



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CAMPUS SOBRAL
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA E DA
COMPUTAÇÃO

PEDRO PAULO ALVES DE SOUSA

CÉLULA SOLAR BASEADA EM JUNÇÃO SCHOTTKY GRAFENO/SILÍCIO
ATUANDO COM ALTA EFICIÊNCIA DE CONVERSÃO DE ENERGIA

SOBRAL

2021

PEDRO PAULO ALVES DE SOUSA

CÉLULA SOLAR BASEADA EM JUNÇÃO SCHOTTKY GRAFENO/SILÍCIO
ATUANDO COM ALTA EFICIÊNCIA DE CONVERSÃO DE ENERGIA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e da Computação da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica e de Computação. Área de concentração: Energia Renovável Fotovoltaica.

Orientador: Prof. Dr. Wilton Bezerra Fraga

SOBRAL

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S698c Sousa, Pedro Paulo Alves de.

CÉLULA SOLAR BASEADA EM JUNÇÃO SCHOTTKY GRAFENO/SILÍCIO ATUANDO COM ALTA EFICIÊNCIA DE CONVERSÃO DE ENERGIA / Pedro Paulo Alves de Sousa. – 2021.
79 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Campus de Sobral, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e de Computação, Sobral, 2021.

Orientação: Prof. Dr. Wilton Bezerra Fraga.

1. Célula Solar. 2. Grafeno. 3. Junção Schottky. 4. Alta Eficiência. 5. Redução da corrente de diodo. I. Título.

CDD 621.3

PEDRO PAULO ALVES DE SOUSA

CÉLULA SOLAR BASEADA EM JUNÇÃO SCHOTTKY GRAFENO/SILÍCIO
ATUANDO COM ALTA EFICIÊNCIA DE CONVERSÃO DE ENERGIA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e da Computação da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica e de Computação. Área de concentração: Energia Renovável Fotovoltaica.

Aprovado em:

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Wilton Bezerra Fraga (Orientador)
Universidade Federal do Ceará – UFC

Prof. Dr. José Cláudio do Nascimento
Universidade Federal do Ceará – UFC

Prof. Dr. Ialis Cavalcante de Paula Junior
Universidade Federal do Ceará – UFC

Prof. Dr. Glendo de Freitas Guimarães
Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia do Ceará – IFCE

SOBRAL

2021

AGRADECIMENTOS

À minha família, por todo o apoio. Em especial, à minha mãe, por sempre me apoiar em minhas decisões.

Ao Prof. Dr. Wilton Bezerra Fraga, pela longa parceria e por me orientar durante o período do mestrado.

Ao Prof. Dr. Almir Wirth Lima Junior, por todo o aprendizado e ajuda durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao meu amigo, João Paulo Alves da Rocha, por todos os momentos engraçados que compartilhamos durante esses anos de estudo.

E por último, mas não menos importante, à Dayse Nananta Gomes Araújo, por toda a ajuda e incentivo durante essa jornada.

RESUMO

Células solares baseadas em junção Schottky constituídas por grafeno/silício tem despertado o interesse de pesquisadores ao longo destes últimos anos. A substituição do metal por grafeno vem tornando esses dispositivos candidatos promissores para o desenvolvimento de diversas novas tecnologias para células solares de alta eficiência e baixo custo. No referente trabalho, foi apresentado uma célula solar baseada em junção Schottky constituída por grafeno/silício em uma configuração de contato reverso atuando com alta eficiência de conversão de energia. Através do aumento da barreira de potencial, obteve-se uma redução na corrente de saturação do diodo, acarretando em um aumento na eficiência de conversão do dispositivo, a qual pode chegar até 26,69%, sendo capaz de equiparar-se às atuais células de silício no mercado. Através de modelagem matemática e com o auxílio do software Matlab, realizou-se simulações afim de averiguar as principais características da célula solar proposta. A equação que descreve o comportamento da corrente fornecida para o circuito externo em função da tensão foi resolvida através da função W de Lambert. Além de alta eficiência de conversão, o dispositivo apresentado também possibilita um processo de fabricação mais simples, sendo uma ótima alternativa para substituição das células de silício mono e policristalino, as quais geralmente possuem um processo de fabricação complexo. Além disso, foi realizado também um levantamento das principais propriedades elétricas e ópticas do grafeno, assim como das principais tecnologias estudadas em células solares de junção Schottky grafeno/silício já existentes na literatura.

Palavras chave: Célula solar. Grafeno. Junção Schottky. Alta Eficiência. Redução da corrente de diodo.

ABSTRACT

Solar cells based on Schottky junction made of graphene/silicon have aroused the interest of researchers over the past few years. The substitution of metal for graphene has made these devices promising candidates for the development of several new technologies for high efficiency and low-cost solar cells. In the referred work, a solar cell based on Schottky junction made up of graphene/silicon in a reverse contact configuration was presented, acting with high energy conversion efficiency. By increasing the potential barrier, a reduction in the saturation current of the diode was obtained, increasing the conversion efficiency of the device, which can reach up to 26.69%, being able to compete with the current silicon cells on the market. Through mathematical modeling and with the aid of the Matlab software, we perform simulations to ascertain the main characteristics of the proposed solar cell. The equation that describes the behavior of the current supplied to the external circuit as a function of the voltage was solved using the Lambert W function. In addition to high conversion efficiency, the device presented also enables a simpler manufacturing process, being a great alternative for replacing mono and polycrystalline silicon cells, which generally have a complex manufacturing process. A survey was also carried out of the main electrical and optical properties of graphene, as well as of the main technologies studied in solar cells of Schottky junction graphene/silicon already existing in the literature.

Keywords: Solar cell. Graphene. Schottky junction. High efficiency. Reduction of the diode current.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Distribuição de Fermi-Dirac para algumas temperaturas.....	14
Figura 2.2 – Ilustração da estrutura de semicondutores dopados.....	18
Figura 2.3 – Desenho esquemático de uma junção p-n.....	21
Figura 2.4 – Distorção das bandas de energia na região da junção e nivelamento dos níveis de Fermi.....	22
Figura 2.5 – Comportamento da zona de depleção sob a influência de uma tensão externa a) Polarização Direta, b) Polarização Reversa.....	22
Figura 2.6 – Circuito equivalente de uma célula solar.....	25
Figura 2.7 – Influência das resistências parasitas na curva de corrente externa em função da tensão. a) Influência de R_s , b) influência de R_{sh}	26
Figura 2.8 – Formação da barreira Schottky a) Semicondutor tipo n com $\Phi_M > \Phi_S$, b) Semicondutor tipo p com $\Phi_M < \Phi_S$, c) acúmulo de cargas na região de depleção.....	27
Figura 2.9 – Ilustração das energias potenciais na junção Schottky.....	32
Figura 2.10 – Queda da barreira Schottky devido da carga imagem.....	33
Figura 2.11 – mecanismos de condução.....	34
Figura 2.12 – Diagrama da barreira de potencial com a aplicação de uma tensão de polarização direta.....	36
Figura 2.13– a) Estrutura atômica do grafeno. O losango representa uma célula unitária. b) Estrutura atômica hexagonal de Bravais. c) Vetores básicos referentes à estrutura triangular (a_1 e a_2).....	40
Figura 2.14 – Primeira Zona de Brillouin.....	42
Figura 2.15 – Estrutura de banda de energia para a primeira zona de Brillouin.....	43
Figura 2.16 – Representação esquemática de diferentes tipos de gate voltage. a) Back gate voltage entre um substrato de silício e uma fita de grafeno; b) top gate voltage e c) top gate voltage, simultaneamente à aplicação de back gate voltage.....	44
Figura 2.17 – Parte superior: Componente real da condutividade referente a uma camada de grafeno. Parte inferior: Componente imaginária da condutividade de uma camada de grafeno (ambos os casos função de Ω).....	51
Figura 2.18 – Parte esquerda – Exemplo de gráfico da condutividade em função da gate voltage para um transistor com canal constituído por grafeno. Parte direita - Exemplo de gráfico da resistividade em função gate voltage.....	51

Figura 2.19 – Luz se propagando através das junções grafeno/dielétrico, onde o grafeno está embutido em dois meios dielétricos com índices de refração reais.....	53
Figura 2.20 – Gráficos da absorbância (parte superior) e transmitância (parte inferior).	55
Figura 2.21 – Representação esquemática de uma célula solar baseada em junção Schottky p-G/n-Si; a) operação em curto circuito; b) fornecendo corrente e tensão externa; c) operação em circuito aberto.....	56
Figura 2.22 – Ilustração esquemática da configuração de células solares de janela superior. .	57
Figura 2.23 – Estrutura esquemática da célula solar de grade superior.	58
Figura 2.24 – Estrutura de Contato Reverso	59
Figura 2.25 – Densidade de corrente em função da tensão.	60
Figura 3.1 – Célula solar com estrutura de contato reverso.	61
Figura 3.2 – Curva (V,I) da célula solar apresentada por Suhail et al. (2018) referente aos dados experimentais.....	62
Figura 4.1 – comparação entre a curva experimental da célula base e a simulada.	66
Figura 4.2 – Potência máxima versus tensão e indicação da potência máxima fornecida para o circuito externo para a célula base.....	67
Figura 4.3 – a) Gráficos para V e Vd em função de I, referentes à célula base. b) Representação esquemática do circuito elétrico referente a uma célula solar baseada em junção Schottky....	68
Figura 4.4 – Estrutura de banda de energia da junção Schottky p-G/n-Si em equilíbrio termodinâmico (sem iluminação).	69
Figura 4.5 – Gráfico para as correntes I, $I_d + I_{sh}$ e I_{ph} , todos em função de V.	70
Figura 4.6 – Potência em função da tensão.	71

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
1.1 Objetivo Geral.....	11
<i>1.1.1 Objetivos específicos</i>	<i>11</i>
1.2 Organização do Trabalho	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1 Semicondutores	12
<i>2.1.1 Semicondutores intrínsecos</i>	<i>12</i>
<i>2.1.2 Semicondutores Extrínsecos</i>	<i>18</i>
2.2 Junção p-n no escuro	20
<i>2.2.1 Célula solar baseada em junção p-n.....</i>	<i>24</i>
2.3 Junção Schottky metal/semicondutor	26
2.4 Emissão Termiônica	34
2.5 Grafeno	40
<i>2.5.1 Estrutura atômica do grafeno</i>	<i>40</i>
<i>2.5.2 Potencial Químico (Nível de Fermi).....</i>	<i>43</i>
<i>2.5.3 Plásmon-Poláriton de Superfície (SPP)</i>	<i>48</i>
<i>2.5.4 Condutividade e permissividade elétrica</i>	<i>49</i>
2.5.4.1 Permissividade relativa efetiva.....	52
<i>2.5.6 Absorbância, transmitância e refletância</i>	<i>52</i>
2.6 Células solares baseadas em junção Schottky Grafeno/Silício	55
3 METODOLOGIA.....	61
4 CÉLULA SOLAR – RESULTADOS E DISCUSSÕES	66
5 CONCLUSÃO.....	73
Perspectivas futuras.....	74
Produções acadêmicas	74
REFERÊNCIAS	75

1 INTRODUÇÃO

Em 2004 Geim e Novoselov divulgaram a descoberta das propriedades do grafeno, o que proporcionou a esses dois cientistas o Nobel de Física seis anos depois. Após essa nova descoberta sobre as características físicas do grafeno, a equipe de Geim e Novoselov conseguiu melhorar a condutividade do fragmento encontrado, tornando-o cada vez mais fino, até chegar à espessura de um átomo. Atualmente, a comunidade acadêmica está cada vez mais interessada no estudo desse material, sendo testado como alternativa para vários materiais em eletrônica, tais como transistores (SCHWIERZ, 2010), nano-células de comutação nano-fotônica (WIRTH, FERREIRA, SOMBRA, 2017), interferômetros Mach-Zehnder nanofotônicos (WIRTH, SOMBRA, 2017), fotodetectores ultra-rápidos (XIA *et al.* 2009), dentre muitos outros. Outra aplicação para o grafeno bastante estudada é no desenvolvimento de células solares.

Os dispositivos fotovoltaicos utilizados no mercado atualmente são, em sua grande maioria, constituídos por junção p-n de silício cristalino ou policristalino. Contudo, um silício de alta pureza é, geralmente, caro e de lenta obtenção, de modo que, em muitos casos, as técnicas de fabricação utilizadas para a obtenção destes dispositivos apresentam um certo grau de dificuldade. Devido a isso, mostra-se necessário o estudo de novas alternativas para a produção de células solares cuja eficiência de conversão de energia solar em energia elétrica seja, no mínimo, equiparável às células baseadas em silício cristalino e policristalino. Uma alternativa para a substituição das células solares constituídas de junções p-n seria baseá-las em junções Schottky, a qual apresenta baixo custo e fácil fabricação. Esse tipo de junção é caracterizado pela união entre um metal e um semicondutor. Contudo, a substituição do metal por grafeno tem despertado o interesse de pesquisadores ao longo destes últimos anos. Características como: alta transparência, baixa reflexão, baixa resistência elétrica e a possibilidade de controle da altura de barreira Schottky (através da aplicação de tensão ou através de dopagem química) tornam as estruturas de junção Schottky baseadas em grafeno candidatas promissoras para o desenvolvimento de diversos novos dispositivos fotovoltaicos de alta eficiência e baixo custo (YE, DAI, 2012). Contudo, estes dispositivos ainda apresentam baixa eficiência de conversão de energia em comparação com as células de silício cristalino vendidas comumente no mercado. Dito isso, mostra-se necessário desenvolvimento de estratégias para o aumento da eficiência dessas células, ao ponto de torna-las competitivas ao mercado.

1.1 Objetivo Geral

- Propor e simular uma célula solar baseada em junção Schottky grafeno/silício atuando com alta eficiência de conversão de energia.

1.1.1 Objetivos específicos

- Realizar um levantamento bibliográfico das principais propriedades elétricas e ópticas do grafeno, assim como as principais tecnologias aplicadas às células solares de junção Schottky grafeno/silício.
- Analisar e escolher, tanto o tipo de grafeno, quanto o tipo de estrutura de célula a ser utilizada neste projeto, afim de otimizar ao máximo a eficiência do dispositivo.
- Definir e adequar os parâmetros para a otimização da eficiência do dispositivo
- Modelar e simular a célula solar proposta.

1.2 Organização do Trabalho

O referente trabalho é estruturado em cinco capítulos. O capítulo 1 traz a introdução do trabalho. No capítulo 2 é realizado uma revisão da bibliografia. Nele são apresentadas as características básicas dos semicondutores e as principais propriedades de uma junção p-n. Discute também a formação de uma junção Schottky metal/semicondutor, assim como o efeito de emissão termiônica (mecanismo de condução relevante para o dispositivo proposto neste trabalho). Além disso, nele é realizado também um estudo sobre as principais características do grafeno, além de um levantamento das principais tecnologias para o desenvolvimento de células solares grafeno/silício já existentes. No capítulo 3 é discutido a metodologia utilizada para a realização dos objetivos deste trabalho. No capítulo 4 é apresentado os resultados obtidos a partir de simulações, fornecendo as principais características do dispositivo proposto. O capítulo 5 mostra a conclusão.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No referente capítulo é apresentado uma revisão quanto as características básicas dos semicondutores intrínsecos e extrínsecos, assim como as principais propriedades de uma junção p-n e o funcionamento básico de uma célula solar. Foi realizado também um estudo quanto a formação de uma junção Schottky metal/semicondutor, assim como suas principais características. Outro ponto importante abordado é o efeito de emissão termiônica, o qual é o mecanismo de condução relevante para o dispositivo apresentado.

O referente capítulo traz também uma revisão quanto as principais propriedades já catalogadas do grafeno, assim como também realiza uma discussão quanto as tecnologias já desenvolvidas na área de conversão fotovoltaica utilizando esse material.

2.1 Semicondutores

Um semicondutor é frequentemente definido como um condutor elétrico intermediário, ou seja, possui uma resistência elevada com relação aos condutores, porém muito baixa quando comparada a dos isolantes. Entretanto, estes materiais não podem ser definidos apenas em termos de sua resistividade, uma vez que seu entendimento depende tanto da magnitude de sua banda de energia proibida quanto de sua dopagem. Podem ser divididos em dois grandes grupos, os intrínsecos e os extrínsecos.

2.1.1 Semicondutores intrínsecos

Os cristais semicondutores intrínsecos, também conhecidos como “puros”, possuem propriedades elétricas fortemente dependentes da temperatura. Para temperaturas de $T = 0K$, estes materiais apresentarão propriedades isolantes. Entretanto, devido ao baixo valor do intervalo de energia entre a banda de valência e a de condução (faixa de energia proibida, também conhecida como *gap*), com o aumento da temperatura, alguns elétrons da banda de valência adquirem energia suficiente para ascenderem a banda de condução. Esta ascensão deixa para trás a ausência de cargas negativas na banda de valência, correspondendo a portadores de cargas positivas conhecidos como lacunas (NEAMEN, 2012). Embora muitas vezes estas lacunas atuem como partículas, na realidade, elas são apenas uma consequência do movimento de elétrons no potencial periódico. Entretanto, a fim de simplificação, elas serão vistas aqui como um portador positivo, tendo inclusive, uma massa efetiva associada. Sendo

assim, com a aplicação de um campo elétrico, os elétrons serão acelerados em uma direção, enquanto as lacunas em outra, resultando em transporte de corrente elétrica.

Embora que, em situação real, nenhum semicondutor esteja completamente livre de impurezas, é comum considerar os semicondutores intrínsecos como um cristal de periodicidade perfeita, além de não existir em sua estrutura, átomos que não sejam os de sua cadeia original. Uma característica marcante deste tipo de semicondutor é que a concentração de elétrons livres na banda de condução é a mesma que a de lacunas na banda de valência, além de que, o número de estados encontrados dentro da primeira zona de Brillouin é da ordem do número de células unitárias no cristal (SZE, KWOK, 2007).

A concentração de portadores (nas bandas de valência e condução) está relacionada com a quantidade de elétrons excitados à banda de condução e com a quantidade de estados de energia disponíveis para serem ocupados. Dito isso, antes de iniciar a discussão sobre essa quantidade de portadores, é importante apresentar dois conceitos: a densidade de estados por unidade de volume e a distribuição de Fermi-Dirac.

A formulação mais geral da função de distribuição de Fermi-Dirac pode ser calculada através da Equação (2.1) e determina a probabilidade de um nível de energia E estar ocupado por um elétron.

$$F(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1} . \quad (2.1)$$

Os parâmetros k_B , T e μ são, respectivamente, a constante de Boltzmann, a temperatura e o potencial químico. É importante mencionar que, para $T = 0 K$, o potencial químico será igual a energia de Fermi E_F e que, para as temperaturas não muito elevadas, os valores de μ e E_F serão bastante próximos, de forma que é comum utilizar-se E_F ao invés de μ na Equação (2.1). A Figura 2.1 mostra o comportamento da Equação (2.1) em função da mudança de temperatura. Observe que para $T = 0K$ a Equação (2.1) apresentará o comportamento de uma função degrau, de modo a ir se atenuando à medida que a temperatura sobe (como pode ser visto nas outras curvas mostradas na Figura 2.1), sendo que o nível de Fermi fica localizado sempre no ponto equivalente a $1/2$.

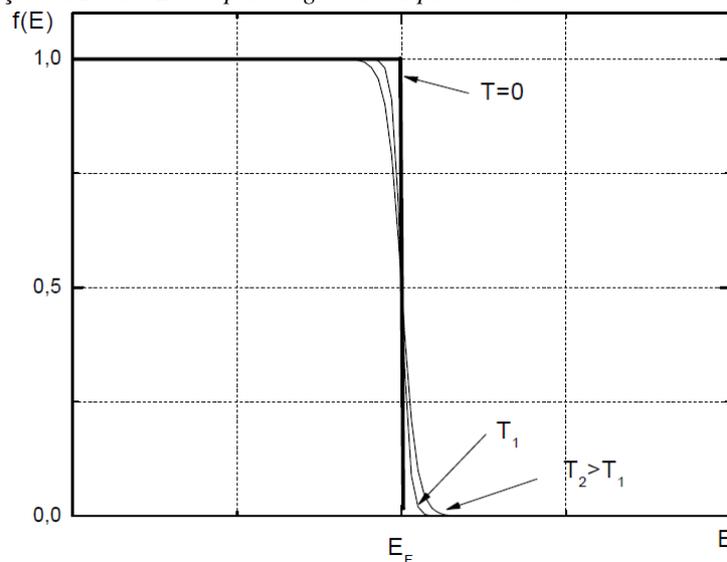
Em cristais semicondutores intrínsecos, o nível de Fermi localiza-se aproximadamente no centro da banda de energia proibida. Sendo assim, se E_F estiver suficientemente distante da banda de condução, a distribuição de Fermi-Dirac pode ser

substituída pela aproximação de Boltzmann (NELSON, 2007). Com isso, a Equação (2.1) pode ser escrita como:

$$F(E) \cong e^{\left(\frac{E_F - E}{k_B T}\right)}. \quad (2.2)$$

Isso se dá devido ao fato de que, quando a energia dos estados considerados for algumas vezes maior que o nível de Fermi ($[E - E_F] \approx 3k_B T$, o que equivale a aproximadamente $0,07 \text{ eV}$ para $T = 300\text{K}$), a probabilidade de ocupação destes estados cai drasticamente, fazendo com que essa substituição seja possível, em razão de que, para estas situações, o princípio de exclusão de Pauli (o qual estabelece que dois elétrons em um átomo não podem ter todos os quatro números quânticos iguais) deixa de ser uma restrição devido ao elevado número de estados e a baixa probabilidade de ocupação.

Figura 2.1 – Distribuição de Fermi-Dirac para algumas temperaturas.



Fonte: (SANTOS, 2009).

Além de conhecer a probabilidade de um elétron ocupar níveis de energia mais elevados, é importante também saber quantos níveis estão acessíveis a esses elétrons. Em um cristal tridimensional, a densidade de estados de energia por unidade de volume, contida em uma determinada faixa de energia dE , pode ser dada pelas equações (2.3a) e (2.3b), sendo respectivamente, a densidade na banda de condução e na banda de valência (LENGRUBER, 2014).

$$N(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E - E_c} dE \quad (2.3a)$$

$$N(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_p^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E_v - E} dE \quad (2.3b)$$

Onde E_c , E_v , m_e^* e m_p^* são a energia mais baixa na banda de condução, a energia mais alta da banda de valência, a massa efetiva do elétron na banda de condução e a massa efetiva da lacuna na banda de valência, respectivamente. A utilização da massa efetiva no cálculo da densidade de estados se dá devido ao fato de que, na presença de um potencial periódico, a massa efetiva difere da massa clássica, variando de acordo com a estrutura da banda de energia (GASIOROWICZ, 2003).

Para semicondutores intrínsecos, a concentração de portadores na banda de condução pode ser calculada através da Equação (2.4), onde o $N(E)$ utilizado deve ser obtido através da Equação (2.3a).

$$n_0 = \int_{E_c}^{\infty} F(E)N(E)dE \quad (2.4)$$

Substituindo as equações (2.2) e (2.3a) em (2.4),

$$n_0 = \int_{E_c}^{\infty} \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E - E_c} e^{\left(\frac{E_F - E}{k_B T}\right)} dE. \quad (2.5)$$

Fazendo $\beta = \frac{E - E_c}{k_B T}$, tem-se que:

$$dE = k_B T d\beta, \quad (2.6)$$

$$\sqrt{E - E_c} = \sqrt{\beta} \sqrt{k_B T}, \quad (2.7)$$

$$e^{\left(\frac{E_F - E}{k_B T}\right)} = e^{\left(\frac{E_F - E_c}{k_B T} - \beta\right)}. \quad (2.8)$$

Substituindo as equações (2.6), (2.7) e (2.8) na integral da Equação (2.5) e extraindo as constantes,

$$n_0 = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c^* k_B T}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{E_F - E_c}{k_B T}} \int_0^{\infty} \sqrt{\beta} e^{-\beta} d\beta. \quad (2.9)$$

A alteração nos limites de integração é devido ao fato de que, quando $E \rightarrow \infty$, $\beta \rightarrow \infty$ e quando $E \rightarrow E_c$, $\beta \rightarrow 0$. Essa integral é a função gama, mostrada por Oliveira (2011), a qual possui valores:

$$\int_0^{\infty} \sqrt{\beta} e^{-\beta} d\beta = \frac{1}{2} \sqrt{\pi}. \quad (2.10)$$

Com isso, através de algumas manipulações matemáticas, a Equação (2.9) se torna:

$$n_0 = 2 \left(\frac{2\pi m_c^* k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{E_F - E_c}{k_B T}}. \quad (2.11)$$

Com o objetivo de simplificar a notação, é comum escrever a Equação (2.11) como:

$$n_0 = N_c e^{\frac{E_F - E_c}{k_B T}}, \quad (2.12)$$

onde o parâmetro N_c é chamado de função de densidade efetiva de estados na banda de condução e é definido por:

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_c^* k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (2.13)$$

A densidade de lacunas na banda de valência segue o mesmo princípio, no entanto, a Equação utilizada será:

$$p_0 = \int_{-\infty}^{E_v} [1 - F(E)] N(E) dE. \quad (2.14)$$

É importante lembrar que, a densidade de estados utilizada nesta situação é a obtida pela Equação (2.3b). Utilizando raciocínio análogo ao caso anterior,

$$p_0 = N_v e^{\frac{E_v - E_F}{k_B T}}, \quad (2.15)$$

onde N_v é chamado de função de densidade efetiva de estados na banda de valência e é definida como:

$$N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (2.16)$$

Dado que, em um semiconductor intrínseco, o número de elétrons de condução é o mesmo que o de lacunas ($n_0 = p_0 = n_i$), uma maneira mais geral de definir o número de elétrons e lacunas no semiconductor é através da concentração de portadores intrínsecos (lei de ação das massas), definida como:

$$n_0 p_0 = n_i^2 = N_v N_c e^{\frac{E_c - E_F}{k_B T}} \cdot e^{\frac{E_v - E_F}{k_B T}}. \quad (2.17)$$

Simplificando a Equação (2.17),

$$n_i^2 = N_v N_c e^{\frac{E_v - E_c}{k_B T}}. \quad (2.18)$$

Como a diferença entre a banda de condução e a banda de valência equivale a faixa de energia proibida, a Equação (2.18) pode ser escrita como:

$$n_i^2 = N_v N_c e^{\frac{-E_g}{k_B T}}. \quad (2.19)$$

A vantagem de utilizar n_i é que esse valor pode ser usado para se referir tanto a quantidade de elétrons, quanto a de lacunas. Para um material semiconductor à temperatura constante, o valor de n_i é uma constante e independente do nível de Fermi. Para o silício a temperatura ambiente, n_i é aproximadamente $1.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$.

O nível de Fermi para um semiconductor intrínseco é chamado de energia de Fermi intrínseca, sendo $E_F = E_{fi}$. Levando em consideração que, para semicondutores intrínsecos, $n_0 = p_0$, é possível obter o valor do nível de Fermi igualando as equações (2.12) e (2.15). Após isso, isolando N_c/N_v , tem-se:

$$\frac{N_c}{N_v} = e^{\frac{E_c + E_v - 2E_{fi}}{k_B T}}. \quad (2.20)$$

Agora, aplicando o logaritmo natural nos dois lados da igualdade e isolando E_{fi} . É importante lembrar que a igualdade das equações (2.12) e (2.15) fornece apenas o valor de energia para E_F partindo de E_v , devido a isso, é necessário somar o valor de E_v ao final, para que se obtenha o valor real. Com isso, tem-se que

$$E_{fi} = E_v + \left(\frac{E_c + E_v}{2} \right) + \frac{k_B T}{2} \ln \left(\frac{N_v}{N_c} \right). \quad (2.21)$$

Como a única diferença entre N_v e N_c é a massa efetiva dos portadores, a Equação (2.21) pode ser escrita como

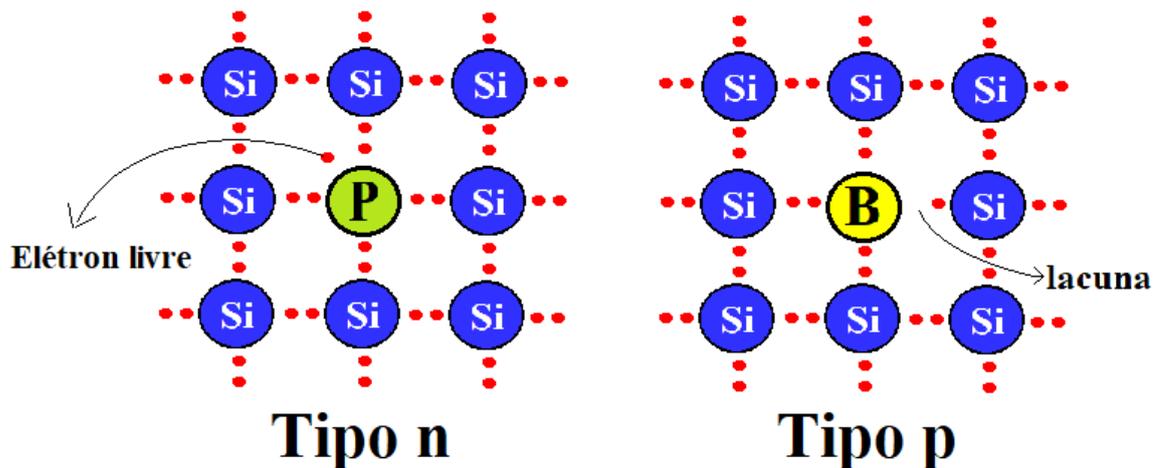
$$E_{fi} = E_v + \left(\frac{E_c + E_v}{2} \right) + \frac{k_B T}{2} \ln \left(\frac{m_v^*}{m_c^*} \right). \quad (2.22)$$

O segundo termo da Equação (2.22) é tão pequeno que pode facilmente ser negligenciado, considerando-se assim, o nível de Fermi localizado no meio da banda de energia proibida.

2.1.2 Semicondutores Extrínsecos

Quando há a presença de impurezas na cadeia original de um semicondutor, as quais geram estados de energia dentro da faixa proibida, diz-se que o mesmo é extrínseco (conhecido comumente como “dopado”). Entre os semicondutores utilizados na indústria que podem ser transformados em semicondutores extrínsecos, um dos que mais se destaca é o silício. Durante a formação do cristal de silício, os átomos deste material se unem através de ligações covalente, atingindo assim os oito elétrons necessários para obter a estabilidade eletrônica. O *doping* nada mais é do que a inserção de átomos estranhos à cadeia original do cristal, podendo ser classificado em duas categorias: o tipo p, onde são adicionados átomos trivalentes, tais como Boro, Alumínio e Gálio; e o tipo n, onde são inseridos átomos penta valentes, como o Antimônio, Arsênico e Fósforo. Na Figura 2.2 está apresentada uma ilustração para uma cadeia de átomos de silício onde foram inseridos átomos de Fósforo (esquerda) e Boro (direita).

Figura 2.2 – Ilustração da estrutura de semicondutores dopados.



Fonte: Próprio Autor.

É possível observar que, para o caso do silício tipo n (n-Si), inserindo átomos de Fósforo, após cada átomo realizar as ligações duplas e atingir a almejada estabilidade eletrônica, restará ainda um elétron fracamente ligado, o qual pode ser tido como um elétron livre. Por outro lado, para o caso do silício dopado tipo p (p-Si), é possível observar que, se for utilizado Boro como dopante ao invés de Fósforo, um dos átomos de silício que realizam ligações com o átomo de Boro não conseguirá atingir os oito elétrons na camada de valência, restando a ausência de uma carga negativa. Em resumo, o semicondutor tipo n é caracterizado pelo excesso de elétrons livres, aos quais podem se deslocar facilmente ao longo do material. Com o movimento desses elétrons, os átomos penta valentes utilizados como dopantes se tornarão íons carregados positivamente pois, embora estáveis eletronicamente, se encontrarão agora com um

elétron a menos em relação ao seu número de prótons, de modo que, para cada elétron livre, haverá também um íon positivo preso à cadeia cristalina. De maneira semelhante, para um material tipo p, o deslocamento das lacunas resultará em íons fixos na rede do cristal, contudo, estes serão formados por átomos trivalentes carregados negativamente, de modo que, tanto para o caso do n-Si, quanto para o p-Si, a carga elétrica total de cada cristal é zero.

A adição de dopantes altera o valor do nível de Fermi. Para semicondutores tipo n, o nível de Fermi é deslocado para mais próximo da banda de condução, enquanto que, para semicondutores tipo p, é deslocado para mais próximo da banda de valência. Uma maneira simples de calcular a quantidade de portadores nas bandas de valência e de condução de um semicondutor extrínseco, é através dessa alteração do nível de Fermi. Somando e subtraindo a energia de Fermi intrínseca na Equação (2.12), pode-se reescrevê-la como:

$$n = N_c e^{\frac{(E_{fi}-E_c)+(E_F-E_{fi})}{k_B T}}. \quad (2.23)$$

Reagrupando os termos para melhor visualização,

$$n = N_c e^{\frac{(E_{fi}-E_c)}{k_B T}} e^{\frac{(E_F-E_{fi})}{k_B T}}. \quad (2.24)$$

Porém, como já visto anteriormente, $n_i = N_c e^{\frac{(E_{fi}-E_c)}{k_B T}}$, então,

$$n = n_i e^{\frac{(E_F-E_{fi})}{k_B T}}. \quad (2.25)$$

Estendendo o mesmo raciocínio para a Equação (2.15),

$$p = n_i e^{\frac{(E_{fi}-E_F)}{k_B T}}. \quad (2.26)$$

Note que, para ambos os casos, quando $E_F = E_{fi}$ nas equações (2.25) e (2.26), o termo exponencial valerá 1, fazendo com que $n = p = n_i$, o que retorna ao caso para o semicondutor intrínseco. Com isso, é possível observar uma relação entre a quantidade de portadores em um semicondutor extrínseco e um intrínseco através da variação do nível de Fermi. No entanto, agora mostra-se necessário calcular o quanto esse nível de Fermi varia. Uma forma de fazer isso é através da quantidade de dopantes inserida.

O número das cargas livres do material pode ser estimado a partir da concentração dos dopantes e, para que seja conservada a neutralidade de carga, é necessário que

$$q(N_D + p) = q(N_A + n). \quad (2.27)$$

A Equação (2.27) é chamada equação de neutralidade e os parâmetros N_A e N_D são, respectivamente, os valores da densidade de dopante referentes a átomos aceitadores e doadores.

Para semicondutores dopados negativamente e em temperatura ambiente, considerando $N_A \sim 0$ e $N_D \gg n_i$, o valor de n será aproximadamente igual ao de N_D e $p \approx n_i^2/N_D$. Fazendo considerações semelhantes para semicondutores dopados positivamente ($N_D \sim 0$ e $N_A \gg n_i$), em $T = 300\text{ K}$, o valor de p será aproximadamente igual ao de N_A e $n \approx n_i^2/N_A$.

Considerando essas relações para n e p e através da utilização de algumas manipulações matemáticas, obtém-se o nível de Fermi para um semicondutor extrínseco:

$$E_{Fn} = E_{Fi} + k_B T \ln \left(\frac{n_0}{n_i} \right) \approx E_{fi} + k_B T \ln \left(\frac{N_D}{n_i} \right); \quad (2.28a)$$

$$E_{Fp} = E_{Fi} - k_B T \ln \left(\frac{p_0}{n_i} \right) \approx E_{fi} - k_B T \ln \left(\frac{N_A}{n_i} \right); \quad (2.28b)$$

sendo a Equação (2.28a) para os semicondutores tipo n e a (2.28b) para os tipo p.

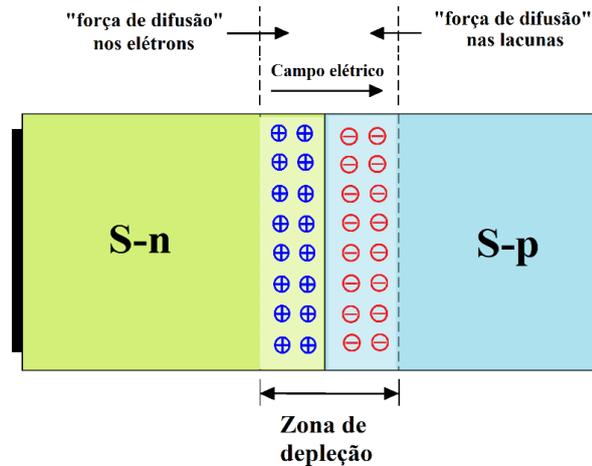
2.2 Junção p-n no escuro

Em virtude de um melhor entendimento de uma célula solar baseada em Junção Schottky, será discutido primeiro o comportamento básico de uma junção p-n, assim como de uma célula solar baseada em junção p-n.

De maneira isolada, os semicondutores tipo n (S-n) e tipo p (S-p) não oferecem muita utilidade para aplicações em eletrônica. No entanto, a união desses dois tipos de semicondutores, conhecida como “junção p-n”, concede a estes materiais algumas propriedades bastante peculiares. Os elétrons no S-n são denominados portadores “majoritários” enquanto as lacunas são os “minoritários”. Para o S-p ocorre o oposto, lacunas são os “majoritários” e elétrons são os “minoritários”. A Figura 2.3 mostra um desenho esquemático da junção.

Com a união desses materiais, elétrons difundem do semicondutor tipo n para o tipo p e lacunas do semicondutor tipo p para o tipo n. Essa ação envolvendo os portadores majoritários é conhecida como corrente de recombinação I_r e através dela os átomos dopantes na região da junção atingem a estabilidade eletrônica (seguindo a teoria do octeto). Entretanto,

Figura 2.3 – Desenho esquemático de uma junção p-n.



Fonte: Próprio Autor.

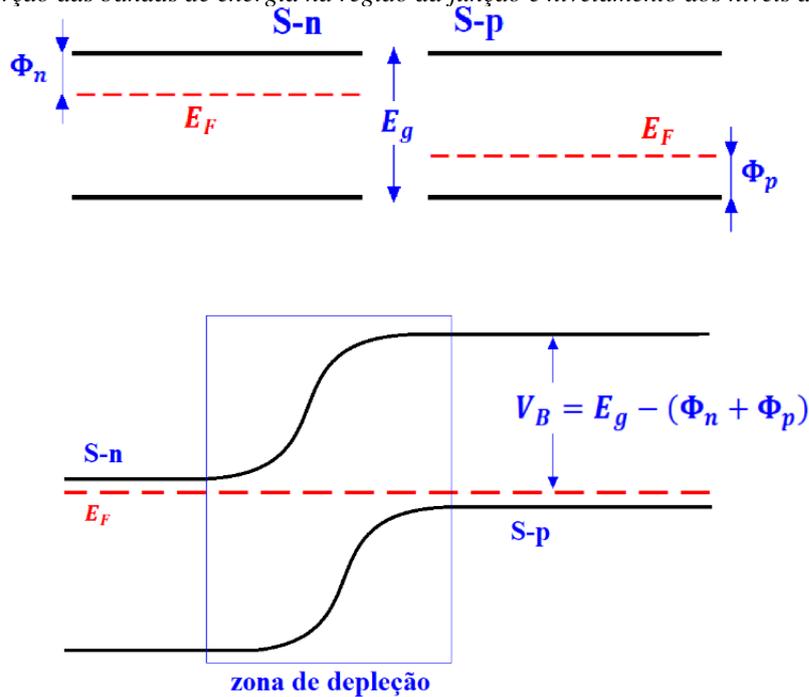
no decorrer deste processo, estes acabam se tornando íons, sendo eles positivos no S-n e negativos no S-p. Como estes íons estão presos a rede cristalina por suas ligações covalentes, surge na junção um campo elétrico intrínseco, o que resulta em uma zona isenta de portadores de carga móveis (majoritários), conhecida como zona de depleção. A barreira de potencial, oriunda deste campo elétrico, tende a contrariar o processo de recombinação, até que este cesse devido a repulsão sentida, tanto pelos elétrons vindos do S-n (em relação aos íons negativos fixos no S-p), quanto pelas lacunas vindas do S-p (em relação aos íons positivos no S-n). Essa barreira de potencial é conhecida como barreira de potencial embutido e é indicada por V_B .

Na parte superior da Figura 2.4 está mostrado o esquema representativo referente à formação de uma junção p-n. Os níveis de Fermi para os semicondutores isolados estão indicados com a linha a tracejada, onde E_g é a energia da banda proibida. Φ_n representa a diferença de potencial entre E_F e a banda de condução para o S-n e Φ_p a diferença de potencial entre E_F e a banda de valência para o S-p.

Observe que, ao alcançar a condição de equilíbrio térmico, ocorre o nivelamento dos níveis de Fermi dos dois tipos de materiais. Porém, as bandas de energia dentro da região de depleção se tornam distorcidas, de acordo com o que está mostrado na parte inferior da Figura 2.4. Uma maneira de calcular o valor de V_B (energia necessária para uma carga elétrica passar do nível de Fermi para o nível de condução) é através da seguinte equação (NEAMEN, 2012; NELSON, 2007):

$$V_B = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{N_a N_d}{n_i^2} \right). \quad (2.29)$$

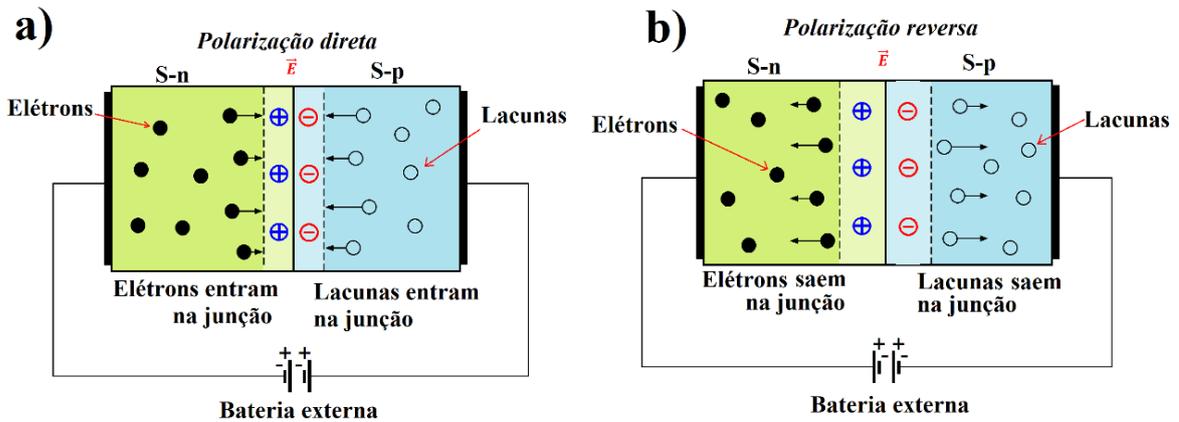
Figura 2.4 – Distorção das bandas de energia na região da junção e nivelamento dos níveis de Fermi.



Fonte: Próprio Autor.

De acordo com o que foi detalhado acima, em condições de circuito aberto, haverá nesta zona de depleção uma diferença de potencial eléctrico (conhecida como barreira de potencial V_B) que impede o fluxo de transportadores de carga, fazendo com que não haja circulação de corrente. Contudo, a aplicação de uma tensão externa pode influenciar no valor desta barreira de potencial e, conseqüentemente, no tamanho da zona de depleção, como mostrado na Figura 2.5.

Figura 2.5 – Comportamento da zona de depleção sob a influência de uma tensão externa a) Polarização Direta, b) Polarização Reversa.



Fonte: Próprio Autor.

A região de depleção é a responsável pelo comportamento dos dispositivos baseados em junções p-n, como, por exemplo, os diodos retificadores ou as células solares.

Quando o S-n é ligado no terminal negativo de uma bateria e o S-p é ligado ao terminal positivo, diz-se que a junção está sujeita a uma polarização direta (em relação aos portadores majoritários). Neste caso, tanto os elétrons quanto as lacunas são repelidos em direção à junção pelos terminais negativo e positivo da bateria, respectivamente, como visto na Figura 2.5a. O que ocorre nesta situação é que o potencial aplicado pela bateria gera um campo que se opõe ao campo intrínseco na junção, fazendo com que o campo resultante seja menor que o original e, conseqüentemente, gerando uma diminuição da zona de depleção. Assim sendo, se a tensão aplicada aos terminais da junção ultrapassar o valor da barreira de potencial, lacunas no S-p e elétrons no S-n adquirirão energia suficiente para atravessar essa barreira, resultando em um aumento expressivo da corrente através da junção. Por outro lado, se as ligações forem feitas no sentido oposto, de forma que o S-n seja ligado no terminal positivo e o S-p ligado no terminal negativo (polarização reversa), os portadores majoritários são atraídos pelos terminais da bateria e se afastem da junção. Então, o campo elétrico gerado pela bateria possuirá o mesmo sentido que o campo elétrico intrínseco da junção, o que ocasiona um aumento da largura zona de depleção bem como da barreira de potencial (conforme pode ser visto na Figura 2.5b), de forma que neste caso não há corrente transportada pelos portadores majoritários. A equação que descreve o comprimento da região de depleção pode ser escrita como (NEAMEN, 2012):

$$W = \left\{ \frac{2\epsilon_s(V_B \pm V)}{q} \left[\frac{N_a + N_d}{N_a N_d} \right] \right\}^{1/2}, \quad (2.30)$$

onde ϵ_s é a permissividade do semicondutor e os sinais de + e - são para as condições de polarização reversa e direta, respectivamente.

Além da corrente de recombinação I_r , pode surgir também outro tipo de corrente na junção, sendo esta, causada pelos portadores minoritários, a qual é conhecida como corrente de difusão ou corrente de geração I_g . Esses portadores minoritários são gerados por excitação térmica e ao atingirem a zona de depleção, são atraídos pelo campo elétrico dessa região. Esta corrente, a qual se opõe ao fluxo inicial de portadores majoritários, depende da temperatura e, diferentemente de I_r , não depende do potencial aplicado. Vale ressaltar que se não for aplicada uma diferença de potencial externo na junção p-n, estas duas correntes possuem a mesma intensidade e movimentam-se em sentidos contrários. Na realidade, como I_g independe de V , mesmo com a aplicação de polarização reversa, ainda haverá fluxo de corrente através da junção p-n.

As correntes I_g e I_r podem ser relacionadas através da seguinte expressão (NOGUEIRA, 2001):

$$I_r = I_g e^{\left(\frac{qV}{\eta k_B T}\right)}, \quad (2.31)$$

onde η é o fator de idealidade do diodo, o qual será mencionado novamente na discussão sobre junções Schottky.

Em síntese, a corrente total no diodo sem a incidência de iluminação, denominada de corrente de diodo I_D , pode ser calculada somando as correntes de geração e recombinação. Como estas duas possuem direções opostas, tem-se que $I_D = I_r - I_g$, ou seja

$$I_D = I_g \left[e^{\left(\frac{qV}{\eta k_B T}\right)} - 1 \right]. \quad (2.32)$$

2.2.1 Célula solar baseada em junção p-n

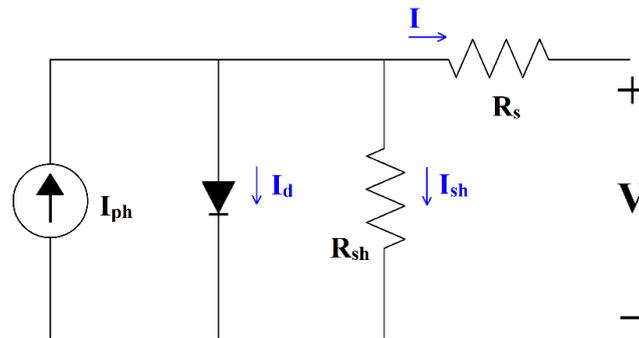
Quando há incidência de luz na junção p-n, os fótons com energia igual ou superior a E_g são absorvidos, gerando portadores de carga minoritários tanto no S-n quanto no S-p. Embora semelhante ao processo de geração por excitação térmica, a absorção de energia através da incidência de luz ocasiona uma quantidade de pares elétron-lacuna muito maior do que a formada termicamente.

Após a geração dos pares elétron-lacuna, o próximo passo no processo de conversão da energia solar em elétrica é a separação e direcionamento destas cargas para os eletrodos. A presença do campo elétrico intrínseco faz com que os elétrons excitados que alcancem a região de depleção do S-p sejam direcionados para o S-n, tornando o S-n ainda mais negativo, enquanto as lacunas ocasionadas na região de depleção do S-n são direcionadas para o S-p, que ficará ainda mais positivo. Ao processo de separação dessas cargas é dado o nome de corrente fotogerada I_{ph} . Como a barreira de potencial V_B impede que as cargas em excesso do S-n se recombinem com as do S-p, surge uma tensão entre os terminais do dispositivo, a qual é dado o nome de tensão de circuito aberto V_{oc} . A utilização de um fio condutor para conectar o terminal negativo ao positivo faz com esse excesso de cargas possa fluir através do fio, recombinando-se na outra extremidade e aliviando assim essa diferença de potencial. Essa passagem de cargas pelo fio condutor externo é chamada de corrente de curto circuito (I_{sc}). Desconsiderando a resistência do fio e a resistência de contato dos eletrodos, é possível afirmar que $I_{sc} \cong I_{ph}$.

Um fator essencial para a conversão de energia luminosa em elétrica é a existência do *gap* de energia E_g pois, com ele, os elétrons conseguem permanecer na banda de condução tempo suficiente para serem separados pelo campo elétrico intrínseco. Um *gap* muito pequeno resultaria em um V_{oc} também muito pequeno, enquanto um *gap* muito grande faria com que a quantidade de pares elétron-lacuna diminuísse (devido ao fato de que apenas fótons com energia $\geq E_g$ seriam absorvidos), reduzindo assim, o valor de I_{ph} (NELSON, 2007).

Um efeito bastante comum em células reais é a dissipação de energia através da resistência dos contatos e através das correntes de fuga (I_{sh}) nas laterais do dispositivo. Esses dois efeitos podem ser representados no circuito elétrico equivalente de uma célula solar (Figura 2.6) através da adição de duas resistências parasitas, R_s e R_{sh} .

Figura 2.6 – Circuito equivalente de uma célula solar.



Fonte: Própria Autor.

Observe que I_{ph} foi representado como uma fonte de corrente. R_s e R_{sh} são a resistência em série e em paralelo. Analisando o circuito acima, é possível notar que $I = I_{ph} - I_D - I_{sh}$. De maneira geral, a corrente fornecida para um dispositivo externo conectado à célula solar pode ser expressa em função da tensão que esse dispositivo ocasiona entre os terminais da junção através da seguinte equação (NOGUEIRA, 2001):

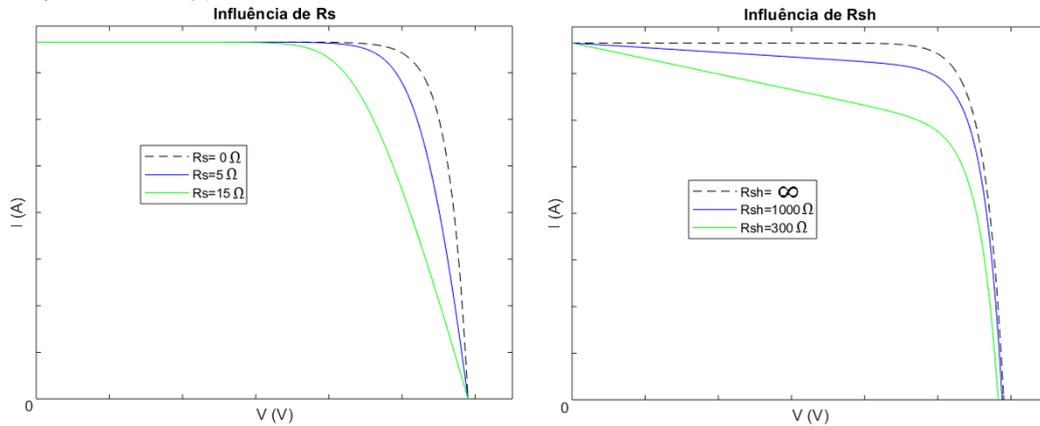
$$I = I_{ph} - I_g \left[e^{\left(\frac{q(V+IR_s)}{\eta k_B T} \right)} - 1 \right] - \frac{V - IR_s}{R_{sh}} . \quad (2.33)$$

O termo do meio é referente a I_D (agora incluindo o termo devido à queda na tensão casada por R_s) e o ultimo termo é referente a corrente de fuga I_{sh} . Um ponto muito importante a ser citado é que, para uma célula baseada em junção p-n, a principal contribuição para a corrente externa é devido aos portadores de carga minoritários.

Na Figura 2.7 foi plotada a curva para a corrente em função da tensão, tanto para as condições ideais ($R_s = 0$ e $R_{sh} = \infty$), quando para situações onde alterou-se individualmente

os valores de resistência em série e paralelo, a fim de mostrar a influência das resistências parasitas na curva tensão-corrente.

Figura 2.7 – Influência das resistências parasitas na curva de corrente externa em função da tensão. a) Influência de R_s , b) influência de R_{sh} .



Fonte: Próprio Autor.

Observe, no lado esquerdo da Figura 2.7, que à medida que o valor de R_s sobe, aumenta também a inclinação da região vertical da curva (para os valores de tensão próximos de V_{oc}), enquanto que o trecho horizontal da curva permanece quase inalterada. De forma similar, a variação de R_{sh} também ocasiona uma inclinação na curva, sendo esta, na região horizontal. Observe, na parte direita da Figura 2.7, que à medida em que R_{sh} diminui, essa inclinação aumenta. Em ambos os casos, tanto R_s quanto R_{sh} reduzem a potência fornecida para o circuito externo.

2.3 Junção Schottky metal/semicondutor

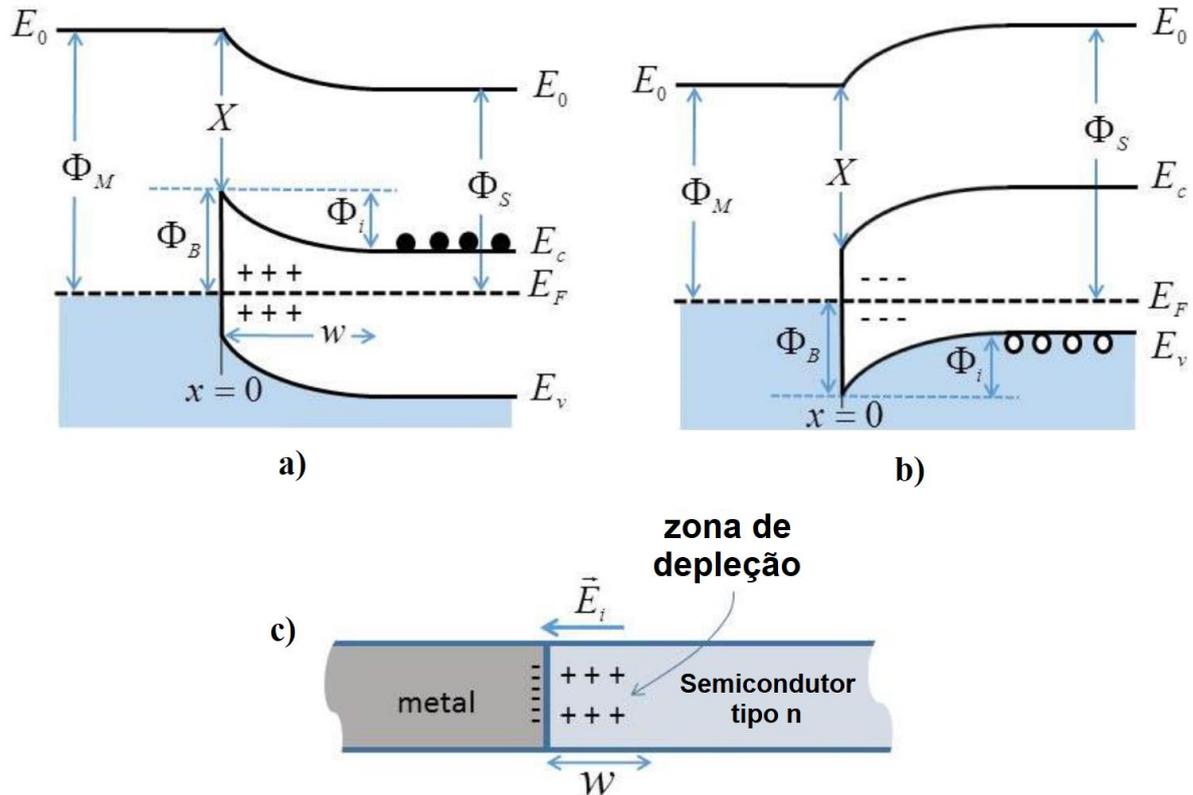
Além da junção p-n, outro tipo de junção com características bastante úteis é a junção Schottky, a qual é formada pela união entre um semicondutor e um metal. Este assunto mostra-se de extrema importância, uma vez que os dispositivos apresentados neste trabalho derivam deste tipo de junção. A união entre um metal e um semicondutor pode originar dois tipos de junções, a Ôhmica e a Schottky (também conhecida como retificadora). A formação de uma junção Schottky depende da relação entre as funções trabalho do metal Φ_M e do semicondutor Φ_S . Onde o conceito de função trabalho é definido como a energia necessária para remover um elétron que se encontra no nível de Fermi E_F para o vácuo. Ou seja,

$$\Phi = E_0 - E_F, \quad (2.34)$$

sendo E_0 o nível de energia mínima para o elétron fora do material.

Essa referida junção Schottky pode ser constituída de duas maneiras, seja pelo contato com um semiconductor dopado com cargas negativas, como o apresentado na Figura 2.8a (onde para este caso, é necessário que $\Phi_M > \Phi_S$), ou pelo contato com um semiconductor dopado com cargas positivas (Figura 2.8b, sendo que para este, é necessário $\Phi_M < \Phi_S$).

Figura 2.8 – Formação da barreira Schottky a) Semiconductor tipo n com $\Phi_M > \Phi_S$, b) Semiconductor tipo p com $\Phi_M < \Phi_S$, c) acúmulo de cargas na região de depleção.



Fonte: adaptada de (BARTOLOMEO, 2016).

Tomando como exemplo o caso do semiconductor tipo n, onde $\Phi_M > \Phi_S$, a energia total média dos elétrons é mais elevada na interface semicondutora do que no metal. De modo que, quando estes dois materiais entram em contato, ocorre uma transferência de elétrons do S-n para o metal. Note que, assim como para a junção p-n, esta transferência de elétrons proporciona a ocorrência de íons positivos no S-n, bem como mais cargas negativas no metal, sendo que a transferência de carga termina quando o valor do campo elétrico que surge devido às cargas positivas no semiconductor e as negativas no metal é suficiente para impedir a continuidade desta referida transferência de carga (SHARMA, 2012). Em equilíbrio térmico, o que foi acima mencionado proporciona um nivelamento entre o nível de Fermi do metal e do semiconductor. Levando em consideração que o metal possui grande densidade de carga por volume ($\approx 10^{22}/\text{cm}^3$ a $10^{23}/\text{cm}^3$) e que os semicondutores utilizados nos dispositivos detalhados neste trabalho possuem densidade de carga por volume $\approx 10^{17}/\text{cm}^3$, a variação no

nível de Fermi no metal é praticamente imperceptível, podendo ser desprezada, de modo que, para que haja o nivelamento, é necessário que o nível de Fermi do semiconductor seja deslocado, neste caso para cima.

Assim como no caso de uma junção p-n, a transferência de carga mencionada acima concede, na interface entre os dois materiais, um comportamento semelhante ao de um capacitor, uma vez que é estabelecida uma região no semiconductor carregada com cargas positivas nas proximidades da interface e isenta de portadores de carga livres, a qual é chamada de camada (ou zona) de depleção (RHODERICK, WILLIAMS, 1988). A Figura (2.8c) apresenta um diagrama esquemático desta situação.

A formação da camada de depleção no semiconductor nas proximidades da interface com o metal é uma condição necessária para a obtenção de uma junção Schottky. Vale ressaltar que para as situações com semiconductor tipo n, onde $\Phi_M < \Phi_S$, e semiconductor tipo p, onde $\Phi_M > \Phi_S$, o contato resultante será ôhmico e nestes casos, nenhuma camada de depleção é formada.

De acordo com o que já foi mencionado acima, para uma junção metal/S-n, a remoção de elétrons na região de depleção do semiconductor deixa para trás cargas positivas espaciais imóveis de íons dopantes não compensados. Por outro lado, as cargas negativas transferidas para o metal ficam localizadas em uma camada extremamente fina na sua superfície. Sendo assim, a camada de depleção é atravessada por um campo elétrico (campo elétrico embutido), o qual é dado por $\vec{E}_i = -\vec{\nabla}\varphi_i$, sendo φ_i o potencial elétrico nesta região (conhecido como potencial embutido). Este campo elétrico embutido apresenta um valor máximo na interface física da junção e diminui com o aumento da distância, sendo que desaparece completamente na outra extremidade da camada de depleção (mais afastada em relação à interface) (SHARMA, 2012).

A energia necessária para que um elétron, após o estabelecimento do equilíbrio, atravesse do semiconductor para o metal, ou seja, supere a barreira de potencial embutido Φ_i é dada por (BARTOLOMEO, 2016):

$$\Phi_i = \Phi_M - \Phi_S. \quad (2.35)$$

Após o equilíbrio, para que elétrons continuem a fluir do semiconductor para o metal, é necessário que estes tenham energia mínima igual à diferença entre as funções trabalho dos dois materiais. Através da Equação (2.34), é possível observar que Φ_S depende do valor do nível de Fermi do semiconductor, o qual pode variar tanto com o *doping*, quanto com a aplicação

de tensão externa. Portanto, o valor de Φ_i é suscetível à aplicação de um campo elétrico externo, ou seja, à polarização da junção Schottky.

Assim como para a junção p-n, a aplicação de um potencial externo aos terminais da junção Schottky também causará uma variação no valor da zona de depleção, aumentando-a quando a polarização for reversa e diminuindo-a quando for direta. A equação que determina a espessura da região de depleção para uma junção Schottky é dada por (LI, 2011):

$$W_d = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s}{qN} \left(\varphi_i - V - \frac{k_B T}{q} \right)}, \quad (2.36)$$

onde $\varphi_i = \Phi_i/q$ e V é a tensão externa aplicada (direta ou reversa). Em temperatura ambiente, o termo $\frac{k_B T}{q} \approx 26 \text{ mV}$, possui valor muito pequeno e pode ser desprezado.

Além da barreira de potencial embutido (que impede a passagem de elétrons do semicondutor para o metal), surge também, na interface da junção, uma descontinuidade nos estados de energia permitida. Essa descontinuidade é responsável por impedir o fluxo de elétrons do metal para o semicondutor, a qual é conhecida como barreira de potencial, ou Barreira Schottky (Φ_B). O valor de Φ_B (também conhecida como SBH, do inglês “*Schottky Barrier Height*”) pode ser dado através da relação Schottky-Mott e calculado, de maneira idealizada, como (BARTOLOMEO, 2016):

$$\Phi_B = |\Phi_M - \chi|, \quad (2.37)$$

onde χ é a eletroafinidade e trata-se da diferença entre o nível de vácuo e a borda da banda de condução (onde a banda de condução não está curvada, ou seja, fora da região de depleção). O motivo da utilização deste parâmetro quando se trata de semicondutores, é que ele permanece constante, diferente da função trabalho, que pode variar dependendo da dopagem utilizada. Com isso e sabendo que o valor de E_g não é alterado pelo contato metálico, fica evidente que a borda da banda de valência se moverá para cima paralela à borda da banda de condução e que o nível de vácuo no semicondutor seguirá as mesmas variações que E_c (SHARMA, 2012), como pode ser visto na Figura 2.8a. Dito isso, uma maneira de reescrever a Equação (2.35), agora em função da eletroafinidade, é:

$$\Phi_i = \Phi_M - \chi - E_c, \quad (2.38)$$

onde, através do termo E_c , Φ_i continua sendo dependente da tensão aplicada a junção.

O surgimento da Barreira Schottky ocorre de maneira similar, tanto para o caso da utilização do S-n quanto para a do S-p. Entretanto, para o semicondutor tipo p, ao invés de

elétrons, utiliza-se as lacunas e inverte-se o diagrama de bandas de energia (Figura 2.8b). Outro detalhe importante é que a relação Schottky-Mott para um substrato tipo p pode ser escrita, também de maneira idealizada, como (BARTOLOMEO, 2016):

$$\Phi_B = E_g - |\Phi_M - \chi|, \quad (2.39)$$

e a barreira de potencial embutido será

$$\Phi_i = \Phi_B - E_v. \quad (2.40)$$

As equações (2.37) e (2.39) sugerem que Φ_B não é alterado por fatores externos, dependendo apenas de fatores intrínsecos aos materiais utilizados na fabricação da junção. Desse modo, caso seja aplicado uma tensão externa, apenas o valor de Φ_i seria alterado, tendo um acréscimo para o caso de polarização reversa (o que ocasiona maior dificuldade de difusão de elétrons do semicondutor para o metal) e uma diminuição para o caso de polarização direta (essa diminuição faz com que elétrons possam fluir mais facilmente do semicondutor para o metal). Entretanto, a relação Schottky-Mott negligencia alguns efeitos que surgem com a união de dois materiais diferentes, gerando uma discrepância considerável entre os resultados reais e os medidos experimentalmente (COWLEY, SZE, 1965).

Um dos casos comumente omitidos pelo modelo Schottky-Mott, é o surgimento de “estados de superfície”. Trata-se de níveis de energia, nas camadas mais externas do cristal semicondutor, cujo valores diferem dos níveis das camadas mais internas. Estes estados podem ser do tipo doadores ou do tipo aceitadores, sendo, aceitadores: aqueles que são neutros quando vazios e negativos quando ocupados por um elétron; e doadores: aqueles são neutros quando ocupados por um elétron e positivos quando vazios (RHODERICK, WILLIAMS, 1988). Uma outra caracterização desses estados de superfície é quanto a serem rápidos ou lentos.

Os estados rápidos de superfície são oriundos, em sua grande maioria, da quebra da periodicidade nas bordas da rede cristalina. Acontece que, a fim de simplificar as condições de contorno referentes as funções de onda, o comportamento dos estados de energia em um semicondutor muitas vezes é descrito com a consideração de o cristal ser infinito. No entanto, para situações reais, as bordas do semicondutor causam uma quebra da periodicidade perfeita, podendo causar o surgimento de estados de energia dentro da banda “proibida” nas camadas mais próximas da superfície (GASIOROWICZ, 2003). Por estarem em contato elétrico íntimo com o interior do semicondutor, estes estados entram rapidamente (ordem de microssegundos) em equilíbrio térmico com os estados do interior do semicondutor, devido a isso, recebem o nome de estados rápidos (SZE, KWOK, 2007).

Além dos estados de superfície gerados pela quebra da periodicidade, também existe aqueles gerados pela aparição de uma película de oxido de dimensões atômicas que, no caso do silício, geralmente é formada pela oxidação e pela adsorção de átomos presentes no ambiente durante a fabricação do dispositivo. Sendo assim, a espessura dessa película depende tanto do tempo de exposição da superfície semicondutora quanto dos gases aos quais ela está exposta. Embora os elétrons possam atravessar essa película de oxido por tunelamento (ou até mesmo superar o gap de energia devido a ela), tal processo de transporte de carga envolve uma grande constante de tempo, tipicamente da ordem de segundos, caracterizando esses estados de superfície como “lentos”. Em uma superfície semicondutora, a densidade de estados lentos é geralmente muito maior que a densidade de estados rápidos (LI, 2011). Com isso, já que essa película interfacial é o principal responsável pelo surgimento dos estados lentos, fica evidente a importância de calcular a sua contribuição para Φ_B .

Para a situação de um semicondutor tipo n, o surgimento dessa película (juntamente com seus estados de superfície), ocasiona a diminuição do valor da barreira de potencial, sendo redefinida como (BARTOLOMEO, 2016):

$$\Phi_B = |\Phi_M - \chi - \Delta_0|. \quad (2.41)$$

onde o potencial elétrico na película (Δ_0) está relacionado com a densidade de carga nos estados de superfície (Q_{SS}) da seguinte forma:

$$\Delta_0 = \frac{\delta(Q_{SS} + Q_{SC})}{\epsilon_i}, \quad (2.42)$$

sendo δ a espessura desta referida película, Q_{SC} a densidade de carga nos estados do interior do semicondutor e ϵ_i a constante dielétrica nesta região (COWLEY, SZE, 1965; SZE, KWOK, 2007). Dado que não há como prever a densidade de estados de superfície, o valor exato da SBH deva ser determinado experimentalmente.

Além dos estados de interface, um outro efeito que também influencia no valor da SBH é o acúmulo de cargas na superfície do metal (carga imagem) devido a aproximação de portadores, o qual induz uma redução no valor do pico de Φ_B , conhecida como “efeito Schottky”. Esse conceito parte da premissa de que o tempo para o surgimento desta carga imagem é muito menor que o tempo de trânsito dos portadores na interface metal/semicondutor. Para melhor entendimento, considere primeiro um sistema de metal/vácuo. De maneira geral, um campo elétrico, ocasionado pela presença de uma carga (q) a uma distância x do metal, provoca na superfície deste, uma distribuição de cargas de modo a resultar em um campo elétrico

equivalente ao que seria gerado por uma carga com o mesmo valor, mas sinal oposto, a uma distância $-x$ dentro do metal, conhecida como “carga imagem”. Com isso, a força sentida na carga original, devido a atração Coulombiana entre ela e a carga imagem, será:

$$F = \frac{-q^2}{4\pi\epsilon_0(2x)^2} = \frac{-q^2}{(16\pi\epsilon_0x^2)}. \quad (2.43)$$

Tomando o potencial no infinito como zero, a energia potencial E_p para esta carga pode ser escrita como:

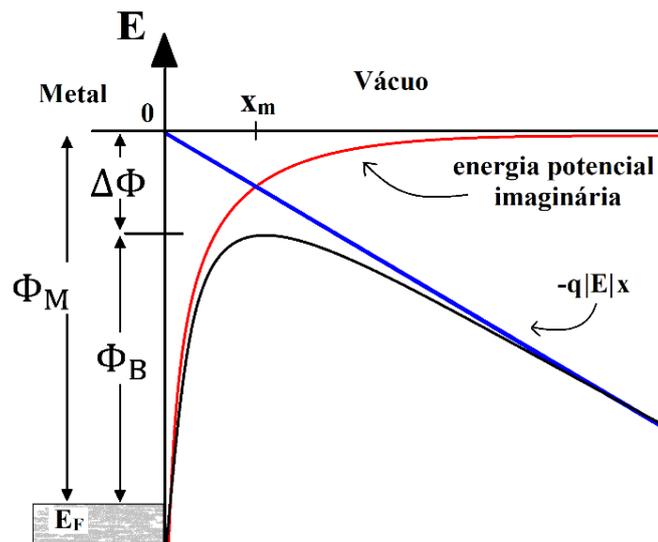
$$E_p = - \int_{\infty}^x F \cdot dx = \frac{-q^2}{16\pi\epsilon_0x^2}, \quad (2.44)$$

sendo ϵ_0 a permissividade elétrica no vácuo. Com a presença de um campo elétrico adicional (neste caso, aplicado na direção negativa do eixo x), o potencial resultante será a soma destes dois potenciais e a Equação (2.44) pode ser escrita como:

$$E_p = \frac{-q^2}{16\pi\epsilon_0x} - qEx. \quad (2.45)$$

Na Figura 2.9 é mostrado uma ilustração referente aos três termos da Equação (2.45), onde as três curvas apresentadas são: o campo elétrico aplicado (neste caso, a fim de simplificação, considerou-se um campo constante, sendo representado em azul), o potencial da carga imagem (em vermelho) e o potencial resultante (em preto).

Figura 2.9 – Ilustração das energias potenciais na junção Schottky.



Fonte: Próprio Autor.

A posição (x_m) em que a energia potencial é máxima pode ser obtida calculando a derivada de sua função e igualando-a a zero. Assim, derivando a Equação (2.45) e isolando x :

$$x_m = \sqrt{\frac{q}{16\pi\epsilon_0 E}}. \quad (2.46)$$

Substituindo a Equação (2.46) na Equação (2.45) é possível obter a energia potencial máxima (E_{pmax}) para qual o elétron está sujeito.

$$E_{pmax} = -\sqrt{\frac{qE}{4\pi\epsilon_0}} = -2qEx_m. \quad (2.47)$$

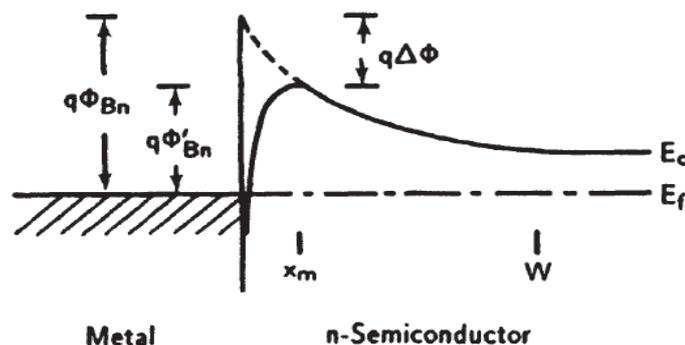
Com isso, o valor efetivo da função trabalho do metal pode ser escrito como $\Phi'_m = \Phi_m + E_{pmax} = \Phi_m - 2Ex_m$, onde $2Ex_m$ é o quanto a barreira será reduzida, sendo comumente representado como $\Delta\Phi$. Sendo assim, incluindo o efeito Schottky na Equação (2.37), temos:

$$\Phi'_B = |\Phi_M - \chi - \Delta\Phi|. \quad (2.48)$$

A presença do campo tende a extrair elétrons do metal, sendo que estes estarão submetidos a dois tipos de forças: a força de Lorentz (devido ao campo elétrico aplicado) e a força imagem (causada pela atração Coulombiana entre este elétron e a carga imagem, criando uma força atrativa que tende a puxar os elétrons de volta ao metal). A combinação destas duas forças resulta em uma redução do valor efetivo da função trabalho do metal e, conseqüentemente, em uma diminuição de Φ_B .

O raciocínio utilizado para um sistema metal/vácuo pode ser estendido para a junção metal/semicondutor desde que algumas considerações sejam feitas. Primeiro: a constante de permissividade no vácuo (ϵ_0) deve ser substituída pela constante dielétrica do semicondutor (ϵ_s). Segundo: o campo elétrico utilizado deve ser substituído pelo campo elétrico total presente na camada de depleção. A Figura 2.10 mostra um desenho esquemático para o caso metal/semicondutor.

Figura 2.10 – Queda da barreira Schottky devido da carga imagem.



Observe que o pico da barreira foi reduzido. Embora essa redução seja bastante pequena em comparação com a SBH, ela mostra-se bastante interessante devido a sua dependência quanto ao valor de \vec{E}_{\max} , que por sua vez, está relacionada com o valor da tensão externa através da Equação:

$$|\vec{E}_{\max}| = \sqrt{\frac{2qN}{\epsilon_s} \left(\varphi_i - V - \frac{k_B T}{q} \right)}, \quad (2.49)$$

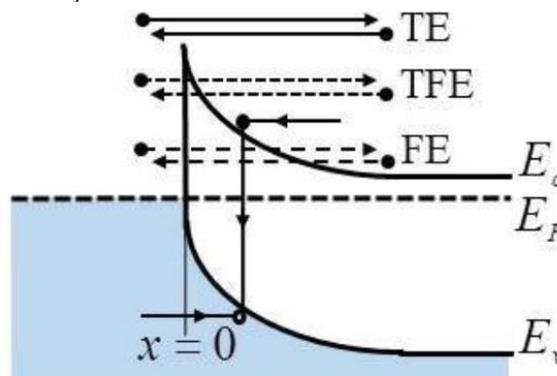
onde N é a densidade de *doping* por volume. Ou seja, além de depender da tensão, Φ_B também depende do valor referente ao nível de dopagem do semiconductor. Contudo, é importante mencionar que o valor de ϵ_s é muito maior que ϵ_0 , de modo que este efeito Schottky na junção metal/semiconductor é menor que na junção metal/vácuo. Estudos mais detalhados do efeito descrito acima podem ser vistos em livros texto como (LI, 2011; SZE, KWOK, 2007; NEAMEN, 2012).

2.4 Emissão Termiônica

Enquanto que na junção p-n a corrente é caracterizada essencialmente pelos portadores de carga minoritários, na junção Schottky a corrente será principalmente devido aos portadores de carga majoritários, ou seja, elétrons para semicondutores do tipo n e lacunas para semicondutores do tipo p.

Existem três tipos de mecanismos de condução que podem descrever o comportamento da corrente em junções Schottky: Emissão Termiônica (TE), Emissão de Campo Termiônica (TFE) e Emissão de Campo (FE), nos quais está inclusa a contribuição referente ao tunelamento de portadores de carga através da barreira de potencial. A Figura 2.11 ilustra a ocorrência desses três efeitos.

Figura 2.11 – mecanismos de condução.



Fonte: Adaptada de (BARTOLOMEO, 2016).

A contribuição relativa do mecanismo de condução depende fortemente do parâmetro de tunelamento, definido como:

$$E_{00} = \frac{qh}{4\pi} \sqrt{\frac{N}{\epsilon_s m^*}}, \quad (2.50)$$

onde N é a densidade de *doping* por volume no semiconductor, q é carga do elétron, m^* é a massa efetiva do portador de carga e ϵ_s é a permissividade elétrica do semiconductor (SZE, KWOK, 2007). Na tabela 2.1 é mostrado a relação existente entre a temperatura e o parâmetro de tunelamento E_{00} para a determinação do mecanismo dominante.

Tabela 2.1 – Mecanismos de Condução.

Mecanismo de condução dominante	
Emissão Termiônica	$E_{00}/k_B T \leq 0,2$
Emissão de Campo Termiônica	$0,2 < E_{00}/k_B T \leq 5$
Emissão de Campo	$E_{00}/k_B T > 5$

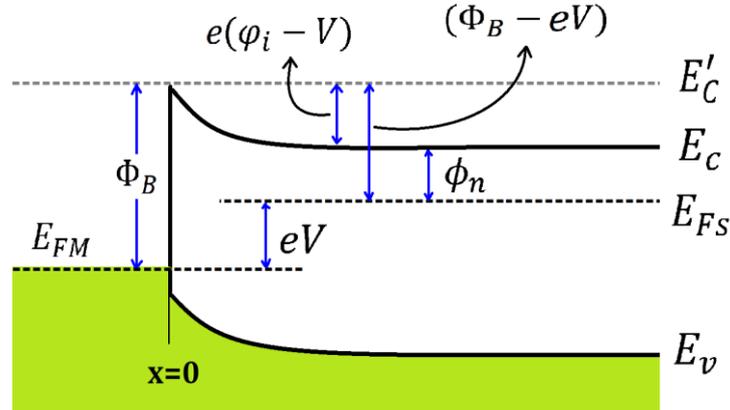
Fonte: Dados da tabela retirados de (BARTOLOMEO, 2016).

Como pode ser visto através da Equação (2.50) e da Tabela 2.1, o mecanismo de condução é fortemente dependente da quantidade de dopantes no semiconductor. Além dos meios de condução citados acima, existem outros mecanismos que podem contribuir para a corrente na junção metal/semiconductor (M/S), como por exemplo, geração/recombinação, difusão de elétrons na região de depleção, ou difusão de lacunas a partir do metal (as quais penetram no semiconductor e se recombinam na região de depleção), corrente de fuga, a qual é ocasionada pelo alto valor do campo elétrico que ocorre nas extremidades do contato metálico e corrente interfacial devido às imperfeições existentes na interface M/S.

Para a consideração do mecanismo de emissão termiônica, é necessária a condição de que a altura da barreira (SBH) seja muito maior que $k_B T$, de modo que a aproximação de Maxwell-Boltzmann seja aplicável e que o equilíbrio térmico não seja afetado por esse processo. É necessário também que a energia de Fermi no semiconductor seja plana em toda a região de depleção. Devido a essas suposições, a forma do perfil da barreira torna-se irrelevante e o fluxo de corrente dependerá apenas da altura da barreira (SZE, KWOK, 2007). A Figura

2.12 mostra o diagrama de uma barreira unidimensional com a aplicação de uma tensão de polarização direta V .

Figura 2.12 – Diagrama da barreira de potencial com a aplicação de uma tensão de polarização direta.



Fonte: Próprio Autor.

A densidade de corrente ($J_{S \rightarrow M}$)¹ que flui do semicondutor para o metal é mensurada pela equação de Richardson, a qual pode ser descrita através de propriedades básicas dos elétrons no semicondutor. Tem-se que

$$J_{S \rightarrow M} = q \int_{E'_c}^{\infty} v_x dn(E), \quad (2.51)$$

onde E'_c é a energia mínima a ser adquirida pelos elétrons para que, estes, possam fluir do semicondutor para o metal, v_x é a velocidade dos elétrons e $dn(E)$ é a densidade de elétrons em um intervalo de energia incremental. Para o caso de uma junção metal/semicondutor tipo n ideal, $dn(E)$ pode ser obtida através da Equação (2.5) e reescrita como:

$$dn(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E - E_c} e^{\left(\frac{-(E - E_f)}{k_B T} \right)} dE. \quad (2.52)$$

Tendo em vista que $E_F = E_c - \phi_n$ e fazendo a consideração de que toda a energia do elétron que exceda o valor da banda de condução seja energia cinética, ou seja: $E - E_c = \frac{1}{2} m^* v^2$, tem-se que $\sqrt{E - E_c} = v \sqrt{\frac{m^*}{2}}$ e $dE = m^* v dv$. Substituindo esses valores na Equação (2.52),

¹ O subscrito $S \rightarrow M$ indica a direção do fluxo de elétrons, entretanto, é importante lembrar que a direção da corrente convencional é oposta ao fluxo de elétrons.

$$dn(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} v \sqrt{\frac{m^*}{2}} e^{-\left(\phi_n + \left(\frac{m^* v^2}{2} \right) \right) / k_B T} m^* v dv. \quad (2.53)$$

Reorganizando os termos, a Equação (2.53) pode ser escrita como:

$$dn(E) \approx 2 \left(\frac{m^*}{h} \right)^3 e^{\left(\frac{-\phi_n}{k_B T} \right)} e^{\left(\frac{-m^* v^2}{2k_B T} \right)} (4\pi v^2 dv), \quad (2.54)$$

onde $(4\pi v^2 dv)$ indica um diferencial de volume, podendo ser substituído por $(dv_x dv_y dv_z)$.

Com isso, fazendo uma decomposição vetorial para a velocidade da Equação (2.54) ($v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$) e substituindo toda a Equação (2.54) na Equação (2.51), tem-se

$$J_{S \rightarrow M} = 2q \left(\frac{m^*}{h} \right)^3 e^{\left(\frac{-\phi_n}{k_B T} \right)} \int_{v_{xmin}}^{\infty} v_x e^{\left(\frac{-m^* v_x^2}{2k_B T} \right)} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{\left(\frac{-m^* v_y^2}{2k_B T} \right)} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{\left(\frac{-m^* v_z^2}{2k_B T} \right)} dv_z. \quad (2.55)$$

Pode-se resolver cada integral da Equação (2.55) de maneira independente uma da outra. As integrais na direção de dv_y e dv_z apresentarão valores iguais. Utilizando a integral conhecida $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-Cx^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{C}}$ (resolvida através de uma mudança para coordenadas polares), onde C é uma constante:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{\left(\frac{-m^* v_y^2}{2k_B T} \right)} dv_y = \int_{-\infty}^{\infty} e^{\left(\frac{-m^* v_z^2}{2k_B T} \right)} dv_z = \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m^*}}. \quad (2.56)$$

Já para a integral na direção dv_x ,

$$\int_{v_{xmin}}^{\infty} v_x e^{\left(\frac{-m^* v_x^2}{2k_B T} \right)} dv_x = \frac{k_B T}{m^*} e^{\left(\frac{-m^* v_x^2}{2k_B T} \right)}, \quad (2.57)$$

onde v_{xmin} é a velocidade mínima na direção x para que os elétrons consigam se sobrepôr a barreira e chegar até o metal. Ou seja, $\frac{1}{2} m^* v_{xmin}^2 = q(\phi_i - V)$. Com isso, substituindo os resultados das integrais das equações (2.56) e (2.57) na Equação (2.55)

$$J_{S \rightarrow M} = 2q \left(\frac{m^*}{h} \right)^3 e^{\left(\frac{-\phi_n}{k_B T} \right)} \frac{k_B T}{m^*} e^{\left(\frac{-m^* v_x^2}{2k_B T} \right)} \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m^*}} \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m^*}}. \quad (2.58)$$

Reorganizando os termos,

$$J_{S \rightarrow M} = \frac{4\pi q m^* k_B}{h^3} T^2 e^{-\frac{(\Phi_B - qV)}{k_B T}}. \quad (2.59)$$

Conhecendo o valor de $J_{S \rightarrow M}$, é possível obter o valor da corrente $I_{S \rightarrow M}$ que flui do semiconductor para o metal multiplicando o valor dessa densidade de corrente pela área A da junção Schottky, ou seja, $I_{S \rightarrow M} = A \cdot J$. Sendo assim, tem-se que:

$$I_{S \rightarrow M} = A \frac{4\pi q m^* k_B^2}{h^3} T^2 e^{-\frac{\Phi_B - qV}{k_B T}} = AA^* T^2 e^{-\frac{\Phi_B - qV}{k_B T}}, \quad (2.60)$$

onde

$$A^* = \frac{4\pi q m^* k_B}{h^3} \quad (2.61)$$

é a constante de Richardson ($A^* = 1,12 \times 10^6 \text{ Am}^{-2} \text{ K}^{-2}$ para n-Si e $A^* = 3,2 \times 10^5 \text{ Am}^{-2} \text{ K}^{-2}$ para o p-Si). Um fato importante a ser mencionado é que a constante de Richardson deveria depender apenas das propriedades do semiconductor. Entretanto, as propriedades do metal, inhomogeneidades referentes à SBH (devido à camada interfacial, entre outras causas), podem ocasionar alteração no valor desta referida constante (BARTOLOMEO, 2016).

Tendo em vista que valor de Φ_B é independente de V (junção ideal), a corrente $I_{M \rightarrow S}$ que flui do metal para o semiconductor também não será alterada devido à aplicação de tensão. Sendo assim, não havendo a incidência de luz na junção, a corrente $I_{M \rightarrow S}$ possuirá modulo igual, porém sentido oposto, ao da corrente $I_{S \rightarrow M}$ para o caso de $V = 0 \text{ V}$. Para essa situação, pode-se dizer que

$$I_{S \rightarrow M} = -I_{M \rightarrow S} = AA^* T^2 e^{-\frac{\Phi_B}{k_B T}}. \quad (2.62)$$

onde foram ignorados alguns fatores, tais como a corrente dos portadores minoritarios e as recombinações elétrons/lacunas que ocorrem na região de depleção, dos quais as contribuições para o valor da corrente podem ser desprezados.

Por fim, somando as equações (2.60) e (2.62), obtém-se a expressão que descreve o comportamento da corrente total que atravessa a junção Schottky (I_d) para uma junção ideal, a qual depende tanto de V quanto de T :

$$I_d(T, V) = I_{S \rightarrow M} + I_{M \rightarrow S} = I_0 \left[e^{\left(\frac{qV}{k_B T}\right)} - 1 \right], \quad (2.63)$$

sendo I_0 dado por:

$$I_0(T) = AA^*T^2 e^{-\frac{\Phi_B}{k_B T}}. \quad (2.64)$$

O valor de I_0 representa o que se denomina corrente reversa de saturação do diodo, semelhante à corrente de difusão I_g para o caso de junções p-n. Quanto menor for o valor de I_0 , melhor é qualidade do diodo Schottky. Note que I_0 depende, de forma acentuada, dos valores de Φ_B e T . Sendo assim, uma variação (mesmo que pequena) de qualquer um desses dois parâmetros poderia apresentar alterações perceptíveis no valor de I_0 .

A relação corrente-tensão descrita pela Equação (2.63) é referente a um diodo ideal, onde considera-se que o valor de Φ_B seja independente da aplicação de tensão externa. Entretanto, para situações reais, o valor de Φ_B pode sofrer influência devido à efeitos como a redução pela carga imagem, camada de oxido, estados de superfície, dentre outros já mencionados anteriormente, passando assim, a depender da tensão externa (RHODERICK, WILLIAMS, 1988; SHARMA, 2012). Além disso, também pode ocorrer passagem de corrente devido a efeitos de Emissão de Campo e Emissão de Campo Termiônico, assim como inhomogeneidades na junção, fazendo assim, com que seja necessário inserir um fator de correção (η) na Equação (2.63), conhecido como “fator de idealidade”, sendo este, um número adimensional que leva em consideração dados obtidos de forma experimental. Para um diodo real com junção metal/semicondutor de boa qualidade o valor de η varia entre 1,0 e 1,2, sendo 1 para a junção ideal.

É importante mencionar que, para a junção real, também deve-se considerar a adição da resistência em série (R_s) do diodo, uma vez que a tensão efetiva aplicada na junção cai para $V_{eff} = V - R_s I$. Logo, considerando uma polarização direta, a Equação (2.63) torna-se:

$$I_d(T, V) = I_0 \left[e^{\left(\frac{q(V - R_s I)}{\eta k_B T} \right)} - 1 \right]. \quad (2.65)$$

Observa-se que para o caso de polarização direta, o qual ocorre para aplicação em dispositivos fotovoltaicos, a principal contribuição para a corrente que atravessa o diodo advém de $I_{S \rightarrow M}$, o qual aumenta exponencialmente com a tensão. Com a aplicação de uma tensão reversa, $I_{S \rightarrow M}$ é suprimida, restando apenas a contribuição da corrente $I_{M \rightarrow S} = -I_0$. É importante lembrar que, quando a tensão reversa atinge um valor crítico denominado de tensão de colapso (“*breakdown voltage*”), o alto campo elétrico presente na camada de depleção irá acelerar os portadores de carga à uma energia cinética alta o suficiente para que as colisões

entre esses portadores e os átomos da rede originem novos pares elétrons-lacunas, gerando um efeito “avalanche” e aumentando rapidamente a corrente reversa.

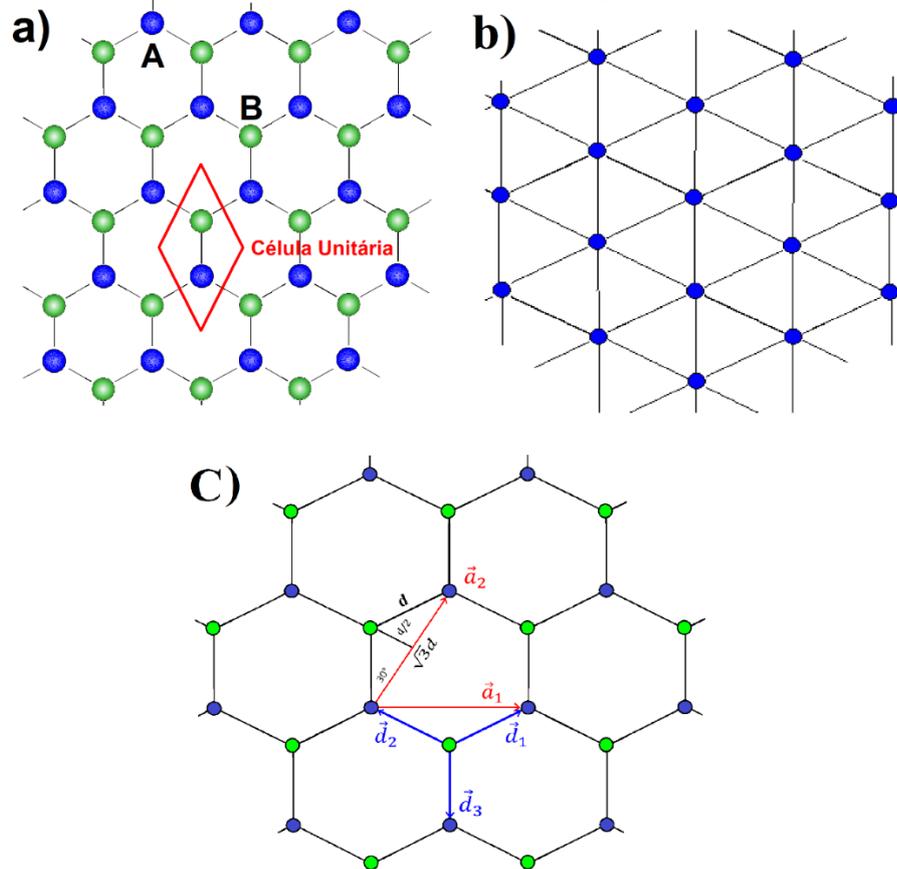
2.5 Grafeno

Um outro tópico muito importante para este trabalho é a compreensão quanto ao que é o grafeno e quais suas principais propriedades, assim como as principais tecnologias para células solares utilizando este material.

2.5.1 Estrutura atômica do grafeno

O grafeno é um cristal bidimensional alotrópico do carbono, podendo ser classificado como um semimetal, ou como um semicondutor com *gap* de energia igual a zero. Para um caso ideal, ou seja, com apenas uma camada e sem imperfeições, o grafeno nada mais é do que uma composição de hexágonos (Figura 2.13a) constituídos por átomos de carbono com ligações covalentes híbridas sp^2 , onde os átomos de carbono estão localizados nos vértices destes hexágonos, formando uma estrutura semelhante a uma colmeia de abelha (*honeycomb*).

Figura 2.13– a) Estrutura atômica do grafeno. O losango representa uma célula unitária. b) Estrutura atômica hexagonal de Bravais. c) Vetores básicos referentes à estrutura triangular (a_1 e a_2).



Note que na estrutura de rede *honeycomb* há a ausência de um átomo localizado na parte central do hexágono, gerando um não cumprimento das condições matemáticas requeridas pela definição de rede de Bravais devido a disparidade entre as estruturas atômicas de dois átomos adjacentes e fazendo assim, com que essa estrutura não possa ser caracterizada como uma estrutura atômica hexagonal de Bravais convencional, mostrada na Figura 2.13b. Entretanto, a rede *honeycomb* pode ser considerada como a associação de duas sub redes triangulares, sendo estas designadas como sub rede A e sub rede B (a qual apresenta uma rotação de 180° em relação a A) (DARTORA, JIMENEZ e ZANELLA, 2015), formando uma estrutura de Bravais com uma célula unitária constituída por dois átomos (como indicado no losango da Figura 2.13a). Observe, na Figura 2.13c, que os três primeiros vizinhos de cada ponto da sub rede A são pertencentes a sub rede B e vice-versa. Os vetores de translação para os primeiros vizinhos foram representados como d_1 , d_2 e d_3 e possuem módulos $d \approx 0,142 \text{ nm}$. Os vetores unitários do espaço real são indicados como a_1 e a_2 . Note que, através da relação de triângulos, é possível concluir que o módulo de a_1 e a_2 pode ser escrito como $a = \sqrt{3}d$, de modo que os vetores unitários e os vetores de translação para os três pontos mais próximos em relação a um determinado ponto da estrutura direta do grafeno podem ser descritos pelas equações (2.66) e (2.67), respectivamente.

$$\vec{d}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}d}{2}, \frac{d}{2}\right); \quad \vec{d}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}d}{2}, -\frac{d}{2}\right). \quad (2.66)$$

$$\vec{d}_1 = \frac{d}{2}(1, \sqrt{3}); \quad \vec{d}_2 = \frac{d}{2}(1, -\sqrt{3}); \quad \vec{d}_3 = d(1,0). \quad (2.67)$$

Conhecendo os vetores da rede no espaço real, pode-se determinar os vetores primitivos de rede no espaço recíproco:

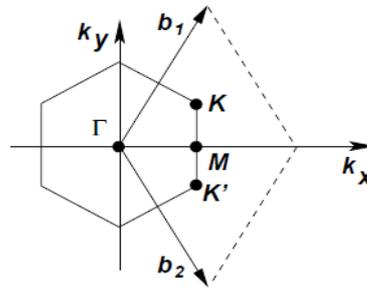
$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{3a}\right); \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3d} \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{3a}\right). \quad (2.68)$$

Na Figura 2.14 é mostrado a primeira zona de Brillouin referente à estrutura atômica do grafeno, assim como os vetores unitários dessa primeira zona de Brillouin ($|b_1| = |b_2| = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}$).

Os pontos K e K' mostrados na Figura 2.14 são conhecidos como pontos de Dirac e suas localizações no espaço dos momentos são dadas por:

$$\vec{K} = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{3a}\right); \quad \vec{K}' = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{3a}\right). \quad (2.69)$$

Figura 2.14 – Primeira Zona de Brillouin.



Fonte: (NETO *et al.* 2009).

A hibridação sp^2 entre um orbital "s" e dois orbitais "p" leva a uma estrutura trigonal plana com a formação de ligação σ entre átomos de carbono. O orbital "p" não afetado, que é perpendicular à estrutura plana, pode se ligar covalentemente aos átomos de carbono vizinhos, levando à formação de uma banda π . Enquanto as ligações σ são responsáveis pela maior parte da energia de ligação entre os átomos de carbono e pelas propriedades elásticas da camada de grafeno, os orbitais que constituem a banda π são os responsáveis pelas propriedades elétricas e ópticas (NETO *et al.* 2009; DARTORA, JIMENEZ, ZANELLA, 2015).

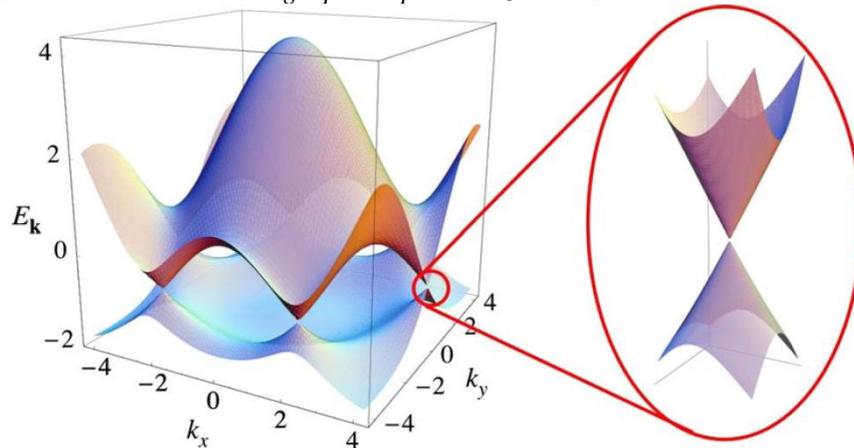
A relação de dispersão referente à camada única de grafeno pode ser obtida através do modelo "tight-binding" a partir da solução Hamiltoniana característica do sistema, considerando as interações eletrônicas entre os primeiros átomos vizinho. Utilizando a aproximação pertinente somente às bandas π , a energia deste sistema apresentará duas possíveis soluções, possuindo módulos iguais, porém, sinais opostos. Cada uma dessas funções determinará uma banda de energia no grafeno, dadas por:

$$E^{\pm}(k_x, k_y) = \pm\gamma_0 \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}ak_x}{2}\right)\cos\left(\frac{ak_y}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{ak_y}{2}\right)}, \quad (2.70)$$

onde k_x e k_y são as componentes do vetor de momento \vec{k} e γ_0 é o valor da integral de transferência referente aos orbitais associados aos primeiros átomos vizinhos ($2,9 < \gamma_0 < 3,1$ eV) (BONACCORSO *et al.* 2010; REICH, MAULTZSCH, THOMSEN, 2002). Tendo em vista que o grafeno é constituído por um plano bidimensional, seus vetores de onda são constituídos apenas pelas componentes k_x e k_y , localizados no plano (x, y) , não possuindo componente k_z devido as ligações π serem perpendiculares a esse plano. O sinal negativo na Equação (2.70) representa a banda de valência, enquanto o positivo representa a banda de condução. Na Figura 2.15 estão mostradas as bandas de valência e de condução para toda a primeira zona de Brillouin (BZ). Observe que as bandas de condução e valência se tocam nos

pontos de Dirac da primeira zona de Brillouin, de modo que, nesses seis pontos, a banda de energia proibida é zero. Levando em conta que cada átomo de carbono contribui com um elétron para os orbitais que constituem as ligações π e σ , a banda de valência está completamente preenchida, enquanto a banda de condução estará completamente desocupada.

Figura 2.15 – Estrutura de banda de energia para a primeira zona de Brillouin.



Fonte: (NETO *et al.* 2009).

É importante mencionar que, para um filme ideal em $T = 0\text{ K}$, tanto o potencial químico do grafeno, quanto seu nível de Fermi estarão localizados nos pontos de Dirac, possuindo, ambos, valor nulo. Para energias em torno dos pontos de Dirac, pode-se considerar a relação de dispersão como linear e, neste caso, os elétrons se comportam como férmions de Dirac sem massa, de modo que seus espectros de energia se assemelham ao de partículas relativísticas sem massa em um espaço-tempo de (1+2) dimensões, sendo uma dimensão temporal e duas espaciais (DARTORA, JIMENEZ e ZANELLA, 2015). Com isso, é possível mostrar que a Equação (2.70), nas proximidades do ponto K (e K'), pode ser reduzida para (NETO *et al.* 2009):

$$E = \pm \hbar |\vec{k} - \vec{K}| V_F, \quad (2.71)$$

onde V_F é a velocidade de grupo eletrônica (velocidade de Fermi), dada por: $V_F = \sqrt{3}\gamma_0 a / 2\hbar \approx 10^6\text{ m/s}$ (BONACCORSO *et al.* 2010).

2.5.2 Potencial Químico (Nível de Fermi)

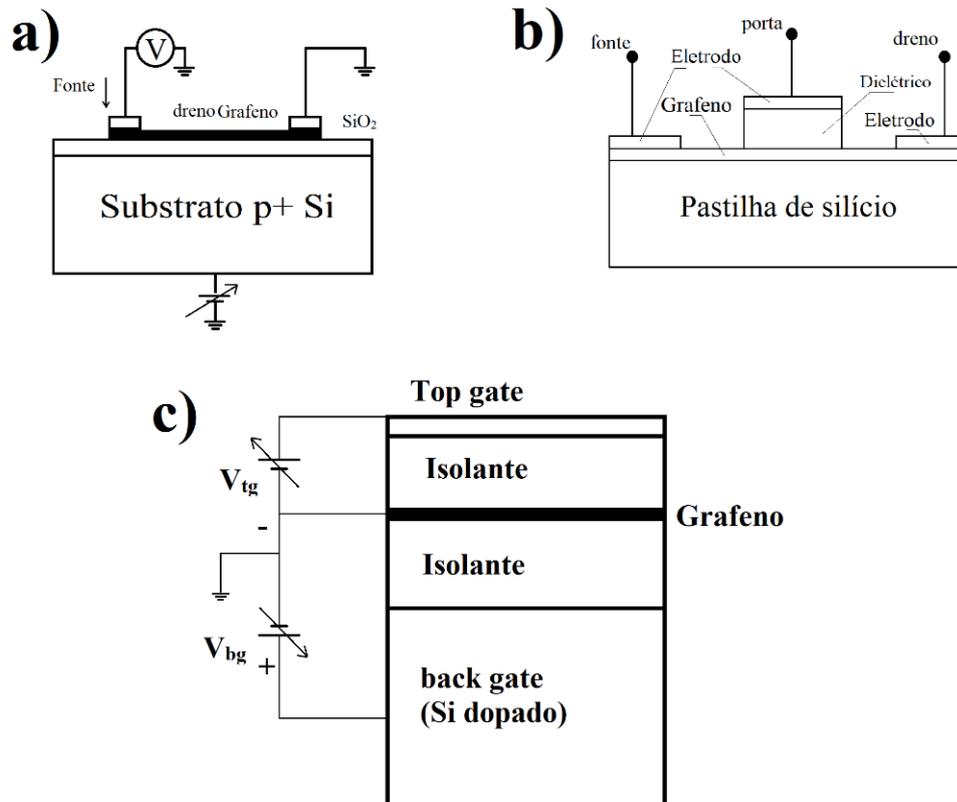
A transferência de cargas para o grafeno gera um deslocamento em seu nível de Fermi e, conseqüentemente, uma modificação no valor de sua função trabalho. O valor da variação do nível de Fermi (ou o potencial químico) do grafeno ($\Delta\mu_g$) pode ser obtido usando a seguinte equação (FALKOVSKY, PERSHOGUBA, 2007; CHRISTENSEN, 2011):

$$\Delta\mu_g = \Delta E_F = \hbar V_F \sqrt{|n|\pi}, \quad (2.72)$$

onde \hbar é a constante reduzida de Planck, V_F é a velocidade de Fermi para grafeno (10^6 m/s) e n a densidade de portadores de carga transferidos para o grafeno. Note que a variação do nível de Fermi do grafeno depende apenas da variação da densidade de portadores (uma vez que os demais parâmetros da equação são constantes).

Uma das maneiras de alterar a densidade de portadores é através da aplicação de tensão, podendo esta, ser entre um meio externo e a fita única de grafeno, entre duas fitas paralelas de grafeno, ou entre um meio externo e uma das fitas paralelas, dependendo da geometria do dispositivo que está sendo analisado. A esse processo de aplicação de tensão, é dado o nome de “*gate voltage*”, a qual pode ocorrer de diferentes formas, como ilustrado na Figura 2.16.

Figura 2.16 – Representação esquemática de diferentes tipos de *gate voltage*. a) *Back gate voltage* entre um substrato de silício e uma fita de grafeno; b) *top gate voltage* e c) *top gate voltage*, simultaneamente à aplicação de *back gate voltage*.



Fonte: Adaptada de (WIRTH, SOUSA, FRAGA, 2019b).

Na Figura 2.16a, é mostrado um exemplo no qual um filme de grafeno é depositado sobre um substrato de óxido de silício, com espessura bem definida, a qual está apoiada em silício altamente dopado. Essa estrutura, a qual pode ser denominada como “*back gate voltage*”

(V_{bg}), proporciona um campo elétrico similar ao que ocorre no interior de um capacitor de placas paralelas, onde o grafeno e a superfície do silício altamente dopado podem ser considerados como as placas deste capacitor e o SiO_2 como o dielétrico entre estas placas (CRACIUN *et al.* 2011). Para valores da espessura do dielétrico maior que 200 nm, de modo que a capacitância quântica do grafeno pode ser negligenciada (SARMA *et al.* 2011), a densidade de portadores de carga no grafeno devido a aplicação de V_{bg} é dada por:

$$n_{V_{bg}} = \frac{c_{ox}V_{bg}}{e} - n_0 = \frac{\varepsilon_d \varepsilon_0 V_{bg}}{de} - n_0, \quad (2.73)$$

onde n_0 é a densidade de portadores intrínsecos do grafeno. A capacitância por unidade de área c_{ox} , também conhecida como capacitância oxidada, é referente à estrutura grafeno/ SiO_2 /Si e pode ser definida como $c_{ox} = \varepsilon_d \varepsilon_0 / d$, sendo d a espessura e $\varepsilon_d = 3,9$ a constante dielétrica da camada de SiO_2 .

A Figura 2.16b mostra o esquema conhecido como “*Top Gate Voltage*” (V_{tg}) e, assim como no caso da *Back Gate Voltage*, também ocasiona um campo elétrico semelhante ao de um capacitor de placas paralelas. Uma maneira de otimizar a *Top Gate Voltage* é através da substituição do SiO_2 por h-Bn, o qual é possível produzir dielétricos com espessuras menores e, conseqüentemente, incrementar a transferência de cargas para o grafeno. A densidade de portadores de carga no grafeno devido a aplicação de V_{tg} pode ser definida como:

$$n_{V_{bg}} = \left(\frac{eV_{ch}}{\hbar V_F \sqrt{\pi}} \right)^2, \quad (2.74)$$

sendo V_{ch} a tensão no canal (sobre o grafeno), a qual depende da diferença de potencial entre a porta fonte e a porta dreno (V_{ds}), bem como da diferença de potencial entre a porta *gate* e a porta fonte (V_{gs}) (XIA *et al.* 2009). Devido a espessura diminuta do h-Bn, tornasse necessário levar em consideração a capacitância quântica do grafeno.

Um sistema ainda mais eficiente para aplicação de *gate voltage* é o uso simultâneo de *back gate voltage* e *top gate voltage*, de acordo com o esquema mostrado na Figura 2.16c. É possível relacionar, tanto os campos elétricos referentes aos sistemas de *top gate* e *back gate*, quanto o potencial elétrico do grafeno (V_{gr}), através das seguintes equações:

$$V_{bg} - V_{tg} = E_b d_b; \quad V_{gr} - V_{tg} = E_t d_t, \quad (2.75)$$

onde V_{bg} e V_{tg} são as tensões aplicadas no eletrodo de topo (*top gate*) e de fundo (silício altamente dopado), E_t e E_b são os campos elétricos entre o eletrodo de topo e o grafeno e entre

o grafeno e o eletrodo de fundo, respectivamente. Através de lei de Gauss, considerando-se que a camada de grafeno possui densidade de carga q , tem-se que $\varepsilon_t d_t - \varepsilon_b d_b = q$, sendo d_t e d_b as espessuras dos dielétricos referentes aos capacitores do topo e do fundo, ε_t a constante dielétrica do *top gate* e ε_b a constante dielétrica do *back gate*. Com isso, chega-se a seguinte equação:

$$\frac{\varepsilon_t}{d_t} V_{tg} + \frac{\varepsilon_b}{d_b} V_{bg} = (1 + \alpha) \frac{\varepsilon_t}{d_t} V_{gr} - q, \quad (2.76)$$

sendo $\alpha = \frac{\varepsilon_b}{d_b} / \frac{\varepsilon_t}{d_t}$. Note que o valor de α corresponde ao valor da razão entre a capacitância *back gate* e a capacitância *top gate*, por unidade de área (PATI, ENOKI, RAO, 2011).

No grafeno intrínseco ideal (sem imperfeições, sem dopagem química e sem aplicação de tensão externa) o valor do nível de Fermi está localizado nos pontos de Dirac. Contudo, para o grafeno real, existe uma densidade de carga intrínseca (n_0) não nula, que pode ser proveniente da presença de moléculas adsorvidas (ocasionadas pelo contato com a atmosfera, por exemplo), devido aos resíduos provenientes dos processos de fabricação e também pela interação com o substrato, de forma que o nível de Fermi não está localizado nos pontos de Dirac (o nível de Fermi é deslocado para cima, ou para baixo, dependendo do tipo de carga adquirida). O valor da *gate voltage* aplicada, a qual ocasiona o retorno da posição do nível de Fermi aos pontos de Dirac é denominada de tensão de Dirac (V_D).

Outra maneira de alterar o valor da função trabalho do grafeno é através de dopagem química, onde a dopagem com portadores positivos acarreta o deslocamento do nível de Fermi para baixo (em relação ao nível de energia do ponto de Dirac, considerado como zero) e a dopagem com portadores negativos, acarreta o deslocamento do nível de Fermi para cima.

Utilizando elementos penta valentes como fósforo e arsênio, aos quais resultarão em uma dopagem tipo p para o grafeno, foram elaboradas alterações nos valores da função trabalho do grafeno (Φ_G) devido aos efeitos da dopagem química por meio de um reator de Deposição de Vapor Químico Metal Orgânico (MOCVD), de modo que verificou-se uma redução no valor do nível de Fermi e, conseqüentemente, um aumento na função trabalho de 4,5 eV (grafeno não dopado) para 4,7 eV (dopado com fósforo) e 4,8 eV (dopado com arsênio) (KLEIN, COHEN-ELIAS, SARUSI, 2018). Através de uma abordagem de co-dopagem com cloreto de ouro (AuCl_3) e nanofios de prata (Ag NWS) com uma concentração molar de AuCl_3 variando de 1 a 10 mM, enquanto que a fração de Ag NWS é fixada em 0,1% em peso, atingiu-se uma função trabalho de 4,81 eV (SHIN *et al.* 2017). Foi estudado também a sintetização de

filmes de grafeno em folhas de Cobre por deposição química a vapor, onde foram analisadas situações com seis tipos diferentes de cloretos de metal funcionando como dopantes. Através de dados da espectroscopia de fotoemissão ultravioleta, observou-se que para o grafeno dopado com uma concentração molar de 20 mM de AuCl₃, IrCl₃, MoCl₃, OsCl₃, PdCl₂ e RhCl₃, os valores da função trabalho do grafeno aumentaram de 4,2 eV para 5,0 eV, 4,9 eV, 4,8 eV, 4,68 eV, 5,0 eV e 5,14 eV, respectivamente (KWON, CHOI, KIM, 2012).

Para uma dopagem tipo n, estruturas em forma de pétala, compostas de 5 a 25 camadas de grafeno, foram sintetizadas usando a deposição química de vapor de plasma por micro-ondas. As amostras foram dopadas através de uma intercalação do carbono com potássio. Essa intercalação fornece uma maior proporção de potássio para carbono, o que produz uma maior transferência de carga e, portanto, diminui a função trabalho. Observou-se uma diminuição consistentemente da função trabalho em 2,4 a 2,8 eV em relação às amostras não intercaladas. Além disso, verificou-se que, para temperaturas abaixo de 480K, o material era relativamente estável, perdendo essa estabilidade em temperaturas acima de 580K (MCCARTHY, 2013).

Em um estudo teórico, utilizando a Teoria Funcional da Densidade (DFT), foram investigados, tanto as propriedades da estrutura eletrônica, como a função trabalho do grafeno dopado com diferentes dopantes metálicos (Li, Na, K, Rb, Cs, B, Ca, Mg, Sr e Ti) em diferentes concentrações. Dentre os elementos utilizados, os que resultaram em menores valores para a função trabalho do grafeno foram Cs, Rb, K, Na e Li, onde os valores de Φ_G foram 2,05 eV, 2,18 eV, 2,23 eV, 2,45 eV e 2,57 eV, respectivamente (LEGESSEA *et al.* 2017). Observe que estes resultados apresentam uma boa concordância com o valor relatado experimentalmente no caso do grafeno dopado com K (MCCARTHY, 2013).

Outro efeito que também pode resultar em uma alteração na densidade de cargas no grafeno (e conseqüentemente, em seu nível de Fermi) é a junção deste com materiais, condutores ou semicondutores, que possuam valores para o nível de Fermi distintos do valor de E_F do grafeno. Para o exemplo de uma junção p-G/n-Si, a variação da densidade de elétrons no grafeno é a mesma variação da densidade de lacunas localizadas na região de depleção de semicondutores, podendo ser obtida através da Equação (2.77) (BARTOLOMEO, 2016):

$$n(V) = -\Delta n_{dep} = -\sqrt{\frac{2\varepsilon_s N}{q}} \left(\sqrt{(\phi_i - V - k_B T/q)} - \sqrt{(\phi_i - k_B T/q)} \right), \quad (2.77)$$

sendo ϕ_i o potencial elétrico na região de depleção (conhecido como potencial embutido) e ϵ_s a constante dielétrica do semicondutor. Através da Equação (2.77) é possível observar que o nível de Fermi do grafeno sofrerá variações, tanto em função da temperatura, quanto da tensão externa aplicada, alterando assim o valor de sua função trabalho. Com isso, a barreira de potencial grafeno/semicondutor também pode ser alterada, conforme mencionado anteriormente. No entanto, devido aos pequenos valores de tensão em uma célula solar, esse deslocamento é muito pequeno e pode ser negligenciado.

2.5.3 Plásmon-Poláríton de Superfície (SPP)

Antes de falar sobre os plásmon-polárítons no grafeno (GSPPs), é importante definir primeiro o que são os plásmon-polárítons de superfícies no metal (SPPs – do inglês “*Surface Plasmon-Polaritons*”). O plásmon-poláríton é uma “quasipartícula” que resulta do acoplamento entre os fótons e os elétrons livres no material, de modo que, no caso dos SPPs, esse acoplamento ocorre ao longo de uma superfície. No panorama da Física Clássica, os SPPs podem ser visualizados como uma onda eletromagnética superficial que se propaga na interface entre o metal e o dielétrico, decaindo de forma exponencialmente com a distância na direção perpendicular à interface, resultando assim, em um confinamento da luz na interface metal/dielétrico (ANDRADE-NETO, NETO, JORIO, 2017).

No grafeno, a geração de carga devido à absorção de luz pode ocorrer em uma ampla faixa de comprimentos de onda (devido a inexistência de uma faixa de energia proibida, uma vez que as bandas de condução e valência se encontram nos pontos de Dirac), incluindo as faixas referentes ao ultravioleta, ao visível e ao infravermelho, o que não é possível com a utilização de metais. Outra característica importante no grafeno é que os elétrons se comportam como férmions de Dirac sem massa e estão praticamente livres na direção perpendicular ao plano. Isto concede ao grafeno excelentes propriedades, tais como, portadores de carga (elétrons e lacunas) com relativa alta mobilidade e longa propagação média livre, bem como densidade de portadores de carga gerenciados via *gate voltage* e/ou dopagem química, apresentando algumas vantagens em comparação com os metais (DARTORA, JIMENEZ, ZANELLA, 2015). Dito isso, apesar dos SPPs e GSPPs serem provenientes de processos idênticos, suas características físicas são diferentes. Um exemplo disso é que, enquanto que nos metais os modos SPPs podem ser apenas do tipo transversal magnético (TM - a qual a polarização do campo elétrico ocorre paralelamente ao plano de incidência), no grafeno, eles podem ser tanto

TM, quanto transversal elétrico (TE), onde a polarização ocorre perpendicularmente ao plano de incidência (WIRTH, SOUSA, FRAGA, 2019b).

2.5.4 Condutividade e permissividade elétrica

Para detalhar a condutividade, é necessário antes, mostrar o relacionamento do potencial químico (μ) com o nível de Fermi, tal como as equações que determinam o valor do potencial químico, da densidade de carga (n) e do tempo de relaxamento dos elétrons (τ) referentes ao grafeno. Sendo μ_m a mobilidade de carga do grafeno e considerando a relação $k_B T/\mu$ apresenta um valor muito pequeno (admitido que a temperatura ambiente é $T = 300\text{ K}$), é possível afirmar que (CHRISTENSEN, 2011; ZHANG *et al.* 2012):

$$\mu \approx E_F \left[1 - \frac{\pi}{12} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right) \right] \approx E_F \approx \hbar V_F \sqrt{\pi}, \quad (2.78)$$

$$n = \frac{\mu^2}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{\pi V_F^2}, \quad (2.70)$$

$$\tau = \frac{\mu_m \mu}{q V_F^2}. \quad (2.80)$$

A condutividade total (σ) pode ser obtida através da soma das condutividades referentes às transições intrabanda (dentro de uma mesma camada, seja ela de valência ou de condução) e a interbanda (entre a camada de valência e de condução). Com isso, temos que $\sigma = \sigma_{intra} + \sigma_{inter}$.

Fazendo uso dos parâmetros apresentados nas equações (2.78), (2.79) e (2.80), pode-se escrever a equação para a condutividade do grafeno como (FALKOVSKY, PERSHOGUBA, 2007; GUSYNIN, SHARAPOV, CARBOTTE, 2007):

$$\sigma = \frac{q^2(\omega + i\tau^{-1})}{i\pi\hbar^2} \left[\frac{1}{(\omega + i\tau^{-1})} \int_0^\infty E \left(\frac{\delta F(E)}{\delta E} - \frac{\delta F(-E)}{\delta E} \right) dE - \int_0^\infty \frac{F(-E) - F(E)}{(\omega + i\tau^{-1})^2 - 4\left(\frac{E}{\hbar}\right)^2} dE \right], \quad (2.81)$$

sendo ω a frequência do fóton incidente, q a carga do elétron e $F(E) = \{1 - e^{(E-\mu)/k_B T}\}^{-1}$. Após algumas manipulações matemáticas, temos que (FALKOVSKY, PERSHOGUBA, 2007; GAN, CHU, LI, 2012):

$$\sigma_{intra}(\omega, \mu) = \frac{iq^2\mu}{(\omega + i\tau^{-1})\pi\hbar^2}, \quad (2.82)$$

$$\sigma_{inter}(\omega, \mu) = \frac{q^2}{4\hbar} \left[1 + \frac{i}{\pi} \ln \frac{\hbar(\omega + i\tau^{-1}) - 2\mu}{\hbar(\omega + i\tau^{-1}) + 2\mu} \right]. \quad (2.83)$$

Observe que para $\mu = 0$, não haverá condução intrabanda ($\sigma_{intra} = 0$) e a condução interbanda apresentará um valor $\sigma_{inter} = \frac{q^2}{4\hbar} \approx 6,084 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$. Esse valor é conhecido como condutividade universal do grafeno (σ_0), sendo valido para qualquer frequência, o que significa que, mesmo considerando o grafeno ideal, ou seja, sem densidade de carga no ponto de Dirac, a sua condutividade não é nula (MAK *et al.* 2008).

Uma outra maneira de determinar a condutividade do grafeno é através da Equação (2.84) (mostrada abaixo). Entretanto, os valores da condutividade fornecidos por esta equação são dados em condutividade de filme (com espessura uniforme) em Siemens (S). De forma sucinta, para transformar a condutividade de filme em condutividade de volume (S/m) é necessário dividir o valor desta referida condutividade pela espessura do filme (ZHAN *et al.* 2013).

$$\frac{\sigma(\Omega)}{\varepsilon_0 c} = 4\alpha \frac{i}{\Omega} + \pi\alpha \left[\vartheta(\Omega - 2) + \frac{i}{\pi} \ln \left| \frac{\Omega - 2}{\Omega + 2} \right| \right] \quad (2.84)$$

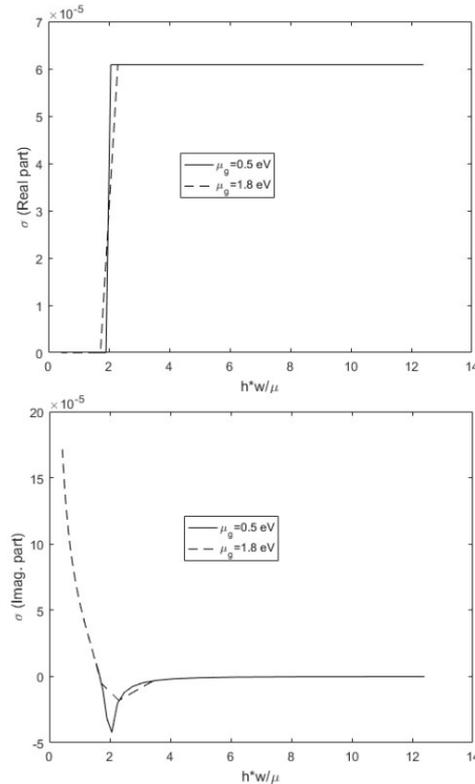
Para o caso da Equação (2.84), $\Omega = \hbar\omega/\mu$ é a frequência normalizada (sem unidade), $\alpha = (\hbar c q^2 / 4\varepsilon_0) \approx 1/137$ é o que se denomina de “*fine structure*” e $\vartheta(x)$ é a função “*Heaviside step*”.

Embora pareçam diferentes, as Equações (2.81) e (2.84) apresentam resultados idênticos. Na Figura 2.17 estão mostrados os gráficos da parte real e imaginária do grafeno isolado (com mobilidade de carga igual a $3,39 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (SHAO *et al.* 2013)) em função de $\Omega = \hbar\omega/\mu$, na qual variou-se o comprimento de onda entre $0,2 \mu\text{m}$ e $1,6 \mu\text{m}$. Utilizou-se $\mu = 0,5 \text{ eV}$ (linha sólida) e $\mu = 1,8 \text{ eV}$ (linha tracejada).

Observe, na parte superior da Figura 2.17, que para $\Omega = \hbar\omega/\mu \approx < 2$, ou seja, para valores de potencial químico $\mu \approx > \hbar\omega/2$, a parte real da condutividade do grafeno é praticamente nula, não existindo interações interbanda e que, para $\mu \approx < \hbar\omega/2$, a parte real da condutividade possui o valor da condutividade universal.

Como dito anteriormente, o nível de Fermi (E_F), para um grafeno ideal, está localizado no ponto de Dirac. Entretanto, é possível mover esse nível de Fermi para cima ou para baixo, através da aplicação de *gate voltage* ou dopagem química, de forma que a modificação da densidade de carga proporciona a alteração do valor da condutividade. Um exemplo disto é que, utilizando o esquema de *back gate voltage* descrito na seção 3.2, é possível

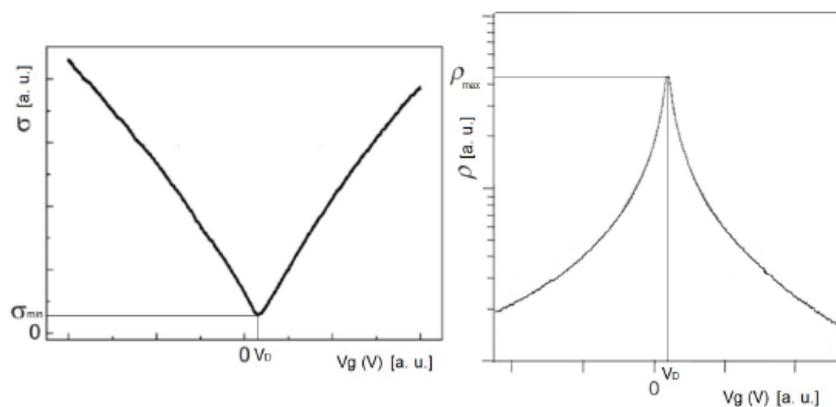
Figura 2.17 – Parte superior: Componente real da condutividade referente a uma camada de grafeno. Parte inferior: Componente imaginária da condutividade de uma camada de grafeno (ambos os casos função de Ω).



Fonte: (WIRTH, SOUSA, FRAGA, 2019b).

aferir a dependência da condutividade e da resistividade do grafeno em função do valor da tensão aplicada entre o silício e o grafeno. A Figura 2.18 mostra os gráficos referentes à condutividade (V_{bg}, σ) e resistividade (V_{bg}, ρ) do grafeno.

Figura 2.18 – Parte esquerda – Exemplo de gráfico da condutividade em função da gate voltage para um transistor com canal constituído por grafeno. Parte direita - Exemplo de gráfico da resistividade em função gate voltage.



Fonte: (WIRTH, SOUSA, FRAGA, 2019b).

Observa-se que, com o aumento do módulo da *back gate voltage*, o valor da condutividade do grafeno aumenta, independentemente se essa tensão aplicada ao silício altamente dopado é positiva (e negativa no grafeno, ocasionando a transferência de elétrons

para o grafeno) ou negativa (e positiva no grafeno, ocasionando a transferência de lacunas para o grafeno).

Vale salientar, como mencionado anteriormente, que em uma situação real o nível de Fermi não estará localizado nos pontos de Dirac. Sendo assim, mesmo sem a aplicação de *gate voltage*, o grafeno possui uma densidade de carga residual (n_0) e, por esta razão, o valor condutividade mínima (σ_{min} , ou ρ_{max}) não será quando $V_{bg} = 0$ eV, mas sim quando a tensão aplicada for a tensão de Dirac.

Considerando os fatores acima mencionados, uma outra forma de calcular, de maneira teórica, a condutividade do grafeno, seria a partir de um modelo semiclássico de transporte difusivo, como mostrado na Equação (2.85).

$$\sigma_g = qn_t\mu_m, \quad (2.85)$$

sendo μ_m a mobilidade dos portadores de carga na folha de grafeno e n_t é a densidade total de portadores de carga, dada por $n_t = n_0 + n_{V_{bg}}$.

2.5.4.1 Permissividade relativa efetiva

Uma das maneiras de se obter a permissividade relativa efetiva do grafeno é através da admissão de uma condutividade de volume em função de uma espessura muito fina. Fazendo o limite de $\Delta \rightarrow 0$, onde Δ é a espessura efetiva do grafeno, temos que:

$$\varepsilon_{rg} = -\frac{\sigma''}{\omega\Delta} + \varepsilon_0 + i\frac{\sigma'}{\omega\Delta}, \quad (2.86)$$

onde σ' e σ'' representam as partes real e imaginária da condutividade do grafeno, respectivamente. A permissividade fornecida pela Equação (2.86) pode ser dividida em duas partes: a parte real, dada por $\varepsilon' = -\frac{\sigma''}{\omega\Delta} + \varepsilon_0 \approx -\frac{\sigma''}{\omega\Delta}$; e a parte imaginária $\varepsilon'' = i\frac{\sigma'}{\omega\Delta}$. Observe que, a parte real da permissividade do grafeno depende da parte imaginária de sua condutividade, podendo assim, ser positiva ou negativa. Quando negativa, pode proporcionar a ocorrência de modos TM ($\varepsilon' < 0$, para $\sigma'' > 0$) e quando positiva, modos TE ($\varepsilon' > 0$, para $\sigma'' < 0$) (VAKIL, ENGHETA, 2011).

2.5.6 Absorbância, transmitância e refletância

A transmitância, refletância e absorbância de um material são características bastante relevantes para o estudo de suas propriedades físicas. No caso do grafeno não dopado e com espessura de apenas uma única camada, sua transmitância (T) pode ser escrita como:

$$T = (1 - 0,5\pi\alpha)^2 \approx 1 - \pi\alpha, \quad (2.87)$$

onde α é a chamada constante “*fini structure*”, a qual possui valor igual a (MAK *et al.* 2008; ZHAN *et al.* 2013):

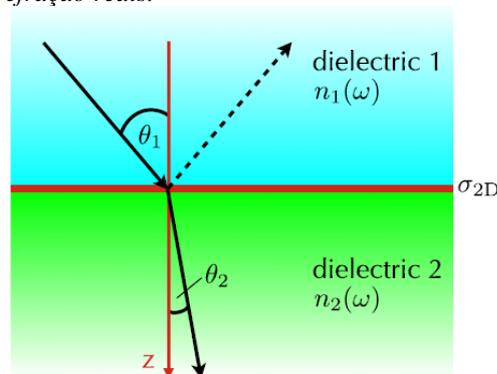
$$\alpha = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2c}. \quad (2.88)$$

Na faixa espectral do infravermelho para o visível, o valor da transmitância é independente do comprimento de onda dos fótons incidentes, possuindo um valor de $\approx 0,977$ (97,7%). A refletância, por sua vez, possui valor muito baixo, de apenas 0,1% da luz incidente, de modo que, para uma única camada de grafeno, o valor de sua absorbância será $A = 1 - R - T \approx 2,29\%$ (ZHAN *et al.* 2013).

Para um número pequeno de camadas sobrepostas, a absorbância possui valor aproximadamente proporcional a quantidade de camadas, diminuindo esta proporcionalidade à medida que esse número de camadas se torna significativamente grande (CASIRAGHI *et al.* 2007). Já a transmitância, permanecerá consideravelmente alta, mesmo com o aumento do número de camadas, de forma que a sobreposição de camadas suficientes para fornecer uma espessura de $1 \mu\text{m}$ ainda apresentará uma transmitância de aproximadamente 70%.

Efetivamente, as propriedades de absorbância, refletância e transmitância dependem não apenas do material em questão, como também do tipo de polarização da luz, do ângulo de incidência e do meio ao qual este material está embutido (CHENG *et al.* 2012). A Figura 2.19 mostra uma representação da incidência, reflexão e transmissão de um feixe de luz em uma folha de grafeno embutida em dois meios.

Figura 2.19 – Luz se propagando através das junções grafeno/dielétrico, onde o grafeno está embutido em dois meios dielétricos com índices de refração reais.



Fonte: (MATTHES, PULCI, BECHSTEDT, 2014).

Uma camada única de grafeno embutido em dois meios dielétricos ($j = 1, 2$) pode ser caracterizada pelas funções dielétricas destes referidos meios, bem como pela condutividade

do grafeno, a qual define sua constante dielétrica efetiva. Considerando as funções dielétricas e os índices de refração dos dois meios que envolvem a camada de grafeno, tem-se:

$$\tilde{n}_j(\omega) = \sqrt{\tilde{\epsilon}_{rj}(\omega)} = n_j(\omega) - ik_j(\omega), \quad (2.89)$$

onde $n_j(\omega)$ é o índice de refração e $ik_j(\omega)$ representa o coeficiente de extinção (MATTHES, PULCI, BECHSTEDT, 2014). No exemplo mostrado na Figura 2.19, os coeficientes de extinção destes meios foram $ik_j(\omega) = 0$. Admitindo-se isotropia óptica no plano do grafeno (x, y), onde o eixo z é normal ao plano formado pela superfície do grafeno e θ_1 e θ_2 são os ângulos de incidência e refração, respectivamente (os quais podem ser complexos), temos que:

$$\tilde{n}_{sj}(\omega) = \tilde{n}_j(\omega) \cos \theta_j, \quad (2.90)$$

$$\tilde{n}_{pj}(\omega) = \tilde{n}_j(\omega) / \cos \theta_j, \quad (2.91)$$

sendo a Equação (2.90) referente a polarização tipo s e a (2.91) ao tipo p . Considerando $n_1(\omega) = n_2(\omega)$ e tomando um coeficiente de extinção nulo, o ângulo de incidência é real, enquanto o ângulo de refração pode ser complexo, dado por $\sin \theta_2 = (\tilde{n}_1/\tilde{n}_2) \sin(\theta_1)$, de forma que $\cos(\theta_2) = \sqrt{1 - \sin^2 \theta_2}$. De modo geral, ou seja, considerando-se o meio 2 sendo absorvente, a transmitância, refletância e absorbância, são dados por (ZHAN *et al.* 2013; MATTHES, PULCI, BECHSTEDT, 2014):

$$T = \frac{\tilde{n}_{p2}}{\tilde{n}_{p1}} \frac{4 \tilde{n}_{p1}^2}{|\tilde{n}_{p1} + \tilde{n}_{p2} + \sigma_n|^2}, \quad (2.92)$$

$$R = \left| \frac{\tilde{n}_{p1} - \tilde{n}_{p2} - \sigma_n}{\tilde{n}_{p1} + \tilde{n}_{p2} + \sigma_n} \right|^2, \quad (2.93)$$

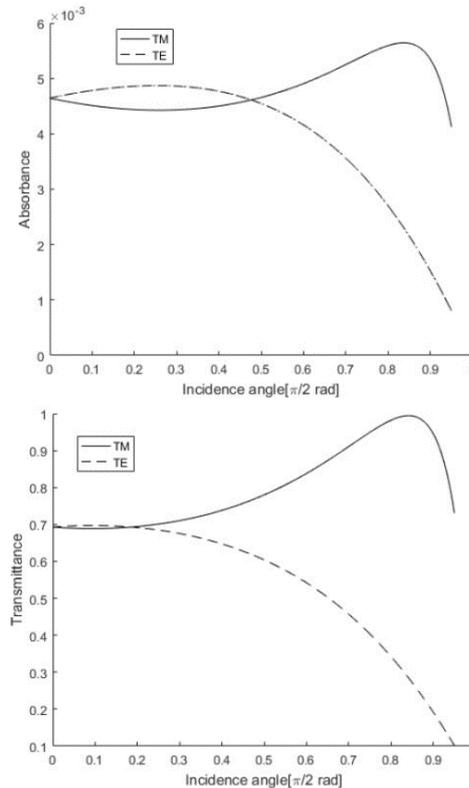
$$A = 1 - (T + R). \quad (2.94)$$

Através das equações (2.89) e (2.94), onde utilizou-se a Equação (2.84) para calcular a condutividade do grafeno, foi calculado o valor da absorbância e da transmitância em função do ângulo de incidência para modos TE e TM, tendo como exemplo uma junção composta por ar/grafeno/silício (com permissividade relativa do silício $\epsilon_r = 11,7$), mostrado na Figura 2.20, onde $\mu = 0$.

Observe, na parte superior da Figura 2.20, que com o aumento inicial do ângulo de incidência, o valor da absorbância cresce para modos TE e diminui para modos TM. Entretanto, a partir de $0,14 \pi$ rad, o oposto passa a ocorrer e a absorbância para modos TM começa a subir,

atingindo o pico de 5,3 na escala vertical, equivalente a $0,42 \pi$ rad na escala horizontal. Algo similar ocorre com a transmitância, atingindo seu valor máximo em $0,42 \pi$ rad.

Figura 2.20 – Gráficos da absorbância (parte superior) e transmitância (parte inferior).



Fonte: (WIRTH, SOUSA, FRAGA, 2019b).

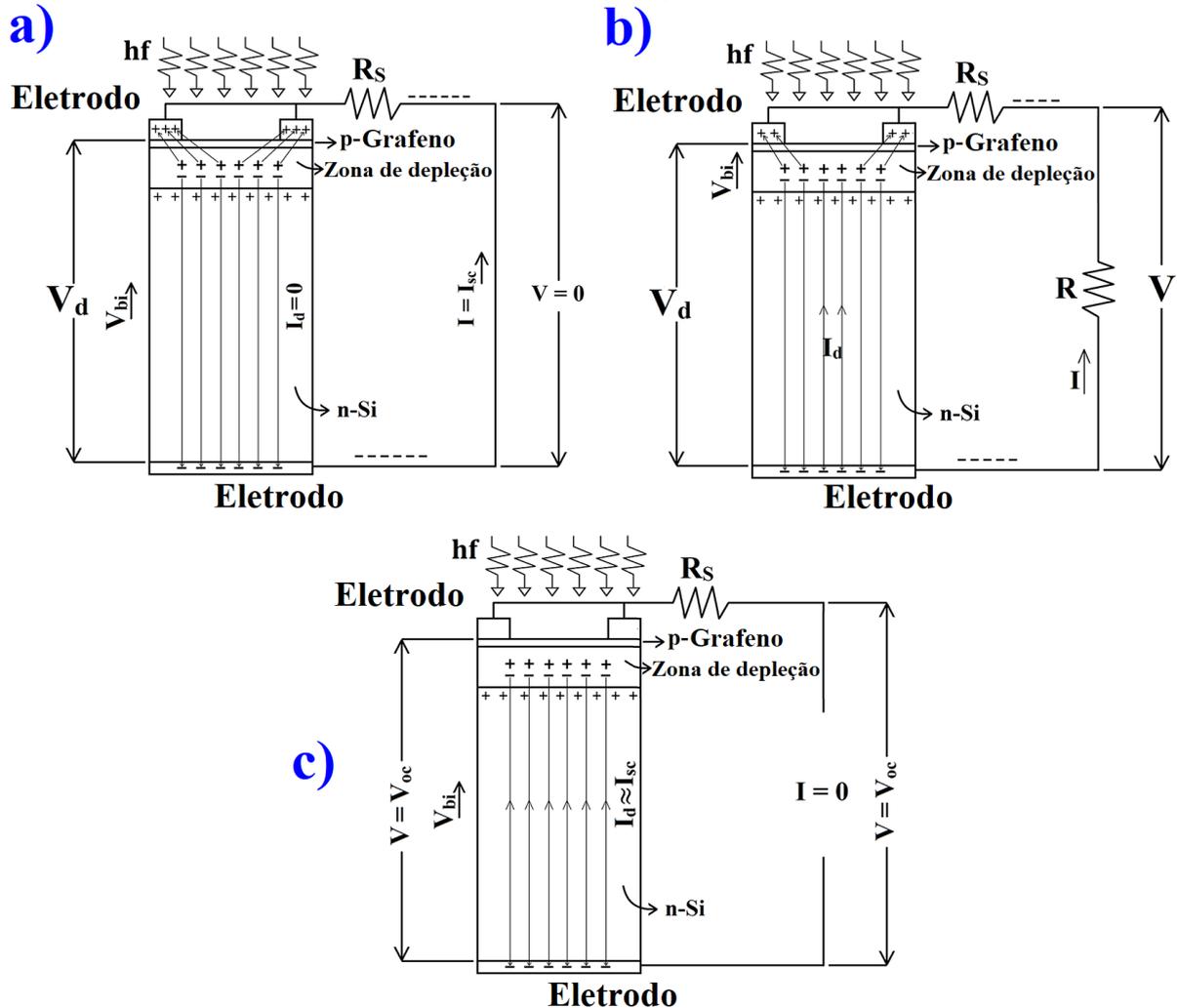
2.6 Células solares baseadas em junção Schottky Grafeno/Silício

Antes de abordar a célula solar proposta por esta dissertação, é importante primeiramente discutir o funcionamento básico de uma célula solar baseada em junção Schottky p-G/n-Si. Na Figura 2.21, é apresentada uma maneira simples, mas eficiente, de determinar a operação de uma célula solar.

De maneira similar ao caso das células solares baseadas em junção p-n, na junção Schottky, as cargas geradas devido à absorção de fótons incidentes são separadas pelo campo elétrico interno. Contudo, nas células solares constituídas por p-G/n-Si, as lacunas serão direcionadas para o eletrodo em contato com o grafeno, enquanto os elétrons são movidos para o eletrodo em contato com silício. Nestas circunstâncias, ocorreria uma perda da neutralidade elétrica no sistema, de modo que, em um dos terminais do dispositivo ocorreria um excesso de cargas positivas e no outro, excesso de cargas negativas. Entretanto, caso um fio condutor seja conectado aos dois terminais, como mostrado na Figura 2.21a, esse excesso de cargas pode fluir

através do fio, recombinando-se na outra extremidade da célula e dando origem à uma corrente elétrica I_{sc} , conhecida como corrente de curto circuito, retornando o sistema a um estado de neutralidade elétrica.

Figura 2.21 – Representação esquemática de uma célula solar baseada em junção Schottky p-G/n-Si; a) operação em curto circuito; b) fornecendo corrente e tensão externa; c) operação em circuito aberto.



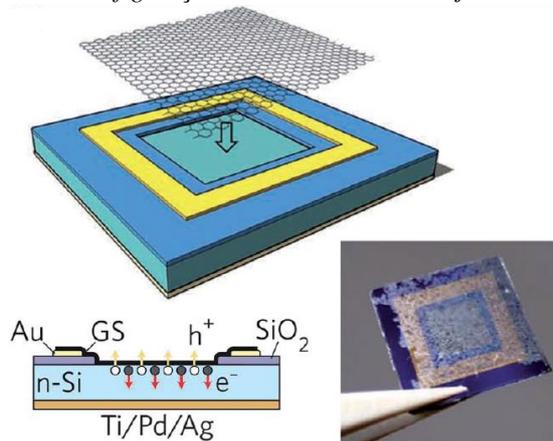
Fonte: adaptada de (WIRTH, SOUSA, FRAGA, 2020).

Com a presença de um dispositivo externo ligado à célula solar (representado na Figura 2.21b pela resistência R), parte desse excesso de cargas ainda fluirá através do circuito externo. Entretanto, com o aumento da tensão externa, uma parcela cada vez maior dessas cargas acumuladas não fluirá, resultando em um acúmulo de cargas nos terminais do dispositivo e gerando uma tensão de polarização direta na junção de Schottky, proporcional a tensão externa. Essa tensão de polarização direta faz com que parte das cargas fotogeradas consigam adquirir energia suficiente para vencer a barreira de potencial embutido e recombinar-se através da junção, resultando na corrente de diodo (I_d). De maneira sucinta, à medida que a resistência

externa aumenta (e, conseqüentemente, a tensão entre os terminais da junção), o valor de I_d tende a se aproximar do valor da corrente fotogerada (I_{ph}), de modo que, quando o valor da resistência externa tender a um valor limite (equivalente a um rompimento do fio, mostrado na Figura 2.21c), a tensão aplicada à junção Schottky terá valor máximo, conhecido como “tensão de circuito aberto” (V_{oc}) e I_d terá valor aproximadamente igual a I_{sc} ($I_{ph} \approx I_{sc}$).

Na Figura 2.22 é mostrado uma ilustração esquemática de uma das configurações mais comuns para a confecção de células solares de junção Schottky grafeno/silício, conhecida como estrutura de janela superior. Além disso, é possível observar também uma foto de um protótipo construído.

Figura 2.22 – Ilustração esquemática da configuração de células solares de janela superior.



Fonte: Adaptada de (YE, DAI, 2012).

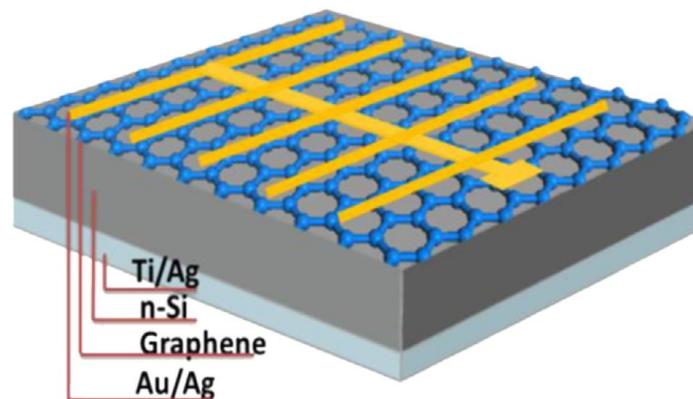
Um filme fino de grafeno foi colocado sobre um substrato de Si/SiO₂ e, a fim de permitir o contato entre o grafeno e o silício, foram abertas janelas com área de 0,1 cm² e 0,5 cm² no SiO₂, resultando em dispositivos com eficiência de conversão de potência (PCE – do inglês *Power Conversion Efficiency*) de 1,65% e 1,34%, respectivamente (LI *et al.* 2010; YE, DAI, 2012). Sendo uma das primeiras células solares baseadas em grafeno/silício, sua eficiência de conversão ainda era muito baixa. Com a adição de uma camada intermediária de óxido de grafeno (OG), verificou-se que a tensão do circuito aberto pode aumentar efetivamente, além de suprimir a recombinação na interface das células solares. Como resultado, uma eficiência máxima de 6,18% pode ser alcançada para as células solares G/OG/Si (MENG *et al.* 2016). Com a finalidade de reduzir a reflexão dos raios solares, em muitos casos, é realizado um processo de texturização na superfície do substrato de silício. Em Lin *et al.* (2013) é proposto uma abordagem de otimização para células solares com a utilização de filmes de grafeno modificado e a adição de uma texturização do silício através de pilares de silício

formando a junção Schottky, na qual, através do controle do número de camadas e ajuste da função trabalho do grafeno, além da adição de um filme antirreflexo, uma máxima eficiência de conversão de 9,2% poderia ser teoricamente alcançada. Entretanto, experimentalmente, as células solares fabricadas através desta metodologia apresentaram uma eficiência de conversão máxima de 7,7%, o que pode ser explicado pelo fato de que a texturização causa um sério processo de recombinação de portadores na interface de grafeno/Si, pois as camadas de grafeno são colocadas no lado texturizado dos substratos. Embora esses valores apresentem um avanço considerável em comparação com os apresentados por Li *et al.* (2010), a fabricação das matrizes de pilares de silício é bastante complexa, tornando essa metodologia pouco atrativa.

Através do ajuste da espessura do oxido nativo de silício, foi possível melhorar a tensão do circuito aberto para dispositivos baseados em estrutura de janela superior, melhorando assim, o PCE de 10,0% para 12,4%, sendo que, com a adição de um revestimento antirreflexo na parte superior da camada de grafeno, esse valor subiu para 15,6% (SONG *et al.* 2015). Contudo, o processo de texturização na parte superior do silício (onde o grafeno é depositado) ocasiona um sério processo de recombinação dos portadores de carga na interface Grafeno/Si-texturizado, comprometendo a eficiência do dispositivo (LIN *et al.* 2013; YANG *et al.* 2014). Além disso, dispositivos relatados com essa estrutura geralmente apresentam um processo de fabricação muito complexo e de alto custo de produção, além de não aproveitar por completo a área da folha de grafeno como área ativa para o dispositivo.

Outra estrutura muito comum para células solares é a “grade superior”, ilustrada na Figura 2.23.

Figura 2.23 – Estrutura esquemática da célula solar de grade superior.



Fonte: adaptada de (WANG *et al.* 2015).

Para o dispositivo mostrado na Figura 2.23, uma eficiência de conversão de energia (PCE) de 5,9% pode ser alcançada (WANG *et al.* 2015). Outros exemplos de células solares

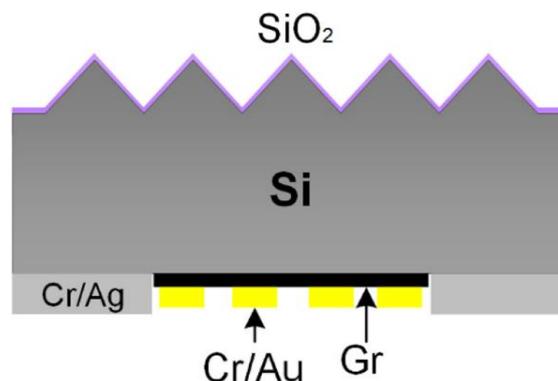
utilizando a estrutura de grade superior podem ser vistos em Shin *et al.* (2018), onde, utilizando trietilenotetramina (TETA) para dopagem do grafeno com uma concentração molar variando de 0,05 a 0,3 mM e adicionando um revestimento antirreflexo, obteve-se uma eficiência de 5,48%; e em Shin *et al.* (2017), onde as células solares Schottky co-dopadas de grafeno/n-Si mostram uma eficiência máxima de conversão de energia de 7,01%.

A estrutura de grade superior, apresenta um processo de fabricação mais simples, com menor custo de produção e uma otimização da área ativa do dispositivo, em comparação com o de janela superior. Entretanto, as grades do eletrodo superior projetam uma sombra na área ativa da célula solar, o que pode afetar a absorção de luz do dispositivo.

Em Wang *et al.* (2015), foi investigado o desempenho de células solares com diferentes áreas, sendo elas 0,10 cm², 0,25 cm² e 0,80 cm². Verificou-se que o desempenho do dispositivo diminui com o aumento da área. Observou-se comportamento parecido em Li *et al.* (2010), onde o dispositivo com 0,5 cm² de área apresentou eficiência mais baixa do que a do dispositivo de área 0,1 cm². Isso pode ser resultado de que, com a ampliação da área, amplia-se também a probabilidade da aparição de impurezas e defeitos durante a transferência do filme de grafeno monocamada, resultando em uma queda em sua qualidade e, conseqüentemente, em uma redução do fator de preenchimento. Deste modo, mostra-se de extrema importância um máximo aproveitamento da área da folha de grafeno. A área recomendada para uma folha de grafeno monocamada, afim de obter alta eficiência para células grafeno/Si, é de $3,3 \times 3,3 \text{ mm}^2$ (SONG *et al.* 2015).

Em pesquisas mais recentes, Suhail *et al.* (2018) apresentou o desenvolvimento de uma nova estrutura para células solares, conhecida como “contato reverso” (Figura 2.24), onde o grafeno é depositado na parte inferior, ao invés da superior, no substrato de silício.

Figura 2.24 – Estrutura de Contato Reverso

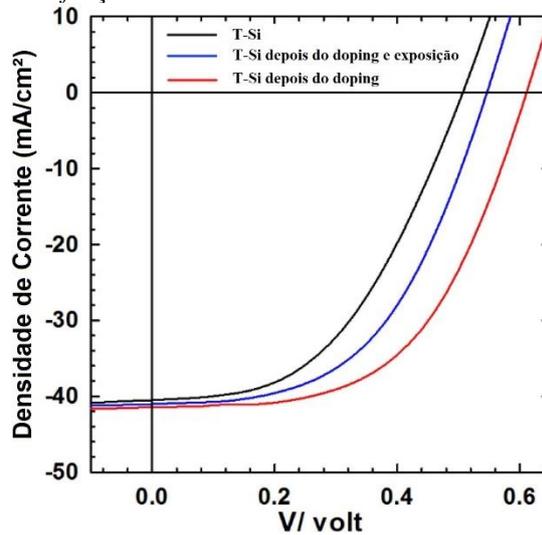


Fonte: (SUHAIL *et al.* 2018).

Em comparação com as outras duas estruturas citadas acima, a configuração de contato reverso apresenta um melhor aproveitamento da área recomendada para a folha de grafeno (SONG *et al.* 2015; WANG *et al.* 2015), aumentando assim, a área ativa do dispositivo para $0,19 \text{ cm}^2$.

Na Figura 2.25 é mostrado um gráfico para as curvas (J, V) da célula solar com estrutura de contato reverso, onde realizou-se medições para o dispositivo em três situações diferentes, sendo elas: apenas com o processo de texturização; processo de texturização e *doping* do grafeno (sem exposição ao ambiente); e com processo de texturização e *doping* do grafeno, porém medido após nove dias de exposição ao meio ambiente.

Figura 2.25 – Densidade de corrente em função da tensão.



Fonte: (SUHAIL *et al.* 2018).

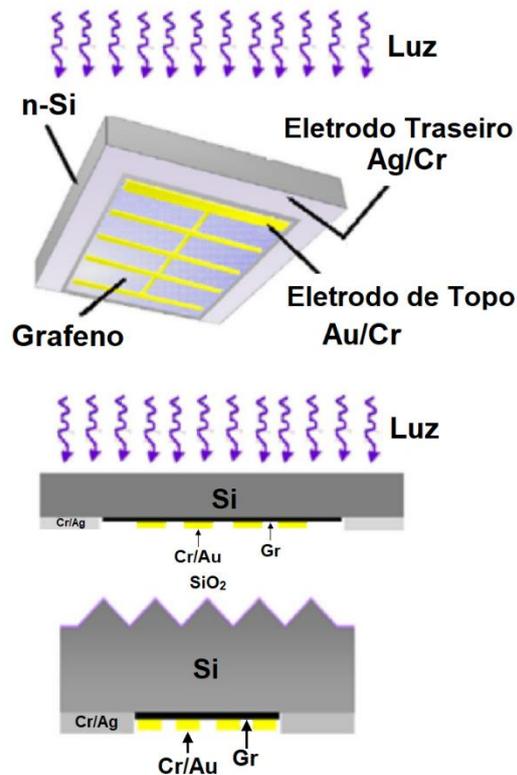
Como resultado, foi registrado uma PCE de 10% para dispositivos de Si-texturizado/grafeno sem *doping* químico e revestimento antirreflexo, sendo que esse valor é melhorado para 14,1% após a aplicação de *doping* químico. Todavia, devido à evaporação dos dopantes, os dispositivos dopados apresentaram uma redução em sua eficiência, mantendo-se estáveis com $PCE = 11,83\%$ após nove dias de exposição ao ar (SUHAIL *et al.* 2018).

3 METODOLOGIA

O referente estudo trata-se de uma pesquisa quantitativa, uma vez que os resultados se baseiam em simulações numéricas realizadas através do software Matlab, onde a equação que descreve o comportamento da corrente fornecida pela célula solar é resolvida através da função W de Lambert.

Após um levantamento das principais tecnologias utilizadas na criação de células solares de junção Schottky grafeno/silício apresentadas na seção 2.6 do capítulo anterior, a configuração escolhida para a estruturação da célula solar proposta neste trabalho foi a de contato reverso. Um exemplo desse tipo de estrutura pode ser visto na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Célula solar com estrutura de contato reverso.



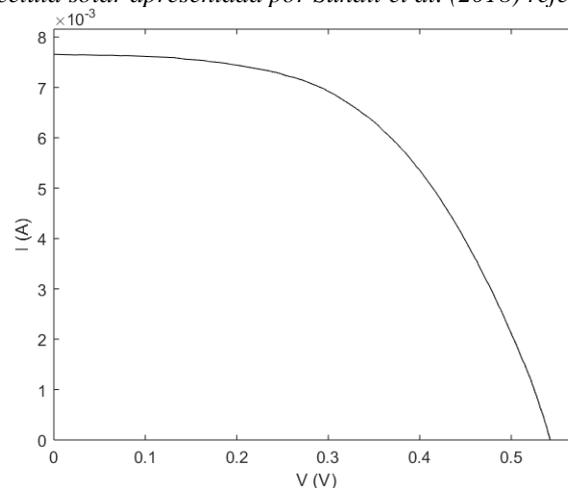
Fonte: (WIRTH, SOUSA, FRAGA, 2019a).

Além do aumento da área ativa, esse tipo de estrutura também apresenta um método de fabricação mais simples, uma vez que o grafeno agora pode ficar depositado no lado não texturizado e o processo de texturização é aplicado apenas à superfície frontal do substrato de silício. Além de que, o depósito do grafeno no lado não texturizado também ajuda a evitar o processo de recombinação de cargas entre o grafeno e a superfície texturizada do silício, mencionado anteriormente.

Após a escolha do tipo de configuração, o próximo passo é a definição dos parâmetros básicos do projeto. Para isso, escolheu-se um dispositivo já fabricado para servir como alicerce para a obtenção destes parâmetros. A célula solar escolhida para servir como base para este trabalho foi a apresentada por Suhail *et al.* (2018). Tendo em vista que os parâmetros físicos dessa célula solar são muito importantes para o detalhamento do dispositivo apresentado neste trabalho (uma vez que ele será baseado no mesmo projeto de fabricação), buscou-se determinar os valores mais acurados possíveis.

Para a obtenção dos parâmetros iniciais do projeto, foram utilizados os dados de tensão de circuito aberto $V_{oc} \approx 0,543 V$ e corrente de curto-circuito $I_{sc} \approx 7,657 mA$, assim como vários pontos da curva (J, V) mostrada na Figura 2.25. Dessa forma, foi possível replicar a curva da densidade de corrente em função da tensão para a célula apresentada por Suhail *et al.* (2018) (após nove dias de exposição ao ambiente). Multiplicando essa densidade de corrente pela área da junção de $0,19 cm^2$, foi possível obter o comportamento da corrente (rebatida para o primeiro quadrante) em função da tensão (Figura 3.2).

Figura 3.2 – Curva (V,I) da célula solar apresentada por Suhail *et al.* (2018) referente aos dados experimentais.



Fonte: Próprio Autor.

A eficiência de conversão energia solar em energia elétrica (PCE) é definida como a razão entre a potência máxima gerada pela célula solar e a potência da luz incidente. Pode ser escrita matematicamente como:

$$PCE = \frac{P_{max}}{AG}, \quad (3.1)$$

onde A é a área de contato da junção Schottky, P_{max} é a potência máxima fornecida pelo dispositivo e G é o valor da energia de radiação solar. Para este trabalho, foram utilizados os

valores indicados pela ASTM (do Inglês – “*American Society for Testing and Materials*”), a qual fornece as condições de teste padrão (*Standard Test Conditions* – STC), denominada AM 1.5, onde o valor típico sugerido para a irradiância é $G = 1000 \text{ W/m}^2$. O termo AM significa “*air mass*” e “1.5” está associado ao ângulo do feixe de luz ao atravessar um plano normal à superfície do planeta Terra.

Outra figura de mérito muito importante é o fator de preenchimento (FF – do Inglês “*fil fator*”), o qual representa o quão próxima está a área do retângulo formado pelo produto $V_{max}I_{max}$ em relação à área do retângulo formado por $V_{oc}I_{sc}$. Pode ser dado como:

$$FF = \frac{V_{max}I_{max}}{V_{oc}I_{sc}}, \quad (3.2)$$

sendo I_{max} e V_{max} os valores de corrente e tensão equivalentes ao ponto de máxima potência.

A partir da teoria de emissão termiônica, discutida na seção 2.4 do capítulo 2, a equação que fornece a corrente através do circuito externo em uma célula solar (junção Schottky) em função da tensão na resistência da carga é dada por (rebatida para o primeiro quadrante):

$$I(T, V) = I_{ph} - I_d - I_{sh} = I_{ph} - I_0 \left(e^{\frac{qV_d}{\eta k_B T}} - 1 \right) - \frac{V_d}{R_{sh}}, \quad (3.3)$$

$$I_0(T) = AA^* T^2 e^{-\frac{q\Phi_B}{k_B T}}, \quad (3.4)$$

sendo $V_d = V + R_s I$ a tensão na junção Schottky. O segundo e terceiro termo do lado direito da Equação (3.3) são referentes a corrente de diodo I_d e a corrente de fuga I_{sh} , respectivamente. Observe que, ao passo que V_d aumenta, essas duas correntes crescem e o valor efetivo da corrente fotogerada que é fornecido para o circuito externo diminui. Nota-se também que quanto menor for a corrente reversa saturada (I_0), menor será a corrente que flui através do diodo sob polarização direta e, conseqüentemente, menor será a redução da corrente externa em função da tensão.

Como dito anteriormente, para condição de curto-circuito, $I_{ph} \approx I_{sc}$. Entretanto, com o objetivo de obter maior precisão, foi calculado o valor de I_{ph} para a célula base, uma vez que esse valor será utilizado como referência para o dispositivo proposto neste trabalho. Fazendo $V = 0$ na Equação (3.3) e utilizando os parâmetros referentes à célula base, obteve-se o valor de $I_{ph} \cong 7,665 \times 10^{-3} \text{ A}$. Além disso, como dito anteriormente, na condição de circuito

aberto não haverá corrente fluindo para o circuito externo. Sendo assim, fazendo $I = 0$ na Equação (3.3), é possível obter também a expressão para o valor da tensão de circuito aberto:

$$V_{oc} \approx \frac{\eta k_B T}{q} \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_0} + 1 \right), \quad (3.5)$$

onde o termo referente a resistência em paralelo foi omitido devido a sua contribuição ser irrelevante para V_{oc} .

Note que, quanto menor for I_0 , menor será a corrente de diodo e maior será o V_{oc} , de modo que a redução deste parâmetro pode vir a proporcionar um aumento expressivo da eficiência do dispositivo. Através da Equação (3.4), é possível observar que uma redução no valor de I_0 pode ser alcançada através do aumento do valor de Φ_B que, por sua vez, depende da função trabalho do grafeno. Com isso, fica evidente que, através da dopagem adequada para o grafeno, é possível obter dispositivos com eficiência mais elevada. Através da análise de trabalhos já publicados na literatura científica internacional sobre o incremento ou redução da função trabalho do grafeno, buscou-se combinações para junção Schottky G/Si que fornecessem os valores de Φ_B mais altos possíveis.

Os valores da barreira Schottky (Φ_B) e da barreira de potencial embutido (Φ_i), para uma junção p-G/n-Si, podem ser obtidos, de maneira idealizada, por meio das seguintes equações:

$$\Phi_B = \Phi_G - \chi, \quad (3.6)$$

$$\Phi_i = \Phi_G - \chi - E_c. \quad (3.7)$$

Observe que tanto Φ_B quanto Φ_i dependem fortemente do valor da função trabalho do grafeno. Dito isso, para obtenção de um alto valor de barreira de potencial, mostra-se necessário escolher um tipo de grafeno com um alto valor de função trabalho. O grafeno escolhido foi o apresentado por Kwon, Choi e Kim (2012), onde filmes de grafeno foram sinterizados em folhas de Cobre por deposição química a vapor e dopados com cloreto de Ródio (RhCl3) em uma concentração molar de 20 mM. Sendo que, através de dados de espectroscopia de fotoemissão ultravioleta, observou-se que o valor da função trabalho do grafeno aumentou para 5,14 eV.

Quanto aos parâmetros utilizados para o Silício, a quantidade de dopantes escolhida foi da ordem de $N = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (por ser a mais comum utilizada em diodos Schottky) e a

densidade de portadores de carga intrínseca foi de $n_i \approx 1,45 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. O valor da afinidade eletrônica do silício é $\chi = 4,05 \text{ eV}$.

É importante mencionar que, em uma junção Schottky, o nível de Fermi do substrato n-Silício (após a zona de depleção) é deslocado para cima, de acordo com a seguinte equação (SZE, KWOK, 2007):

$$\Delta E_F = k_B T \ln \left(\frac{N}{n_i} \right). \quad (3.8)$$

Além disso, como dito anteriormente, a transferência de cargas para o grafeno gera um deslocamento em seu nível de Fermi e, conseqüentemente, uma modificação no valor de sua função trabalho. Através da equação (2.72), é possível observar que essa variação dependerá apenas da quantidade de carga transferida para o grafeno. Contudo, em uma junção p-G/n-Si, a variação da densidade de cargas no grafeno é igual a variação da densidade de cargas localizadas na região de depleção de Silício, podendo ser determinada através da equação (2.77).

É importante mencionar que (para condições ideais) o valor de Φ_B não influencia na quantidade de corrente fotogerada. Isso pode ser visto através da Equação (3.9), a qual fornece a densidade fotocorrente gerada (J_{ph}) em uma célula solar:

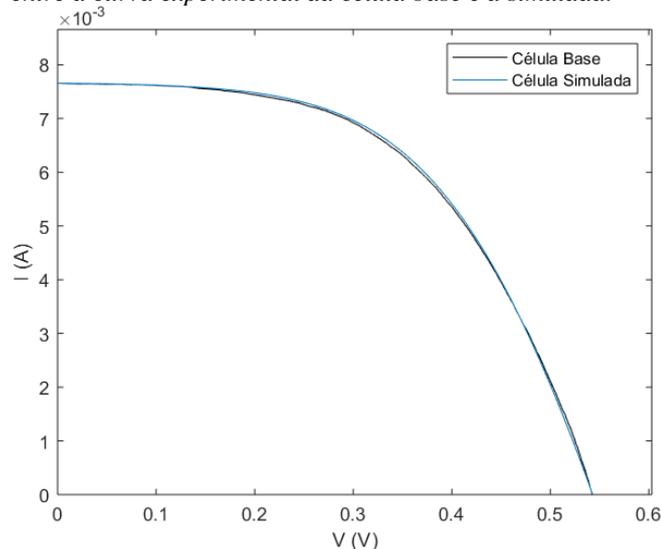
$$J_{ph} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} qT(\lambda)\Phi_{in}(\lambda)(1 - e^{-\alpha(\lambda)w})d\lambda, \quad (3.9)$$

sendo λ_1 e λ_2 os comprimentos de onda mínimo e máximo que penetram no semiconductor, $T(\lambda)$ é a transmitância do grafeno, $\Phi_{in}(\lambda)$ é o fluxo de fótons incidentes, $\alpha(\lambda)$ é o coeficiente de absorção óptica do semiconductor e w é a largura da zona de depleção (SZE, KWOK, 2007). Embora a densidade de corrente fotogerada não dependa de Φ_B , sua dependência do comprimento da zona de depleção faz com que J_{ph} dependa de Φ_i , o qual é o responsável pela separação das cargas fotogeradas na zona de depleção. Tendo em vista que o Φ_i da célula apresentada possui um valor maior que o da célula base, espera-se que a densidade de corrente fotogerada seja maior. Contudo, para este projeto será adotado o valor de I_{ph} da célula base, uma vez que já é comprovado experimentalmente.

4 CÉLULA SOLAR – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Como mencionado no capítulo 3, a célula solar escolhida para servir como base para este trabalho foi a apresentada por Suhail *et al.* (2018). Fazendo uso dos dados utilizados na geração da curva (V, I) mostrada na Figura 3.2 e da metodologia apresentada por Cubas, Pindado e Manuel (2014), onde é relatado um método direto e totalmente explícito para extração dos parâmetros de células solares baseado em uma formulação analítica capaz de reproduzir o comportamento de uma célula solar a partir das informações incluídas na ficha de dados do fabricante, foi possível estipular os valores para a resistência em série ($R_s = 10,05 \Omega$) e em paralelo ($R_{sh} \approx 14,89 M\Omega$) desta referida célula. É importante mencionar que os valores apresentados acima, vão de encontro com o que é apresentado por Li *et al.* (2010), onde é indicado que a resistência em série para uma célula solar baseada em junção Schottky G/Si apresenta valores entre 9Ω e 12Ω (para uma faixa de tensão entre $0,1 V$ e $2,0 V$) e que a resistência em paralelo apresenta valores extremamente altos, da ordem de até $45 M\Omega$. Além disso, estipulou-se também um valor de barreira de potencial $\Phi_B \cong 0,69358 eV$, resultando em um $I_0 \cong 4,2755 \times 10^{-6} A$. Na Figura 4.1 é mostrado uma comparação entre a curva da célula original (obtida através do gráfico experimental) e a curva obtida através de simulação numérica, onde foram utilizados os parâmetros mencionados acima.

Figura 4.1 – comparação entre a curva experimental da célula base e a simulada.



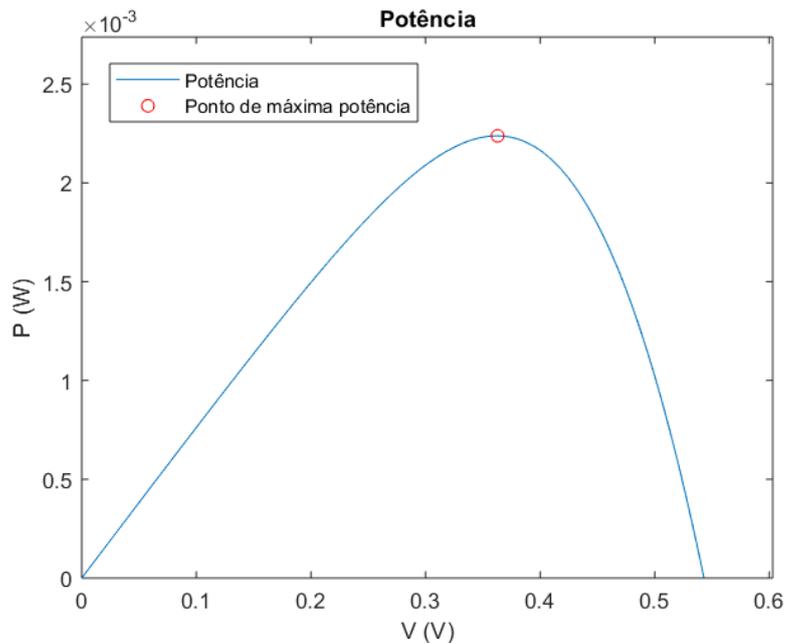
Fonte: Próprio Autor.

É possível observar que os valores dos parâmetros estipulados para simulação estão corretos, uma vez que as duas curvas apresentam comportamentos praticamente idênticos. Os

pontos onde elas apresentam algumas pequenas diferenças podem ser explicados devido à imprecisão durante o processo de medição e coleta dos valores da curva da célula original.

Outra figura de mérito muito importante, a qual foi obtida através de simulação numérica, é o gráfico da potência fornecida para o circuito externo em função da tensão, mostrado na Figura 4.2.

Figura 4.2 – Potência máxima versus tensão e indicação da potência máxima fornecida para o circuito externo para a célula base.



Fonte: Próprio Autor.

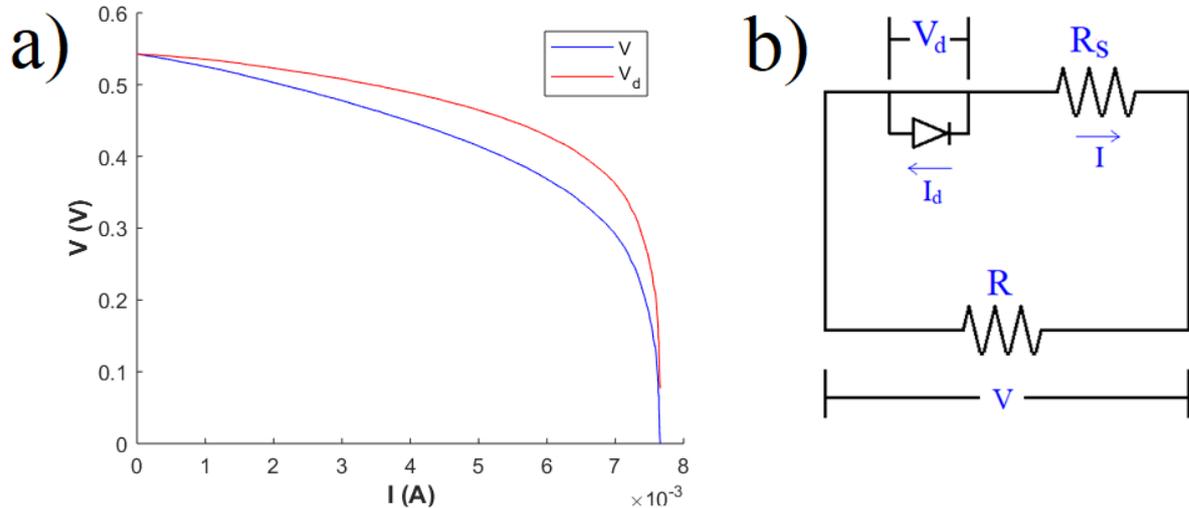
Os valores de tensão e de corrente que proporcionaram o valor máximo da potência (P_{max}) fornecida para o circuito externo, foram $V_{max} = 0,359 V$ e $I_{max} = 6,26 mA$, respectivamente, resultando em uma potência máxima $P_{max} = 2,247 mW$. Com relação a eficiência, os resultados obtidos foram $FF \approx 54,05\%$ e $PCE \approx 11,82\%$, o que condiz com os resultados apresentados em Suhail *et al.* (2018).

Embora o processo de limpeza, transferência e dopagem do grafeno tenha sido bastante aprimorado, o PCE desse tipo de célula solar ainda é baixo. Isso ocorre principalmente devido ao fato de que, à medida que essa tensão externa cresce, aumenta também a tensão de polarização direta através do diodo, ocasionando o aumento da corrente interna (I_d) através da célula solar. Conseqüentemente, ocorre uma redução na intensidade da corrente que flui para circuito externo, ocasionando uma limitação na potência máxima fornecida pela célula solar.

Através da Equação (3.3), é possível notar que a tensão na junção Schottky, mesmo em curto circuito, não possui valor nulo. Na Figura 4.3a, foram plotadas as curvas referentes à

tensão externa fornecida pela célula solar (usando os dados obtidos da célula original), bem como da tensão sobre a junção Schottky (ou em outras palavras a tensão no diodo $V_d = V + IR_s$), ambos em função de I .

Figura 4.3 – a) Gráficos para V e V_d em função de I , referentes à célula base. b) Representação esquemática do circuito elétrico referente a uma célula solar baseada em junção Schottky.



Fonte: Próprio Autor.

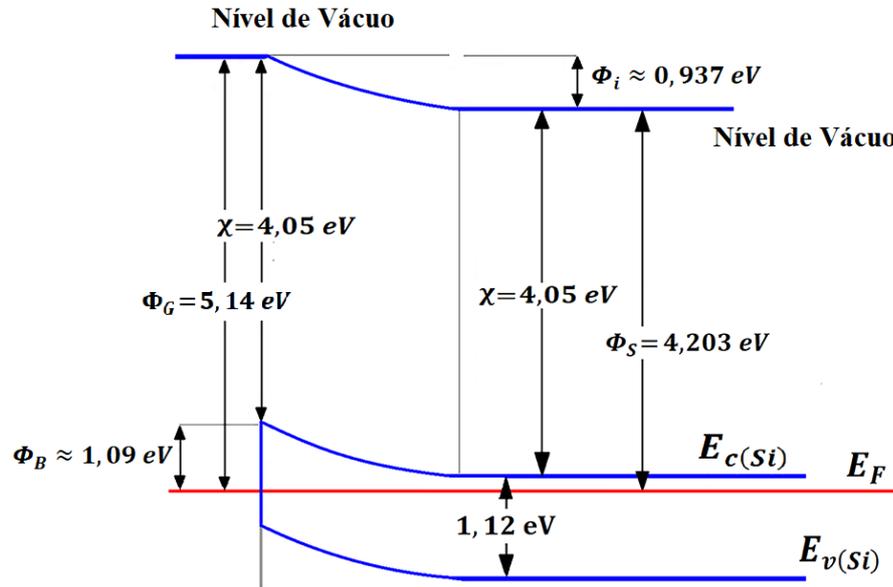
A diferença entre a tensão externa e a tensão na junção Schottky ocorre devido à perda de tensão na resistência em série. Isso pode ser visto na Figura 4.3b, onde é mostrado a representação esquemática referente ao circuito elétrico dessa célula solar. Portanto, mesmo estando em curto circuito, a tensão na junção Schottky é $V_d = I_{sc} \times R_s = 0,0786 \text{ V}$, o que representa o valor mínimo de V_d .

Para a junção do tipo p-G/n-Si, a barreira de potencial foi calculada fazendo uso do valor de função trabalho $\Phi_G = 5,14 \text{ eV}$ apresentado em Kwon, Choi e Kim (2012). Para este caso, a variação do nível de Fermi do grafeno (devido a tensão presente nos terminais do dispositivo e a transferência de cargas oriundas do contato com o silício) é muito pequena, podendo ser desprezada. Isso pode ser explicado através da equação (2.77), uma vez que quantidade de carga transferida para o grafeno depende da tensão aplicada e que, para uma célula solar, está tensão é muito baixa, da ordem de 1 V . Quanto ao deslocamento do nível de Fermi do silício, calculado pela equação (3.8), será $\Delta E_F = 0,407 \text{ eV}$ (para cima). Portanto, neste caso, o nível de energia da banda de condução do n-silício é dado por $E_c = E_g/2 - \Delta E_F \approx 0,153 \text{ eV}$ ($E_g = 1,12 \text{ eV}$ é o valor do *gap* para o silício) acima do nível de Fermi.

Considerando que o valor da afinidade eletrônica do silício seja $\chi = 4,05 \text{ eV}$, determinou-se analiticamente $\Phi_B \approx 1,09 \text{ eV}$ e $\Phi_i \approx 0,937 \text{ eV}$. Isso pode ser visto com mais

clareza através da ilustração das bandas de energia da junção Schottky p-G/n-Si, mostrada na Figura 4.4 (junção sem iluminação).

Figura 4.4 – Estrutura de banda de energia da junção Schottky p-G/n-Si em equilíbrio termodinâmico (sem iluminação).



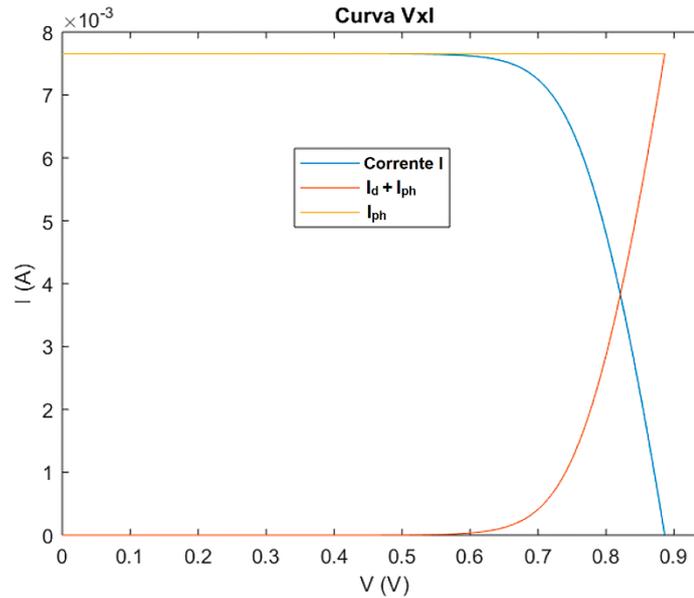
Fonte: Próprio Autor.

Observe que utilizando a combinação sugerida acima, já é possível obter uma SBH consideravelmente maior do que as comumente relatadas para esse tipo de célula solar. Introduzindo o valor de Φ_B obtido pela Equação (3.6) na Equação (3.4) (considerando $A = 0,19 \text{ cm}^2$ e $T = 300 \text{ K}$), obteve-se $I_0 = 9,3689 \times 10^{-13} \text{ A}$, o qual já é sete ordens de grandeza menor do que o estipulado para a célula base.

Utilizando o valor de I_0 , apresentado acima, na Equação (3.5), alcançou-se a tensão de circuito aberto $V_{oc} = 0,886 \text{ V}$, o que já mostra uma grande melhoria em comparação com os resultados apresentados em Suhail *et al.* (2018), onde $V_{oc} = 0,543 \text{ V}$, sendo que, em ambos os casos, o valor de I_{sc} utilizado foi o mesmo. Na Figura 4.5 é mostrado o gráfico para a corrente fornecida para o circuito externo em função da tensão. É importante mencionar que o fator de idealidade utilizado ($\eta = 1,5$) possui um valor muito aproximado do apresentado em Li *et al.* (2010).

A curva em laranja representa a corrente fotogerada, como esta não depende da tensão externa e como a radiação solar é mantida fixa, I_{ph} apresenta um valor constante. Além da corrente externa e da corrente fotogerada, a Figura 4.5 também mostra o crescimento da

Figura 4.5 – Gráfico para as correntes I , $I_d + I_{sh}$ e I_{ph} , todos em função de V .



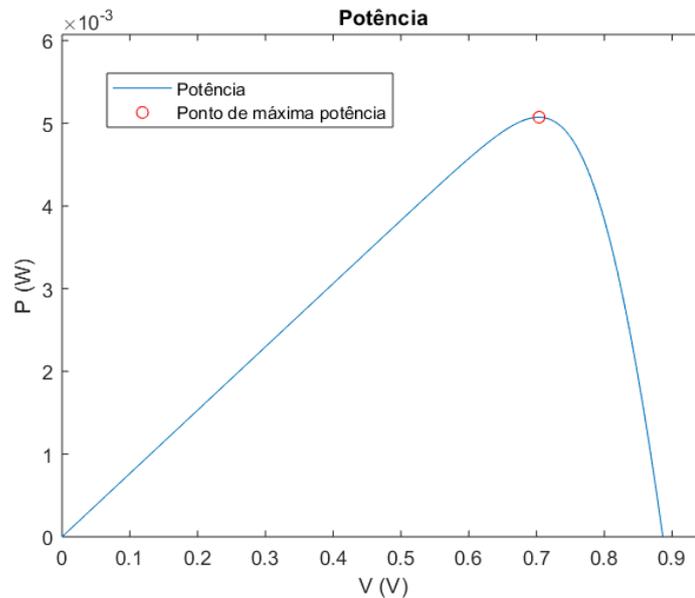
Fonte: Próprio Autor.

corrente de diodo e corrente de fuga, ambas em função do aumento da tensão. Devido ao alto valor de R_{sh} , a influência da corrente de fuga é praticamente imperceptível, de modo que a queda no valor da corrente externa se dá quase que exclusivamente por conta do aumento da corrente I_d (linha vermelha). Observe que, para valores de tensão abaixo de $0,6\text{ V}$, a corrente dissipada é quase imperceptível, de modo que a corrente fornecida para o circuito externo permanece constante, sendo praticamente igual a corrente fotogerada. Para valores de tensão maiores que $0,6\text{ V}$, a corrente de diodo começa a crescer rapidamente, até o ponto de $V = V_{oc} = 0,886\text{ V}$, onde atinge um valor igual ao da corrente fotogerada, reduzindo para zero o valor da corrente fornecida para o circuito externo.

Além do gráfico para a corrente, gerou-se também o gráfico para a potência em função da tensão, mostrado na Figura 4.6, onde a potência é dada por $P = V \times I$. O círculo em vermelho indica a localização do ponto máximo da curva, ou seja, o máximo valor de potência obtido pela combinação de valores de tensão e corrente apresentados na Figura 4.5. O valor obtido para a potência máxima foi $P_{max} = 5,072 \times 10^{-3}\text{ W}$ e as coordenadas de corrente e tensão correspondentes a esse valor de potência foram $V_{max} = 0,703\text{ V}$ e $I_{max} = 7,208 \times 10^{-3}\text{ A}$, respectivamente.

Observe que, com o dispositivo apresentado neste trabalho, conseguiu-se obter um aumento expressivo no valor de P_{max} em comparação com o fornecido pela célula base ($P_{max} = 2,247\text{ mW}$). Utilizando as equações (3.1) e (3.2), calculou-se os valores para o PCE ($26,69\%$) e para o fator de preenchimento ($FF = 74,75\%$). É importante mencionar que estes resultados

Figura 4.6 – Potência em função da tensão.



Fonte: Próprio Autor.

superam os do trabalho anteriormente publicado (WIRTH, SOUSA, FRAGA, 2020), onde seguindo uma linha de raciocínio semelhante à utilizada aqui, a eficiência atingida foi de 22,55 %.

Tendo uma eficiência de conversão de 26,69 %, o dispositivo apresentado neste trabalho é capaz de competir com as células de silício monocristalino e silício policristalino, as quais, mesmo apresentando um processo de fabricação complicado e dispendioso, são as mais comuns no mercado. Na Tabela 4.1 é feita uma comparação entre os principais parâmetros da célula aqui apresentada e os parâmetros de células as quais já possuem sua eficiência comprovada experimentalmente, englobando células de silício monocristalino, silício policristalino e filmes finos.

Tabela 4.1 – Comparação dos dados obtidos nas simulações com células já fabricadas experimentalmente.

	V_{oc} (V)	PCE (%)	FF (%)
Dispositivo apresentado	0,886	26,69	74,75
(MASUKO <i>et al.</i> 2014)	0,744	$25,6 \pm 0,5$	82,7
(ZHANG <i>et al.</i> 2016)	0,6678	$21,3 \pm 0,4$	80,0
(YOSHIKAWA <i>et al.</i> 2017)	0,738	$26,7 \pm 0,5$	84,9
(KAYES, 2011)	1,1272	$29,1 \pm 0,6$	86,7

Fonte: Próprio Autor.

Através da Tabela 4.1 é possível observar que, embora o dispositivo apresentado possua um V_{oc} elevado e PCE equiparável ao das demais células, seu fator de preenchimento é inferior, mostrando que ainda há espaço para aprimoramento. Isso pode ser explicado pelo fato de que, enquanto para células baseadas unicamente em silício, a resistência em série pode apresentar valores muito baixos (até mesmo menores que 1Ω), para células baseadas em grafeno essa resistência pode ser muito alta (no caso da utilizada neste trabalho, $10,05\Omega$), acarretando em uma elevada inclinação da curva (V, I) quando o valor de V se aproxima de V_{oc} , como pode ser visto na Figura 4.5.

É importante mencionar que todas as células usadas para comparação na Tabela 4.1 tiveram suas eficiências validadas pela revista “*Progress in Photovoltaics: Research and Applications*”, onde são lançados periodicamente tabelas com os principais parâmetros das mais altas eficiências confirmadas para uma gama de tecnologias de células fotovoltaicas. As versões utilizadas foram a 48 e a 55 (GREEN, M. A. *et al.* 2016; GREEN, M. A. *et al.* 2019).

Dado o exposto acima, fica evidente que, para obtenção de uma eficiência ainda mais elevada, é necessário desenvolver maneiras de reduzir esse valor de resistência em série. Em Meng *et al.* (2016) é apresentado uma célula solar onde, através da adição de uma camada de h-BN ao grafeno, foi possível obter um dispositivo com $R_s = 1,9\Omega$. Utilizando esse valor de R_s , o mesmo dispositivo apresentado anteriormente forneceria uma eficiência de conversão de 28.95% e um fator de preenchimento $FF = 81.04\%$.

Além de alta eficiência de conversão de energia, outra vantagem da célula solar apresentada neste trabalho é possuir um método de fabricação mais simples em comparação com outras células de junção Schottky G/Si que não utilizam a estrutura de contato reverso, uma vez que o grafeno pode ficar depositado no lado não texturizado e o processo de texturização é aplicado apenas à superfície frontal do substrato de silício. Além disso, como dito anteriormente, o grafeno dopado é relativamente estável para altas temperaturas, tornando o dispositivo menos afetado pelas degradações oriundas da temperatura e fazendo com que essa célula solar seja uma ótima alternativa para regiões que estão sob o clima equatorial, os quais apresentam temperaturas constantemente elevadas.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi apresentado uma célula solar baseada em junção Schottky constituída por grafeno/silício em uma configuração de contato reverso atuando com alta eficiência de conversão de energia.

Inicialmente, realizou-se um estudo sobre as principais propriedades elétricas e ópticas do grafeno, assim como um levantamento das principais tecnologias aplicadas em células solares de junção Schottky grafeno/silício já existentes na literatura. Observou-se que, com a utilização da estrutura de contato reverso e através da escolha adequada para a dopagem do grafeno, é possível obter um aumento no valor da barreira de potencial da junção grafeno/silício, o que por sua vez, resulta em uma redução no valor de I_0 e, conseqüentemente, redução no aumento expressivo do valor da corrente de diodo em função do crescimento da tensão externa, acarretando em um aumento da eficiência da célula solar. Por último, após a modelagem matemática e adequação dos parâmetros para a otimização da eficiência do dispositivo, foram realizadas simulações numéricas através do software Matlab, onde a equação que descreve o comportamento da corrente fornecida pela célula solar é resolvida através da função W de Lambert.

Com uma eficiência de conversão de energia de 26,69 %, um fator de preenchimento de 74,75 % e um processo de fabricação mais simples que o convencional para células de junção Schottky grafeno/silício, o dispositivo proposto neste trabalho se torna uma ótima alternativa para substituição das células de silício mono e policristalino, as quais são as mais comuns no mercado e geralmente possuem um processo de fabricação complexo. Vale destacar que os resultados obtidos neste trabalho superam os do trabalho anteriormente publicado (WIRTH, SOUSA, FRAGA, 2020), onde conseguiu-se atingir uma eficiência de apenas 22,55 %.

É importante mencionar que durante a realização dos objetivos específicos deste trabalho, tanto o estudo das propriedades do grafeno, quanto o levantamento das principais tecnologias utilizadas no desenvolvimento de células solares grafeno/silício, contribuíram para a produção de dois artigos do tipo “*Review*”, os quais estão listados abaixo na seção “Publicações Acadêmicas”.

Perspectivas futuras

Dado aos resultados apresentados na célula solar proposta, em pesquisas futuras, espera-se conseguir realizar a construção de um protótipo, a fim de comparar os resultados obtidos neste trabalho com resultados experimentais.

Produções acadêmicas

Ao longo do tempo de permanência no programa de pós-graduação, o referente aluno participou da produção de três artigos científicos publicados em revistas internacionais. Sendo eles:

- WIRTH, L. A.; SOUSA, A. P. P.; FRAGA, B. W. Graphene/silicon and 2D-MoS₂/silicon solar cells: a review. **Applied Physics A**, Springer, v. 125, p. 1–21, 2019a. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2540-x>
- WIRTH, L. A.; SOUSA, A. P. P.; FRAGA, B. W. Graphene's photonics and optoelectronics properties – A Review. **Chinese Physics B**, IOP Publishing Ltd, v. 29, 2019b. DOI: <https://doi.org/10.1088/1674-1056/ab5fc2>
- WIRTH, L. A.; SOUSA, A. P. P.; FRAGA, B. W. n-Graphene/p-Silicon-based Schottky junction solar cell, with very high power conversion efficiency. **SN Applied Sciences**, Springer, v. 2, p. 1–9, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2056-1>

Todos os três artigos foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho. Os dois primeiros se relacionam com os objetivos específicos deste trabalho e o terceiro, com o objetivo principal.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE-NETO, A. V.; NETO, A. R.; JORIO, A. Relação de dispersão para os plásmo-polárítos de superfície em uma interface plana metal/dielétrico. **Rev. Bras. Ensino Fís.** São Paulo, v. 39, p. 3310-1 – 3310-11, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1806-9126-rbef-2016-0267>
- BARTOLOMEO, A. D. Graphene Schottky diodes: An experimental review of the rectifying graphene/semiconductor heterojunction. **Physics Reports**, v. 606, p. 1–58, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2015.10.003>
- BONACCORSO, F. *et al.* Graphene photonics and optoelectronics. **Nature Photonics**, v. 4, p. 611–622, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1038/nphoton.2010.186>
- CASIRAGHI, C. *et al.* Rayleigh Imaging of Graphene and Graphene Layers. **Nano Letters**, American Chemical Society, v. 7, p. 2711–2717, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl071168m>
- CHENG, Z. *et al.* Polarization Dependent Loss and All-Optical Modulation in Graphene on Suspended Membrane Waveguides. **Cornell University**, 2012. Disponível em: <arXiv:1211.5946v1>
- CHRISTENSEN, J. Graphene Plasmon Waveguiding and Hybridization in Individual and Paired Nanoribbons. **ACS Nano**, ACS Publications, v. 6, p. 431–440, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1021/nn2037626>
- COWLEY, A. M.; SZE, S. M. Surface States and Barrier Height of Metal-Semiconductor Systems. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 36, p. 3212–3220, 1965. DOI: 10.1063/1.1702952
- CRACIUN, M. F. *et al.* Tuneable electronic properties in graphene. **Nano Today**, Elsevier, v. 6, p. 42–60, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2010.12.001>
- CUBAS, J.; PINDADO, S; MANUEL, C. Explicit Expressions for Solar Panel Equivalent Circuit Parameters Based on Analytical Formulation and the Lambert W-Function. **Energies**, MDPI, v. 7, p. 4098-4115, 2014. DOI: 10.3390/en7074098
- DARTORA, C.A.; JIMENEZ, M. J. S.; ZANELLA, F. Os fundamentos da física dos férmions de Dirac sem massa em (1+2)-D e o grafeno. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 37, p. 3301-1–3301-13, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S1806-11173731713>
- FALKOVSKY, L. A.; PERSHOGUBA, S. S. Optical far-infrared properties of a graphene monolayer and multilayer. **Physical Review B**, American Physical Society, v. 76, p. 153410-1–153410-4, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.153410>
- GAN, C. H.; CHU, H. S.; LI, E. P. Synthesis of highly confined surface plasmon modes with doped graphene sheets in the midinfrared and terahertz frequencies. **Physical Review B**, American Physical Society, v. 85, p. 125431-1–125431-9, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.125431>

GASIOROWICZ, S. **Quantum Physics**. 3. ed. United States of America: John Wiley & Sons, 2003.

GREEN, M. A. *et al.* Solar cell efficiency tables (Version 48). **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**. Wiley Online Library, v. 24, p. 905–913, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1002/pip.2788>

GREEN, M. A. *et al.* Solar cell efficiency tables (Version 55). **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**. Wiley Online Library, v. 28, p. 3–15, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1002/pip.3228>

GUSYNIN, V. P.; SHARAPOV, S. G.; CARBOTTE, J. P. Sum rules for the optical and Hall conductivity in graphene. **Physical Review B**, American Physical Society, v. 75, p. 165407-1–165407-12, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.165407>

KAYES, B. M. 27.6% Conversion efficiency, a new record for single-junction solar cells under 1 sun illumination. **37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference**, p. 4–8, 2011. DOI: [10.1109/PVSC.2011.6185831](https://doi.org/10.1109/PVSC.2011.6185831)

KLEIN, C.; COHEN-ELIAS, D.; SARUSI, G. Controlling graphene work function by doping in a MOCVD reactor. **Heliyon**, Elsevier, v. 4, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e01030>

KWON, K. C.; CHOI, K. S.; KIM, S. Y. Increased Work Function in Few-Layer Graphene Sheets via Metal Chloride Doping. **Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, v. 22, p. 4724–4731, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201200997>

LEGESSEA, M. *et al.* Reduced work function of graphene by metal adatoms. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 394, p. 98–107, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.097>

LENGRUBER, T. Z. G. **Filmes Nanoestruturados de Óxido de Zinco para Aplicação em Conversão Fotovoltaica de Energia**. 2014. Tese (Doutorado em Energia e Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Rio de Janeiro, 2014.

LI, S.S. **Semiconductor Physical Electronics: Microdevices, Physics and Fabrication Technologies**. Reimpressão do original 1º ed. New York: Plenum, 1993. Springer, 2011.

LI, X. *et al.* Graphene-On-Silicon Schottky Junction Solar Cells. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 22, p. 2743–2748, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200904383>

LIN, Y. *et al.* Graphene/semiconductor heterojunction solar cells with modulated antireflection and graphene work function. **Energy & Environmental Science**, The Royal Society of Chemistry, v. 6, p. 108–115, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1039/C2EE23538B>

LUO, X. *et al.* Plasmons in graphene: Recent progress and applications. **Materials Science and Engineering R**, Elsevier, v. 74, p. 351–376, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2013.09.001>

MAK, K. F. *et al.* Measurement of the Optical Conductivity of Graphene. **Physical Review Letters**, American Physical Society, v. 101, p. 196405-1–196405-4, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.196405>

MASUKO, K. *et al.* Achievement of More Than 25% Conversion Efficiency With Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cell. **IEEE Journal of Photovoltaics**, IEEE, v. 4, p. 1433–1435, 2014. DOI: [10.1109/JPHOTOV.2014.2352151](https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2014.2352151)

MATTHES, L.; PULCI, O.; BECHSTEDT, F. Optical properties of two-dimensional honeycomb crystals graphene, silicene, germanene, and tinene from first principles. **New Journal of Physics**, IOP Publishing, v. 16, p. 1–14, 2014. DOI: 10.1088/1367-2630/16/10/105007

MCCARTHY, P. T. Photonically excited electron emission from modified graphitic nanopetal arrays. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing, v. 113, p. 193710-1–193710-9, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4805038>

MENG, J.-H., *et al.* Interface engineering for highly efficient graphene-on-silicon Schottky junction solar cells by introducing a hexagonal boron nitride interlayer. **Nano Energy**, Elsevier, v. 28, p. 44–50, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.08.028>

NEAMEN, D. A. **Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles**. 4. ed. New York: McGraw-Hill, 2012.

NELSON, J., **The Physics of Solar cells**. London: Imperial College Press, 2003.

NETO, A. H. C. *et al.* The electronic properties of graphene. **Reviews of Modern Physics**, American Physical Society, v. 81, p. 109–162, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>

NOGUEIRA, A. F. **Células Solares de “Gratzel” com Eletrólito Polimérico**. 2001. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

OLIVEIRA, E. C. **Funções Especiais com Aplicações**. 2. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2011.

PATI, S.; ENOKI, T.; RAO, C. N. R. **Graphene and its fascinating attributes**. Singapore: World Scientific, 2011.

REICH, S.; MAULTZSCH, J.; THOMSEN, C. Tight-binding description of graphene. **Physical Review B**, American Physical Society, v. 66, p. 035412-1–035412-5, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.035412>

RHODERICK, E. H.; WILLIAMS, R. H. **Metal-Semiconductor Contacts**. 2. ed. New York: Clarendon Press, Oxford, 1988.

SANTOS, E. S. **Medida de Condutividade de Semicondutores à Baixa Temperatura**. 2009. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal da Bahia, Bahia, 2009.

- SARMA, D. S. *et al.* Electronic transport in two-dimensional graphene. **Reviews of Modern Physics**, American Physical Society, v. 83, p. 407–470, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.83.407>
- SCHRODER, D. K. **Semiconductor Material and Device Characterization**. 3. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.
- SCHWIERZ, F. Graphene transistors. **Nature Nanotechnology**, Nature, v. 5, p. 487–496, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.89>
- SHAO, Z.-G. *et al.* First-principles calculation of intrinsic carrier mobility of silicene. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing, v. 114, p. 093712-1–093712-3, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4820526>
- SHARMA, B. L., **Metal-Semiconductor Schottky Barrier Junctions and Their Applications**. Reimpressão do original 1º ed. New York: Plenum, 1984. Springer, 2012.
- SHIN, D. H. *et al.* Graphene/Si solar cells employing triethylenetetramine dopant and polymethylmethacrylate antireflection layer. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 433, p. 181–187, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.231>
- SHIN, D. H. *et al.* Si heterojunction solar cells employing graphene transparent conductive electrodes co-doped with gold chlorides and silver nanowires. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 726, p. 1047–1052, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.096>
- SONG, Y. *et al.* Role of Interfacial Oxide in High-Efficiency Graphene–Silicon Schottky Barrier Solar Cells. **Nano Letters**, ACS Publications, v. 15, p. 2104–2110, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl505011f>
- SUHAIL, A. *et al.* Improved efficiency of graphene/Si Schottky junction solar cell based on back contact structure and DUV treatment. **Carbon**, Elsevier, v. 129, p. 520–526, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.12.053>
- SZE, S. M.; KWOK, K. N. **Physics of Semiconductor Devices**. 3. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2007.
- VAKIL, A.; ENGHETA, N. One-Atom-Thick IR Metamaterials and Transformation Optics Using Graphene. **Cornell University**, 2011. Disponível em: [arXiv:1101.3585v1](https://arxiv.org/abs/1101.3585v1)
- WANG, Y. *et al.* Top-grid monolayer graphene/Si Schottkey solar cell. **Journal of Solid State Chemistry**, Elsevier, v. 224, p. 102–106, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2014.08.025>
- WIRTH, L. A.; FERREIRA, A. C.; SOMBRA, A. S. B. Nonlinear graphene-based nanophotonic switch working in dense wavelength division multiplexing (DWDM) systems. **Applied Physics A**, Springer, v. 123, p. 1–11, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1007/S00339-017-0979-1>

- WIRTH, L. A.; SOMBRA, A. S. B. Graphene-based Mach–Zehnder nanophotonics interferometer working as a splitter/switch and as a multiplexer/demultiplexer. **Optical and Quantum Electronics**, Springer, v. 49, p. 1–17, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1007/S11082-017-1227-9>
- WIRTH, L. A.; SOUSA, A. P. P.; FRAGA, B. W. Graphene/silicon and 2D-MoS₂/silicon solar cells: a review. **Applied Physics A**, Springer, v. 125, p. 1–21, 2019a. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2540-x>
- WIRTH, L. A.; SOUSA, A. P. P.; FRAGA, B. W. Graphene’s photonics and optoelectronics properties – A Review. **Chinese Physics B**, IOP Publishing Ltd, v. 29, 2019b. DOI: <https://doi.org/10.1088/1674-1056/ab5fc2>
- WIRTH, L. A.; SOUSA, A. P. P.; FRAGA, B. W. n-Graphene/p-Silicon-based Schottky junction solar cell, with very high power conversion efficiency. **SN Applied Sciences**, Springer, v. 2, p. 1–9, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2056-1>
- XIA, F. *et al.* Ultrafast graphene photodetector. **Nature Nanotechnology**, Nature, v. 4, p. 839–843, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.292>
- XIA, J. *et al.* Measurement of the quantum capacitance of graphene. **Nature Nanotechnology**, Nature, v. 4, p. 505–509, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.177>
- YANG, L. *et al.* Interface engineering for efficient and stable chemical-doping-free graphene-on-silicon solar cells by introducing a graphene oxide interlayer. **Journal of Materials Chemistry A**, The Royal Society of Chemistry, v. 2, p. 16877–16883, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4TA02216E>
- YE, Y.; DAI, L. Graphene-based Schottky junction solar cells. **Journal of Materials Chemistry**, The Royal Society of Chemistry, v. 22, p. 24224–24229, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1039/C2JM33809B>
- YOSHIKAWA, K. *et al.* Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%. **Nature Energy**, Nature, v. 2, p. 1–8, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.32>
- ZHAN, T. *et al.* Transfer matrix method for optics in graphene layers. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing Ltd, v. 25, 215301, 2013. DOI: 10.1088/0953-8984/25/21/215301
- ZHANG, S. *et al.* 335-W World-Record p-Type Monocrystalline Module With 20.6% Efficient PERC Solar Cells. **IEEE Journal of Photovoltaics**, IEEE, v. 6, p. 145–152, 2016. DOI: [10.1109/JPHOTOV.2015.2498039](https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2015.2498039)
- ZHANG, W. B. *et al.* Optical coupling of surface plasmons between graphene sheets. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 100, p. 131111-1–131111-4, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3698133>