

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS**

Guilherme Simoneti de Arruda

**Análise da transmissividade de luz para aplicações em
células solares**

São Carlos

2018

Guilherme Simoneti de Arruda

**Análise da transmissividade de luz para aplicações em
células solares**

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Elétrica com Ênfase em Eletrônica, da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro Eletricista.

Orientador: Prof. Dr. Emiliano Rezende Martins

**São Carlos
2018**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

S953a Simoneti de Arruda, Guilherme
Análise da transmissividade de luz para aplicações
em células solares / Guilherme Simoneti de Arruda;
orientador Emiliano Rezende Martins. São Carlos, 2018.

Monografia (Graduação em Engenharia Elétrica com
ênfase em Eletrônica) -- Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2018.

1. Black Silicon. 2. Sub wavelength surfaces. 3.
Célula Fotovoltaica. 4. Estrutura Quase Aleatória. 5.
Transmissividade. 6. Cristal Fotônico. 7. Fourier. 8.
Nanoestruturas. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Nome: Guilherme Simoneti de Arruda

Título: "Análise da transmissividade de luz para aplicações em células solares"

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado
em 19 / 11 / 2018,

com NOTA 10 (dez, zero), pela Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Emiliano Rezende Martins - Orientador - SEL/EESC/USP

Prof. Titular Luís Fernando Costa Alberto - SEL/EESC/USP

Prof. Associado Ben-Hur Viana Borges - SEL/EESC/USP

Coordenador da CoC-Engenharia Elétrica - EESC/USP:
Prof. Associado Rogério Andrade Flauzino

RESUMO

ARRUDA, G. **Análise da transmissividade de luz para aplicações em células solares.** 2018. 85p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Células solares são uma importante classe de dispositivos para contribuir na busca por fontes de energia renováveis. Camadas antirrefletoras (CAR) são utilizadas em células solares para maximizar a injeção de luz e assim aumentar a sua eficiência. Apesar das CARs mais promissoras utilizarem estruturas que espalham a luz, pouco se sabe sobre o efeito desse espalhamento na transmissividade de luz. Esse problema é aqui abordado com uma análise da influência das propriedades de espalhamento de luz de nanoestruturas (*Sub-wavelength Surfaces*), usadas como superfícies em pastilhas de silício, sobre sua transmissividade. Buscou-se compreender a relação entre a geometria da estrutura, sob o ponto de vista de seu espectro de Fourier, e sua transmissividade. Utilizou-se o método semianalítico *Rigorous Coupled Wave Analysis* para a caracterização das propriedades de camada antirrefletora de estruturas quase aleatórias (QA), que permitem o controle do seu espalhamento de luz. Foi observado que estruturas QA com índices de refração efetivo comparáveis apresentam transmissividades fortemente dependentes apenas da sua propriedade de espalhamento, chegando a uma diferença de 7% para os casos extremos. Tal resultado é particularmente interessante uma vez que, de acordo com a teoria clássica de índice efetivo, essas transmissividades deveriam ser similares. Foi identificado que essa diferença advém da relação entre o número de canais de transmissão e reflexão proporcionado por cada geometria. Posteriormente, foi feito um comparativo da performance dessas estruturas com outras promissoras da literatura: *Black Silicon* e Cristal Fotônico. Observou-se que três estruturas com propriedades geométricas e ópticas bem diferentes apresentam transmissividades bem semelhantes: enquanto a estrutura QA espalha bem a luz de maneira controlada, o *Black Silicon* o faz de maneira aleatória; já o Cristal Fotônico difrata pouco a luz. Portanto, para aplicações em células fotovoltaicas, recomenda-se o uso do último para substratos de silício grossos e se espera que as duas primeiras estruturas sejam melhores para espessuras mais finas, com a vantagem da estrutura QA poder ser otimizada, devido a seu espalhamento controlável.

Palavras-chave: *Black Silicon. Sub-wavelength surfaces.* Célula Fotovoltaica. Estrutura Quase Aleatória. Transmissividade. Cristal Fotônico. Fourier.

ABSTRACT

ARRUDA, G. **Light transmission analyses in nanostructures for solar cell applications**. 2018. 85p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Solar cells are an important class of devices in the search of renewable energies. Anti-reflective coatings (ARC) are used with solar cells to maximize the light injection and, therefore, increase its efficiency. Although the light scattering effect is present in the structures used in most promising ARCs, little is known of this effect's influence over its transmittance. This problem is approached in this work through the analysis of the light scattering properties of nanostructures (subwavelength surfaces), used as surfaces on silicon wafers, over its transmittance. It was sought to understand the relation between the structure's geometry, characterized by its Fourier spectrum, and its transmission capability. The semi-analytical method "Rigorous Coupled Wave Analysis" was used for the characterization of anti-reflective properties of Quasi Random (QR) structures, which provide control of its scattering properties. It was observed that the transmittance of QR structures with compatible effective refractive indexes showed a strong dependence of their scattering properties, providing a maximum difference of 7% between the most different cases. Such result is particularly interesting considering, according to the effective medium classic theory, the transmittances should be similar. It was realized that this difference is due to the relation between the number of transmission and reflection channels provided by each particular geometry. A performance comparative was made between these and some promising structures from the literature: Black Silicon and Photonic Crystal. While the QR structure spreads light in a controlled manner, the Black Silicon does it randomly and the Photonic Crystal barely diffracts light. Thus, for solar cells applications, it is recommended the last one for thick silicon substrates and it is expected the other two to be better for thin thicknesses, with the QR structure advantage of being optimizable, due to its controllable scattering effect.

Keywords: Black Silicon. Subwavelength surfaces. Solar cells. Quasi-random structures. Transmissivity. Photonic Crystal. Fourier.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Camadas antirrefletoras (estrutura intermediária em azul entre a cobertura e o substrato). Para as CARs clássicas, o material em azul representa uma estrutura uniforme, para as modernas, uma <i>SWS</i> , como o o próprio <i>BSi</i>	19
Figura 2 – Casamento de impedância óptica: um material com índice de refração intermediário é adicionado (camada azul da figura à direita) diminuindo, assim, a refletividade da estrutura original (esquerda).	24
Figura 3 – Esquemático básico de apenas um filme fino como camada antirrefletora. A notação exponencial fasorial foi utilizada para denotar a componente z do vetor de propagação da onda (luz monocromática).	25
Figura 4 – Comparativo de performance da refletividade (<i>Reflectance</i>) de 3 CARs diferentes em parte do espectro visível (<i>Wavelength</i>) sobre substrato de vidro (<i>Glass</i>): a) uma única camada de filme fino ($n_0 = 1, n = 1,32, n_s = 1,52$); b) duas camadas de filme fino ($n_0 = 1, n_1 = 1,32, n_2 = 1,69, n_s = 1,52$); c) três camadas de filme fino ($n_0 = 1, n_1 = 1,32, n_2 = 2,05, n = 1,64, n_s = 1,52$).	26
Figura 5 – Esquemático da diferença física introduzida pelas estruturas <i>SWS</i> (direita) em relação as clássicas (esquerda).	27
Figura 6 – Exemplos de <i>SWS</i> observadas na natureza: olho da mariposa e asa da borboleta (<i>Callophrys rubi</i>).	27
Figura 7 – Microscopia eletrônica de varredura (<i>Scanning electron microscope - SEM</i>) da superfície do <i>BSi</i> (esquerda) e a sua espessura pode ser vista na imagem da direita.	28
Figura 8 – Esquemático de 2 métodos de fabricação do <i>BSi</i> (fora de escala): (a) <i>inductive coupled plasma reactive ion etching</i> , ou simplesmente, <i>ICP</i> em atmosfera de SF_6 e O_2 ; (b) processo de <i>metal assisted wet chemical etching</i> (<i>MACE</i>) usando Ag ou Au como catalisadores em soluções aquosas de ácido fluorídrico (HF) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2).	29
Figura 9 – <i>SEM</i> do corte transversal do <i>BSi</i> fabricado por <i>ICP</i>	29
Figura 10 – Esquemático (direita) do processo de fabricação <i>MACE</i> e imagem obtida por <i>SEM</i> da seção transversal do <i>BSi</i> fabricado pelo mesmo método, usando Ag como catalisador (esquerda).	30
Figura 11 – Esquemático do processo de difração para um caso simples de propagação em uma dimensão. As linhas verticais representam frentes de onda. Foi representado apenas a difração na transmissão da luz, para efeito de simplicidade.	31

Figura 12 – Exemplos simples de cristais fotônicos em uma (1D), duas (2D) e três (3D) dimensões. Cada cor representa um material com índice de refração diferente.	32
Figura 13 – Geometria de um material coberto por um CF simples de 1 dimensão. Assume-se geometria infinita na direção y e z. Os índices $\pm 0,1$ e 2 representam as ordens de difração. Os índices n_c e n_s representam, respectivamente, os índices de refração da cobertura e substrato	32
Figura 14 – Direita: Espaço K das ordens difrativas de transmissão de um cristal fotônico de 2 dimensões e de período 600nm para o caso de incidência normal de luz visível ($\lambda = 600\text{nm}$). Os valores de k_x e k_y foram calculados usando o teorema de Bloch: $k_x(m_x) = m_x \frac{2*\pi}{\Lambda_x}$ e $k_y(m_y) = m_y \frac{2*\pi}{\Lambda_y}$. Centro: Transformada de Fourier de um período do CF. A ordem 0 foi omitida para melhor visualização da difração.	34
Figura 15 – Esquemático de uma célula unitária de uma estrutura QA.	34
Figura 16 – Visão superior de três estruturas QA na superfície de uma pastilha de silício (obtidas por MEV), a parte mais escura representa ar e a mais clara o próprio silício. Cada célula unitária (destacada no quadrado vermelho na imagem da esquerda) foi projetada a partir do espectro da amplitude dos componentes de Fourier específico (imagem da direita). As barras de escalas de a,b e c tem tamanho de $4\mu\text{m}$, $2\mu\text{m}$ e $2\mu\text{m}$, respectivamente. Os eixos k_x e k_y foram calculados pela relação $k_{x/y} = \frac{2*\pi}{\Lambda}(F_x/F_y)$, onde Λ representa o período da célula unitária e m_x/m_y a ordem do componente de Fourier (em x ou y).	36
Figura 17 – Estrutura QA (do item c da figura 16) na superfície de uma pastilha de silício. Esquerda: imagem da vista superior obtida por MEV, a parte mais escura representa ar e a mais clara o próprio silício. Centro: Espectro de Fourier da célula unitária. Direita: Eficiência de difração das ordens transmitidas (parcela da energia da ordem (m_x, m_y) em relação a incidente) considerando incidência normal de luz. Os eixos k_x e k_y foram calculados pela relação $k_{x/y} = \frac{2*\pi}{\Lambda}(m_x/m_y)$, onde Λ representa o período da célula unitária e m_x/m_y a ordem do componente de difração (em x ou y). A ordem 0 foi omitida para melhor visualização da difração.	36
Figura 18 – Diferença dos termos Absorção (Abs) e Transmissão (T).	38
Figura 19 – Absorção de duas amostras de <i>BSi</i> diferentes. A amostra de 2010 está ilustrada na figura 9 e a de 2015 na figura 10. Valores médios na legenda.	38
Figura 20 – Esquemático de célula fotovoltaica contendo pirâmides invertidas como CAR.	39

Figura 21 – Exemplo de camada de passivação (cinza) sobre uma superfície irregular de silício (preto)	40
Figura 22 – Possível explicação para a performance de <i>SWS</i> como CARs: a estrutura pode ser dividida em inúmeras camadas (Z_n), as quais são descritas por um índice de refração efetivo(médio) n_{eff} , dependente da disposição geométrica de ζ_r e ζ_c^1 . O valor de n_{eff} aumenta ao longo do eixo Z , gerando uma variação gradual do índice de refração.	41
Figura 23 – Geometria: índice de refração da cobertura (n_c), substrato (n_s), <i>ridge</i> (n_r) e <i>groove</i> (n_g); período da rede de difração (Λ); disposição da rede: <i>Fill Factor</i> (fração do rigde em um período Λ); espessura da rede d . $A(x)$ representa a onda plana incidente de módulo A_0 e número de onda k_{x0}	43
Figura 24 – Ordens de difração no substrato (transmissão) e cobertura (reflexão). Os índices r_m e t_m são as eficiências de difração para, respectivamente, reflexão e transmissão. Já os subíndices m indicam a ordem de difração ($ m $) e a orientação da mesma (esquerda “+” e direita “-”). θ_m e θ'_m são os ângulos das ordens difrativas e tem valores respeitando a equação 2.5.	45
Figura 25 – Esquemático do processo de fabricação das amostras.	49
Figura 26 – Processo de medição experimental.	50
Figura 27 – Foto do aparato de medição experimental.	50
Figura 28 – Exemplos de estruturas QA: plano da superfície (direita) e representação do seu espectro de Fourier (esquerda).	51
Figura 29 – Esquemático do problema simulado.	53
Figura 30 – Eficiências de difração para FF = 75% , $n_r = 1,5$ e d = 300nm . Os coeficientes de ordem 0 (r_0 e t_0) foram comparados, também, com os coeficientes do caso da rede substituída pela camada uniforme de índice de refração efetivo (nm).	54
Figura 31 – Eficiência de difração da ordem 0 para FF = 50% , $n_r = 3,5$ e d = 100nm . Os coeficientes de ordem 0 (r_0 e t_0), foram comparados, também, com os coeficientes do caso da rede substituída por uma camada uniforme de índice de refração efetivo (nm).	56
Figura 32 – Eficiência de difração total para FF = 50% , $n_r = 3,5$ e d = 50nm	56
Figura 33 – Esquemático do problema e espectros de Fourier das estruturas QA utilizadas (visão superior da geometria no espaço real ilustrada na imagem à esquerda do espectro de Fourier). Apenas a célula unitária, imersa em uma cobertura de ar e sobre substrato de silício, é mostrada.	60

Figura 34 – Projeto das estruturas QA. Em vermelho (r - contínuo) tem-se o número total de ordens de difração. Em azul (p - pontilhado) tem-se apenas as ordens projetadas (onde a energia do espectro de Fourier está concentrada). Os espectros de Fourier das estruturas também podem ser vistos na coluna da esquerda.	61
Figura 35 – Eficiência de transmissão para as 4 estruturas QA da figura 33. Os valores médios podem ser vistos nas legendas.	62
Figura 36 – Eficiência de transmissão para as 4 estruturas QA da figura 33 com espessura otimizada. Os valores médios podem ser vistos nas legendas.	62
Figura 37 – Eficiência de transmissão para a QA do tipo anel (em roxo na figura 36) com camada adicional de Si_3N_4 . O valor médio pode ser visto na legenda.	63
Figura 38 – Resultados teóricos e experimentais para estruturas QA de 896nm de período.	64
Figura 39 – Absorção das amostras com estruturas QA na superfície de diferentes períodos (indicados nas legendas).	65
Figura 40 – Performance das amostras de BSi . Espessuras (<i>etch depth</i>) estão indicadas nas legendas, junto com o valor médio (Avg) nas regiões de diferentes confiabilidades do espectro visível. A espessura do substrato das amostras também é de $500\mu m$	66
Figura 41 – Transmissividade de estruturas SWS diferentes: Quase Aleatória (QA), Cristal Fotônico (CF) e <i>Black Silicon</i> (BSi).	67
Figura 42 – Eficiência de transmissão do CF (o mesmo do teórico da figura 41) junto com a contribuição da primeira ordem de difração (em losango). A parte real do índice efetivo do CF (n_{eff}) foi calculada conforme ^{2,3} em código implementado em MATLAB de autoria do aluno de doutorado Augusto Martins. Por fim, o índice de refração para condição de interferência destrutiva ($n_{\lambda/4}$) foi calculado a partir da equação 2.2.	68
Figura 43 – Esquemático do processo de reflexão interna sofrida pela luz ao interagir com uma CAR simples. Os índices de refração dos materiais são denotados por n_x . Os coeficientes de transmissão e reflexão de Fresnel são denotados , respectivamente, por T e R. Os subíndices “1” e “2” representam as interfaces n_0/n_1 e n_1/n_2 , respectivamente.	83
Figura 44 – Valores da refletividade calculados por A.1 para $n_0 = 1$ (superfície colorida). Foi incluído os valores da refletividade para o caso sem a CAR (superfície vermelha transparente).	84
Figura 45 – Representação esquemática do fim da rede cristalina do semiconductor (direita) bem como o surgimento de níveis de energia na banda proibida (esquerda).	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AR	Antirrefletora
<i>BSi</i>	<i>Black Silicon</i>
CAR	Camada antirrefletora
CF	Cristal Fotônico
HF	Ácido Fluorídrico
H_2O_2	Peróxido de Hidrogênio
<i>ICP</i>	<i>Inductive coupled plasma reacting ion etching</i>
LED	<i>Light Emitting Diode</i>
<i>MACE</i>	<i>Metal assisted wet chemical etching</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
QA	Quase Aleatória
<i>SEM</i>	<i>Scanning electron microscopy</i>
SF_6	Hexafluoreto de enxofre
<i>SWS</i>	Subwavelength surfaces

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Amplitude de onda
α	Constante de proporcionalidade
d	Espessura da camada antirrefletora na superfície do material
ϵ	Componente da série de Fourier
ζ	Permissividade Elétrica do material
FF	<i>Fill Factor</i> da rede de difração
Λ	Comprimento de onda
Λ	Periodicidade da rede difrativa
π	Constante matemática - razão diâmetro/raio de uma circunferência
k	Número de onda
n_x	índice de refração de um material x
R	Parcela de energia refletida
r	Eficiência de difração de ordens de reflexão
T	Parcela de energia transmitida
t	Eficiência de difração de ordens de transmissão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Objetivos	20
1.2	Organização do trabalho	21
2	EMBASAMENTO TEÓRICO	23
2.1	Camadas Antirrefletoras (CAR)	23
2.1.1	Clássicas	23
2.1.1.1	Casamento de impedância óptica	24
2.1.1.2	Interferência de Filme Fino	25
2.1.2	Estruturas de dimensões da ordem de grandeza do comprimento de onda da luz (SWS)	26
2.1.2.1	<i>Black Silicon</i>	28
2.2	Espalhamento e Difração	30
2.2.1	Cristais Fotônicos	31
2.2.2	Estruturas quase aleatórias	34
3	ESTADO DA ARTE DO EMPREGO DE BLACK SILICON EM CÉLULAS FOTOVOLTAICAS	37
4	METODOLOGIA	43
4.1	Formulação de um modelo simples	43
4.1.1	Modelagem	43
4.1.2	Determinação das eficiências de difração	45
4.1.3	Determinação do parâmetro α	47
4.2	Rigorous Coupled Wave Analysis (RCWA)	47
4.3	Fabricação das nanoestruturas e aparato de medição experimental	48
4.3.1	Fabricação das amostras	48
4.3.2	Medida da transmissividade da superfície	48
4.4	Projeto de estruturas quase aleatórias	51
5	COMPARAÇÃO ENTRE O MODELO FORMULADO E OS RESULTADOS DO RCWA	53
6	TRANSMISSIVIDADE DAS DIFERENTES ESTRUTURAS SWS	59
6.1	Simulações	59
6.2	Resultados Experimentais	63

6.3	Comparação de performance dos diferentes tipos de estruturas <i>SWS</i> : Quase Aleatória, <i>Black Silicon</i> e Cristal Fotônico	66
7	CONCLUSÕES	71
	REFERÊNCIAS	73
	APÊNDICES	81
	APÊNDICE A – DEDUÇÃO DA REFLETIVIDADE PARA CAMADAS ANTIRREFLETORAS DO TIPO “CASAMENTO DE IMPEDÂNCIA ÓPTICA”	83
	APÊNDICE B – RECOMBINAÇÃO DE PORTADORES DE CARGAS EM SEMICONDUTORES DE ESTRUTURAS CRISTALINAS	85

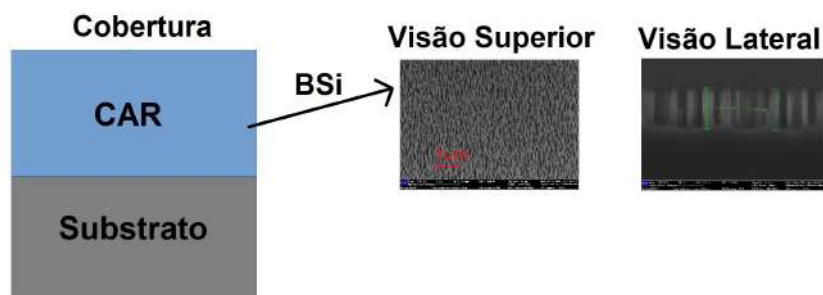
1 INTRODUÇÃO

A demanda crescente por fontes de energias renováveis impulsionou a pesquisa para otimizar a conversão de energia solar em elétrica em painéis fotovoltaicos⁴⁻¹¹. Um modo de se aumentar a eficiência dessa conversão é melhorar a transmissão de luz da superfície do silício (principal material empregado na fabricação de painéis solares), pois assim, menos energia luminosa estaria sendo desperdiçada pelo efeito de reflexão de luz na superfície do material¹². De fato, sob incidência perpendicular de luz, aproximadamente 30% da luz é refletida na superfície do silício, em razão de seu alto índice de refração^{13,14}.

Para diminuir essa alta refletividade basta usar uma camada antirrefletora sobre o material. As camadas antirrefletoras (CAR) mais clássicas são simplesmente materiais homogêneos de índices de refração apropriados colocados sob a superfície do objeto de interesse, conforme ilustrado pela Figura 1. Esse tipo de CAR, porém, possui limitações quando se trabalha com a luz, devido a restrições de desempenho quanto à largura da faixa de frequências (no caso da luz, cores) que compõem a onda incidente¹⁵.

Porém, nos últimos anos, presenciou-se a emergência de outra classe de estruturas CARs. Essas novas estruturas, cujas dimensões são da mesma ordem de grandeza do comprimento da onda da luz (do inglês *Subwavelength Surfaces* - *SWS*), apresentam performances promissoras, sendo comum obter refletividade menor que 5% para grande parte do espectro de luz visível. Uma delas, de especial interesse para este trabalho, é o *Black Silicon*^{10,11,16} (*BSi*). Uma imagem desse tipo de estrutura também pode ser visto na figura 1.

Figura 1: Camadas antirrefletoras (estrutura intermediária em azul entre a cobertura e o substrato). Para as CARs clássicas, o material em azul representa uma estrutura uniforme, para as modernas, uma *SWS*, como o o próprio *BSi*.



Fonte: **a** - Elaborado pelo autor. **b** - Cortesia do professor Dr. Emiliano R. Martins, Universidade de São Paulo, juntamente com seu grupo colaborador da universidade de Sun Yat-Sen, Guangzhou, China.

Mesmo apresentando boas performances como CARs, o *BSi* traz limitações para

seu uso em células solares. Apesar de possuir refletividade no espectro visível excelente, chegando a menos de 1% para certas configurações¹¹, o *BSi* tem uma grande área de superfície (devido à espessura das estruturas, tipicamente da ordem de alguns micrômetros) induzindo, portanto, fortemente a recombinação de portadores de carga na superfície da célula^{9,17,18}. Como portadores de carga que sofrem recombinação não contribuem para a geração de corrente elétrica, esse se torna um severo mecanismo de perda de eficiência de conversão de energia solar para elétrica.

Uma maneira de reduzir esse problema é, portanto, diminuir a espessura do *BSi*, diminuindo, assim, sua área de superfície. Porém não existem na literatura amostras de *BSi* finas o suficiente para evitar esse problema. Logo, outra solução seria entender os mecanismos que governam a baixa refletividade do *BSi* para usar esses conhecimentos no projeto de outro tipo de estrutura, mais fina, de tal modo que se consiga combinar baixa refletividade com pouca área de superfície.

Entretanto, os motivos da excelente performance do *BSi* são um tanto obscuros e não há um consenso na literatura sobre essa razão. Porém, sabe-se que o *BSi* introduz um forte efeito de espalhamento de luz^{10,11,16}. Assim, visando contribuir para um melhor entendimento a respeito do mecanismo de espalhamento e alta transmissividade de estruturas *BSi*, este trabalho propõe uma análise da propriedade de espalhamento de luz da CAR com sua performance de transmissividade, conectando-as às propriedades de Fourier da própria estrutura.

Primeiramente será proposto um modelo analítico simples para investigar a influência dos efeitos de espalhamento e difração nas propriedades de transmissão de estruturas *SWS*. Para isso, será usada a série de Fourier espacial da estrutura para entender com mais clareza como essas propriedades estão conectadas. Posteriormente, a transmissividade de estruturas *SWSs* de interesse, sendo elas estruturas Quase-Aleatórias^{19,20} (QA) e Cristais Fotônicos (CF)²¹, serão estudadas em termos de seus efeitos difrativos teoricamente, com o uso do método semianalítico *Rigorous Coupled Wave Analysis* (RCWA), e experimentalmente, graças à infraestrutura proporcionada pelo professor Thomas F. Krauss da Universidade de York. A escolha das estruturas QA se justifica pela simplicidade da manipulação da propriedade de espalhamento proporcionada por essas estruturas. Finalmente, comparar-se-á a performance das diferentes estruturas *SWS* mencionadas e a discussão pertinente será feita.

1.1 Objetivos

Entender como as propriedades de espalhamento de uma superfície afetam suas propriedades como camada antirrefletora para, assim, melhorar a transmissão de luz em pastilhas de silício com o uso de *SWS*.

1.2 Organização do trabalho

O trabalho está dividido em 7 capítulos, sendo o primeiro esta introdução. No capítulo 2 encontra-se uma discussão da teoria pertinente para a compreensão dos problemas abordados. No capítulo 3 o estado da arte do emprego de $B\text{Si}$ em células fotovoltaicas é discutido e revisado. No capítulo 4 tem-se uma descrição dos métodos empregados (teóricos e experimentais) para a obtenção dos resultados. Nos capítulos 5 e 6 os resultados obtidos são apresentados e discutidos. Por fim, o trabalho é concluído no capítulo 7.

2 EMBASAMENTO TEÓRICO

A refletividade de luz de um material é resultado da interação da própria luz com a superfície do objeto¹⁵. Para realizar o objetivo proposto na introdução, é necessário entender como camadas antirrefletoras reduzem essa refletividade, bem como as técnicas de fabricação dessas estruturas. Neste capítulo é feita uma discussão dos principais tópicos necessários para a compreensão do problema abordado e, também, das ferramentas utilizadas para solucioná-lo.

2.1 Camadas Antirrefletoras (CAR)

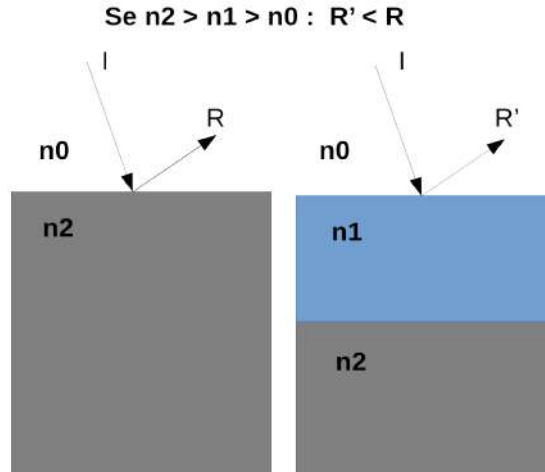
O conceito de camada antirrefletora foi introduzido formalmente por Lord Rayleigh¹⁰ no século 19, quando ele observou que manchas no vidro aumentavam sua transmissividade, ao invés de diminuí-la. Sua descoberta permitiu a obtenção de camadas antirrefletoras por meio da variação do índice de refração (figuras 2 e 3). Entretanto, as camadas mais modernas baseiam-se nos experimentos de Fraunhofer²², nos quais ele observou que a refletividade diminuía ao introduzir uma superfície em uma atmosfera de vapor de enxofre e ácido nítrico, gases que atacam a superfície, criando irregularidades de dimensões da ordem de grandeza do comprimento de onda da luz. Ambos tipos de CARs serão estudados nos parágrafos que seguem,

2.1.1 Clássicas

Esse tipo de CAR se relaciona mais com a descoberta de Lord Rayleigh, pois se baseia em técnicas de variação de índice de refração para redução da refletividade. Essas CARs são fabricadas adicionando materiais uniformes adequados sobre o objeto de interesse. Existem dois fenômenos físicos que levam a essa diminuição da refletividade: Casamento de impedância óptica e interferência de filme fino. A seguir encontra-se uma discussão pertinente sobre essas propriedades.

2.1.1.1 Casamento de impedância óptica

Figura 2: Casamento de impedância óptica: um material com índice de refração intermediário é adicionado (camada azul da figura à direita) diminuindo, assim, a refletividade da estrutura original (esquerda).



Fonte: Elaborado pelo autor.

O tipo mais básico de camada antirrefletora é fabricado com a simples adição de um material apropriado sob a superfície do objeto de interesse, conforme mostra a figura 2. A redução da refletividade, nesse caso, é explicada pela reflexão de Fresnel e depende somente dos índices de refração dos materiais envolvidos. Para o caso onde não há a CAR e a incidência de luz é perpendicular ao plano da superfície, considerando apenas materiais não magnéticos, a fração de energia refletida (R) é dada pelo coeficiente de Fresnel¹²:

$$R = \left(\frac{n_2 - n_0}{n_2 + n_0} \right)^2 \quad (2.1)$$

Onde n_0 e n_2 representam os índices de refração da cobertura e substrato, respectivamente.

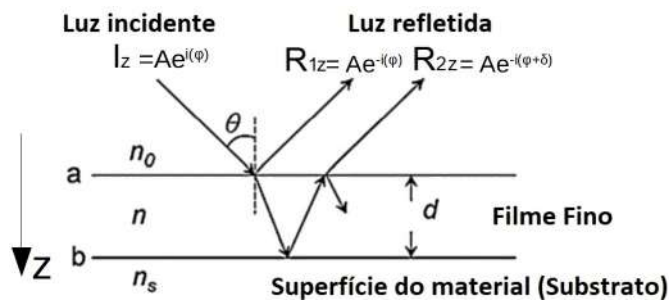
Com a adição da CAR de índice de refração n_1 , o material intermediário age como uma “prisão” para a luz, que é refletida inúmeras vezes pelas duas interfaces. Porém, a cada iteração com a interface, parte da luz escapa por transmissão ($1-R$). Portanto, a nova parcela de luz refletida R' será dada pela soma das parcelas de energia que escapam para o material n_0 . Essa relação só é válida se a interferência entre múltiplas reflexões for desconsiderada, o que se justifica pelo fato dessas CARs serem espessas, induzindo uma variação de fase aleatória no feixe de luz (devido principalmente às impurezas)²³. As iterações da luz com as duas interfaces se dá de tal maneira que, devido a relação dos índices de refração dos materiais, $R' < R$ (vide apêndice A) garantindo, assim, que ao adicionar o material n_1 , a reflexão diminuirá. Esse método, apesar de simples, não garante que haverá reflexão nula, apenas que será diminuída em relação à original. Para obter

valores de reflexão próximos de zero, é preciso usar outro método, conforme o discutido a seguir.

2.1.1.2 Interferência de Filme Fino

Esse tipo de CAR é muito parecido com o anterior, com a única diferença sendo a espessura do material adicionado que, dessa vez, é bem menor de forma a preservar fenômenos de interferência. No sistema proposto na figura 3, deseja-se que a interferência das duas ondas refletidas (R_1 e R_2), resultado da interação da luz com as duas interfaces da CAR, seja destrutiva, de modo que a luz refletida seja reduzida. Para entender melhor o problema, analisemos o caso que a onda incidente é uma onda plana monocromática com comprimento de onda λ .

Figura 3: Esquemático básico de apenas um filme fino como camada antirrefletora. A notação exponencial fasorial foi utilizada para denotar a componente z do vetor de propagação da onda (luz monocromática).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Ao se propagar dentro do filme, a luz tem sua fase alterada em função da distância percorrida dentro do mesmo, o que resulta em uma diferença de fase (δ) entre as ondas R_1 e R_2 . Essa diferença de fase na direção da incidência da luz é dada por²⁴ :

$$\delta = 2 \frac{2\pi}{\lambda} n \cos(\theta) d \quad (2.2)$$

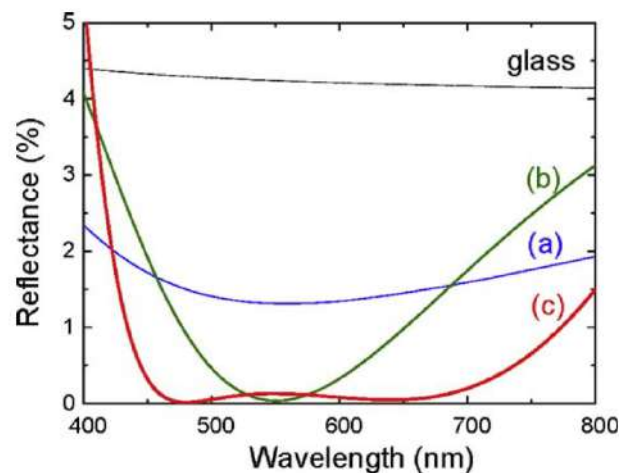
Desconsiderando perdas por absorção de luz no material, se $\delta = \pi$ há interferência destrutiva entre R_1 e R_2 . Assim, é possível ajustar a espessura d para que $\delta = \pi$:

$$\pi = 2 \frac{2\pi}{\lambda} n \cos(\theta) \implies d = \frac{\lambda}{4n \cos(\theta)} \quad (2.3)$$

Apesar da figura 3 mostrar apenas as ondas refletidas R_1 e R_2 , é fácil enxergar que a onda dentro do filme continua se propagando e refletindo dentro do filme, de modo a gerar mais ondas refletidas R_{2m} e R_{2m+1} ($m \geq 1, m \in \mathbb{Z}$). Porém, a diferença de fase entre R_{2m} e R_{2m+1} será sempre de π e, portanto, sofrerão interferência destrutiva, reduzindo, assim, a reflexão.

O principal problema em se usar apenas uma camada de filme fino é que ela é projetada para um comprimento de onda específico, o que não é suficiente para aplicações como sistemas fotovoltaicos, que exigem baixa refletividade em todo o espectro visível. Por isso, é comum o uso de mais de uma camada de filme fino, de modo que todas tenham espessuras que respeitem a relação 2.3. Um comparativo de performance de múltiplas camadas pode ser visto na figura 4.

Figura 4: Comparativo de performance da refletividade (*Reflectance*) de 3 CARs diferentes em parte do espectro visível (*Wavelength*) sobre substrato de vidro (*Glass*): a) uma única camada de filme fino ($n_0 = 1, n = 1,32, n_s = 1,52$); b) duas camadas de filme fino ($n_0 = 1, n_1 = 1,32, n_2 = 1,69, n_s = 1,52$); c) três camadas de filme fino ($n_0 = 1, n_1 = 1,32, n_2 = 2,05, n_3 = 1,64, n_s = 1,52$).

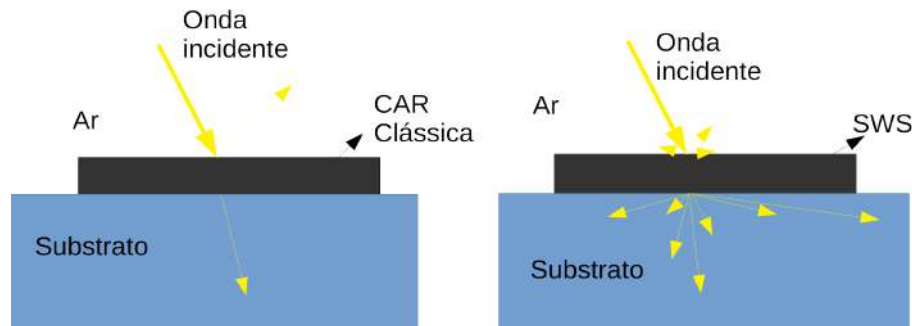


Fonte:¹⁵

2.1.2 Estruturas de dimensões da ordem de grandeza do comprimento de onda da luz (*SWS*)

Enquanto as CARs discutidas anteriormente refletem e refratam a luz com um ângulo dado pela relação de Snell²¹, estruturas SWS, como as descobertas pelos experimentos de Fraunhofer, introduzem o efeito de espalhamento da luz^{12,21,25}, ou seja, a luz refletida e transmitida está dividida em várias componentes, cada uma com um ângulo diferente (vide figura 5).

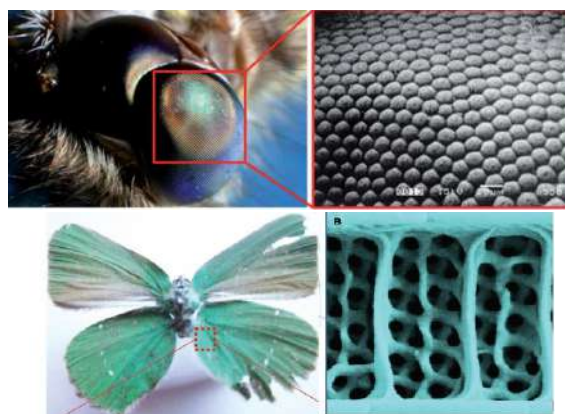
Figura 5: Esquemático da diferença física introduzida pelas estruturas SWS (direita) em relação as clássicas (esquerda).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Na natureza é possível encontrar *SWS*s nos olhos da mariposa¹⁰ e na asa de algumas borboletas²⁶, conforme ilustrado pela figura 6. A refletividade (coloração) peculiar observada nesses insetos é fruto da relação entre as dimensões das irregularidades da superfície e do comprimento de onda da luz incidente²⁷, ou seja, não é apenas o índice de refração que determina o comportamento da luz refletida, mas principalmente a disposição geométrica das irregularidades presentes na superfície do material. Em razão do espalhamento da luz, não é mais possível utilizar a mesma teoria que foi utilizada para explicar as CARs clássicas.

Figura 6: Exemplos de *SWS* observadas na natureza: olho da mariposa e asa da borboleta (*Callophrys rubi*).



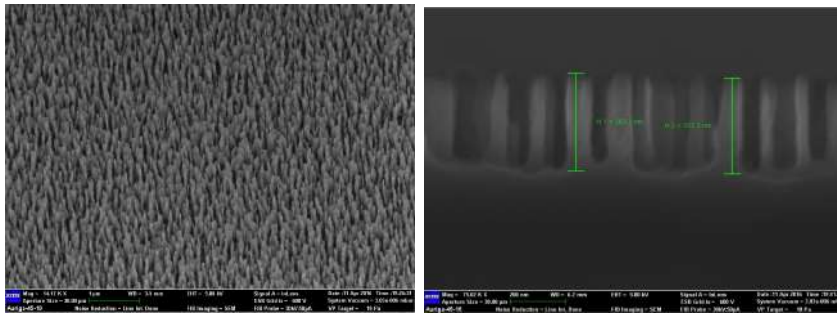
Fonte:¹⁰ e²⁶

Conforme dito na introdução deste trabalho, existe uma classe de *SWS* de peculiar interesse para aplicações em células fotovoltaicas: *Black Silicon*. Uma revisão mais profunda a respeito desse tipo de estrutura será feita na subseção seguinte.

2.1.2.1 *Black Silicon*

O nome *Black Silicon* (BSi), ilustrado na figura 7, se refere a superfícies de silício cobertas por uma camada de nano ou microestruturas responsáveis por suprimir a reflexão de luz, aumentando o espalhamento e a absorção de luz¹⁶. Como consequência desse efeito, as pastilhas de silício ficam pretas, ao invés do cinza prateado típico.

Figura 7: Microscopia eletrônica de varredura (*Scanning electron microscope* - SEM) da superfície do BSi (esquerda) e a sua espessura pode ser vista na imagem da direita.

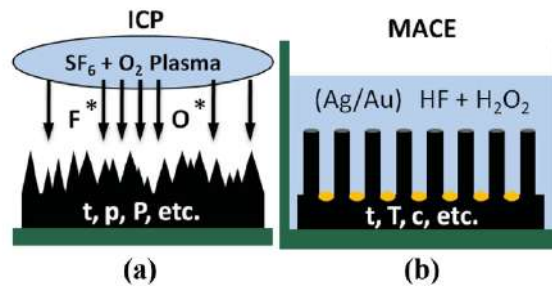


Fonte: Cortesia do professor Dr. Emiliano R. Martins, Universidade de São Paulo, juntamente com seu grupo colaborador da universidade de Sun Yat-Sen, Guangzhou, China.

Além da performance impressionante como CAR, conforme foi discutido na Introdução deste trabalho (e que é, também, o principal foco deste trabalho), o *Black Silicon* apresenta outras características interessantes como grande área quimicamente ativa e super hidrofobicidade¹⁶. Essas características tornam o BSi útil para uma vasta gama de aplicações^{18,28,29}: sistemas micro eletro-mecânicos³⁰, sensores bioquímicos³¹⁻³⁵, dispositivos fotônicos e opto eletrônicos^{11,36-43}, distribuição de medicamentos^{29,44}, baterias de íon de lítio⁴⁵⁻⁴⁷, produção de H_2 a partir da divisão fotoeletroquímica da água⁴⁸, bactericidas⁴⁹ e até mesmo superfície "auto limpante"^{50,51}. Também pode agir como plataformas para reações físico-químicas, como em espectrometria de massa por desadsorção e ionização no silício (*desorption-ionization on silicon mass spectroscopy*)⁵² e óxido metálico no papel de catalisador para crescimento em alta velocidade de nanotubos de carbono⁵³.

Existem diferentes métodos de fabricação que podem ser usados para obtenção do BSi^{11,16}, dois deles (mais relevantes para o trabalho) estão ilustrados pela figura 8 e serão discutidos nos parágrafos seguintes.

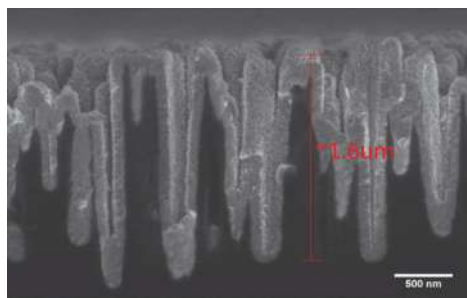
Figura 8: Esquemático de 2 métodos de fabricação do BSi (fora de escala): (a) *inductive coupled plasma reactive ion etching*, ou simplesmente, ICP em atmosfera de SF_6 e O_2 ; (b) processo de *metal assisted wet chemical etching* (MACE) usando Ag ou Au como catalisadores em soluções aquosas de ácido fluorídrico (HF) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2).



Fonte:¹¹

No *etching* do silício por *inductive coupled plasma reactive ion etching* (ICP) em atmosfera de hexafluoreto de enxofre (SF_6) e gás oxigênio (O_2), as moléculas dos mencionados gases sob alta tensão formarão radicais F^* e O^* , respectivamente. Os radicais de flúor atacarão rapidamente a superfície do silício, resultando em tetrafluoreto de silício (SiF_4). Ao mesmo tempo, os radicais de oxigênio reagem com o SiF_4 formando oxifluoretos de silício ($SiF_4 + O^* \rightarrow SiO_xF_y$). Por sua vez, SiO_xF_y age como uma barreira para o ataque dos radicais F^* à superfície do silício. A competição entre essas 2 reações cria nanoestruturas na superfície do substrato de silício, gerando, assim, o *Black Silicon*. Uma imagem obtida por *SEM* do *Bsi* fabricado por este método se encontra na figura 9.

Figura 9: *SEM* do corte transversal do *Bsi* fabricado por ICP.

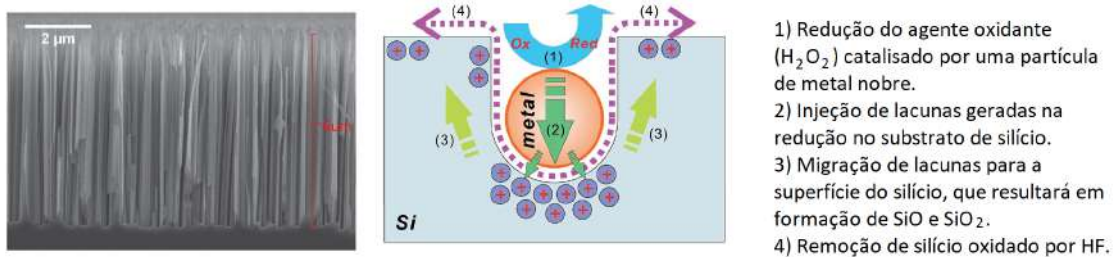


Fonte:⁵⁴

Em *metal assisted wet chemical etching* observa-se (figura 8) que o *etching* do silício acontece na presença de solução de ácido fluorídrico e um agente oxidante, como H_2O_2 , catalisado por metais nobres, como Ag ou Au. O agente oxidante presente na solução de HF é reduzido cataliticamente na superfície do metal nobre (que previamente deve ser colocado parcialmente sobre a superfície do substrato⁵⁵⁻⁵⁷) ao consumir elétrons. Os metais, por sua vez, "puxam" elétrons da banda de valência do substrato de silício que se

encontra mais abaixo. Assim, tem-se uma injeção de lacunas no semiconductor que, por sua vez, causa oxidação do silício para " SiO " ou " SiO_2 ", os quais serão atacados e removidos pelo HF . Pela formação contínua de óxido de silício abaixo das partículas de metal e a sua respectiva remoção por HF , as partículas de metal acabam por “afundar” no silício e, conseqüentemente, cria estruturas porosas¹⁶. Um esquemático do processo, juntamente com uma imagem obtida por SEM do *Black Silicon* fabricado por tal método, pode ser encontrado na figura 10.

Figura 10: Esquemático (direita) do processo de fabricação *MACE* e imagem obtida por SEM da seção transversal do *BSi* fabricado pelo mesmo método, usando Ag como catalisador (esquerda).



Fonte:^{11,16}

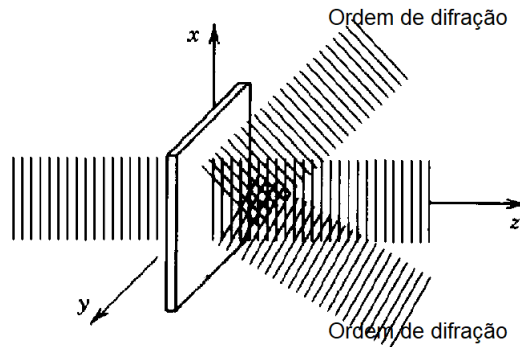
Ambos os métodos de fabricação não apresentam nenhuma restrição em relação a orientação do cristal e nível de dopagem dos substratos de silício. Porém, somente o processo ICP-RIE é compatível com silício multicristalino, microcristalino e até amorfo¹¹. A escolha entre um método e outro é feita principalmente devido às diferentes morfologias das nanoestruturas na superfícies do silício obtidas no final de cada processo¹¹. Porém, há de se ressaltar que o *BSi* fabricado por MACE contém um certo nível de contaminação metálica na superfície, o que pode ser preocupante para aplicações em células solares¹⁶.

2.2 Espalhamento e Difração

A proposta deste trabalho é analisar o impacto do forte efeito de espalhamento de luz fornecido pelo BSi sobre sua capacidade de transmissão de luz. Porém, esse efeito de espalhamento no BSi é imprevisível e não controlado, devido a natureza aleatória do seu processo de fabricação. Portanto, usar o próprio BSi para esse estudo não é recomendável. Felizmente, há um fenômeno físico parecido com o espalhamento de luz, já bem conhecido da Óptica e Fotônica, que pode ser precisamente controlado: a difração.

A difração é um fenômeno que decorre da natureza ondulatória da luz^{12,25,58}. Enquanto no espalhamento a luz, ao ser transmitida ou refletida, se divide em várias componentes de diferentes ângulos de uma maneira desordenada, na difração, ela também se divide, porém ordenadamente, com ângulos bem definidos, conforme figura 11.

Figura 11: Esquemático do processo de difração para um caso simples de propagação em uma dimensão. As linhas verticais representam frentes de onda. Foi representado apenas a difração na transmissão da luz, para efeito de simplicidade.



Fonte:⁵⁸

Se o objetivo é investigar a relação entre espalhamento de luz de uma estrutura com sua transmissividade, a difração é ideal para esse estudo: sabendo exatamente para que ângulos a luz se difrata e a fração de energia que cada direção carrega, é possível estudar, por exemplo, se uma estrutura que comporta muitos ângulos de difração apresenta melhor transmissão que uma outra que difrata muito pouco.

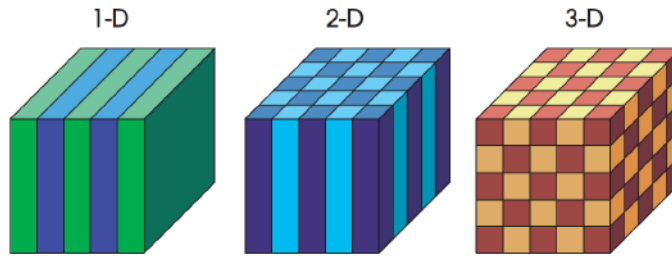
A Fotônica fornece estruturas que permitem controle de sua propriedade de difração: Cristais Fotônicos e Estruturas quase aleatórias. Ambas serão discutidas nas seções seguintes.

2.2.1 Cristais Fotônicos

Um arranjo periódico de materiais de índices de refração diferentes é conhecido como Cristal Fotônico (CF)²¹. O termo “cristal” vem da semelhança dos efeitos físicos proporcionados por esse tipo de estrutura em fótons com os oriundos de materiais cristalinos em elétrons. Também podem ser entendidos como redes de difrações de escala nanométrica. Exemplos de cristais fotônicos simples podem ser vistos na figura 12.

Um dos efeitos semelhantes aos de materiais cristalinos, por exemplo, é a capacidade dessas estruturas apresentarem uma banda proibida para fótons. No caso dos materiais cristalinos, temos semicondutores que não admitem elétrons que tenham energia na sua banda proibida. Para os cristais fotônicos, a banda proibida representa frequências, ou cores, que não poderão se propagar em certas direções ou até mesmo em nenhuma direção²¹. A ordem de grandeza das frequências presentes nessa banda proibida fotônica está relacionada com o período do cristal fotônico.

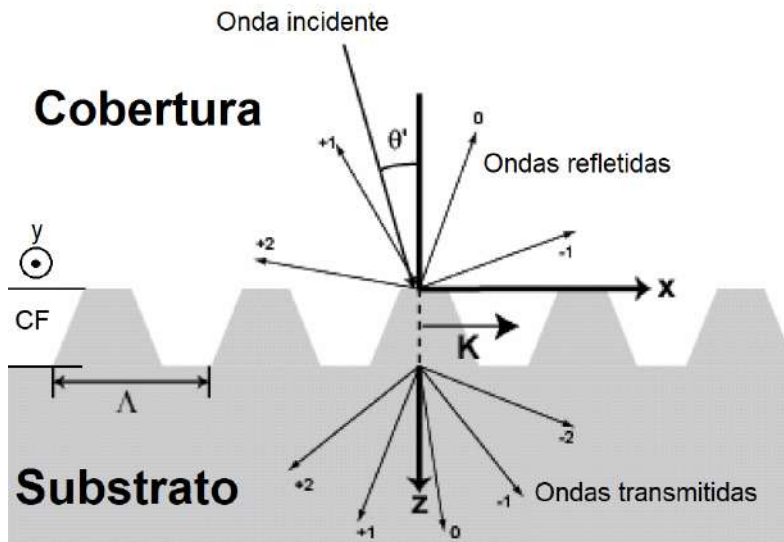
Figura 12: Exemplos simples de cristais fotônicos em uma (1D), duas (2D) e três (3D) dimensões. Cada cor representa um material com índice de refração diferente.



Fonte:²¹

Já para este trabalho é interessante compreender como esses CFs difratam a luz. Por serem periódicas, as componentes difrativas da transmissão e reflexão terão seu vetor de onda \vec{k}_{diff} , respeitando o teorema de Bloch²¹ (ou Floquet⁵⁹). Para melhor compreensão desse teorema, pede-se ao leitor que se atente ao esquemático da figura 13.

Figura 13: Geometria de um material coberto por um CF simples de 1 dimensão. Assume-se geometria infinita na direção y e z . Os índices $\pm 0, 1$ e 2 representam as ordens de difração. Os índices n_c e n_s representam, respectivamente, os índices de refração da cobertura e substrato



Fonte: Adaptado de⁶⁰

O que o teorema de Bloch nos diz é que a componente do vetor de onda das ordens difratadas na direção da periodicidade da rede (que no desenho é a direção x) deve obedecer a seguinte relação:

$$k_x \hat{x} = k_{x0} \hat{x} - mK \hat{x} \quad K = \frac{2\pi}{\Lambda}; m \in \mathbb{Z} \quad (2.4)$$

onde K é um parâmetro da rede (constante de propagação), que depende do período Λ da rede, m representa as diferentes ordens de difração e k_{x0} é a componente em \mathbf{x} do vetor de onda incidente (\vec{k}_{inc}). Se θ_m e θ_i representarem, respectivamente, os ângulos que cada ordem de difração e que a onda incidente fazem com o eixo normal ao plano de incidência, é possível deduzir os valores que θ_m (dado um comprimento de onda λ) pode assumir:

$$\begin{aligned}\vec{k}_{inc} &= k_{x0}\hat{\mathbf{x}} + k_{z0}\hat{\mathbf{z}} & k_{x0} &= \text{sen}(\theta_i)|\vec{k}_{inc}| \\ \vec{k}_{diff} &= k_x\hat{\mathbf{x}} + k_z\hat{\mathbf{z}} & k_x &= \text{sen}(\theta_m)|\vec{k}_{diff}| \\ |\vec{k}_{inc}| &= n_c \frac{2\pi}{\lambda} & |\vec{k}_{diff}| &= n_{c/s} \frac{2\pi}{\lambda}\end{aligned}$$

onde $n_{c/s}$ representa o índice de refração da cobertura (c) e/ou substrato (s), o primeiro para ordens de difração de reflexão e o segundo de transmissão. Substituindo as expressões finais de k_{x0} e k_x na equação 2.4, chega-se a expressão:

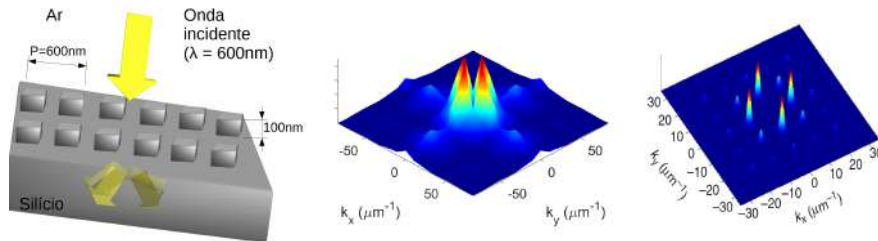
$$n_{s/c}\text{sen}(\theta_m) = n_c\text{sen}(\theta_i) - m\frac{\lambda}{\Lambda} \quad (2.5)$$

Com a equação 2.5 é possível saber a direção das ondas refletidas e transmitidas. Também é possível extrair a informação do número máximo de ordens de difração. Sabendo que a função seno assume somente valores entre -1 e +1, qualquer valor de m que resulte em uma solução envolvendo valores de $\text{sen}(\theta_m)$ fora deste intervalo não corresponderá a uma ordem de difração propagante.

Apesar da dedução ter sido feita para o caso mais simples do CF de uma dimensão, o teorema de Bloch vale para CFs com periodicidade em mais de uma direção^{21,60}, dessa vez, com as componentes $\hat{\mathbf{y}}$ e $\hat{\mathbf{z}}$ do vetor de onda das ordens de difração também respeitando a relação 2.5. Vale ressaltar que os modos Bloch não são exclusivos dos cristais fotônicos e se aplicam a todas as estruturas periódicas, incluindo, as discutidas na próxima seção.

Se uma determinada ordem de difração satisfaz a equação 2.5, não significa que a parcela da energia difratada nessa ordem será alta. A geometria do arranjo periódico (nesse caso o próprio CF) influencia diretamente a distribuição da energia para as ordens de difração²⁰. O interessante é que, como na difração de Fraunhofer,²⁵ as ordens de difração das estruturas QA são intimamente ligadas com seu espectro de Fourier²⁰. Apesar dessa relação não ser exata, é uma excelente ferramenta para se fazer uma análise qualitativa desse processo. Esse efeito é ilustrado pela figura 14 onde, apesar de se ter várias ordens de difração que satisfazem a equação 2.5, a energia difratada está concentrada em apenas 4 delas.

Figura 14: **Direita:** Espaço K das ordens difrativas de transmissão de um cristal fotônico de 2 dimensões e de período 600nm para o caso de incidência normal de luz visível ($\lambda = 600\text{nm}$). Os valores de k_x e k_y foram calculados usando o teorema de Bloch: $k_x(m_x) = m_x \frac{2\pi}{\Lambda_x}$ e $k_y(m_y) = m_y \frac{2\pi}{\Lambda_y}$. **Centro:** Transformada de Fourier de um período do CF. A ordem 0 foi omitida para melhor visualização da difração.

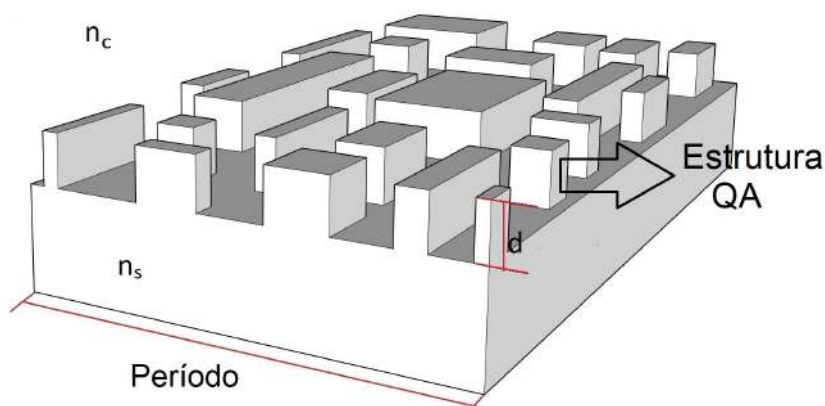


Fonte: **Centro:** Computada usando a função FFT do MATLAB. **Direita:**²⁰

2.2.2 Estruturas quase aleatórias

Estruturas quase-aleatórias (QA) foram propostas pela primeira vez em²⁰ para aplicações em aprisionamento de luz. As estruturas QA são periódicas, com período longo o suficiente para que a transformada espacial de Fourier tenha muitos componentes. Essa propriedade é alcançada com períodos mesoscópicos, tipicamente 2-10 vezes maior que o comprimento de onda da luz de interesse. A distribuição espacial de um período é controlada por uma modulação determinística e bem definida da célula unitária, resultando em uma geometria de “super” célula, conforme ilustrado na figura 15:

Figura 15: Esquemático de uma célula unitária de uma estrutura QA.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

As estruturas QA apresentam um potencial para diversas aplicações, devido à sua capacidade de controle das componentes de Fourier, tais como: réplica de nanoestruturas fotônicas complexas responsáveis pela coloração de sistemas biológicos⁶¹; réplica de estruturas fotônicas amorfas, como as da libélulas⁶²; acopladores de luz na saída de LEDs⁶³. A

distribuição espacial da célula unitária é projetada com o uso de um algoritmo do tipo *Binary Search*. Esse método faz uso de uma função alvo (*tar*) para representar tanto a quantidade de energia nos componentes de Fourier desejados quanto a sua uniformidade. Assim, o objetivo do algoritmo é obter uma distribuição espacial binária que possua as características espectrais desejadas (características essas que são matematicamente expressas pela função alvo). Para as estruturas projetadas nesse trabalho, a seguinte função de alvo foi utilizada:

$$S_1 = \frac{\sum_n |A_n|}{\sum_n |A_n|} \quad S_2 = \sum_m (|A_n| - |A_0|)^2 \quad tar = (1 - S_1)B + S_2 \quad (2.6)$$

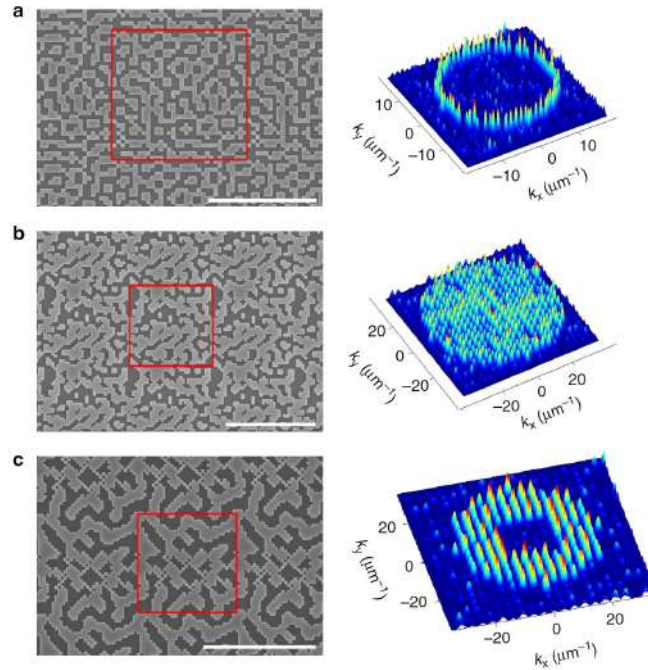
onde A representa a amplitude de uma das componentes de Fourier e o subíndices n e m se referem, respectivamente, às ordens de interesse e totais. B é um número real positivo usado para balancear S_1 e S_2 (tipicamente 0.5 para estruturas QA).

No algoritmo, a estrutura QA é representada por uma matriz de 0s e 1s, onde os números 0 e 1 representam materiais diferentes. O método é iterativo e, a partir de uma configuração inicial aleatória da matriz, alterna-se os valores de cada elemento, um a um, e computa-se o valor de T : se esse número diminuiu em relação ao anterior, mantém-se os elementos trocados, caso contrário, a mudança é descartada e o elemento anterior é mantido.

Na figura 16 se encontram imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de estruturas QA diferentes, projetadas a partir de três espectros de Fourier distintos.

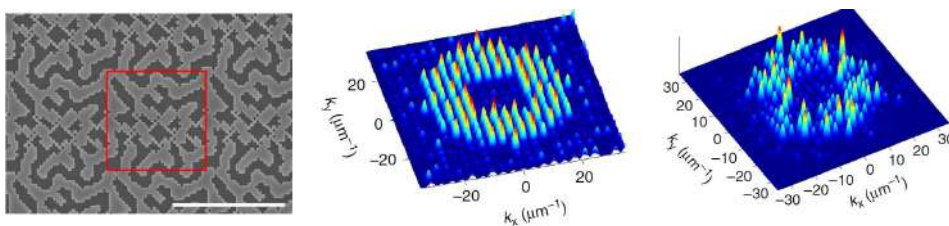
Assim como os cristais fotônicos, por serem periódicas, as estruturas QA difratam a luz (respeitando o teorema de Bloch) e, dependendo do período, podem comportar altas ordens de difração. Novamente, a transformada espacial de Fourier se relaciona diretamente com esse fenômeno, respeitadas as limitações discutidas na subseção anterior. Portanto, as estruturas QA proporcionam o controle qualitativo da difração da luz, conforme ilustrado pela figura 17.

Figura 16: Visão superior de três estruturas QA na superfície de uma pastilha de silício (obtidas por MEV), a parte mais escura representa ar e a mais clara o próprio silício. Cada célula unitária (destacada no quadrado vermelho na imagem da esquerda) foi projetada a partir do espectro da amplitude dos componentes de Fourier específico (imagem da direita). As barras de escalas de **a**, **b** e **c** tem tamanho de $4\mu\text{m}$, $2\mu\text{m}$ e $2\mu\text{m}$, respectivamente. Os eixos k_x e k_y foram calculados pela relação $k_{x/y} = \frac{2*\pi i}{\Lambda}(F_x/F_y)$, onde Λ representa o período da célula unitária e m_x/m_y a ordem do componente de Fourier (em x ou y).



Fonte: Retirado de²⁰

Figura 17: Estrutura QA (do item **c** da figura 16) na superfície de uma pastilha de silício. **Esquerda:** imagem da vista superior obtida por MEV, a parte mais escura representa ar e a mais clara o próprio silício. **Centro:** Espectro de Fourier da célula unitária. **Direita:** Eficiência de difração das ordens transmitidas (parcela da energia da ordem (m_x, m_y) em relação a incidente) considerando incidência normal de luz. Os eixos k_x e k_y foram calculados pela relação $k_{x/y} = \frac{2*\pi i}{\Lambda}(m_x/m_y)$, onde Λ representa o período da célula unitária e m_x/m_y a ordem do componente de difração (em x ou y). A ordem 0 foi omitida para melhor visualização da difração.



Fonte: Retirado de²⁰

3 ESTADO DA ARTE DO EMPREGO DE BLACK SILICON EM CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

Agora que já foram apresentados os fundamentos teóricos para a compreensão dos assuntos abordados, o estado da arte da aplicação de estruturas *Black Silicon* em células fotovoltaicas de silício será revisado. A luz, ao incidir na célula fotovoltaica, transfere energia para elétrons das camadas mais externas dos átomos da superfície do material. Dependendo do material, esses elétrons podem se desprender dos átomos e, conseqüentemente, se tornar livres, sendo aptos, assim, para geração de corrente elétrica (Efeito fotoelétrico⁶⁴).

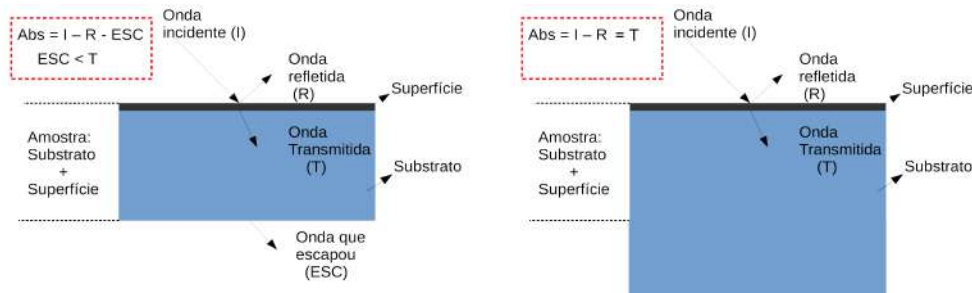
A refletividade de luz do material utilizado na construção da célula é, portanto, um entrave para a eficiência de conversão das energias: se a luz está sendo refletida ela não poderá ser convertida em energia elétrica. O material de maior interesse para aplicação em células solares, devido a seu longo histórico no campo da Eletrônica, é o Silício. Porém, infelizmente, este apresenta uma refletividade alta para o espectro visível de luz (aproximadamente 30% para incidência normal de luz^{13,14}). Essa reflexão excessiva pode ser reduzida com o *BSi*, devido a sua ótima performance como CAR.

Antes de se discutir a performance dessa estrutura, faz-se necessário alguns comentários. O termo “absorção” será utilizado quando estiver se referindo a uma estrutura formada por um substrato de silício **finito** com uma *SWS* em sua superfície. Esse termo representa a quantidade de luz que, ao incidir nessa estrutura, ficou “presa” e, portanto, não foi refletida e nem “atravessou” o material. Esse efeito é uma combinação da transmissividade da superfície formada pelo *BSi* mais a capacidade de absorção de luz pelo substrato de silício, que, por sua vez, depende da sua espessura.

Já o termo “transmissão” se refere a uma estrutura formada por um substrato de silício **semi-infinito** com uma *SWS* em sua superfície. Dessa vez, esse termo representa a quantidade de luz que, ao incidir sobre a estrutura, passou a se propagar dentro do substrato, ou seja, que não foi refletida. A absorção e transmissão de amostras com mesma *SWS* em sua superfície é igual se a espessura do substrato na amostra finita for grande o suficiente para garantir que nenhuma onda a “atravessará”. A diferença entre esses dois termos está ilustrada na figura 18.

O primeiro tipo de *BSi* foi reportado em 1995⁵⁰. Na época, ao contrário das amostras das imagens 9 e 10, ele tinha uma espessura da ordem de $200\mu\text{m}$ e sua refletividade nem foi quantificada, apenas notou-se que tornava a pastilha de silício escura. Porém, na literatura recente é comum encontrar *BSi* com absorção média alta para uma larga faixa de comprimentos de onda^{11,15,16,54}. Na parte do espectro visível em que o substrato de silício ainda absorve toda a luz transmitida pela sua superfície, absorções de 99%¹¹ foram reportadas.

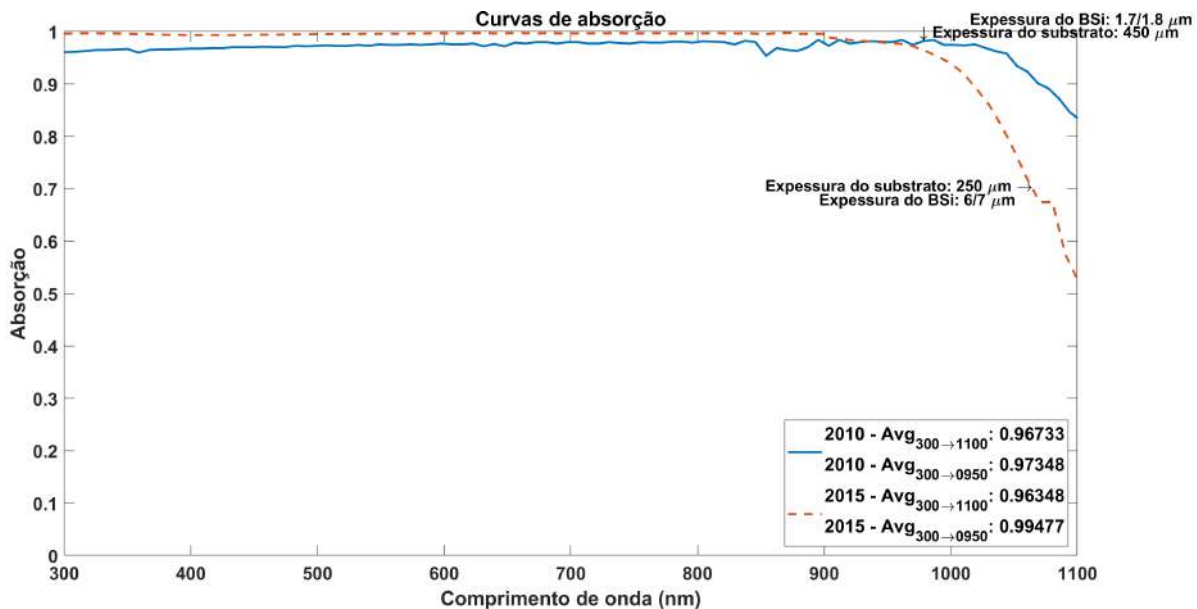
Figura 18: Diferença dos termos Absorção (Abs) e Transmissão (T).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Claro que, ao longo desses mais de 20 anos desde o primeiro registro de *BSi*, inúmeros métodos de fabricação e otimização dessa estrutura surgiram, resultando em diversas morfologias de *BSi*^{11,15,16}. Dois espectros de absorção de duas amostras representativas foram extraídas da literatura e estão ilustradas nas figuras 9 e 10. A primeira fabricada em 2010 pelo processo de ICP e a segunda produzida em 2015 pelo processo MACE. Na figura 19 encontram-se curvas da absorção dessas duas amostras. As curvas exibidas foram extraídas dos artigos originais por meio de um código em MATLAB, de autoria do próprio autor.

Figura 19: Absorção de duas amostras de *BSi* diferentes. A amostra de 2010 está ilustrada na figura 9 e a de 2015 na figura 10. Valores médios na legenda.

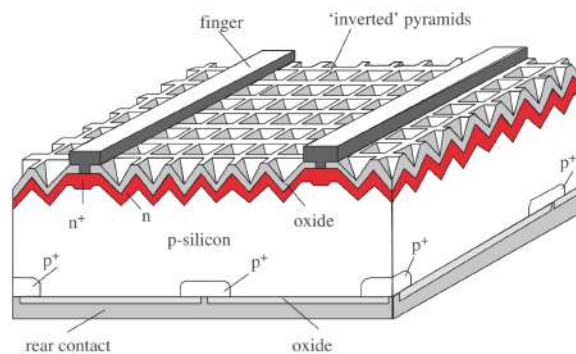


Fonte: Extraído de⁵⁴ e¹¹ com uso de código em MATLAB escrito pelo autor.

Com esse alto índice de absorção, era de se esperar que o *BSi*, quando acoplado a células fotovoltaicas, proporcionasse eficiências de conversão de energia melhores que as de células convencionais, contendo apenas silício cristalino e/ou amorfo. Infelizmente

isso não ocorre. A maior eficiência de uma célula fotovoltaica usando Black Silicon já feita em um laboratório é de 22,71%^{9,65}, em comparação com os 26%^{66,67} atingidos com células convencionais que usam uma classe de *SWS* conhecida como “pirâmide invertida”⁶⁸, ilustrada na figura 20. A principal desvantagem dessa configuração, porém, é que seu método de fabricação, similar aos princípios de MACE, depende da orientação dos cristais atômicos da pastilha de silício e, portanto, não é compatível com silício amorfo ou policristalino e tampouco com a tecnologia CMOS de fabricação⁶⁹.

Figura 20: Esquemático de célula fotovoltaica contendo pirâmides invertidas como CAR.

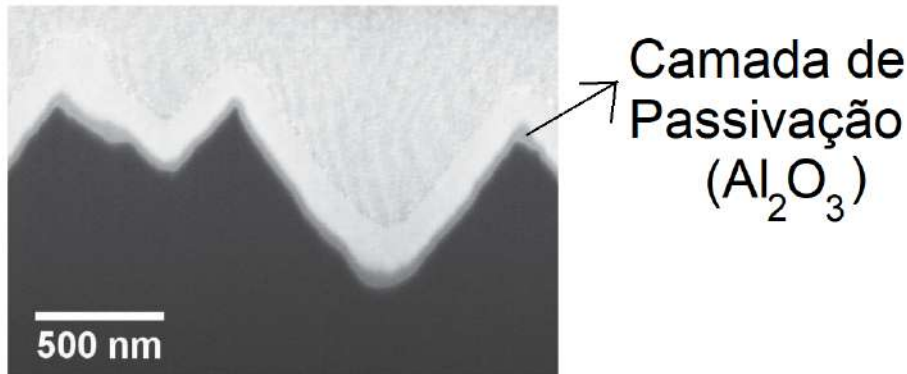


Fonte: ⁶⁸

Essa baixa performance se deve, em grande parte, ao problema de recombinação de portadores de cargas^{9,17,18} presente no *BSi* devido à sua grande área de superfície. Os elétrons que foram excitados pelos fótons incidentes ficam livres por pouco tempo, se recombinam rapidamente com lacunas presentes no substrato e, assim, não contribuem para a geração de corrente elétrica. Esse efeito é mais forte quanto maior a área de superfície do material. Portanto o *BSi*, apesar de absorver quase toda a luz, não é capaz de convertê-la em corrente elétrica. Uma explicação mais detalhada desse fenômeno se encontra no apêndice B.

Um dos métodos empregados para a minimização do problema de recombinação de portadores de cargas é conhecido como passivação da superfície^{10,11}. Nesse método, uma camada fina de um material apropriado é depositada sobre o *BSi* (ou qualquer outra superfície de interesse). Esse novo componente é responsável por aumentar o tempo de vida dos portadores de carga (tempo que leva para eles se recombinarem) e, conseqüentemente, aumentando a chance dos portadores de contribuírem para a geração da corrente elétrica. Os materiais passivadores mais comuns em células solares são¹⁶: dióxido de silício (SiO_2), nitreto de silício (SiN_4) e óxido de alumínio (Al_2O_3). A grande maioria das células solares, em especial as de melhores eficiências, usam algum tipo de camada de passivação. Esse método, apesar de reduzir a recombinação de portadores de carga, não é suficiente para que a eficiência de uma célula que usa *BSi* seja maior que a convencional.

Figura 21: Exemplo de camada de passivação (cinza) sobre uma superfície irregular de silício (preto)



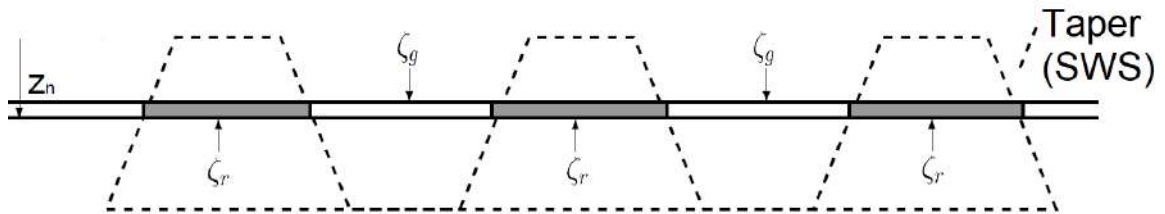
Fonte: ¹¹

Seria interessante, portanto, fabricar algum tipo de *SWS* que compartilhasse da mesma propriedade óptica do *BSi*, porém mais fino, de modo a obter boas propriedades elétricas. Para isso é necessário, primeiro, entender o motivo por trás da excelente transmissividade (isto é, baixa refletividade) do *BSi*.

Apesar da extensa literatura sobre o *BSi*, não existe um consenso sobre a explicação física por trás dos altos índices de transmissividade oferecido por essa estrutura. Grande parte dos pesquisadores, ao fazerem uma análise teórica, fazem simulações usando o método de *Finite Difference Time Domain*⁷⁰ (FDTD) a partir de um pedaço digital em três dimensões extraídos de uma amostra de *BSi*^{71–73}. Sem o uso de um modelo analítico, esse método pode ser entendido como “uso de força bruta”: a topografia da superfície é extraída e digitalizada, sendo, posteriormente, usada em um software que realiza cálculos a partir das equações de Maxwell. Essa tática não costuma aumentar o entendimento a respeito da física por trás da absorção do *BSi* e exige muito poder computacional devido à complexidade dos cálculos executados.

Alguns autores^{10,15,74,75} procuram justificar a alta transmissividade do silício usando o *taper* da *SWS*, conforme ilustrado em pontilhado na figura 22. O *taper* não é nada mais que a disposição espacial da *SWS* nos planos paralelos ao de incidência da luz ao longo do seu eixo de propagação. Essa justificativa também usa o conceito de índice de refração efetivo, o qual trata uma camada plana composta de dois materiais de permissividades ζ_c e ζ_r diferentes como um só material de permissividade efetiva ζ_{eff} , cujo valor depende da proporção dos dois materiais distintos no plano. Portanto, o *taper* do *BSi* implicaria em uma variação gradativa desse índice de refração efetivo ao longo do eixo de incidência da luz, ou seja, para ela é como se a *SWS* fosse composta de inúmeras camadas de índices de refração distintos, o que levaria à mesma explicação dada para as CARs clássicas.

Figura 22: Possível explicação para a performance de *SWS* como CARs: a estrutura pode ser dividida em inúmeras camadas (Z_n), as quais são descritas por um índice de refração efetivo(médio) n_{eff} , dependente da disposição geométrica de ζ_r e ζ_c ¹. O valor de n_{eff} aumenta ao longo do eixo Z , gerando uma variação gradual do índice de refração.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Porém, basta ver as figuras 9, 10 e 1 para perceber a limitação dessa explicação, uma vez que essas amostras de *BSi* possuem irregularidades bem verticais, não apresentando, portanto, variação gradativa significativa do índice de refração ao longo do eixo de incidência da luz.

Pouco se relaciona, por exemplo, a transmissividade da superfície com suas propriedades de Fourier²⁵, as quais são intimamente ligadas com a difração/espalhamento da luz²⁰. Ou seja, se a maneira como o *BSi* espalha a luz tem alguma relação com sua baixa refletividade. A única menção sobre esse assunto é que a luz espalhada, dentro do substrato finito, percorre um caminho óptico maior do que percorreria se fosse, por exemplo, somente refratada⁷⁶. Assim, a probabilidade de ela ser absorvida pelo substrato aumenta e, conseqüentemente, a refletividade da estrutura (substrato + *BSi*) diminui. Contudo, essa relação procura justificar apenas a melhora da absorção de uma pastilha de silício com o *BSi* em sua superfície, e não a alta transmissividade desta estrutura.

Ainda é preciso quantificar, portanto, a conexão entre as propriedades de espalhamento da CAR e sua transmissividade. Deste modo, será possível projetar uma estrutura com espalhamento otimizado para melhor performance e com espessura fina, de modo a evitar o problema de recombinação de portadores de carga por grande área de superfície. Sendo assim, o principal objetivo desse trabalho é correlacionar as propriedades de espalhamento com as de transmissividade, contribuindo para um melhor entendimento a respeito da física do *BSi*.

4 METODOLOGIA

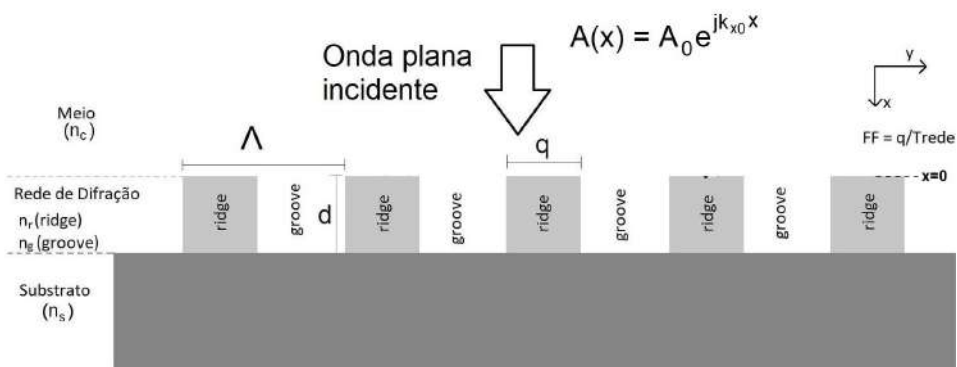
Nesta seção serão descritos os métodos empregados para a obtenção dos resultados de performance das CARs obtidos neste trabalho. Primeiramente, um modelo analítico foi proposto para estimar o comportamento de cristais fotônicos (aqui chamados de “redes de difração”) binários simples, de uma dimensão. Posteriormente uma breve descrição do método computacional empregado será feita. Finalmente, concluí-se esta seção com o detalhamento da parte experimental.

4.1 Formulação de um modelo simples

4.1.1 Modelagem

Na primeira parte desse trabalho foi proposto um modelo simples para estimar o comportamento de redes de difração atuando como CAR. O modelo propõe que cada ordem de difração tem amplitude diretamente proporcional ao correspondente coeficiente da série de Fourier da rede de difração (ou seja, a rede é tratada como uma perturbação de primeira ordem, onde as ondas difratadas não interagem entre si⁷⁷). A constante de proporcionalidade é dada por um parâmetro α , que pode ser deduzido impondo conservação de energia. A seguir, segue a descrição matemática do modelo para uma rede simples periódica em apenas uma dimensão.

Figura 23: Geometria: índice de refração da cobertura (n_c), substrato (n_s), *ridge* (n_r) e *groove* (n_g); período da rede de difração (Λ); disposição da rede: *Fill Factor* (fração do rigde em um período Λ); espessura da rede d . $A(x)$ representa a onda plana incidente de módulo A_0 e número de onda k_{x0} .



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

O principal efeito da rede é induzir uma modulação de fase na onda incidente⁵⁸. Mais especificamente, a frente de onda plana, antes de atingir a rede, possui fase constante na direção y . Após se propagar pela rede, a frente de onda adquire uma modulação de fase

nessa direção, advinda da variação do índice de refração nesse sentido (como na equação 2.2, porém o valor do índice de refração depende da posição em y), deixando assim de ser uma onda plana. Portanto, a relação entre a amplitude da onda incidente antes e depois da rede pode ser formulada por:

$$A(x = d, y) = A(x = 0)\alpha\sqrt{T}e^{j\frac{2\pi}{\lambda}dn(y)} = A_0\alpha\sqrt{T}e^{j\frac{2\pi}{\lambda}dn(y)}$$

Onde $A(d, y)$ é a amplitude da onda logo após a rede; $n(y)$ é o índice de refração na região da rede (portanto uma função de y), assumindo apenas $n(y) = n_r$ ou $n(y) = n_g$; λ é o comprimento da onda da radiação incidente no vácuo. O termo exponencial representa o acúmulo de fase da onda ao atravessar a rede de difração e $\alpha\sqrt{T}$ sua amplitude logo após a rede. T é um número real que expressa a transmissividade para o caso onde a rede é tratada como um material uniforme com índice de refração efetivo obtido como uma média ponderada dos índices do *ridge* e *groove*⁷⁸. A dependência temporal da onda (representada por $e^{j\omega\tau}$, sendo τ o tempo) será omitida nesse modelo, por não influenciar as expressões finais. Podemos reescrever a relação acima de tal forma:

$$A(x = d, y) = A_0\alpha\sqrt{T}e^{j\frac{2\pi}{\lambda}n_gd}e^{j\frac{2\pi}{\lambda}[n(y)-n_g]d} = A_0\alpha\sqrt{T}e^{j\varphi_t}e^{j\frac{2\pi}{\lambda}[n(y)-n_g]d}$$

$$\frac{2\pi}{\lambda}n_gd = \varphi_t$$

Onde o uso de φ_t foi usado para fins de simplicidade. Seja $f(y)$ a função que determina a distribuição geométrica da fase imposta pela rede de difração:

$$f(y) = e^{j\frac{2\pi}{\lambda}[n(y)-n_g]d}$$

Como a rede é quadrada, então $f(y)$ é uma função também quadrada que assume 1 quando $n(y) = n_g$ e $e^{j\frac{2\pi}{\lambda}[n_r-n_g]d}$ caso $n(y) = n_r$. Por ser periódica, ela pode ser descrita em função dos seus coeficientes de Fourier (ϵ_{ht} representa o h -ésimo coeficiente da série de Fourier):

$$f(y) = \epsilon_{0t} + \sum_{h_t \in \mathbb{Z}} \epsilon_{ht} e^{j\frac{2\pi}{\lambda}h_t y}$$

$$\epsilon_{ht} = (1 - e^{j\frac{2\pi}{\lambda}[n_r-n_g]d}) \frac{\text{sen}(h_t\pi[1 - FF])}{h_t\pi}$$

$$\epsilon_{0t} = (1 - FF) + e^{j\frac{2\pi}{\lambda}[n_r-n_g]d} FF$$

Assim, tem-se para a transmissão:

$$A(x = d, y) = A_0\alpha\sqrt{T}e^{j\varphi_t} f(y) = A_0\alpha e^{j\varphi_t} (\epsilon_{0t} + \sum_{h_t \in \mathbb{Z}} \epsilon_{ht} e^{j\frac{2\pi}{\lambda}h_t y}) \quad (4.1)$$

Para a reflexão, devido à onda passar duas vezes pela rede (ida e volta), tem-se, por analogia:

$$A(x = 2d, y) = A_0 \alpha \sqrt{R} e^{j\varphi_r} (\epsilon_{0r} + \sum_{h_r \in \mathbb{Z}} \epsilon_{hr} e^{j \frac{2\pi}{\lambda} h_r y}) \quad (4.2)$$

$$\varphi_r = \frac{2\pi}{\lambda} n_g 2d$$

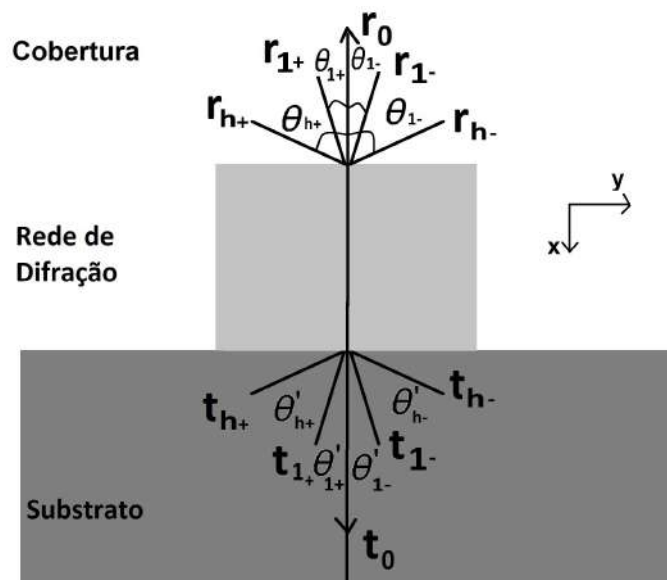
$$\epsilon_{hr} = (1 - e^{j \frac{2\pi}{\lambda} [n_r - n_g] 2d}) \frac{\text{sen}(h_r \pi [1 - FF])}{h_r \pi}$$

$$\epsilon_{0r} = (1 - FF) + e^{j \frac{2\pi}{\lambda} [n_r - n_g] 2d} FF$$

4.1.2 Determinação das eficiências de difração

Nesta seção, usando o modelo recém formulado, serão deduzidas as eficiências de difração para transmissão e reflexão para o caso particular de incidência de uma onda perpendicular à rede. A figura 24 mostra um esquemático das ordens de difração da rede.

Figura 24: Ordens de difração no substrato (transmissão) e cobertura (reflexão). Os índices r_m e t_m são as eficiências de difração para, respectivamente, reflexão e transmissão. Já os subíndices m indicam a ordem de difração ($|m|$) e a orientação da mesma (esquerda “+” e direita “-”). θ_m e θ'_m são os ângulos das ordens difrativas e tem valores respeitando a equação 2.5.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Continuando os cálculos a partir da equação 4.1, a fim de achar uma expressão para as eficiências de transmissão, tem-se:

$$A(x = d, y) = A_0 \alpha \sqrt{T} e^{j\varphi_t} (\epsilon_{0t} + \sum_{h_t \in \mathbb{Z}} \epsilon_{ht} e^{j \frac{2\pi}{\lambda} h_t y})$$

$$A(x = d, y) = A_0\alpha\sqrt{T}e^{j\varphi_t}\epsilon_{0t} + A_0\alpha\sqrt{T}e^{j\varphi_t}\epsilon_{1t}e^{j\frac{2\pi}{\Lambda}1y} + A_0\alpha\sqrt{T}e^{j\varphi_t}\epsilon_{-1t}e^{j\frac{2\pi}{\Lambda}(-1)y} + \dots$$

Cada termo do tipo $A_0\alpha\sqrt{T}e^{j\varphi_t}\epsilon_{ht}e^{j\frac{2\pi}{\Lambda}h_t y}$ corresponde a uma onda plana de número de onda k propagando com um ângulo θ_{ht} dado por (lembrando que Λ representa o período da rede):

$$|k| = \frac{2\pi}{\lambda} = \sqrt{k_x^2 + k_y^2} \quad |k_y| = \frac{2\pi}{\lambda}h_t \quad |k_x| = \varphi_t$$

$$\text{sen}(\theta_{ht}) = \frac{|k_y|}{|k|} \rightarrow \theta_{ht} = \text{sen}^{-1}\left(\frac{h_t\lambda}{n_s\Lambda}\right)$$

A expressão deduzida para θ_{ht} corresponde ao mesmo ângulo proveniente da equação 2.5, ou seja, se $h_t = m$ (número da componente de Fourier = número da ordem de difração) tem-se $\theta_{ht} = \theta_m$. Portanto, os termos da soma da equação 4.1 representam ondas planas se propagando na mesma direção das ordens de difração. A intensidade de cada onda é proporcional ao quadrado do módulo da sua amplitude. Assim, cada termo $A_0\alpha\sqrt{T}e^{j\varphi_t}\epsilon_{ht}e^{j\frac{2\pi}{\Lambda}h_t y}$ tem intensidade $E_{ht} \sim |A_0\alpha\sqrt{T}\epsilon_{ht}|^2$ na mesma direção da respectiva ordem de difração ($h_t = m$). Neste modelo, esses termos representam a energia da própria ordem de difração ($t_m = E_{ht} = |A_0\alpha\sqrt{T}\epsilon_{ht}|^2$ sem $= h_t$).

Até aqui foi deduzido a energia das ordens de difração no substrato (transmissão), porém, a dedução para a difração na cobertura (reflexão) segue o mesmo raciocínio e conclui que cada ordem de difração na cobertura tem sua intensidade $E_{hr} \sim |A_0\alpha\sqrt{R}\epsilon_{hr}|^2$ para cada ângulo $\theta_{hr} = \theta_m$ dado por:

$$\theta_{hr} = \text{sen}^{-1}\left(\frac{h_r\lambda}{n_c\Lambda}\right)$$

Para se chegar nas eficiências de difração (t_m e r_m) basta dividir E_{ht} e E_{hr} pela energia da onda inicial:

$$t_m = \frac{E_{ht}}{|A(x=0)|^2} = \frac{|A_0\alpha\sqrt{T}\epsilon_{ht}|^2}{|A_0|^2} = |\alpha\sqrt{T}\epsilon_{ht}|^2 \text{ se } m = h_t$$

$$r_m = \frac{E_{hr}}{|A(x=0)|^2} = \frac{|A_0\alpha\sqrt{R}\epsilon_{hr}|^2}{|A_0|^2} = |\alpha\sqrt{R}\epsilon_{hr}|^2 \text{ se } m = h_r$$

Devido à simetria do problema, sabe-se que tanto os ângulos quanto as eficiências de difração de mesma ordem, porém de direções opostas, possuem mesmo valor. Por fim, a fim de se obter um modelo mais próximo da realidade, adicionou-se a diretividade²⁵ nas relações finais, obtendo-se:

$$\theta_{m+} = \theta_{m-} = \theta_m$$

$$\theta_{m-} = \theta_{m-} = \theta_m$$

$$\begin{aligned}
r_0 &= |\sqrt{R}\alpha\epsilon_{0r}|^2 \\
t_0 &= |\sqrt{T}\alpha\epsilon_{0t}|^2 \\
r_{1+} = r_{1-} = r_1 &= |\sqrt{R}\alpha\epsilon_{1r}\cos(\theta_{1r})|^2 \\
t_{1+} = t_{1-} = t_1 &= |\sqrt{T}\alpha\epsilon_{1t}\cos(\theta_{1t})|^2 \\
r_{2+} = r_{2-} = r_2 &= |\sqrt{R}\alpha\epsilon_{2r}\cos(\theta_{2r})|^2 \\
t_{2+} = t_{2-} = t_2 &= |\sqrt{T}\alpha\epsilon_{2t}\cos(\theta_{2t})|^2 \\
&\vdots \\
&\vdots \\
r_{hr+} = r_{hr-} = r_{hr} &= |\sqrt{R}\alpha\epsilon_{hr}\cos(\theta_{hr})|^2 \\
t_{ht+} = t_{ht-} = t_{ht} &= |\sqrt{T}\alpha\epsilon_{ht}\cos(\theta_{ht})|^2
\end{aligned} \tag{4.3}$$

Onde $\cos(\theta_{ht})$ e $\cos(\theta_{hr})$ representam a diretividade de cada componente difrativa e servem para diferenciar os casos de reflexão e transmissão. Os parâmetros R e T são obtidos do RCWA substituindo a rede por um material uniforme de índice de refração (nm), que representa o índice efetivo da rede, e podem ser calculados com (usando a equação 2.5 e⁷⁸):

$$\begin{aligned}
\cos(\theta_{hr/t}) &= \sqrt{1 - \frac{h_r/t\lambda}{n_c/s\Lambda}} \\
nm &= \sqrt{FF\zeta_r + (1 - FF)\zeta_g} \\
\zeta_r &\rightarrow \text{constante dielétrica do } \textit{ridge} \\
\zeta_g &\rightarrow \text{constante dielétrica do } \textit{groove}
\end{aligned}$$

4.1.3 Determinação do parâmetro α

Para se determinar o parâmetro α basta usar o princípio de conservação de energia, implicando:

$$\begin{aligned}
1 &= t_0 + r_0 + t_{1+} + t_{1-} + r_{1+} + r_{1-} + \dots + t_{ht+} + t_{ht-} - r_{hr+} + r_{hr-} \\
1 &= r_0 + t_0 + 2r_1 + 2t_1 + 2r_2 + 2t_2 + \dots + 2r_{hr} + 2t_{ht} \\
1 &= |\sqrt{R}\alpha\epsilon_{0r}|^2 + |\sqrt{T}\alpha\epsilon_{0t}|^2 + \dots + 2|\sqrt{R}\alpha\epsilon_{hr}\cos(\theta_{hr})|^2 + 2|\sqrt{T}\alpha\epsilon_{ht}\cos(\theta_{ht})|^2 \\
1 &= \alpha^2 [R|\epsilon_{0r}|^2 + T|\epsilon_{0t}|^2 + 2 \sum_{hr \in \mathbb{Z}} |\epsilon_{hr}\cos(\theta_{hr})|^2 + 2 \sum_{ht \in \mathbb{Z}} |\epsilon_{ht}\cos(\theta_{ht})|^2]
\end{aligned} \tag{4.4}$$

$$\alpha = \pm \frac{1}{\sqrt{R|\epsilon_{0r}|^2 + T|\epsilon_{0t}|^2 + 2 \sum_{hr \in \mathbb{Z}} |\epsilon_{hr}\cos(\theta_{hr})|^2 + 2 \sum_{ht \in \mathbb{Z}} |\epsilon_{ht}\cos(\theta_{ht})|^2}}$$

4.2 Rigorous Coupled Wave Analysis (RCWA)

As eficiências de difração e transmissão das estruturas foram calculadas computacionalmente utilizando o método Rigorous Coupled Wave Analysis (RCWA)⁶⁰. Este é

um método semianalítico desenvolvido por pesquisadores do Instituto de Tecnologia da Geórgia (Georgia Institute of Technology), Atlanta, EUA, para determinar o comportamento eletromagnético de estruturas periódicas. O método é baseado na expansão em série de Fourier do campo eletromagnético (modos Bloch) e foi implementado em MATLAB pelo aluno de doutorado Augusto Martins do departamento de Engenharia Elétrica e Computação da Escola de Engenharia de São Carlos.

4.3 Fabricação das nanoestruturas e aparato de medição experimental

Toda a parte experimental deste projeto foi realizada pelo autor do texto na Universidade de York, Inglaterra – Reino Unido. Essa parceria se deveu ao convite do professor Thomas F. Krauss, chefe do grupo de pesquisa de fotônica da mesma instituição, que convidou o aluno para desenvolver essa parte da pesquisa quando tomou ciência dos resultados teóricos preliminares. Todos os materiais usados na parte experimental, bem como todos os equipamentos envolvidos no processo, foram providos pela Universidade de York. Além do processo de fabricação desenvolvido pelo aluno, amostras de BSi foram enviadas pelo professor colaborador Juntao Li, da Universidade de Sun Yat-sen, China, a fim de terem sua performance averiguada.

4.3.1 Fabricação das amostras

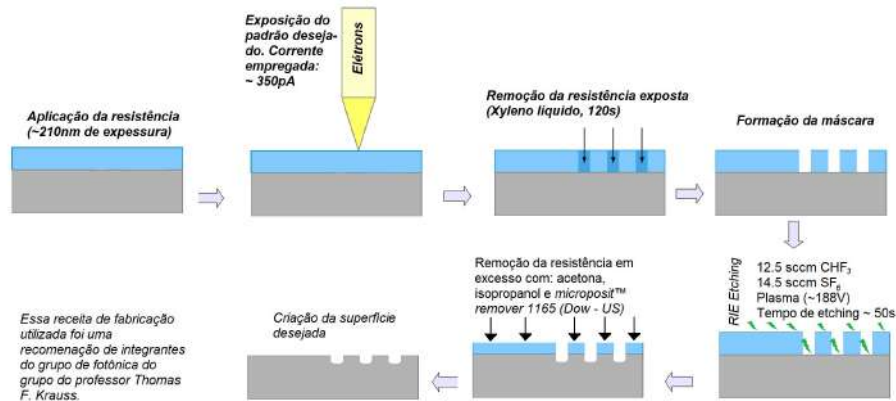
As superfícies de interesse de estudo foram fabricadas sob uma pastilha de silício puro de $500\mu\text{m}$ de espessura, cuja superfície superior era lisa. Porém, o lado de trás da pastilha era corrugado.

Essas superfícies foram fabricadas pelo processo de litografia por emissão de feixe de elétrons (*Ebeam Lithography* - EBL). A gravura da máscara foi feita pelo equipamento *Voyager* da empresa alemã *Raith Ltd.* O processo de fabricação consistia em: limpeza da superfície da pastilha com acetona e isopropanol sob temperatura de aproximadamente 50°C ; aplicação da resistência *ARP 6200.09 All Resist* (material da máscara para o posterior *etching*); gravura do padrão desejado por exposição ao feixe de elétrons; remoção da resistência exposta pelo feixe de elétrons com o uso de Xileno líquido; *etching* da superfície usando o método de Reactive Ion Etching – RIE. Um esquema do processo se encontra na figura 25.

4.3.2 Medida da transmissividade da superfície

Para fazer as medições da eficiência de transmissão das superfícies das amostras fabricadas foram utilizadas: uma fonte de luz branca coerente supercontínua (*LEUKOS SM-30*); monocromador *Omni- λ 150* (*Gilden Photonics Ltd.*); lentes focais de diversas distâncias focais (*ThorLabs Inc.*); uma esfera integradora (*ThorLabs Inc.*); um fotodetector (PDF10A 320nm-1100nm *ThorLabs Inc.*); multímetro digital (*Keithley DMM2110*). Esses

Figura 25: Esquemático do processo de fabricação das amostras.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

materiais, bem como a configuração experimental, foram sugeridos pelo grupo de fotonica, uma vez que haviam alunos pertencentes ao grupo que já haviam feito esse tipo de medida.

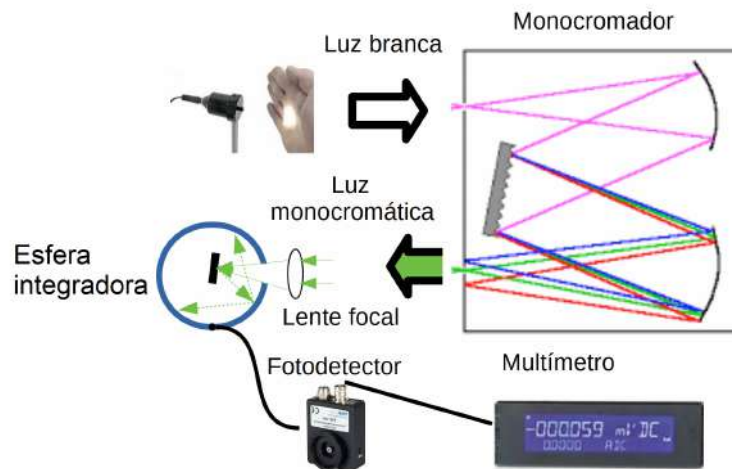
A física por trás do experimento é bem simples: considera-se que toda a luz transmitida pela **superfície** da amostra será absorvida pelo substrato (devido à sua grande espessura). Portanto, para saber a transmissão da superfície da amostra (substrato de silício com a superfície desejada) realiza-se uma medição de absorção. Esse é o motivo de se encontrar gráficos da seção de resultados experimentais com eixo das ordenadas em transmissão e/ou absorção: quando for resultado experimental faz-se referência à medida de absorção feita na amostra, a qual espera-se ser equivalente à transmissão da superfície em questão; quando for resultado de simulação faz-se referência à transmissão da superfície obtida pelos cálculos computacionais.

O processo consiste em: a luz branca passa pelo monocromador, que filtra apenas um comprimento de onda específico λ ; essa onda monocromática passa pela lente focal, de modo que a onda, ao sair do monocromador, foque exatamente na superfície da amostra que estará dentro na esfera integradora; a onda atingirá a superfície e será refletida dentro da esfera integradora, de modo que o fotodetector medirá a intensidade refletida na parede interna da esfera.

Assim, mede-se a tensão no multímetro sem amostra alguma ($V_{ref}(\lambda)$), como medida de referência e, posteriormente, com a adição da amostra mede-se novamente a tensão no multímetro ($V_s(\lambda)$). Conforme o *datasheet* do fotodetector, a intensidade luminosa é diretamente proporcional à medida em Volts da saída digital do fotodetector, que está conectado ao multímetro. Portanto, a relação $R = \frac{V_s(\lambda)}{V_{ref}(\lambda)}$ é a parcela da energia incidente que foi refletida. Para obter a transmissividade da superfície, basta calcular $T = 1 - R$. O processo está ilustrado pela figura 26:

O principal problema deste método é o fato da luz escapar pela abertura da esfera

Figura 26: Processo de medição experimental.

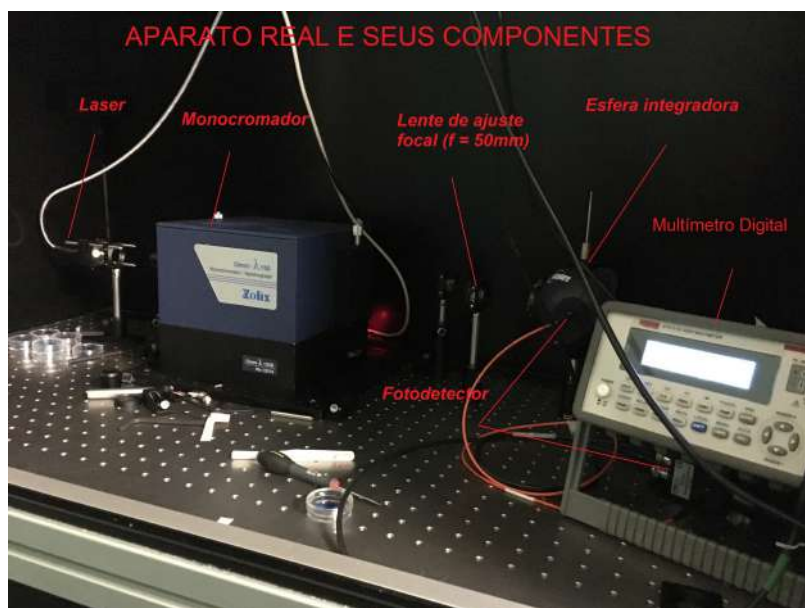


Fonte: Elaborado pelo próprio autor

integradora (por onde a luz entra). Isso acarreta um erro onde as medidas de absorção seriam mais altas do que deveriam, pois a luz que escapa da esfera contaria como absorvida. Porém, como a abertura é pequena em relação ao volume da esfera, esse erro é desprezível.

Uma vantagem desse sistema de medição é o fato de ambos multímetro e monocromador serem compatíveis com LabView, o que permitiu que as medições pudessem ser feitas de forma automática para todo o espectro visível. Por fim, na figura 27 encontra-se uma imagem da bancada com o experimento montado.

Figura 27: Foto do aparato de medição experimental.

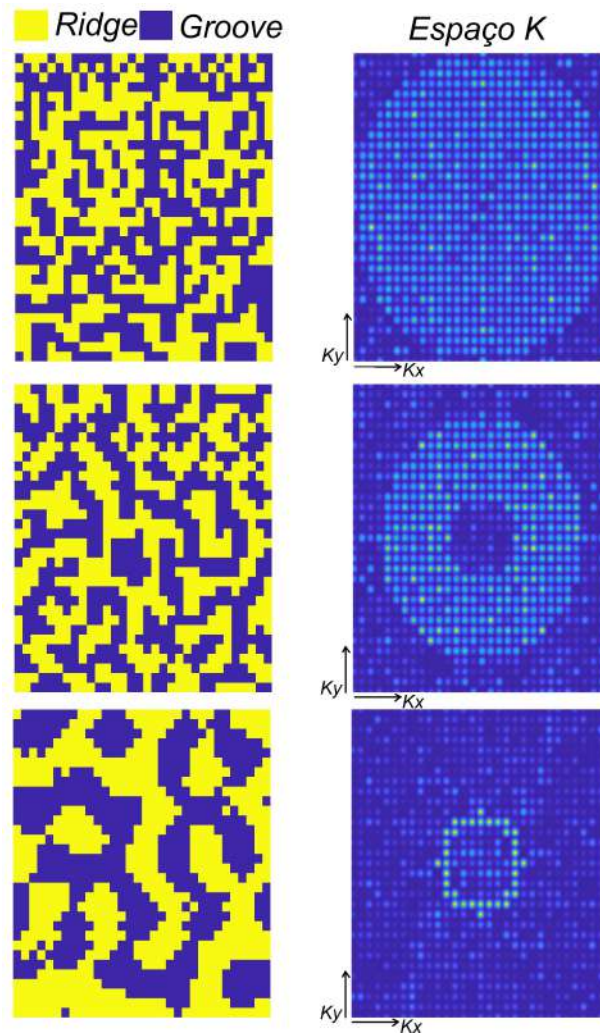


Fonte: Elaborado pelo próprio autor

4.4 Projeto de estruturas quase aleatórias

O projeto de estruturas QA foi feito, também, com auxílio do MATLAB. O código responsável por retornar a matriz binária correspondente a essas estruturas foi provido pelo professor orientador Emiliano R. Martins. Na figura 28 encontra-se exemplos de estruturas QA projetadas por esse método:

Figura 28: Exemplos de estruturas QA: plano da superfície (direita) e representação do seu espectro de Fourier (esquerda).

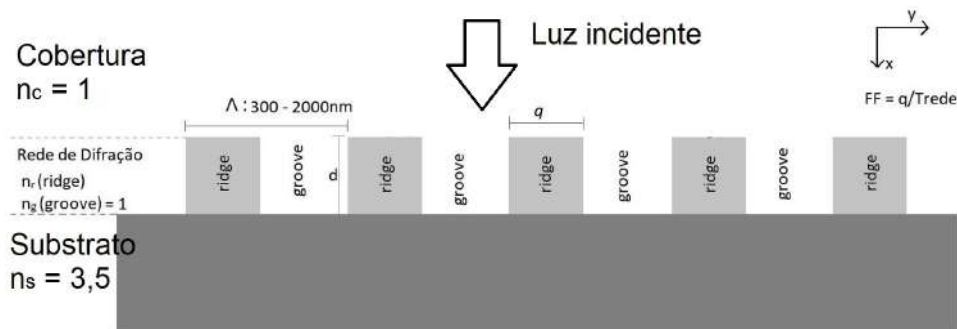


Fonte: Elaborado pelo próprio autor

5 COMPARAÇÃO ENTRE O MODELO FORMULADO E OS RESULTADOS DO RCWA

As eficiências das ordens de difração da reflexão e transmissão foram calculados pelo modelo perturbativo (código implementado em MATLAB) proposto e pelo RCWA para uma gama de períodos de rede (Λ). Para isso, foram realizadas diversas simulações variando o índice de refração do *ridge* (n_r), sua espessura (d) e também o *Fill Factor* (FF), porém, manteve-se constante os seguintes parâmetros: $n_c = 1$; $n_s = 3,5$ (próximo ao do silício); $\lambda = 600nm$ e $n_g = 1$. O objetivo dessas comparações é identificar em quais regimes o modelo perturbativo pode ser empregado. Caso exista algum regime onde o modelo forneça resultados próximos aos do RCWA, este último poderia ser utilizado para a caracterização de estruturas com períodos muito longos, os quais tornam a utilização do RCWA inconveniente devido ao alto custo computacional exigido e a instabilidade do código para essas condições. Um esquemático do problema simulado está ilustrado na figura 29.

Figura 29: Esquemático do problema simulado.



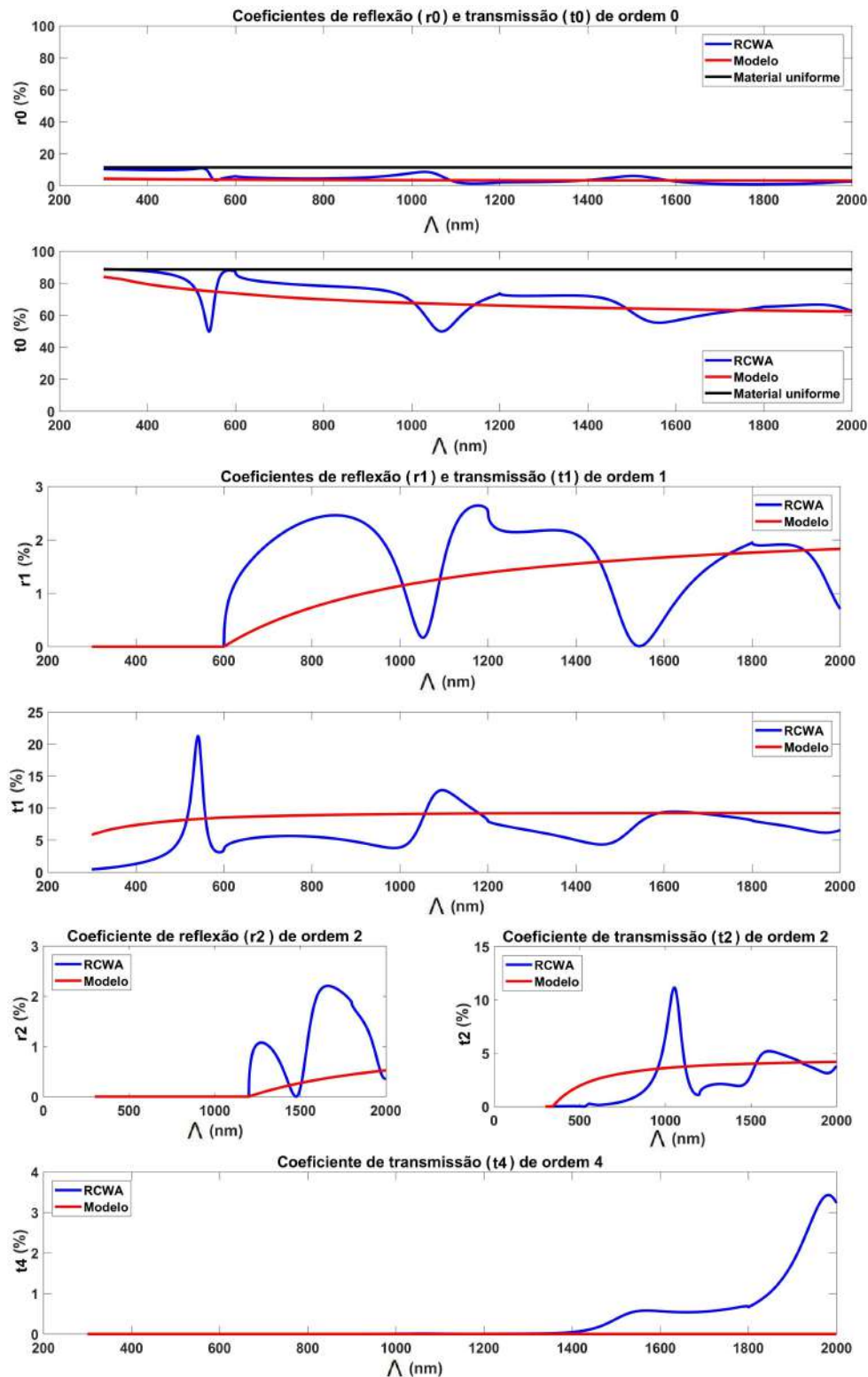
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

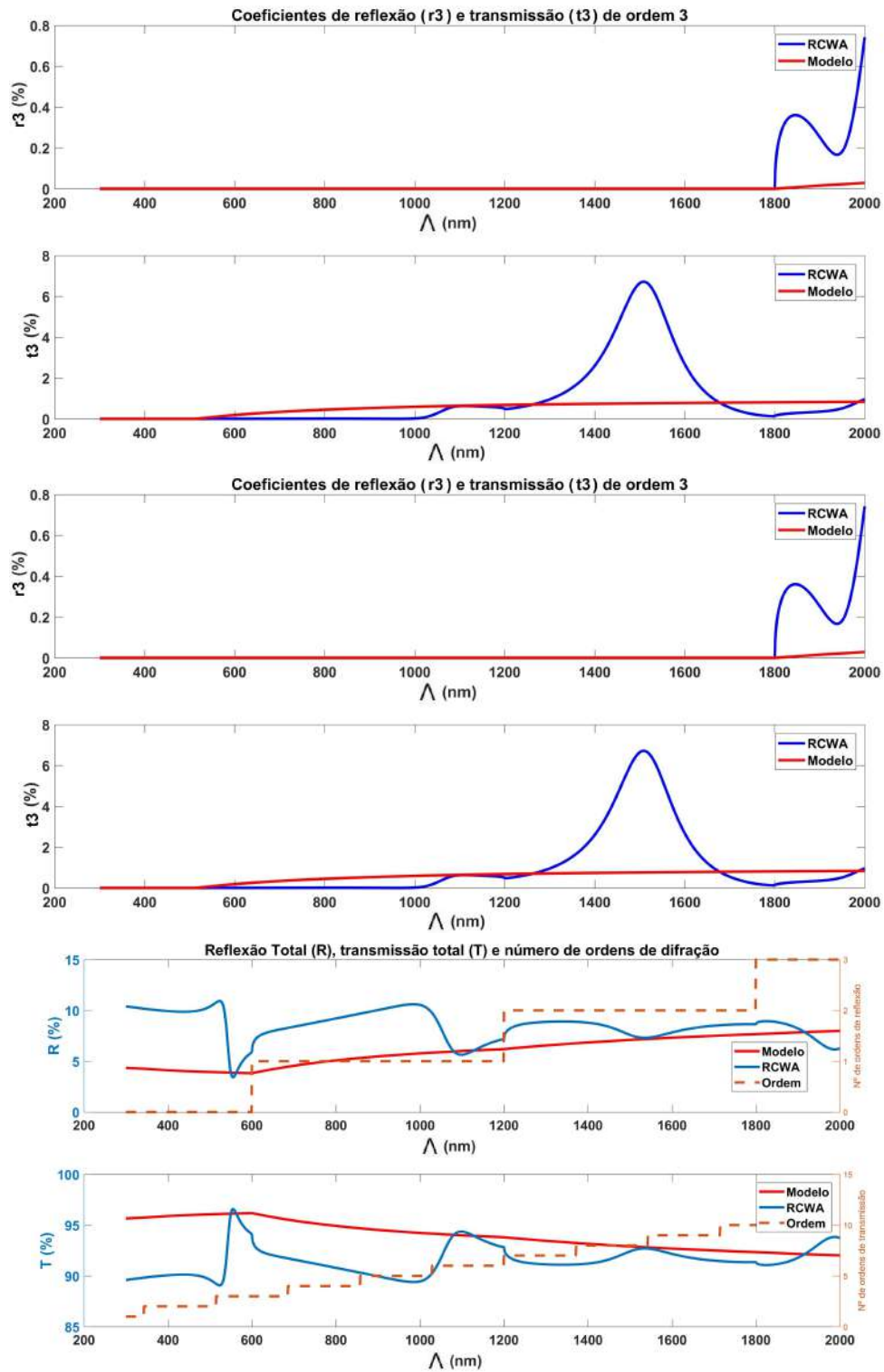
Os testes foram realizados para valores de FF de 50% e 75%, arbitrariamente escolhidos. Já os valores de n_r foram de 1,5 e 3,5. Essa escolha se justifica por dois motivos: semelhança com índices de refração comuns em materiais de interesse (vidro – 1,5 e silício – 3,5) e também testa a eficácia do modelo para diferentes contrastes entre os índices de refração do *groove* e *ridge*.

Para cada combinação dos parâmetros FF com $n_r = 1,5$, foram realizadas simulações para espessuras (d) de 100, 300 e 600nm. Já para as simulações com $n_r = 3,5$ utilizou-se 25, 50 e 100nm como espessuras. Esses valores se justificam devido ao fato de se querer manter o nível da perturbação causada pela rede como de primeira ordem. A seguir encontram-se resultados representativos das comparações entre as eficiências de difração obtidas pelo modelo e os valores exatos fornecidos pelo RCWA.

Para $FF = 75\%$, $n_r = 1,5$ e $d = 300\text{nm}$, obteve-se uma aproximação razoável nos coeficientes de ordens mais baixas (0 a 2) e, também, na transmissão e reflexão total, conforme ilustrado pela figura 30.

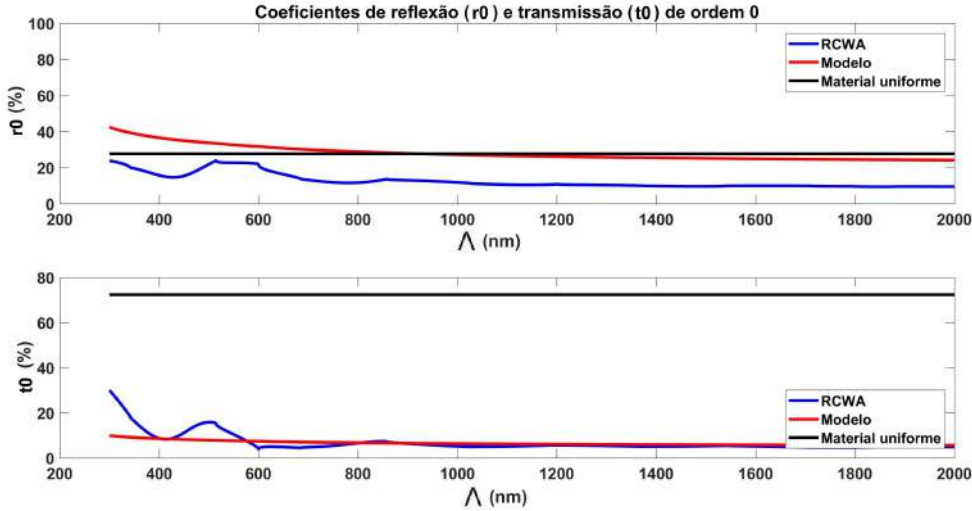
Figura 30: Eficiências de difração para $FF = 75\%$, $n_r = 1,5$ e $d = 300\text{nm}$. Os coeficientes de ordem 0 (r_0 e t_0) foram comparados, também, com os coeficientes do caso da rede substituída pela camada uniforme de índice de refração efetivo (nm).





Para $FF = 50\%$, $n_r = 3, 5$ e $d = 100\text{nm}$ obteve-se uma boa aproximação para o coeficiente de transmissão da ordem 0. Já a reflexão, apesar de acompanhar a queda, não foi tão próxima do esperado, conforme ilustrado pela figura 31.

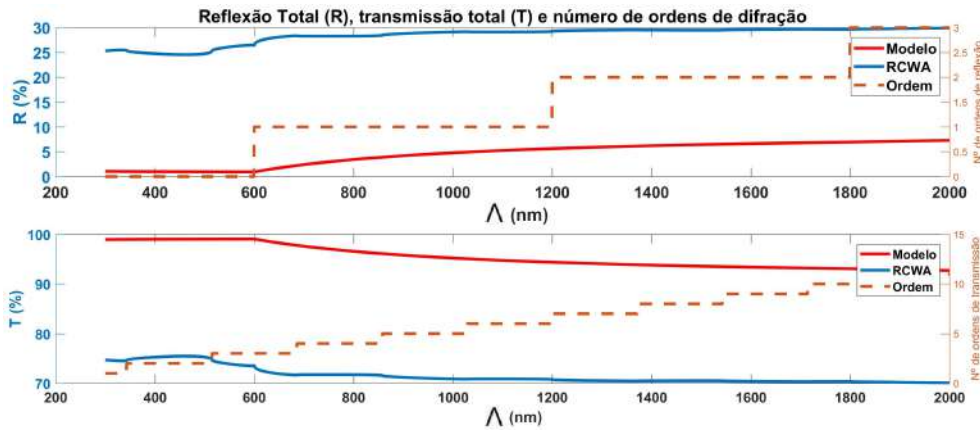
Figura 31: Eficiência de difração da ordem 0 para $FF = 50\%$, $n_r = 3,5$ e $d = 100\text{nm}$. Os coeficientes de ordem 0 (t_0 e r_0), foram comparados, também, com os coeficientes do caso da rede substituída por uma camada uniforme de índice de refração efetivo (nm).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Para $FF = 50\%$, $n_r = 3,5$ e $d = 50\text{nm}$ o modelo foi incapaz de acompanhar o RCWA. Basta ver como sua transmissão e reflexão total se comportaram, na figura 32.

Figura 32: Eficiência de difração total para $FF = 50\%$, $n_r = 3,5$ e $d = 50\text{nm}$.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Os resultados recém-exibidos demonstram que o modelo perturbativo de primeira ordem não é capaz de descrever a relação entre o espectro espacial de Fourier da superfície do material e suas eficiências de difração. Para todas as simulações feitas ele foi incapaz de acompanhar os “picos” (vide último gráfico da figura 30) vistos na saída do RCWA. Essas variações abruptas se devem ao fato do surgimento de novas ordens de difração (ressonâncias *Rayleigh*⁷⁹), efeito esse que não foi incluído na descrição matemática do

capítulo 4. Apesar disso, para os casos mais próximos entre os diferentes métodos (figura 30), o modelo acompanhou os valores médios das eficiências de transmissão e reflexão fornecidos pelo RCWA.

Os piores casos foram para as simulações com $FF = 50\%$, uma vez que para essa configuração os componentes de Fourier h_r e h_t pares são todos nulos. Isso faz com que todas as eficiências de difração de ordens pares também sejam nulas, o que se sabe, pelo RCWA, que não é correto. Em relação ao contraste do índice de refração do *ridge* e *groove*, as simulações realizadas para $n_r = 1,5$ foram, em geral, mais próximas aos resultados numéricos. Já as simulações de maiores espessuras de rede não ofereceram boas comparações com o RCWA. O fato dos resultados do modelo serem mais coerentes para o menor contraste de índice de refração entre *ridge* e *groove* e espessuras mais finas de rede está de acordo com a suposição de que o modelo só serve para casos onde a perturbação pode ser classificada como de primeira ordem.

Uma vez descoberta as limitações acima, tornou-se claro que esse modelo não poderia ser usado para a caracterização de estruturas periódicas na superfície do silício (ainda mais com os piores resultados para n_r próximo do silício). Restou, portanto, continuar o projeto apenas com o método numérico.

6 TRANSMISSIVIDADE DAS DIFERENTES ESTRUTURAS SWS

Apesar da imprecisão do modelo teórico formulado, ainda se desejava entender a relação entre as propriedades de espalhamento de uma estrutura e sua transmissividade de luz. Assim, foram analisadas, teoricamente (apenas com o uso do RCWA) e experimentalmente, as performances de estruturas *SWS* de diferentes geometrias e, conseqüentemente, variadas configurações de espalhamento. As análises podem ser vistas nas seções que seguem.

6.1 Simulações

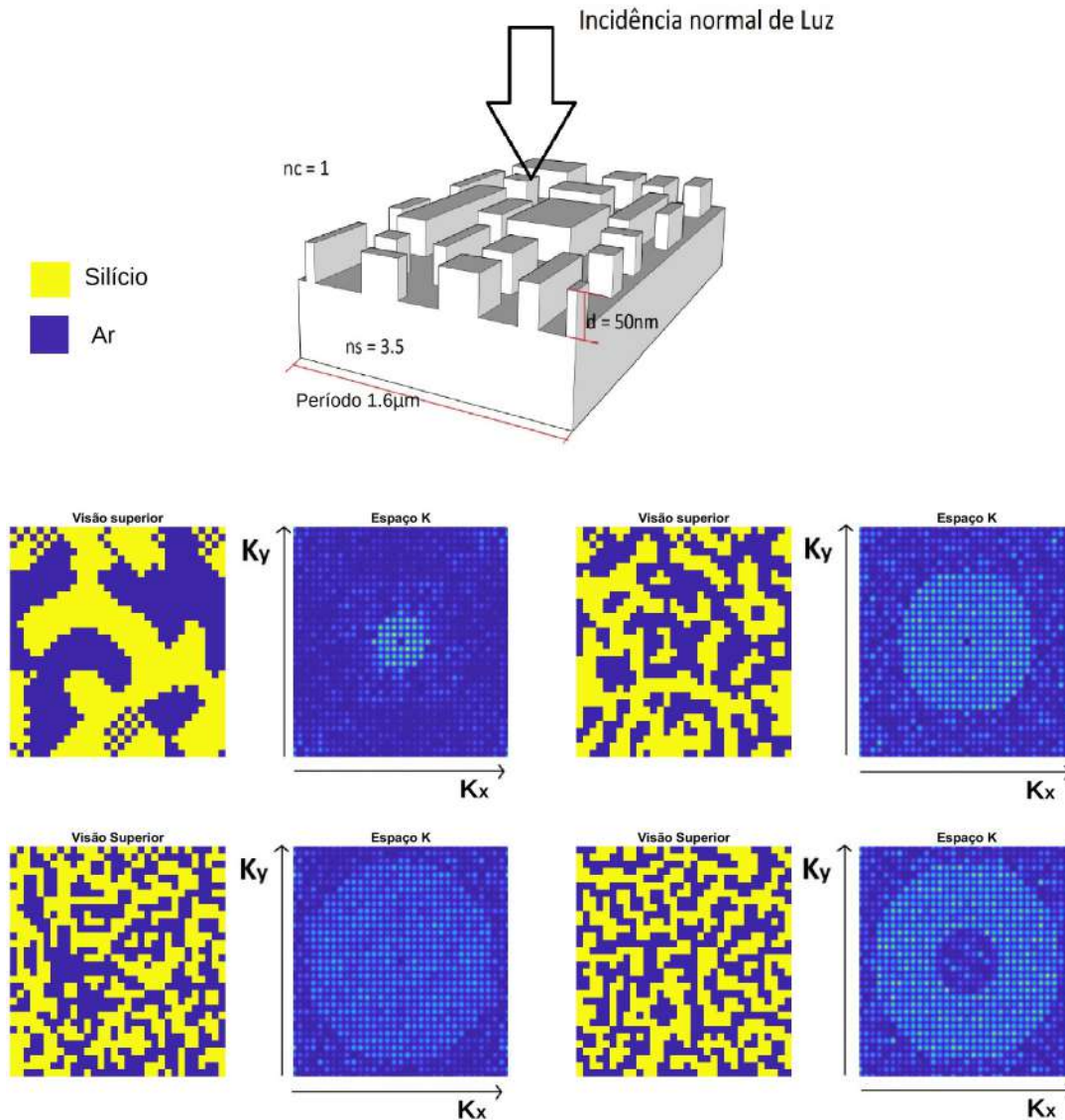
Foram projetadas estruturas (QA) com diferentes transformadas de Fourier para que fosse possível, usando o RCWA, verificar como a geometria da superfície afetaria a transmissão da mesma. O período das células unitárias foi fixado em $1,6 \mu\text{m}$ em ambas direções (x e y) de periodicidade (suficientemente grande para que existam um número razoável de ordens difrativas no substrato) e a espessura em $d=50\text{nm}$ (desejava-se manter a camada QA a mais fina possível). O substrato foi considerado semi-infinito e adotou-se $n_s = 3,5$ como seu índice refrativo (próximo ao do silício na região do espectro visível de luz), já para a cobertura adotou-se índice de refração $n_c = 1$ (ar). O FF das superfícies foram mantidos todos em 50% garantindo, assim, mesmo índice efetivo. Um esquemático do problema e as diferentes distribuições de Fourier das estruturas QA se encontram na figura 33.

A escolha dessas formas particulares de transformada de Fourier não foi ao acaso. Como o número de ordens de difração existentes no substrato e na cobertura dependem do índice de refração desses materiais, uma vez que devem satisfazer a equação 2.5, existem números diferentes de ordens propagantes nesses dois meios. Essas ordens podem ser determinadas para um dado comprimento de onda, lembrando que o módulo da função seno deve ser menor que 1, como evidenciado abaixo:

$$-1 \leq \text{sen}(\theta_m) = \left(\frac{m\lambda}{n\Lambda} \right) \leq 1 \quad m \in \mathbb{Z}$$

Onde θ_m e Λ representam, respectivamente, as possíveis ordens de difração e o período da célula unitária (no caso a célula é quadrada e, portanto, possui mesmo período nas duas direções de periodicidade); λ é o comprimento de onda incidente; n é o índice de refração do meio no qual as ondas estão se propagando. Para o caso de interesse deste trabalho, onde o substrato é de silício e a cobertura de ar, sempre haverá mais ordens de difração propagantes no primeiro do que no último, devido à diferença dos índices de refração ($n_s > n_c$).

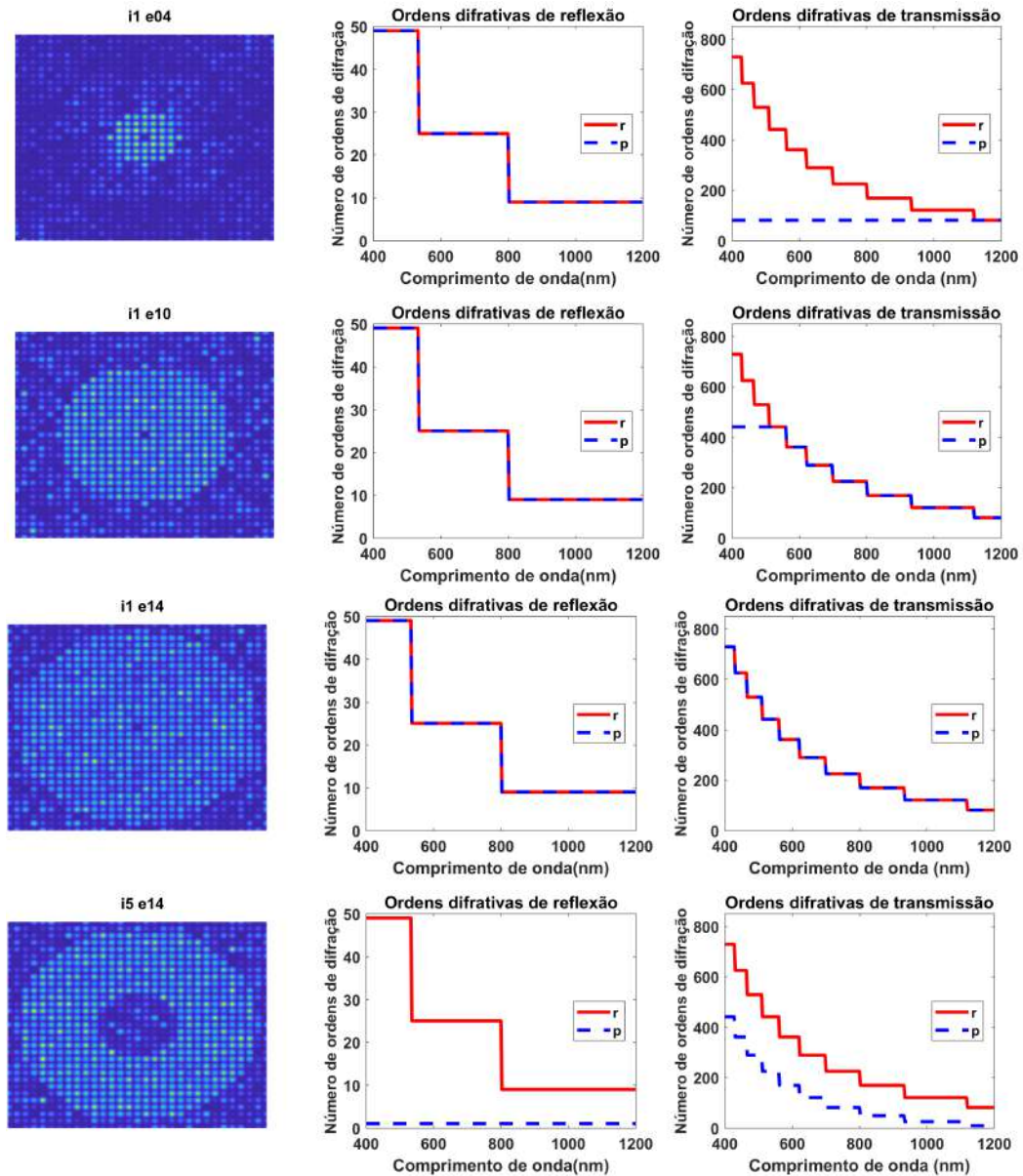
Figura 33: Esquemático do problema e espectros de Fourier das estruturas QA utilizadas (visão superior da geometria no espaço real ilustrada na imagem à esquerda do espectro de Fourier). Apenas a célula unitária, imersa em uma cobertura de ar e sobre substrato de silício, é mostrada.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Sabe-se que a intensidade das ordens de difração de uma estrutura QA é controlada pelo seu espectro de Fourier. Cada superfície simulada, portanto, difrata a luz de maneira diferente no substrato e cobertura, tendo maior energia nas ordens de difração correspondentes às componentes de Fourier de maior módulo. Essas ordens respectivas às componentes de Fourier de maior energia serão identificadas, a partir de agora, como “ordens projetadas”, enquanto “ordens reais” fará referência a todas as ordens existentes. Na figura 34 encontram-se o número de ordens reais propagantes no substrato (transmissão) e cobertura (reflexão) das diferentes estruturas QA, bem como as ordens projetadas (componentes de Fourier de mais alta energia) para cada caso simulado:

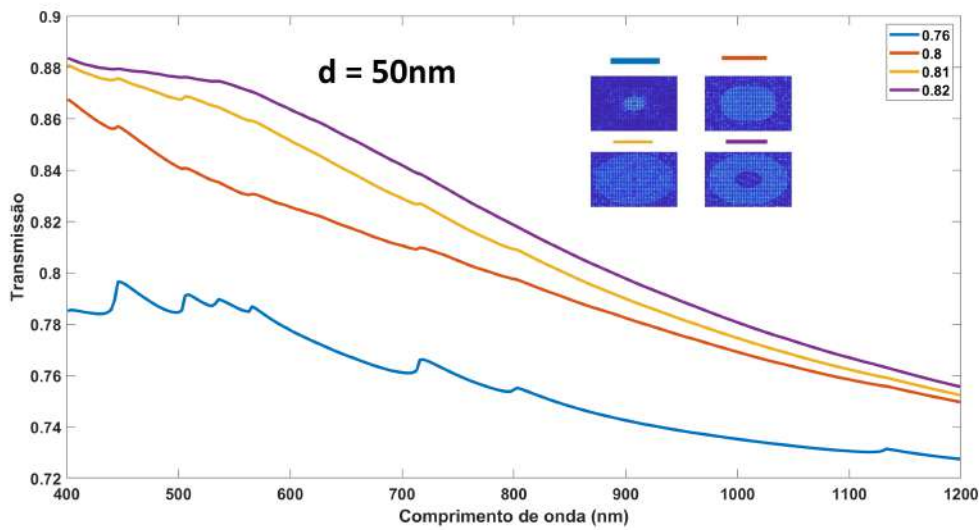
Figura 34: Projeto das estruturas QA. Em vermelho (r - contínuo) tem-se o número total de ordens de difração. Em azul (p - pontilhado) tem-se apenas as ordens projetadas (onde a energia do espectro de Fourier está concentrada). Os espectros de Fourier das estruturas também podem ser vistos na coluna da esquerda.



O espectro de transmissão de luz de cada uma das estruturas anteriores foi obtido por simulações no RCWA e tais resultados podem ser vistos na figura 35.

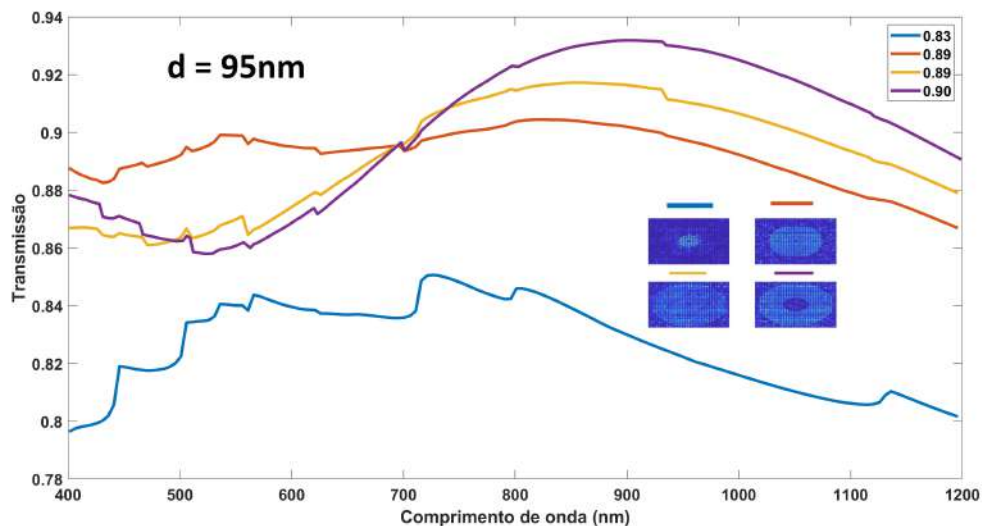
Contrariamente à teoria de índice de efetivo, segundo a qual as transmissões deveriam ser iguais para estruturas de mesmo índice efetivo, esse resultado deixa claro que a distribuição de Fourier da superfície possui grande impacto na transmissão média da mesma. Ainda mais, conforme esperado, o pior desempenho veio da estrutura QA na qual foram projetadas poucas ordens de transmissão, porém todas de reflexão (linha azul). Já o melhor desempenho vem da estrutura na qual foram projetadas apenas as ordens de transmissão (linha roxa). O próximo passo foi otimizar a transmissão média alterando a

Figura 35: Eficiência de transmissão para as 4 estruturas QA da figura 33. Os valores médios podem ser vistos nas legendas.



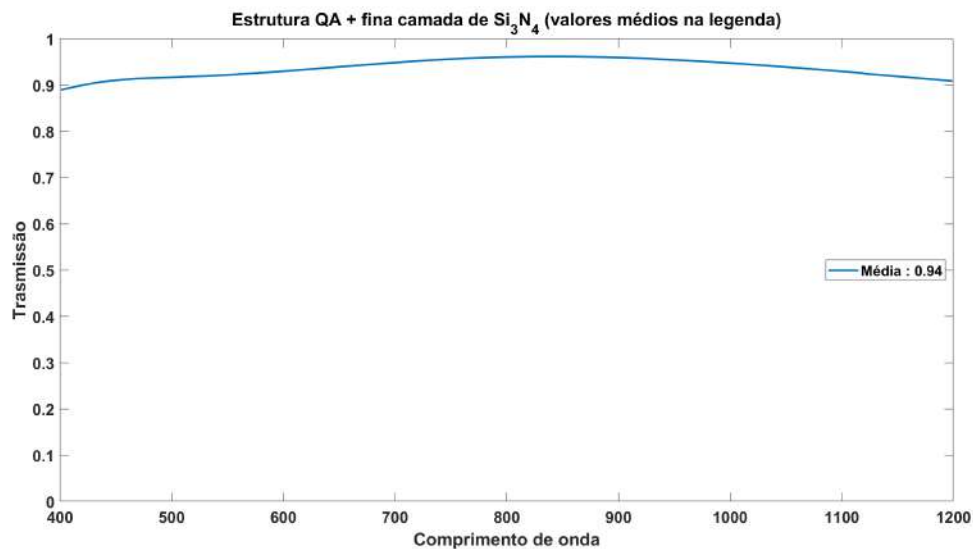
espessura (d) da estrutura QA. Com simulações, variando a espessura da estrutura QA, conclui-se que a espessura ótima, em termos de transmissividade média, é por volta de 95nm (figura 36).

Figura 36: Eficiência de transmissão para as 4 estruturas QA da figura 33 com espessura otimizada. Os valores médios podem ser vistos nas legendas.



Por fim, procurou-se aumentar ainda mais a transmissão média adicionando-se uma camada antirrefletora entre a cobertura (ar) e a estrutura QA de melhor desempenho (com espectro de Fourier do tipo anel, em roxo na figura 36). Optou-se por utilizar o Nitreto de Silício (Si_3N_4) por já ser um material conhecido da literatura^{80,81}. Foi necessário otimizar a espessura das camadas QA e de Si_3N_4 para melhor desempenho, o que exigiu muito tempo de simulação. Na figura 37 encontra-se a transmissão do melhor resultado obtido ao adicionar a fina camada de Si_3N_4 .

Figura 37: Eficiência de transmissão para a QA do tipo anel (em roxo na figura 36) com camada adicional de Si_3N_4 . O valor médio pode ser visto na legenda.



6.2 Resultados Experimentais

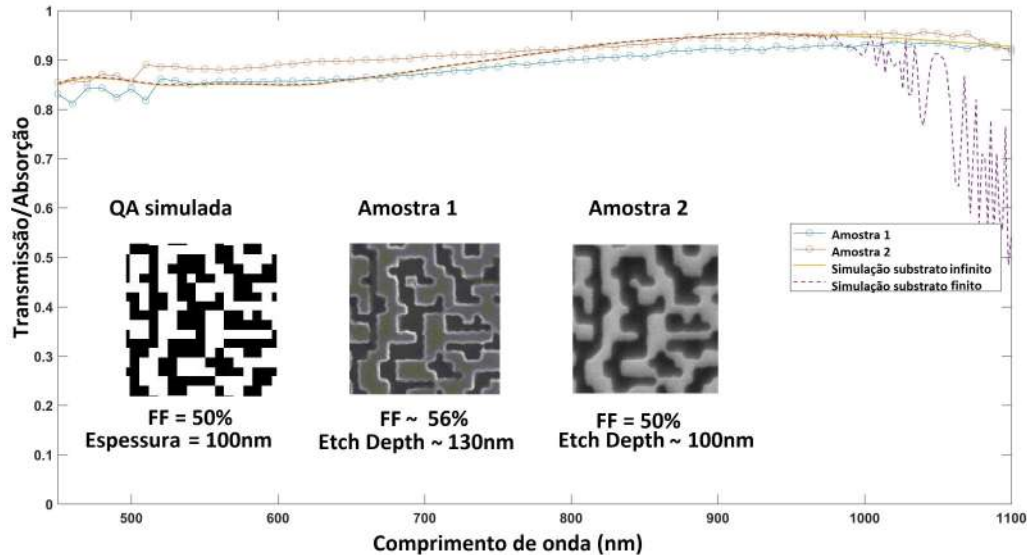
Foi analisada a transmissão média da estrutura QA do tipo anel (respectivo à linha roxa dos gráficos das figuras 35 e 36) para períodos maiores do que os 1600nm previamente utilizados. Esse estudo foi necessário para verificar se os períodos utilizados nas simulações eram grandes o suficiente para que a estrutura QA se comporte como efetivamente aleatória (não periódica) e, portanto, fisicamente mais próximas ao BSi . Tal estudo, entretanto, deve ser feito experimentalmente porque simulações com períodos longos são computacionalmente pesadas e causam instabilidade numérica no RCWA. Para isso foi necessário fabricá-las e, posteriormente, medir a transmissividade de luz. A fabricação das estruturas e a descrição do sistema de medição estão descritos na seção de metodologia.

Vale lembrar que, conforme dito na seção de metodologia, foi medida a absorção das amostras (pastilhas de silício com a estrutura QA na superfície) que equivale à transmissão da superfície formada pela estrutura QA (considera-se a luz transmitida pela estrutura QA totalmente absorvida pelo substrato). Assim, nos gráficos a seguir é possível encontrar medidas experimentais (absorção) e resultados teóricos (transmissão).

Primeiramente, para ter certeza que o método de medição era preciso, comparou-se resultados de simulações com os experimentais para uma estrutura QA de período 896nm. As duas amostras exibidas na figura 38, amostra 1 e amostra 2, foram fabricadas a partir do mesmo *design*, portanto, correspondem a duas tentativas de fabricação da mesma estrutura. Foram feitas, também, simulações distintas para essa comparação, ambas utilizando o *design* do qual as amostras foram fabricadas; a primeira simulação considerava o substrato semi-infinito e a segunda finito (espessura de $500\mu m$). Os resultados podem ser vistos na

figura 38.

Figura 38: Resultados teóricos e experimentais para estruturas QA de 896nm de período.



O primeiro fato que chama a atenção é que as medidas das amostras fabricadas não caem abruptamente como era esperado pela simulação do substrato finito, mas sim continuam acompanhando a simulação do substrato semi-infinito. Isso se deve ao fato de que as pastilhas de silício do laboratório não possuíam seu lado de trás liso, mas sim corrugado, o que contribuía para o aprisionamento de luz dentro do próprio substrato.

O segundo aspecto que se observa é que nenhuma das amostras fabricadas foi capaz de acompanhar completamente as curvas teóricas. Enquanto a transmissão da amostra 1 foi mais próxima da teoria para comprimentos de onda mais baixos (520nm até 700nm) a amostra 2 foi mais fiel para os mais altos (780nm até 1000nm). Na região final, de 1000nm até 1100nm, ambas amostras foram próximas à curva teórica do substrato semi-infinito. Como a principal diferença entre elas é o *etch depth*, o erro experimental deve estar associado a variações desse parâmetro nas estruturas.

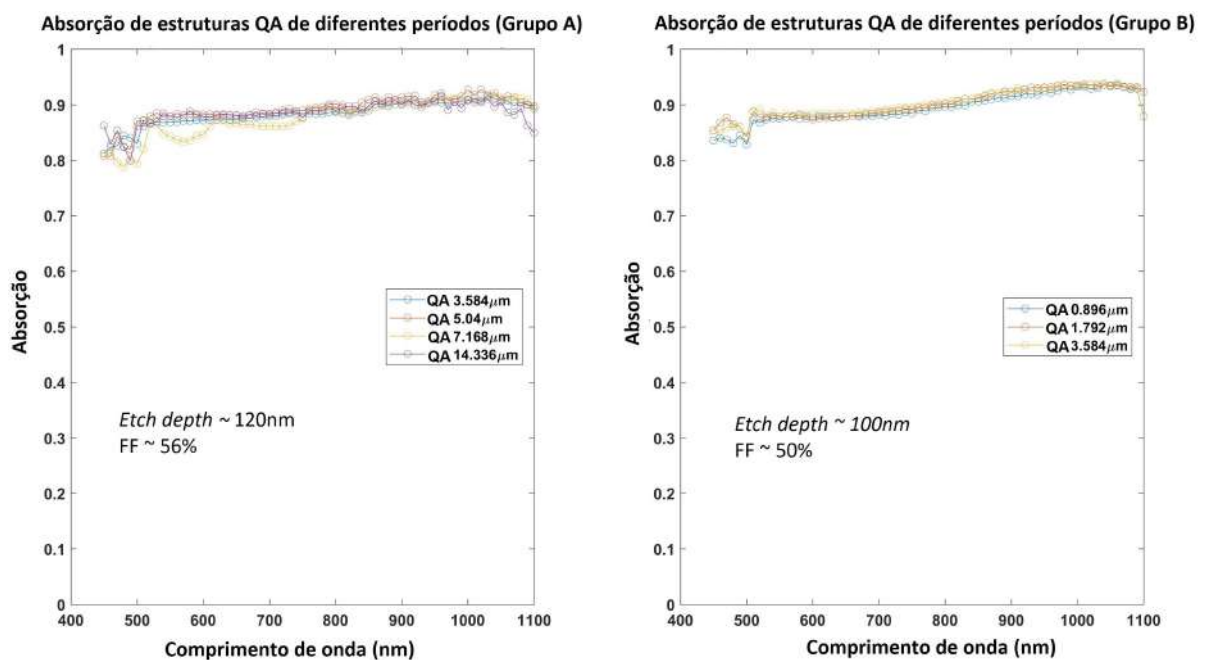
Finalmente, foi observado uma pequena oscilação nos gráficos experimentais (não somente nessas amostras, mas sim para todas as fabricadas) na região próxima aos 510-520nm. Esse efeito se deve ao fato da fonte luminosa apresentar, nessa mesma região, também uma oscilação de potência. Além disso, antes dessa faixa do espectro, a potência luminosa é muito baixa, o que torna as medições mais suscetíveis a ruídos.

Assim, conclui-se que os experimentos são confiáveis apenas na região de 500nm até 900nm, onde as medidas são menos suscetíveis a ruídos e próximas da teoria. Já para a parte posterior do espectro, a partir de 900nm, as amostras se comportaram como se fossem substratos semi-infinitos, o que, apesar de ainda acompanhar a curva teórica, é claramente errado, conferindo, assim, um grau de incerteza nas medidas experimentais. Portanto, as

análises de comparação de performance que serão feitas nos próximos parágrafos sempre levarão em conta essas regiões diferentes do espectro.

Uma vez entendida a limitação do método de medição, foram comparadas as medidas de absorção de estruturas QA do tipo anel para diferentes períodos (a quantidade de ordens dos anéis mudam, porém sempre se mantém a ideia de “anular” as ordens de difração no ar). Na figura 39 se encontram os resultados dessas medidas para 2 grupos diferentes de amostras (as amostras de um mesmo grupo seguiram o mesmo processo de fabricação e, portanto, apresentam propriedades de *etch depth* e FF semelhantes).

Figura 39: Absorção das amostras com estruturas QA na superfície de diferentes períodos (indicados nas legendas).



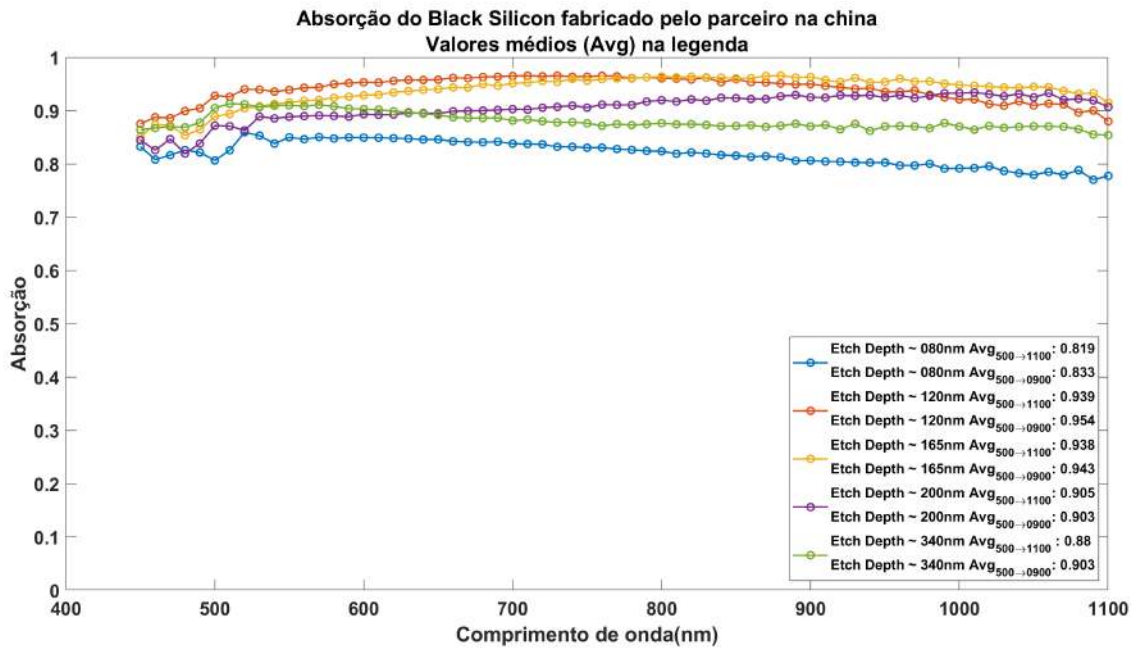
Nota-se de imediato que o período da estrutura QA não mudou praticamente nada a curva de absorção. Exceto para a estrutura QA de $7,168\mu\text{m}$, na qual a diferença provavelmente se deve a erros no processo de fabricação. Isso indica que os períodos das estruturas QA usados nas simulações anteriores são suficientemente longos para que a luz as interprete como sendo não periódicas e, portanto, aleatórias.

Por fim, restou usar o sistema de medição para averiguar a performance de amostras de *Black Silicon* fabricadas e enviadas pelo professor colaborador Juntao Li. Essas amostras diferem quanto ao *etch depth* do *Black Silicon* na superfície. Foi necessário fabricar diferentes amostras pois o *BSi* é resultado de um processo aleatório e nem sempre fornece a melhor transmissão. Porém, como é fácil de se fabricar, basta alterar os parâmetros de fabricação, nesse caso a espessura, até achar a melhor absorção.

Diferentemente da literatura revisada nas seções anteriores, a espessura do *BSi* nessas amostras são pequenas quando comparadas às discutidas anteriormente. Isso se

justifica por querer comparar sua performance com as estruturas QA, que possuem espessura fina. Na figura 40 se encontram os resultados das medidas de absorção de 5 amostras diferentes de Black Silicon fabricadas pelo parceiro da China.

Figura 40: Performance das amostras de *BSi*. Espessuras (*etch depth*) estão indicadas nas legendas, junto com o valor médio (Avg) nas regiões de diferentes confiabilidades do espectro visível. A espessura do substrato das amostras também é de $500\mu m$.



Não há nenhuma amostra que apresentou maior absorção média que as outras em todo o espectro visível. As duas melhores amostras foram para *etch depth* de 120nm (em vermelho) e 165nm (em bege), tendo melhores performances, respectivamente, para comprimentos de ondas mais baixos e mais altos. Porém, a amostra de 120nm forneceu absorção média total levemente maior que sua concorrente, sendo escolhida, portanto, para análises comparativas de performance que serão feitas futuramente nesse trabalho.

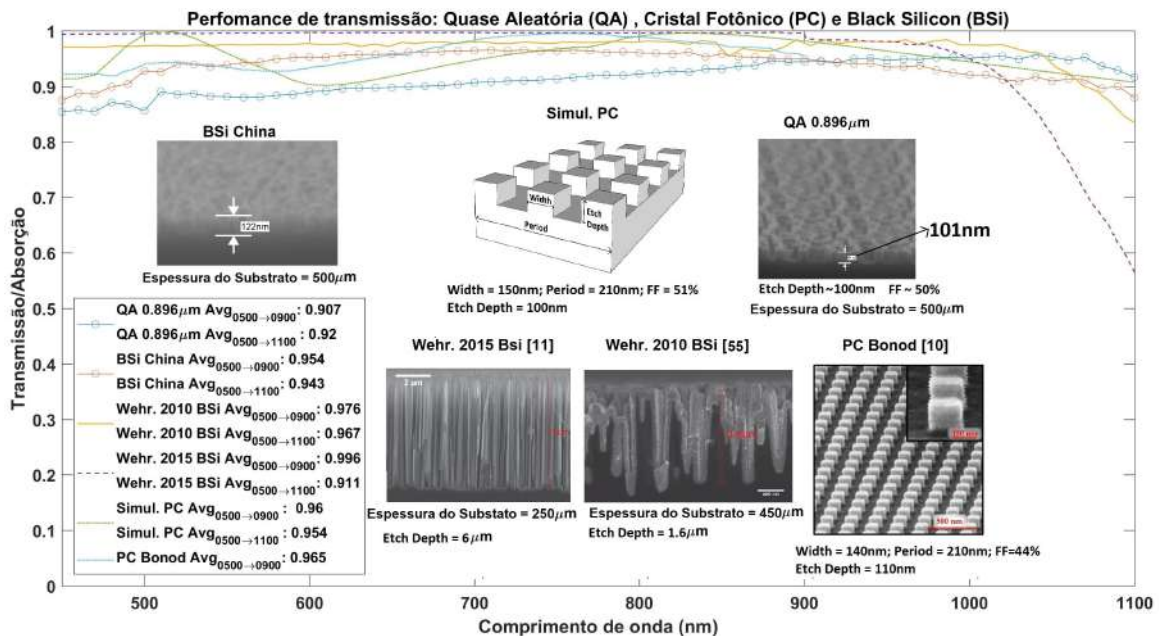
6.3 Comparação de performance dos diferentes tipos de estruturas SWS: Quase Aleatória, *Black Silicon* e Cristal Fotônico

O objetivo dessa última seção é comparar as diversas classes de estruturas fotônicas utilizadas como CAR. A comparação será feita com uma combinação de simulações e experimentos, visando fornecer um quadro mais geral do estado da arte e como os resultados novos aqui apresentados se comparam.

O primeiro resultado é da própria estrutura QA, para o qual se escolheu a amostra fabricada de mais alta absorção média. O segundo vem de um simples cristal fotônico do tipo quadrado, retirado de⁷⁶ e de uma simulação teórica. Por fim, as outras performances

de interesse vêm de diferentes amostras de *BSi*. O gráfico que faz o comparativo da transmissão dessas superfícies se encontra na figura 41

Figura 41: Transmissividade de estruturas *SWS* diferentes: Quase Aleatória (QA), Cristal Fotônico (CF) e *Black Silicon* (*BSi*).



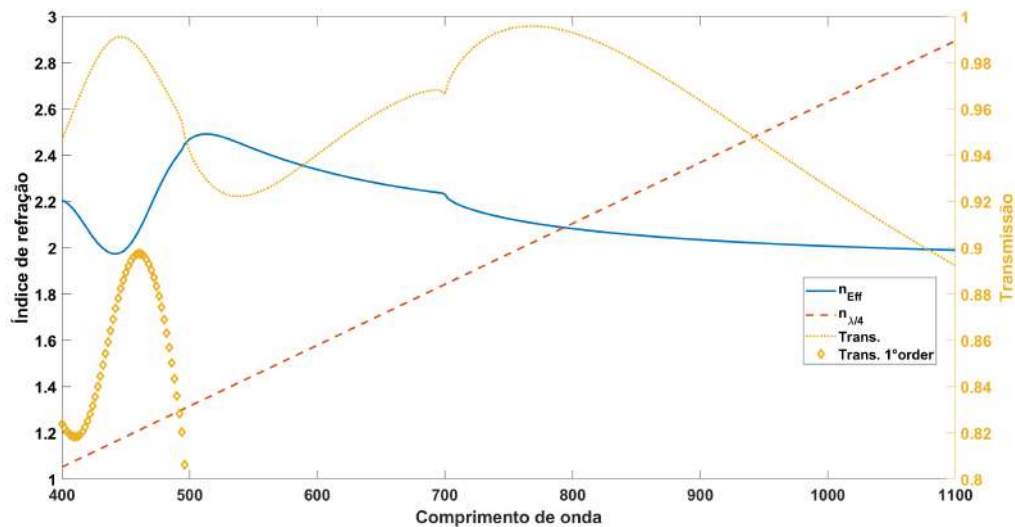
As curvas de performance do *Black Silicon* retiradas da teoria foram fabricadas em substratos de silício cuja espessura difere das fabricadas em York:¹¹ foi 250 μm e⁵⁴ 450 μm. O que explica, principalmente em¹¹, a queda de absorção no final do espectro (por serem mais finos, os substratos de silício não conseguem absorver toda a luz transmitida pela sua superfície). Isso serviu como mais um motivo para separarmos a comparação de performance em 2 regiões do espectro: 500-900 nm (região na qual o substrato é suficientemente grosso para absorver toda luz transmitida) e 500-1100 nm.

Do comparativo feito nota-se que a estrutura QA, sozinha, não foi capaz de ultrapassar 90% de transmissão média, enquanto a amostra de *BSi* fina chegou em 95%, que, por sua vez, ainda é menor do que o resultado obtido para os mais grossos (97% e 99%). Surpreendentemente, o cristal fotônico, mesmo tendo um comportamento físico bem diferente das outras estruturas quanto à sua propriedade de espalhamento, forneceu resultado tão bom quanto a amostra fina de *BSi*. Somando a esse resultado a sua simplicidade e o fato de que as suas propriedades elétricas são bem conhecidas, permitindo maior grau de controle pelo fabricante, o CF é uma excelente escolha como CAR em células fotovoltaicas de substratos de silício grossos (> 500 μm).

O motivo da alta transmissão do CF se deve a duas propriedades fornecidas por essa estrutura: difração de alta energia no substrato e índice de refração efetivo próximo ao exigido pela condição de interferência destrutiva (equação 2.2 - CAR clássica). Essas

propriedades foram verificadas teoricamente com cálculos computacionais e estão ilustradas pela figura 42.

Figura 42: Eficiência de transmissão do CF (o mesmo do teórico da figura 41) junto com a contribuição da primeira ordem de difração (em losango). A parte real do índice efetivo do CF (n_{eff}) foi calculada conforme^{2,3} em código implementado em MATLAB de autoria do aluno de doutorado Augusto Martins. Por fim, o índice de refração para condição de interferência destrutiva ($n_{\lambda/4}$) foi calculado a partir da equação 2.2.



Vê-se claramente que na região próxima a $n_{eff} = n_{\lambda/4}$, região de interferência destrutiva, tem-se um valor de transmissão muito próximo de 1. Os comprimentos de onda mais baixos que 800nm se distanciam da condição anterior, e portanto, deveriam apresentar uma tendência de queda na transmissão. Porém, a forte difração próxima a 450nm induz, novamente, uma alta transmissão, fazendo com que a transmissão suba para perto de 1. Assim, esses dois fenômenos físicos, agindo em partes diferentes do espectro visível, são os responsáveis pela boa performance do CF.

Em termos de transmissividade, um simples CF fornece bons resultados, porém, quando se pensa em diminuir a espessura do substrato (para diminuir o custo da célula fotovoltaica), não é garantido que a absorção dessa estrutura será suficiente. Essa dúvida se justifica por um simples motivo: o CF difrata a luz apenas nas suas ordens de difração mais baixas.

Ao reduzir a espessura do silício sob a CAR, a luz transmitida pela sua superfície passa a atravessar todo o substrato, escapando pelo fundo, conforme ilustrado pela figura (18). Uma maneira de se compensar essa deficiência de absorção do substrato é fazer com que a luz percorra um caminho maior do que o da espessura da amostra antes de atingir o fundo do substrato (para a luz, é como se o substrato tivesse aumentado de tamanho). Ordens altas de difração significam altos ângulos de difração e, conseqüentemente, um maior trajeto a ser percorrido antes de se atingir o fundo do substrato. Portanto, uma

maneira de se aumentar a absorção é difratar a luz em altos ângulos na superfície da amostra.

Assim, para células fotovoltaicas finas, espera-se que tanto o *BSi* quanto a estrutura QA forneçam melhores performances que os cristais fotônicos, justamente por difratarem melhor a luz. A estrutura QA se mostra promissora pois possibilita a otimização do espectro de Fourier (consequentemente eficiência de difração) em função da espessura do substrato e ainda, combinado com o Si_3N_4 , pode fornecer melhores números de transmissividade média.

Tal estudo, porém, não será feito neste trabalho. Contudo, seria, certamente, o caminho a ser seguido a partir dos resultados aqui exibidos: otimização de estruturas QA para aumento de absorção média em amostras de substrato finito.

7 CONCLUSÕES

Com os resultados aqui apresentados, principalmente os do capítulo 6.1, fica claro que a maneira como a luz é difratada pela superfície do silício tem influência direta na sua performance como camada antirrefletora. Nos gráficos exibidos nas figuras 35 e 36 foi mostrado que, alterando a geometria da superfície sem mudar o índice efetivo, uma diferença de 7% na transmissão média em estruturas que, teoricamente, deveriam apresentar mesma transmissão.

A relação entre a geometria da superfície e, conseqüentemente, as suas propriedades difrativas, com sua transmissividade não se dá por um simples modelo perturbativo de primeira ordem, o que se conclui a partir dos resultados da seção 5. Porém, há definitivamente uma relação entre essas duas propriedades, uma vez que ao se projetar as estruturas QA para não difratarem luz no ar (estrutura com espectro de Fourier do tipo anel nas figuras 35 e 36) obteve-se o seu melhor desempenho como CAR. Por outro lado, quando ela foi projetada para difratar a luz no ar e pouco no silício (estrutura com espectro de Fourier de menor círculo nas figuras 35 e 36), obteve-se o seu pior desempenho.

Ainda assim, a relação descoberta não é capaz de justificar, sozinha, a ótima performance do *BSi*. Observou-se que o problema não estava em usar estruturas periódicas para a análise, pois os resultados do capítulo 6.2 evidenciam que o período usado na simulação ($1,6\mu\text{m}$), é suficientemente grande para que a luz “enxergue” a estrutura como efetivamente aleatória. O resultado do cristal fotônico (figura 42) indica que uma boa transmissão média pode ser obtida combinando as contribuições dos efeitos de aumento de transmissão por espalhamento e casamento de impedância óptica em diferentes partes do espectro visível.

O capítulo 6 compara a existência de três estruturas CAR finas (evitando-se, assim, o problema de recombinação de cargas) com propriedades geométricas e ópticas bem diferentes, porém, com transmissividades semelhantes: estrutura quase aleatória (com auxílio da camada de Si_3N_4), *Black Silicon* e Cristal Fotônico. Enquanto os dois primeiros espalham bastante a luz o CF difrata a luz para poucos ângulos. Portanto, a melhor estrutura como CAR para uma célula fotovoltaica dependerá da espessura da mesma. Caso o substrato de silício for grosso, recomenda-se o CF pela simplicidade. Caso o substrato seja fino, espera-se que as outras estruturas sejam melhores devido a sua propriedade de espalhamento, com a vantagem da estrutura QA fornecer controle sobre essa propriedade e, conseqüentemente, a possibilidade de otimização.

Finalmente, esse trabalho contribuiu para a compreensão dos efeitos físicos que justificam a baixa refletividade das pastilhas de silício com *SWS* em sua superfície.

Espera-se que essa contribuição possa ser usada para a contínua otimização de camadas antirrefletoras, de modo a se obter cada vez mais melhores índices de transmissividade.

REFERÊNCIAS

- 1 MOHARAM, M.; GRANN, E. B.; POMMET, D. A.; GAYLORD, T. Formulation for stable and efficient implementation of the rigorous coupled-wave analysis of binary gratings. **JOSA a**, Optical Society of America, v. 12, n. 5, p. 1068–1076, 1995.
- 2 SMITH, D. R.; SCHULTZ, S.; MARKOŠ, P.; SOUKOULIS, C. Determination of effective permittivity and permeability of metamaterials from reflection and transmission coefficients. **Physical Review B**, APS, v. 65, n. 19, p. 195104, 2002.
- 3 MENZEL, C.; ROCKSTUHL, C.; PAUL, T.; LEDERER, F.; PERTSCH, T. Retrieving effective parameters for metamaterials at oblique incidence. **Physical Review B**, APS, v. 77, n. 19, p. 195328, 2008.
- 4 LIN, C.; HUANG, N.; POVINELLI, M. L. Effect of aperiodicity on the broadband reflection of silicon nanorod structures for photovoltaics. **Optics express**, Optical Society of America, v. 20, n. 101, p. A125–A132, 2012.
- 5 LIN, C.; POVINELLI, M. L. Optimal design of aperiodic, vertical silicon nanowire structures for photovoltaics. **Optics express**, Optical Society of America, v. 19, n. 105, p. A1148–A1154, 2011.
- 6 KUO, M.-L.; POXSON, D. J.; KIM, Y. S.; MONT, F. W.; KIM, J. K.; SCHUBERT, E. F.; LIN, S.-Y. Realization of a near-perfect antireflection coating for silicon solar energy utilization. **Optics letters**, Optical Society of America, v. 33, n. 21, p. 2527–2529, 2008.
- 7 HU, L.; CHEN, G. Analysis of optical absorption in silicon nanowire arrays for photovoltaic applications. **Nano letters**, ACS Publications, v. 7, n. 11, p. 3249–3252, 2007.
- 8 WANG, K. X.; YU, Z.; LIU, V.; CUI, Y.; FAN, S. Absorption enhancement in ultrathin crystalline silicon solar cells with antireflection and light-trapping nanocone gratings. **Nano letters**, ACS Publications, v. 12, n. 3, p. 1616–1619, 2012.
- 9 SAVIN, H.; REPO, P.; GASTROW, G. V.; ORTEGA, P.; CALLE, E.; GARÍN, M.; ALCUBILLA, R. Black silicon solar cells with interdigitated back-contacts achieve 22.1% efficiency. **Nature nanotechnology**, Nature Publishing Group, v. 10, n. 7, p. 624, 2015.
- 10 RAUT, H. K.; GANESH, V. A.; NAIR, A. S.; RAMAKRISHNA, S. Anti-reflective coatings: A critical, in-depth review. **Energy & Environmental Science**, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 10, p. 3779–3804, 2011.
- 11 OTTO, M.; ALGASINGER, M.; BRANZ, H.; GESEMANN, B.; GIMPEL, T.; FÜCHSEL, K.; KÄSEBIER, T.; KONTERMANN, S.; KOYNOV, S.; LI, X. et al. Black silicon photovoltaics. **Advanced optical materials**, Wiley Online Library, v. 3, n. 2, p. 147–164, 2015.
- 12 HAUS, H. A. **Waves and fields in optoelectronics**. [S.l.]: Prentice-Hall,, 1984.

- 13 GREEN, M. A.; KEEVERS, M. J. Optical properties of intrinsic silicon at 300 k. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, Wiley Online Library, v. 3, n. 3, p. 189–192, 1995.
- 14 GREEN, M. A. Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300 k including temperature coefficients. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Elsevier, v. 92, n. 11, p. 1305–1310, 2008.
- 15 CHATTOPADHYAY, S.; HUANG, Y.; JEN, Y.-J.; GANGULY, A.; CHEN, K.; CHEN, L. Anti-reflecting and photonic nanostructures. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, Elsevier, v. 69, n. 1-3, p. 1–35, 2010.
- 16 LIU, X.; COXON, P. R.; PETERS, M.; HOEX, B.; COLE, J. M.; FRAY, D. J. Black silicon: fabrication methods, properties and solar energy applications. **Energy & Environmental Science**, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 10, p. 3223–3263, 2014.
- 17 GUREVICH, Y. G.; VELÁZQUEZ-PÉREZ, J. E. Recombination process in solar cells: Impact on the carrier transport. **physica status solidi (c)**, Wiley Online Library, v. 9, n. 10-11, p. 2083–2087, 2012.
- 18 OH, J.; YUAN, H.-C.; BRANZ, H. M. An 18.2%-efficient black-silicon solar cell achieved through control of carrier recombination in nanostructures. **Nature nanotechnology**, Nature Publishing Group, v. 7, n. 11, p. 743, 2012.
- 19 LI, J.; LI, K.; SCHUSTER, C.; SU, R.; WANG, X.; BORGES, B.-H. V.; KRAUSS, T. F.; MARTINS, E. R. Spatial resolution effect of light coupling structures. **Scientific reports**, Nature Publishing Group, v. 5, p. 18500, 2015.
- 20 MARTINS, E. R.; LI, J.; LIU, Y.; DEPAUW, V.; CHEN, Z.; ZHOU, J.; KRAUSS, T. F. Deterministic quasi-random nanostructures for photon control. **Nature communications**, Nature Publishing Group, v. 4, p. 2665, 2013.
- 21 JOANNOPOULOS, J. D.; JOHNSON, S. G.; WINN, J. N.; MEADE, R. D. **Photonic crystals: molding the flow of light**. [S.l.]: Princeton university press, 2011.
- 22 FRAUNHOFER, J. Joseph von fraunhofer gesammelte schriften. **Munich, Germany**, 1888.
- 23 BORN, M.; WOLF, E. **Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light**. [S.l.]: Elsevier, 2013.
- 24 MACLEOD, H. A.; MACLEOD, H. A. **Thin-film optical filters**. [S.l.]: CRC press, 2010.
- 25 GOODMAN, J. Introduction to fourier optics. McGraw-hill, 2008.
- 26 GAN, Z.; TURNER, M. D.; GU, M. Biomimetic gyroid nanostructures exceeding their natural origins. **Science advances**, American Association for the Advancement of Science, v. 2, n. 5, p. e1600084, 2016.
- 27 CLAUSEN, J.; CHRISTIANSEN, A. B.; GARNAES, J.; MORTENSEN, N. A.; KRISTENSEN, A. Color effects from scattering on random surface structures in dielectrics. **Optics express**, Optical Society of America, v. 20, n. 4, p. 4376–4381, 2012.

- 28 KOYNOV, S.; BRANDT, M. S.; STUTZMANN, M. Black nonreflecting silicon surfaces for solar cells. **Applied Physics Letters**, AIP, v. 88, n. 20, p. 203107, 2006.
- 29 HALBWAX, M.; SARNET, T.; DELAPORTE, P.; SENTIS, M.; ETIENNE, H.; TORREGROSA, F.; VERVISCH, V.; PERICHAUD, I.; MARTINUZZI, S. Micro and nano-structuration of silicon by femtosecond laser: application to silicon photovoltaic cells fabrication. **Thin solid films**, Elsevier, v. 516, n. 20, p. 6791–6795, 2008.
- 30 REPO, P.; BENICK, J.; VÄHÄNISSI, V.; SCHÖN, J.; GASTROW, G. von; STEINHAUSER, B.; SCHUBERT, M. C.; HERMLE, M.; SAVIN, H. N-type black silicon solar cells. **Energy Procedia**, Elsevier, v. 38, p. 866–871, 2013.
- 31 HAGEDORN, K.; FORGACS, C.; COLLINS, S.; MALDONADO, S. Design considerations for nanowire heterojunctions in solar energy conversion/storage applications. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 114, n. 27, p. 12010–12017, 2010.
- 32 OH, I.; KYE, J.; HWANG, S. Enhanced photoelectrochemical hydrogen production from silicon nanowire array photocathode. **Nano letters**, ACS Publications, v. 12, n. 1, p. 298–302, 2011.
- 33 AO, X.; TONG, X.; KIM, D. S.; ZHANG, L.; KNEZ, M.; MÜLLER, F.; HE, S.; SCHMIDT, V. Black silicon with controllable macropore array for enhanced photoelectrochemical performance. **Applied Physics Letters**, AIP, v. 101, n. 11, p. 111901, 2012.
- 34 LI, X.; XIAO, Y.; BANG, J. H.; LAUSCH, D.; MEYER, S.; MICLEA, P.-T.; JUNG, J.-Y.; SCHWEIZER, S. L.; LEE, J.-H.; WEHRSPHORN, R. B. Upgraded silicon nanowires by metal-assisted etching of metallurgical silicon: A new route to nanostructured solar-grade silicon. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 25, n. 23, p. 3187–3191, 2013.
- 35 STEGLICH, M.; ZILK, M.; SCHREMPEL, F.; TÜNNERMANN, A.; KLEY, E.-B. Improvement of ge-on-si photodiodes by black silicon light trapping. **Applied Physics Letters**, AIP, v. 102, n. 11, p. 111110, 2013.
- 36 HOYER, P.; THEUER, M.; BEIGANG, R.; KLEY, E.-B. Terahertz emission from black silicon. **Applied Physics Letters**, AIP, v. 93, n. 9, p. 091106, 2008.
- 37 WU, C.; CROUCH, C.; ZHAO, L.; CAREY, J.; YOUNKIN, R.; LEVINSON, J.; MAZUR, E.; FARRELL, R.; GOTHOSKAR, P.; KARGER, A. Near-unity below-band-gap absorption by microstructured silicon. **Applied Physics Letters**, AIP, v. 78, n. 13, p. 1850–1852, 2001.
- 38 GESEMANN, B.; WEHRSPHORN, R.; HACKNER, A.; MULLER, G. Large-scale fabrication of ordered silicon nanotip arrays used for gas ionization in ion mobility spectrometers. **IEEE Transactions on Nanotechnology**, IEEE, v. 10, n. 1, p. 50–52, 2011.
- 39 JANSEN, H. V.; BOER, M. J. de; UNNIKRISSHANN, S.; LOUWERSE, M.; ELWENSPOEK, M. C. Black silicon method x: a review on high speed and selective plasma etching of silicon with profile control: an in-depth comparison between bosch

and cryostat drier processes as a roadmap to next generation equipment. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, IOP Publishing, v. 19, n. 3, p. 033001, 2009.

40 HUANG, Y.-F.; CHATTOPADHYAY, S.; JEN, Y.-J.; PENG, C.-Y.; LIU, T.-A.; HSU, Y.-K.; PAN, C.-L.; LO, H.-C.; HSU, C.-H.; CHANG, Y.-H. et al. Improved broadband and quasi-omnidirectional anti-reflection properties with biomimetic silicon nanostructures. **Nature nanotechnology**, Nature Publishing Group, v. 2, n. 12, p. 770, 2007.

41 SHOCKLEY, W.; QUEISSER, H. J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. **Journal of applied physics**, AIP, v. 32, n. 3, p. 510–519, 1961.

42 TIEDJE, T.; YABLONOVITCH, E.; CODY, G. D.; BROOKS, B. G. Limiting efficiency of silicon solar cells. **IEEE Transactions on electron devices**, IEEE, v. 31, n. 5, p. 711–716, 1984.

43 GREEN, M. A. Limits on the open-circuit voltage and efficiency of silicon solar cells imposed by intrinsic auger processes. **IEEE Transactions on electron devices**, IEEE, v. 31, n. 5, p. 671–678, 1984.

44 YABLONOVITCH, E.; GMITTER, T. Auger recombination in silicon at low carrier densities. **Applied physics letters**, AIP, v. 49, n. 10, p. 587–589, 1986.

45 HENLEY, F. J. Kerf-free wafering: Technology overview and challenges for thin pv manufacturing. In: **2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference**. [S.l.: s.n.], 2010. p. 001184–001192. ISSN 0160-8371.

46 BRENDEL, R.; ERNST, M. Macroporous si as an absorber for thin-film solar cells. **physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters**, Wiley Online Library, v. 4, n. 1-2, p. 40–42, 2010.

47 PETERMANN, J. H.; ZIELKE, D.; SCHMIDT, J.; HAASE, F.; ROJAS, E. G.; BRENDEL, R. 19%-efficient and 43 μm -thick crystalline si solar cell from layer transfer using porous silicon. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, Wiley Online Library, v. 20, n. 1, p. 1–5, 2012.

48 GREEN, M. A. Limiting efficiency of bulk and thin-film silicon solar cells in the presence of surface recombination. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, Wiley Online Library, v. 7, n. 4, p. 327–330, 1999.

49 GITTLEMAN, J.; SICHEL, E.; LEHMANN, H.; WIDMER, R. Textured silicon: a selective absorber for solar thermal conversion. **Applied Physics Letters**, AIP, v. 35, n. 10, p. 742–744, 1979.

50 JANSEN, H.; BOER, M. de; LEGTENBERG, R.; ELWENSPOEK, M. The black silicon method: a universal method for determining the parameter setting of a fluorine-based reactive ion etcher in deep silicon trench etching with profile control. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, IOP Publishing, v. 5, n. 2, p. 115, 1995.

51 INOMATA, Y.; FUKUI, K.; SHIRASAWA, K. Surface texturing of large area multicrystalline silicon solar cells using reactive ion etching method. **Solar energy materials and solar cells**, Elsevier, v. 48, n. 1-4, p. 237–242, 1997.

-
- 52 XIA, Y.; LIU, B.; LIU, J.; SHEN, Z.; LI, C. A novel method to produce black silicon for solar cells. **Solar Energy**, Elsevier, v. 85, n. 7, p. 1574–1578, 2011.
- 53 ZAIDI, S. H.; RUBY, D. S.; GEE, J. M. Characterization of random reactive ion etched-textured silicon solar cells. **IEEE Transactions on Electron Devices**, IEEE, v. 48, n. 6, p. 1200–1206, 2001.
- 54 OTTO, M.; KROLL, M.; KÄSEBIER, T.; LEE, S.-M.; PUTKONEN, M.; SALZER, R.; MICLEA, P. T.; WEHRSPORN, R. B. Conformal transparent conducting oxides on black silicon. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 22, n. 44, p. 5035–5038, 2010.
- 55 HUANG, Z.; GEYER, N.; WERNER, P.; BOOR, J. D.; GÖSELE, U. Metal-assisted chemical etching of silicon: a review. **Advanced materials**, Wiley Online Library, v. 23, n. 2, p. 285–308, 2011.
- 56 NISHIOKA, K.; HORITA, S.; OHDAIRA, K.; MATSUMURA, H. Antireflection subwavelength structure of silicon surface formed by wet process using catalysis of single nano-sized gold particle. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Elsevier, v. 92, n. 8, p. 919–922, 2008.
- 57 YAE, S.; KAWAMOTO, Y.; TANAKA, H.; FUKUMURO, N.; MATSUDA, H. Formation of porous silicon by metal particle enhanced chemical etching in hf solution and its application for efficient solar cells. **Electrochemistry Communications**, Elsevier, v. 5, n. 8, p. 632–636, 2003.
- 58 SALEH, B. E.; TEICH, M. C.; SALEH, B. E. **Fundamentals of photonics**. [S.l.]: Wiley New York, 1991. v. 22.
- 59 MATHEWS, J.; WALKER, R. L. **Mathematical methods of physics**. [S.l.]: WA Benjamin New York, 1970. v. 501.
- 60 HARPER, K. R. Theory, design, and fabrication of diffractive grating coupler for slab waveguide. Brigham Young University-Provo, 2003.
- 61 VUKUSIC, P.; SAMBLES, J. R. Photonic structures in biology. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 424, n. 6950, p. 852, 2003.
- 62 PRUM, R. O.; COLE, J. A.; TORRES, R. H. Blue integumentary structural colours in dragonflies (odonata) are not produced by incoherent tyndall scattering. **Journal of Experimental Biology**, The Company of Biologists Ltd, v. 207, n. 22, p. 3999–4009, 2004.
- 63 KOO, W. H.; JEONG, S. M.; ARAOKA, F.; ISHIKAWA, K.; NISHIMURA, S.; TOYOOKA, T.; TAKEZOE, H. Light extraction from organic light-emitting diodes enhanced by spontaneously formed buckles. **Nature Photonics**, Nature Publishing Group, v. 4, n. 4, p. 222, 2010.
- 64 SEARS, F. W.; ZEMANSKY, M. W.; YOUNG, H. D. **University physics**. [S.l.]: Addison-Wesley, 1987.
- 65 BACK in black: record efficiency for black-silicon solar cells. Nature Education, 2015. Disponível em: <https://www.nature.com/scitable/blog/eyes-on-environment/back_in_black_record_efficiency>. Acesso em: 09 out. 2018.

- 66 YOSHIKAWA, K.; KAWASAKI, H.; YOSHIDA, W.; IRIE, T.; KONISHI, K.; NAKANO, K.; UTO, T.; ADACHI, D.; KANEMATSU, M.; UZU, H. et al. Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%. **Nature Energy**, Nature Publishing Group, v. 2, n. 5, p. 17032, 2017.
- 67 HAASE, F.; PEIBST, R. **26.1% Record Efficiency for P-type Crystalline Si Solar Cells**. 2018.
- 68 GREEN, M. A. Silicon solar cells: state of the art. **Phil. Trans. R. Soc. A**, The Royal Society, v. 371, n. 1996, p. 20110413, 2013.
- 69 KIM, D.; KUBARYK, S. **Lecture: ENEE 416: Integrated Circuit (IC) Fabrication Lab (Fall 2007): Topic: Wet Isotropic and Anisotropic Etching (2007)**.
- 70 SULLIVAN, D. M. **Electromagnetic simulation using the FDTD method**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2013.
- 71 KROLL, M.; KÄSEBIER, T.; OTTO, M.; SALZER, R.; WEHRSPORN, R.; KLEY, E.-B.; TÜNNERMANN, A.; PERTSCH, T. Optical modeling of needle like silicon surfaces produced by an icp-rie process. In: INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICS AND PHOTONICS. **Photonics for Solar Energy Systems III**. [S.l.], 2010. v. 7725, p. 772505.
- 72 MA, S.; LIU, S.; XU, Q.; XU, J.; LU, R.; LIU, Y.; ZHONG, Z. A theoretical study on the optical properties of black silicon. **AIP Advances**, AIP Publishing, v. 8, n. 3, p. 035010, 2018.
- 73 SAAB, D. A. **Black Silicon optical properties, growth mechanisms and applications**. 2015. Tese (Doutorado) — Université Paris-Est, 2015.
- 74 RAVINDRA, N.; MARTHI, S.; SEKHRI, S. Modeling of optical properties of black silicon/crystalline silicon. **Silicon. J Sci Ind Metrol**, v. 1, n. 1, p. 1, 2015.
- 75 YE, X.; JIANG, X.; HUANG, J.; GENG, F.; SUN, L.; ZU, X.; WU, W.; ZHENG, W. Formation of broadband antireflective and superhydrophilic subwavelength structures on fused silica using one-step self-masking reactive ion etching. **Scientific reports**, Nature Publishing Group, v. 5, p. 13023, 2015.
- 76 PROUST, J.; FEHREMBACH, A.-L.; BEDU, F.; OZEROV, I.; BONOD, N. Optimized 2d array of thin silicon pillars for efficient antireflective coatings in the visible spectrum. **Scientific reports**, Nature Publishing Group, v. 6, p. 24947, 2016.
- 77 JOHNSON, S. G.; IBANESCU, M.; SKOROBOGATIY, M.; WEISBERG, O.; JOANNOPOULOS, J.; FINK, Y. Perturbation theory for maxwell's equations with shifting material boundaries. **Physical review E**, APS, v. 65, n. 6, p. 066611, 2002.
- 78 SCHMID, J.; CHEBEN, P.; BOCK, P.; HALIR, R.; LAPOINTE, J.; JANZ, S.; DELAGE, A.; DENSMORE, A.; FEDELI, J.-M.; HALL, T. et al. Refractive index engineering with subwavelength gratings in silicon microphotonic waveguides. **IEEE Photonics Journal**, IEEE, v. 3, n. 3, p. 597–607, 2011.
- 79 YOUNG, A. T. Rayleigh scattering. **Applied optics**, Optical Society of America, v. 20, n. 4, p. 533–535, 1981.

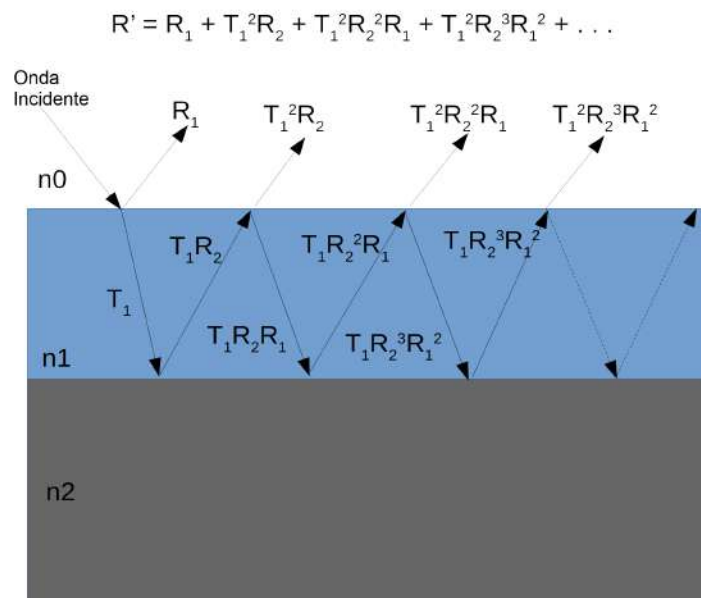
-
- 80 NAGEL, H.; ABERLE, A. G.; HEZEL, R. Optimised antireflection coatings for planar silicon solar cells using remote pecvd silicon nitride and porous silicon dioxide. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, Wiley Online Library, v. 7, n. 4, p. 245–260, 1999.
- 81 DUTTAGUPTA, S.; MA, F.; HOEX, B.; MUELLER, T.; ABERLE, A. G. Optimised antireflection coatings using silicon nitride on textured silicon surfaces based on measurements and multidimensional modelling. **Energy Procedia**, Elsevier, v. 15, p. 78–83, 2012.
- 82 BLACK, L. E. Surface recombination theory. In: **New Perspectives on Surface Passivation: Understanding the Si-Al₂O₃ Interface**. [S.l.]: Springer, 2016. p. 15–28.
- 83 PIVRIKAS, A.; NEUGEBAUER, H.; SARICIFTCI, N. S. Charge carrier lifetime and recombination in bulk heterojunction solar cells. **IEEE journal of selected topics in quantum electronics**, IEEE, v. 16, n. 6, p. 1746–1758, 2010.
- 84 WÜRFEL, P.; WÜRFEL, U. **Physics of solar cells: from basic principles to advanced concepts**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2009.

Apêndices

APÊNDICE A – DEDUÇÃO DA REFLETIVIDADE PARA CAMADAS ANTIRREFLETORAS DO TIPO “CASAMENTO DE IMPEDÂNCIA ÓPTICA”

A figura 43 ilustra um esquemático do processo de reflexões internas sofridas pela luz incidente em uma CAR simples.

Figura 43: Esquemático do processo de reflexão interna sofrida pela luz ao interagir com uma CAR simples. Os índices de refração dos materiais são denotados por n_x . Os coeficientes de transmissão e reflexão de Fresnel são denotados, respectivamente, por T e R. Os subíndices “1” e “2” representam as interfaces n_0/n_1 e n_1/n_2 , respectivamente.



Onde os coeficientes de transmissão (T) e reflexão (R) são dados pela equação 2.1:

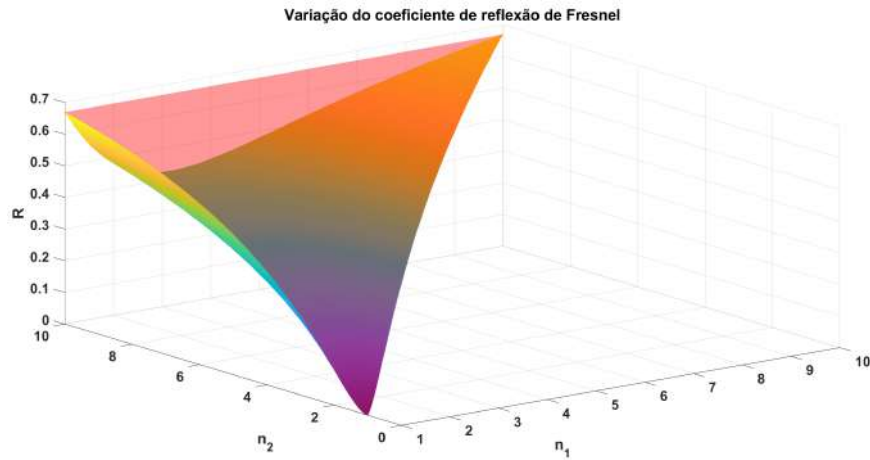
$$R_1 = \left(\frac{n_1 - n_0}{n_1 + n_0} \right)^2 \quad R_2 = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2 \quad T_1 = 1 - R_1$$

Como a parcela total de energia refletida (R') é a soma da energia que escapa para o material n_0 de cada “ciclo” de reflexão interna, tem-se:

$$\begin{aligned} R' &= R_1 + T_1^2 R_2 + T_1^2 R_2^2 R_1 + T_1^2 R_2^3 R_1^2 + \dots \\ R' &= R_1 + T_1^2 R_2 (1 + (R_1 R_2)^1 + (R_1 R_2)^2 + (R_1 R_2)^3 + \dots) \\ R' &= R_1 + T_1^2 R_2 \left(\frac{1}{1 - R_1 R_2} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

Com auxílio do MATLAB, é possível averiguar os valores que R' assumirá para diversas combinações de n_0 , n_1 e n_2 . Adotando ar como cobertura $n_0 = 1$, sem perda de generalidade, foi calculado os valores de R' em função de n_1 e n_2 . Os resultados encontram-se na figura 44:

Figura 44: Valores da refletividade calculados por A.1 para $n_0 = 1$ (superfície colorida). Foi incluído os valores da refletividade para o caso sem a CAR (superfície vermelha transparente).

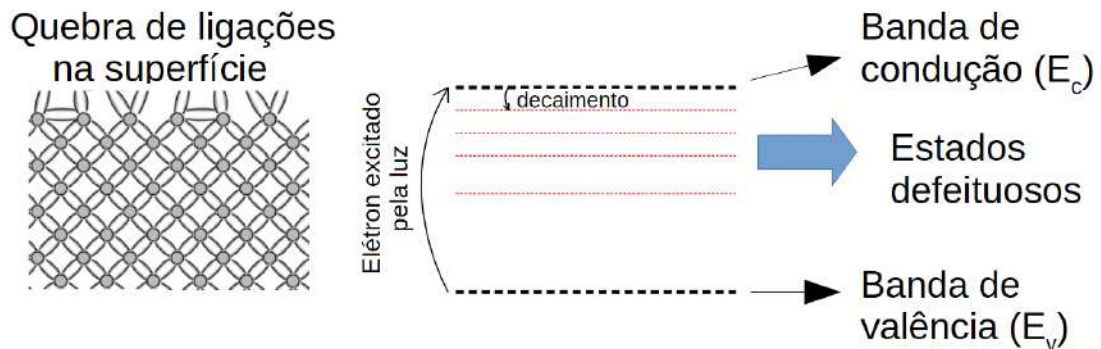


Nota-se que a superfície dos valores da refletividade para o caso **com** a CAR está limitada pela superfície do caso **sem** a CAR, e, portanto, $R' < R$ se $n_0 < n_1 < n_2$.

APÊNDICE B – RECOMBINAÇÃO DE PORTADORES DE CARGAS EM SEMICONDUTORES DE ESTRUTURAS CRISTALINAS

Na superfície de um semicondutor cristalino (como o silício) a quebra abrupta da periodicidade da rede cristalina leva ao surgimento de estados de energia dentro da banda proibida do semicondutor (estados defeituosos)⁸², conforme ilustrado na figura 45, para elétrons próximos à região da superfície. Assim, quanto maior a área de superfície, maior a quantidade de estados defeituosos.

Figura 45: Representação esquemática do fim da rede cristalina do semicondutor (direita) bem como o surgimento de níveis de energia na banda proibida (esquerda).



Em uma célula solar, o elétron, ao ser excitado pela luz incidente, passa da banda de valência (E_v) para a de condução (E_c). Uma vez livre, este elétron pode ser coletado pelo eletrodo que se encontra na célula, contribuindo, assim, para a corrente elétrica⁸³. Porém, devido ao surgimento dos estados defeituosos, este elétron, depois de um tempo decai para o estado defeituoso mais próximo⁸⁴ se recombinando com a lacuna ali presente e, portanto, não contribuindo mais para a geração de corrente elétrica.

O tempo que o eletrodo leva para coletar um elétron livre, excitado pela luz, é suficientemente pequeno para que este não decaia para a banda de valência, porém, esse processo não é rápido o suficiente para evitar que ele decaia para estados defeituosos⁸³.

Vale ressaltar que essa recombinação com as lacunas de estados defeituosos não acontece exatamente na superfície do material, mas sim na região **próxima**⁸⁴. É por isso que o *BSi* convencional (de grande área de superfície), quando utilizado em células solares, mesmo transmitindo praticamente toda a luz incidente, tem seus elétrons excitados rapidamente recombinados.