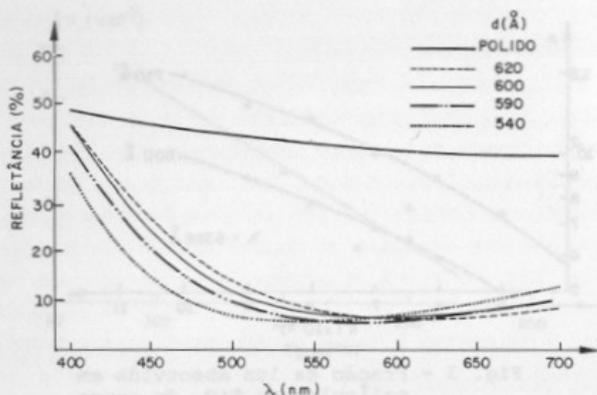


Fig. 4 - Refletância em função do comprimento de onda para amostras de silício com camadas de dióxido de titânio de diferentes espessuras

Utilizou-se para a metalização de grade, a estrutura ternária Ti-Pd-Ag obtida por bombardeamento em vácuo. A camada de prata foi espessada eletroliticamente até uma espessura de 5 μm para redução da resistência série. A metalização do verso da célula foi realizada com a deposição de uma camada de alumínio de 1 μm seguida de sinterização térmica a 450 $^{\circ}\text{C}$ por 20 minutos. Após a caracterização eletro-óptica das células, foram depositadas camadas anti-refletoras de dióxido de titânio de 540 \AA de espessura. Seguiu-se nova caracterização das células. A figura 5 mostra, esquematicamente, o perfil das células construídas.

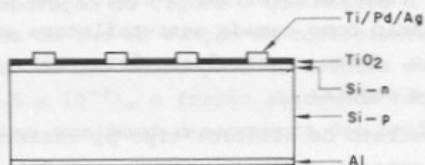


Fig. 5 - Perfil, esquemático, das células solares construídas.

A tabela I mostra os resultados das caracterizações, de uma célula representativa dos lotes fabricados, antes e depois de dotada da camada anti-refletores de dióxido de titânio.

TABELA I - Resultados das caracterizações de uma célula solar de 4cm^2 antes e depois da deposição de uma película anti-refletores de 540 \AA .

P_{max} (mW)	η (%)	F.F.	R_s (Ω)	J_{cc} (mA/cm ²)	Célula C7
38,3	9,6	0,75	0,18	22,5	sem C.A.R.
49,6	12,4	0,71	0,48	30,0	com C.A.R.

Como se pode observar, a eficiência de conversão, η , apresentou um acréscimo de cerca de 30%, tendo a densidade de corrente de curto circuito aumentado de 33,3%. Observou-se uma piora nos valores do fator de preenchimento e da resistência série, provavelmente devido a uma degradação nos contatos já que as células receberam a camada de TiO_x como etapa final. A temperatura do substrato durante a deposição do TiO_x foi de 200°C , suficiente para, em presença do gás reativo, oxidar os contatos, por exemplo. Outras células apresentaram aumentos ainda maiores na eficiência e na densidade de corrente de curto circuito, 35,6% e 43%, respectivamente. A geometria da grade destas células é semelhante à das células de caráter espacial, com um maior número de dedos, de menor largura, do que a da tabela I.

A figura 6 mostra as curvas de eficiência quântica da célula caracterizada na tabela I em que se pode observar uma melhora em todo o espectro após a deposição da camada anti-refletores de dióxido de titânio.

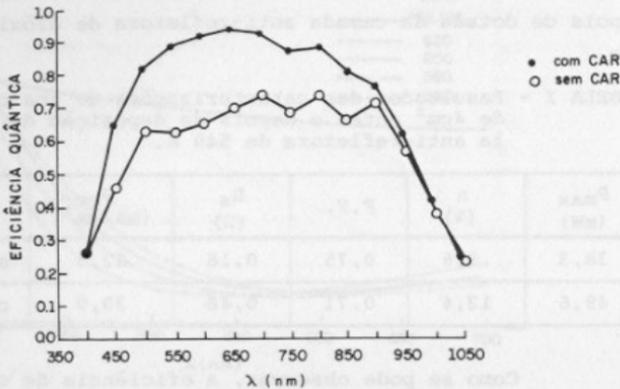


Fig. 6 - Eficiência quântica de uma célula solar sem e com camada anti-refletora de dióxido de titânio ($d = 540 \text{ \AA}$, $n = 2,43$)

6. DISCUSSÃO

As expressões reduzidas⁽⁵⁾ que dão os valores obtidos de espessura e Índice de refração de camadas anti-refletoras cujo material tem k característico muito baixo ($k \ll 0,1$) são:

$$d_{\text{CAR}} = \frac{1}{4} \frac{\lambda_{\text{min}}}{n_{\text{CAR}}} \quad (2)$$

$$n_{\text{CAR}} = \sqrt{n_1 \cdot n_{v,g}} \quad (3)$$

onde: n_{CAR} = índice de refração do material da camada anti-refletora

n_{Si} = índice de refração do silício

$n_{v,g}$ = índice de refração do meio 1 (ar, vidro ou plástico)

d_{CAR} = espessura da camada anti-refletora

λ_{min} = comprimento de onda para o mínimo de reflexão

Substituindo os valores de $n_{\text{Si}} = 3,9$ (para 600nm), $n_{v,g} = 1,5$ (laminados de vidro ou plástico de encapsulamento), obtém-se o valor de 2,42 para o índice de refração ótimo do material

para a realização da camada anti-refletora, valor esse bastante próximo ao das camadas de TiO_x obtidas neste trabalho. Tendo ainda em conta os baixos valores do coeficiente de extinção observados, $k < 1,0 \times 10^{-2}$, as características de grande rigidez mecânica e estabilidade química, somados à simplicidade de obtenção dos filmes com o processo em questão, com prova-se a adequação do dióxido de titânio obtido pelo processo de bombardeamento reativo para utilização em conversão fotovoltaica

REFERÊNCIAS

- 1 - T. Angehrn, Balzers Ltd, jul.82, comunicação privada.
- 2 - R. Rosa, "Rosalba o dell'ellissometria", Lo Scarabeo, Bologna, 1980.
- 3 - H.K. Pulker, G. Paesold, E. Ritter, "Refractive Indices of TiO_2 films produced by reactive evaporation of various titanium-oxygen phases", Appl. Opt., vol. 15, nº 12, p. 2986-2991, dec. 1976.
- 4 - A. Armigliato, G. Celotti, S. Guerri, P. Ostoja & R. Rosa, "Characterization of TiO_x films and their application as anti-reflection coatings for silicon solar cells", Solar Cells, 3, 195-208, 1981.
- 5 - Y.C. Yeh, F.P. Ernest & R.J. Stirn, "Practical anti-reflection coatings for metal-semiconductor solar cells", J. Appl. Phys., 47, n. 9, 4107-4112, sept. 1976.