

APLICAÇÃO DE FILMES DE DIAMANTE NANOCRISTALINO COMO CAMADA PROTECTORA EM CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

APPLICATION OF NANOCRYSTALLINE DIAMOND FILMS AS PROTECTIVE COATING IN PHOTOVOLTAIC SOLAR CELLS

Raul Simões, V. F. Neto

Centro de Tecnologia Mecânica e Automação, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Aveiro



RESUMO

Os sistemas fotovoltaicos carecem de algumas melhorias nomeadamente no desenvolvimento de películas que protejam as células do desgaste sofrido por areias e poeiras do meio ambiente. A nível mundial, os locais mais apetecíveis para a instalação de parques fotovoltaicos são os desertos, contudo as frequentes tempestades de areia são foco da erosão dos materiais de proteção dos sistemas fotovoltaicos, que assim perdem a sua eficiência de transmissão. É nesta temática que se insere este trabalho com o objetivo de realizar um estudo preliminar acerca da possibilidade de aplicação de revestimentos de filmes finos de nanodiamante obtidos por deposição química em fase de vapor (CVD) em amostras de vidro.

ABSTRACT

Photovoltaic systems lack some improvements particularly in the development of films that protect solar cells from wear suffered by sand and dust from the environment. Globally, the most desirable locations for the installation of photovoltaic parks are deserts, however the frequent sandstorms are responsible for the erosion of the material protecting the solar cells, which thus lose their transmission efficiency. It is theme which includes this work, in order to perform a preliminary study on the possibility of applying coatings of nanocrystalline diamond thin films obtained by chemical vapor deposition (CVD) in glass samples.

1. INTRODUÇÃO

O consumo excessivo de combustíveis de origem fóssil tem gerado preocupações ao nível ambiental mas também devido à escassez desses recursos face à procura registada. As energias renováveis são as mais promissoras alternativas ao atual paradigma energético, e destas a energia solar a mais abundante. Desta forma, tem-se observado um crescente interesse na investigação da tecnologia de painéis

fotovoltaicos, aproveitando a luz solar para a converter em energia elétrica.

As células fotovoltaicas com base no silício continuam a dominar o mercado, graças à eficiência que esta tecnologia apresenta. No entanto, existe ainda melhorias necessárias para tornar este tipo de células mais competentes, nomeadamente diminuir o seu desgaste.

As células fotovoltaicas carecem de algumas melhorias, nomeadamente no

desenvolvimento de filmes para proteger as mesmas do desgaste sofrido por areias e poeiras do ambiente, reduzindo assim a sua eficiência. Globalmente, os locais mais desejados para a instalação de parques fotovoltaicos são os desertos, porém as frequentes tempestades de areia são responsáveis pela erosão do material que protege as células.

O diamante possui um conjunto de propriedades com potencial aplicação em células fotovoltaicas, desde isolador a semicondutor e ainda como película protetora sob a forma de filme fino.

Neste trabalho é apresentado um estudo, de uma forma preliminar, acerca da aplicação de filmes finos de nanodiamante CVD, com o objetivo de criar uma camada protetora da célula solar contra o ambiente em que se encontrar inserida. Este estudo será apoiado em análises dos filmes obtidos por microscopia eletrônica de varrimento (SEM) e medições de transmissividade com ajuda de um espectrofotômetro.

2. DIAMANTE COMO CAMADA PROTETORA DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

Os filmes de diamante possuem uma elevada dureza e resistência ao desgaste, propriedades bastante desejadas em aplicações tribológicas. É ainda um material semicondutor com uma elevada condutividade térmica, elevada resistência a ataques químicos, baixo coeficiente de atrito e é altamente transparente na gama do visível. É utilizado em sistemas magnéticos de armazenamento de dados, janelas óticas, implantes médicos, entre outras aplicações como já foi referido. (Crombez et al. 2011)

É possível controlar o índice de refração dos filmes de diamante, assim como a sua transmissividade, por isso podem ser utilizados como camada protetora em células fotovoltaicas (FV).

A transmissividade está dependente do tamanho dos grãos existentes no filme assim como do grau de pureza do diamante. O aumento da fração de carbono no filme

resulta num filme mais duro mas no entanto também menos transparente. O mesmo será dizer que o aumento da fração de metano durante a deposição traduz-se num filme com elevada dureza mas uma reduzida qualidade. (Won et al. 2008)

É então importante encontrar um conjunto de parâmetros que permita satisfazer as necessidades pretendidas. O método de deposição CVD por filamento quente (HFCVD) é o mais utilizado para sintetizar filmes de diamante na indústria devido à sua simplicidade, fácil utilização e reduzido custo de operação.

2.1 Modelo Experimental

De acordo com o que foi apresentado anteriormente, este trabalho abordou duas formas distintas de utilizar o diamante como camada protetora da célula FV. Foi depositado diamante em algumas amostras de silício, utilizando diferentes condições e métodos de preparação. Foi depositada igualmente diamante numa amostra de vidro. Assim é possível estudar como varia a transmissividade com a estrutura do filme utilizado (tamanho de grão, espessura do filme, qualidade do diamante, etc..)

As amostras de silício (MD3, ND3) foram preparadas utilizando pó de diamante de 0,25 μ m. As amostras são “riscadas” manualmente no pó de diamante até obter uma superfície homogênea. De seguida são mergulhadas em acetona e introduzidas no banho de ultrassons durante 5 minutos para limpeza. Este processo de preparação foi também utilizado na amostra de vidro. A amostra de silício 30H foi preparada de acordo com (Ali, M., Ürgen, M. 2012).

Após a preparação das amostras o diamante é depositado no interior do reator de HFCVD durante o período de tempo estabelecido para a finalidade desejada. Na tabela 1 estão descritas as condições de deposição para cada uma das amostras.

A distância das amostras aos filamentos foi a mesma para todas as amostras. Após a deposição dos filmes de diamante as amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varrimento (SEM).

Tabela 1 – Parâmetros de deposição.

	Substrato	Mistura gasosa (sccm)	Pressão (torr)	T (°C)	t (h)
MD3	Silício	196 H ₂ /4 CH ₄	30	626	8
ND3	Silício	162,4 Ar/ 36 H ₂ /1,6 CH ₄	30	462	8
GND	Vidro	196 H ₂ /4 CH ₄	30	403	5
30H	Silício	196 H ₂ /4 CH ₄	80	802	30

2.2 Análise SEM

A microscopia eletrónica de varrimento é uma técnica analítica que possibilita a observação ou análise de materiais que geralmente não podem ser analisados na resolução disponível do microscópio ótico.

Na amostra MD3 foi obtido um filme de diamante microcristalino e com uma espessura de 3 a 4µm, como se pode ver nas figuras 1 e 2, respetivamente.

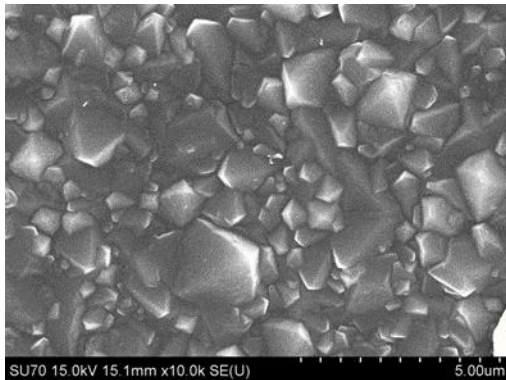


Fig. 1 - Imagem SEM da superfície do filme de diamante MD3.

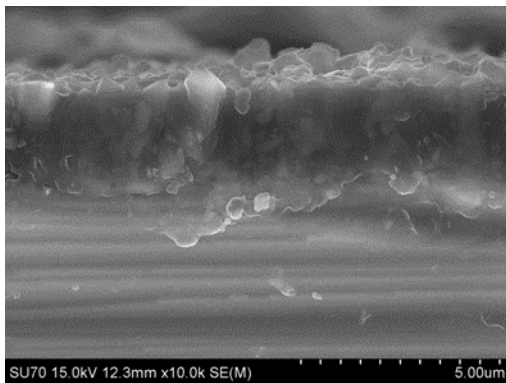


Fig. 2 - Imagem SEM da amostra MD3 em vista transversal para avaliar a espessura do filme de diamante MD3

O filme preenche a totalidade da superfície da amostra, sendo composto por cristais de faces bem definidas com uma forma piramidal (orientação cristalográfica <111>).

Para a amostra ND3 foram recolhidas duas imagens SEM, uma de superfície (fig. 3) e uma em vista transversal (fig.4). Apenas para a amostra ND3 foi pretendido um filme de diamante nanocristalino.

Apesar de não ser muito visível a fronteira entre o filme de diamante e o substrato de silício é possível afirmar que se trata de um filme com cerca de 3µm de espessura. O tamanho dos cristais é consistente com as características de um filme nanocristalino.

Para a deposição de diamante na amostra GND foram utilizadas condições de deposição específicas para a obtenção de um filme microcristalino.

Ao observar a figura 5 conclui-se que se

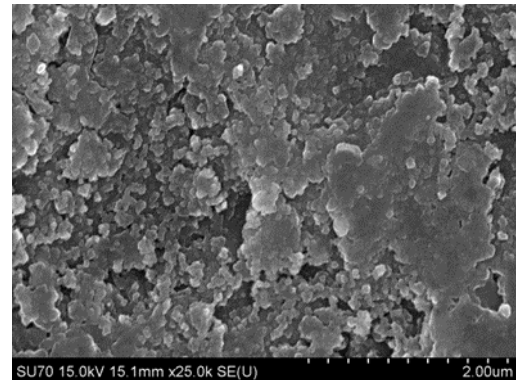


Fig. 3 - Imagem SEM da superfície do filme de diamante ND3.

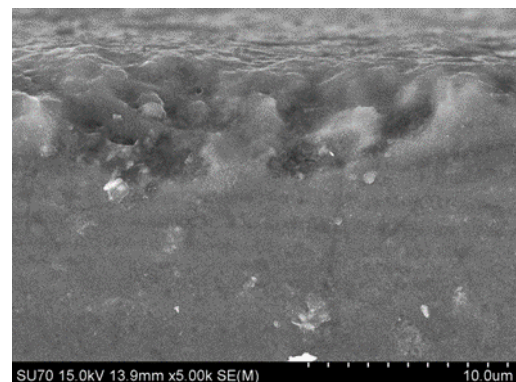


Fig. 4 - Imagem SEM da amostra em vista transversal para avaliar a espessura do filme de diamante ND3.

trata de um filme de diamante microcristalino que preenche totalmente a superfície da amostra GND.

Na fig.6 é visível que após uma deposição de 5 horas se obteve um filme com uma espessura de cerca de 500nm.

A reduzida espessura do filme obtido conduzirá a uma boa transparência da amostra de vidro, um dos requisitos para a utilização como camada protetora de células PV.

Na amostra de diamante depositado em silício durante 30 horas obteve-se um filme microcristalino com uma espessura de cerca de 53µm. Nas fig. 7 e 8 estão ilustradas imagens SEM retiradas da análise da amostra.

Trata-se de um filme com alguns cristais e aglomerados de dimensões consideráveis. Devido ao elevado tempo de deposição e às condições de crescimento utilizadas os cristais tiveram um crescimento na direção vertical e daí a elevada espessura obtida como se pode verificar na fig. 8.

Este conjunto de amostras permite o estudo

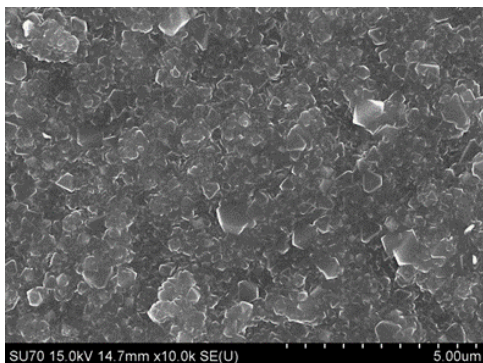


Fig. 5 - Imagem SEM do filme de diamante obtido na amostra GND.

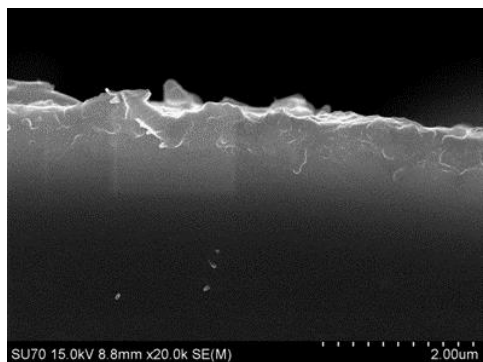


Fig. 6 - Imagem SEM da amostra GND em vista transversal do filme de diamante.

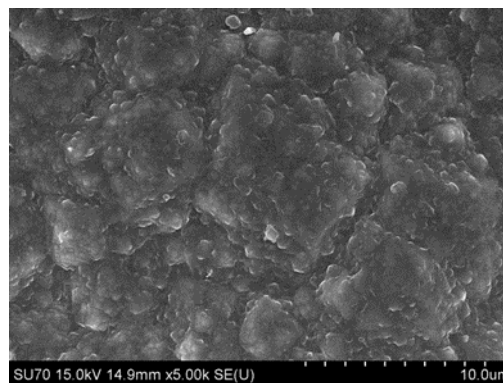


Fig. 7 - Imagem SEM do filme de diamante na amostra 30H.

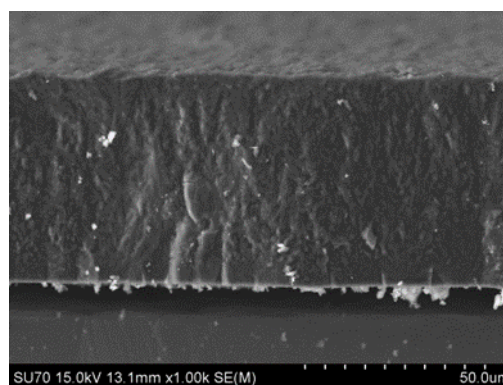


Fig. 8 - Imagem SEM da amostra 30H em vista transversal do filme de diamante.

e comparação de diferentes tipos de filme de diamante (espessura, tamanho de grão, etc.) para a obtenção de uma camada protetora das células FV que seja também transparente.

2.3 Análise Espectrofotométrica

A análise espectrofotométrica permite indagar acerca das propriedades de uma substância no que diz respeito ao seu comportamento quando atravessada por um feixe de luz de vários comprimentos de onda. Para o efeito é utilizado um espectrofotômetro, que permite obter informação sobre a absorção de uma amostra quando esta se encontra no caminho ótico do equipamento.

A transmitância ou transmissividade é a razão entre a intensidade da luz antes de esta passar pela amostra e a intensidade da luz que resta após a passagem pela amostra. É no seguimento desta definição que surge o conceito de transparência, que significa que permite a passagem de luz.

Esta é uma propriedade interessante para o estudo realizado, pois permite avaliar se a camada protetora idealizada pode ser colocada sobre a célula FV sem prejudicar o rendimento da mesma.

Pegando no mesmo grupo de amostras foi realizado um estudo para avaliar a transmitância de cada uma das amostras, procurando igualmente qualificá-las com base na espessura e tipo de filme.

Na figura 9 é apresentado um gráfico comparativo da transmissividade de todas as amostras alvo de estudo neste trabalho. A partir desta figura é possível afirmar que apesar do filme de diamante GND ter apenas uma espessura de 500nm, resultou numa diminuição visível da transmissividade da amostra.

O filme da amostra 30H apresenta uma transmissividade muito próxima do 0%. Este resultado era de certa forma expectável devido à elevada espessura do mesmo (53µm).

São apresentados igualmente na fig. 9 os resultados obtidos para as restantes amostras, MD3 e ND3 com uma espessura aproximadamente igual e semelhantes formas de preparação, será apenas a diferente estrutura e tamanho de grão a ditar a diferença entre as duas. Para fazer este estudo nas referidas amostras (MD3 e ND3) foi necessário separar o substrato (silício) do filme de diamante propriamente dito. Para atingir este objetivo foi utilizado um processo químico que dissolve todo o silício presente no conjunto substrato+filme.

Na fig. 9 é visível a superior transmissividade do filme ND3 para comprimentos de onda entre 950 e 1100nm. No entanto, no restante espectro de medição, para o filme MD3 obteve-se uma superior percentagem de transmissividade.

Este resultado contraria de certa forma o que seria expectável segundo os resultados apresentados por (Chen et al. 1998). Nesse artigo os resultados obtidos indicam que uma inferior rugosidade resulta num filme com uma transmissividade superior.

Neste caso o filme da amostra MD3, de uma forma geral, obteve um registo de transmissividade superior. Recorde-se que o filme da amostra MD3 é microcristalino e o filme ND3 é nanocristalino e portanto com uma rugosidade inferior.

Os melhores resultados, no que à transmissividade diz respeito, foram obtidos para amostra de vidro com revestimento de diamante microcristalino. As restantes amostras resultantes de filmes depositados em silício obtiveram resultados muito inferiores, consequência de um conjunto de fatores importantes.

Um dos mais importantes é o compromisso que existe entre a espessura do filme e o processo de ataque químico que remove o filme do substrato de silício. É necessária uma determinada espessura de filme para que seja possível manipular o mesmo, o que depois se traduz numa reduzida transmissividade.

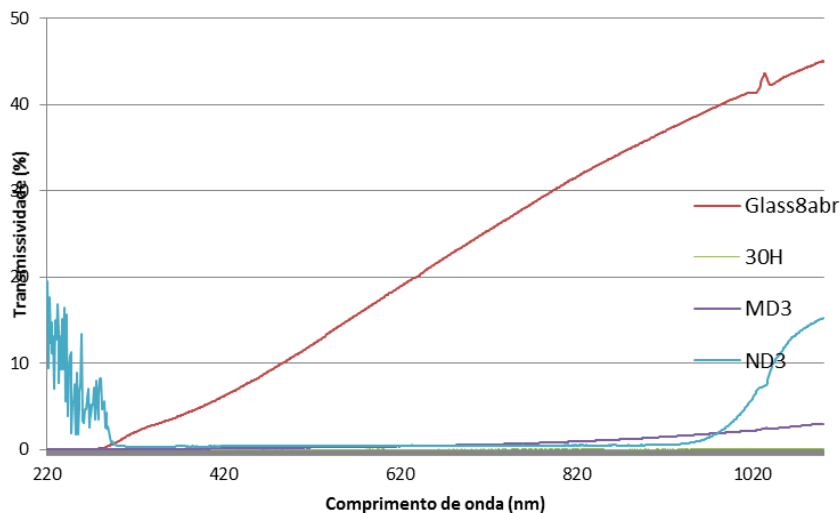


Fig 9 - comparativo da transmissividade das amostras estudadas

De notar por fim que o aparelho experimental para medição da transmissividade pode dar origem a um conjunto de incertezas nos valores obtidos.

3 CONCLUSÕES

Foram realizadas várias deposições de diamante por CVD num reator de filamento quente em diferentes substratos com o objetivo de determinar a sua utilidade como camada protetora de células FV.

Após uma análise SEM os filmes foram caracterizados tendo em conta a sua natureza, tamanho dos cristais e espessura. Relacionando essas características com as condições de deposição utilizadas foram confirmados dados relativos à literatura existente.

De forma a determinar se a utilização deste tipo de solução é viável para o objetivo inicialmente proposto foi medida a percentagem de transmissividade que cada uma das amostras possui. Este tipo de análise permitiu igualmente associar a percentagem de transmissividade medida, com as características de cada filme de diamante depositado.

No conjunto das amostras disponíveis para este trabalho, o vidro com revestimento de diamante microcristalino foi o que obteve melhores resultados para a transmissividade. Para as restantes amostras, tratando-se de filmes de diamante “*freestanding*”, obtiveram-se resultados significativamente inferiores.

Este tipo de filmes tem a desvantagem, acima referida, de possuírem uma espessura muito superior, o que se torna num fator definitivo para a obtenção dos resultados apresentados.

Este é um obstáculo na investigação realizada neste trabalho, é importante que o filme seja fino, mas igualmente possível de manipular.

Posto isto, a amostra de vidro apresenta os resultados mais promissores para a aplicação pretendida, sendo que estes foram obtidos para um filme microcristalino. Existe a possibilidade de ao depositar um filme de diamante nanocristalino, com uma mais reduzida rugosidade possa permitir melhorar um pouco

o desempenho no que diz respeito à transmissividade do conjunto vidro-diamante.

De forma a ultrapassar o obstáculo referido acima, serão agora desenvolvidos meios de transferência de filmes finos (na ordem dos 100nm) dos substratos de silício para substratos que permitam realizar a funcionalidade pretendida.

Este trabalho, apesar de abordar esta problemática ainda de uma forma muito preliminar permite retirar algumas conclusões positivas e serve como primeiro degrau na escalada em direção a mais e melhores formas de recolha de energia de uma forma renovável e segura para o ambiente.

4 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio da FCT através dos projetos PTDC/CTM-CER/121440/2010 e PEst-C/EME/UI0481/2013.

5 REFERÊNCIAS

- Crombez, R., McMinis, J., Veerasamy, V.S., Shen, W. 2011. Experimental study of mechanical properties and scratch resistance of ultra-thin diamond-like-carbon (DLC) coatings deposited on glass, *Tribology International*, 44, p. 55-62.
- Won Seok Choi, Kyunghae Kim, Junsin Yi, Byungyou Hong 2008. Diamond-like carbon protective anti-reflection coating for Si solar cell, *Materials Letters*, 62, p. 577-580. Ali, M. e Ürgen, M. 2012. Diamond films grown without seeding treatment and bias by hot-filament CVD system, *Solid State Sciences*, 14, p. 540-544.
- Chen, K. H., Bhusari, D. M., Yang, J.R., Lin, S. T., Wang, T. Y., Chen, L. C. 1998. Highly transparent nano-crystalline diamond films via substrate pretreatment and methane fraction optimization, *Thin Solid Films*, 332, p. 34-39.