

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

ANELISE DE OLIVEIRA SANTOS

**MULTICAMADAS ANTIRREFLETORAS DE DIÓXIDO DE SILÍCIO (SiO_2) E
NITRETO DE SILÍCIO (Si_3N_4) PARA CÉLULAS SOLARES**

**Rio de Janeiro
2013**

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

ANELISE DE OLIVEIRA SANTOS

**MULTICAMADAS ANTIRREFLETORAS DE DIÓXIDO DE SILÍCIO (SiO₂) E
NITRETO DE SILÍCIO (Si₃N₄) PARA CÉLULAS SOLARES**

Dissertação de mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientadores:

Prof. Carlos Luiz Ferreira – D.C.

Prof^a. Leila Rosa de Oliveira Cruz – D.C.

Rio de Janeiro

2013

C2013

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro - RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade da autora e dos orientadores.

620.1 Santos, Anelise de Oliveira Santos
S237 Multicamadas antirrefletoras de dióxido de silício (SiO_2) e nitreto de silício (Si_3N_4) para células Solares./ Anelise de Oliveira Santos; orientado por Carlos Luiz Ferreira e Leila Rosa de Oliveira Cruz – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2013.

115 p. il.

Dissertação: (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2013

1. Ciência dos materiais- teses, dissertações. 2. Filmes finos 3. Células solares

I . Ferreira, Carlos L. II .Cruz, Leila Rosa de O. III. Instituto Militar de Engenharia.

CDD 620.1

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

ANELISE DE OLIVEIRA SANTOS

**MULTICAMADAS ANTIRREFLETORAS DE DIÓXIDO DE SILÍCIO
(SiO₂) E NITRETO DE SILÍCIO (Si₃N₄) PARA CÉLULAS SOLARES**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientadores: Prof. Carlos Luiz Ferreira – D.C.

Prof. Leila Rosa de Oliveira Cruz – D.C.

Aprovada em 30 de Setembro de 2013 pela seguinte Banca Examinadora:

Prof. Carlos Luiz Ferreira- D.C. do IME - Presidente

Prof^a. Leila Rosa de Oliveira Cruz- D.C. do IME

Maj. Wagner Anacleto Pinheiro- D.C. do IME

Prof. Marcos de Castro Carvalho- D.C. do CBPF

Rio de Janeiro

2013

Tudo que é simples é mais bonito

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ele permitir que eu chegasse até aqui, e superasse todas as dificuldades. Agradeço por ele ter feito desse ano um ano muito especial, por ter despertado seu amor em meu coração e por me acolher em seus braços, embora muitas vezes eu não mereça.

Agradeço ao meu pai Weimar pelo carinho e por me ensinar a valorizar a importância do trabalho, à minha mãe Lena por me ensinar a transparecer amor para as outras pessoas, e à minha irmã Danielle pelos conselhos e por ser minha grande amiga. Vocês são as pessoas que mais amo nesse mundo!

Expresso meu imenso reconhecimento aos meus orientadores, Carlos Luiz Ferreira e Leila Rosa de Oliveira Cruz pela confiança depositada, pela paciência e pelos imprescindíveis conhecimentos transmitidos.

Agradeço aos alunos do Laboratório de Filmes Finos, Clara, Cirene e Rodrigues, por me proporcionarem dias muito agradáveis. E em especial o doutorando Rodrigo Amaral, pela paciência que teve em me ensinar a manusear as máquinas do laboratório e por ter tido papel fundamental em várias etapas desse projeto.

Agradeço aos funcionários do IME, Coronel Júlio, Sargento Lemos e Joel, e os tecnólogos Irani e Rose, que acompanharam todo o desenvolvimento do meu projeto.

Agradeço ao apoio externo dado pela PUC-RJ, em especial ao professor Avillez, pela realização das análises de DRX, e à Elizandra, pelas análises de Microscopia de Força Atômica.

Agradeço ao apoio externo dado pelo CBPF, em especial a José Tadeu e a Marcos Carvalho.

Agradeço ao apoio financeiro da CAPES e do CNPq.

Agradeço à Alice pela linda amizade, e por ser sempre o meu porto seguro.

Agradeço às meninas que moram comigo, por terem sido minhas companheiras e conselheiras nas horas que mais precisei.

Agradeço aos amigos ruralinos, Daniele, Jheison e Raphael, e aos novos amigos de mestrado, Bruninha, Janaína e Fábio, por toda a força que me deram.

Agradeço ao Thalles e ao Nicolaio pelos longos anos de amizade e por sempre dividirem comigo momentos de muitas risadas.

Agradeço a todos que de uma forma indireta ou direta contribuíram para que eu conseguisse concluir essa etapa fundamental da minha formação.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	09
LISTA DE TABELAS	14
LISTA DE SÍMBOLOS	15
LISTA DE SIGLAS	16
1 INTRODUÇÃO	19
1.1 Tema	19
1.2 Posicionamento do trabalho	19
2 OBJETIVOS	23
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
3.1 Filmes finos	24
3.1.1 Filmes finos de dióxido de silício (SiO_2)	24
3.1.2 Filmes finos de nitreto de silício (Si_3N_4)	26
3.2 Produção de filmes de SiO_2 e Si_3N_4 por pulverização catódica assistida por um campo magnético constante com fonte de radiofrequência	27
3.2.1 Influência dos parâmetros de deposição	31
3.2.2 Microestrutura de filmes finos produzidos por pulverização catódica	32
3.2.3 Algumas vantagens e desvantagens do método de pulverização catódica ..	33
3.3 Camadas antirrefletoras	34
3.3.1 Determinação da refletividade e transmissividade de uma interface	34
3.3.2 Correlação entre espessura, índice de refração da camada e refletividade da superfície	40
3.3.3 Análise de um sistema óptico antirrefletor	44
4 REVISÃO DA LITERATURA	45
4.1 Métodos para minimizar a reflexão dos raios solares que atingem a célula de silício	45

4.2	Utilização de filmes de SiO ₂ e Si ₃ N ₄ para minimizar a reflexão dos raios solares que atingem a célula de silício	46
5	MATERIAIS E MÉTODOS	51
5.1	Otimização dos projetos	52
5.2	Engenharia reversa	53
5.3	Simulação computacional	54
5.4	Deposições das camadas	83
5.4.1	Preparação dos substratos	83
5.4.2	Equipamento utilizado para deposições	84
5.4.3	Procedimentos de deposição dos filmes	86
5.5	Medida da espessura	89
5.6	Espectrofotometria	90
5.7	Difração de Raios X (DRX)	90
5.8	Microscopia de Força Atômica (MFA)	91
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	92
6.1	Taxa de deposição	92
6.2	Microscopia de Força Atômica (MFA)	95
6.3	Difração de Raios X (DRX)	97
6.4	Medidas das refletâncias e transmitâncias	99
7	CONCLUSÕES	105
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	107
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG.1	Concentração de CO_2 atmosférico entre os anos de 1958 e 2010 (adaptado de SCRIPPS INSTITUTION OF OCEANOGRAPHY, 2013)	20
FIG.2	Mecanismo de funcionamento de uma célula solar fotovoltaica	21
FIG.3	Arranjo estrutural do SiO_2	25
FIG.4	Arranjo estrutural base do nitreto de silício	26
FIG.5	a) Diagrama do sistema de deposição por p pulverização catódica assistida por um campo magnético constante (HORA, 2008) e b) configuração simplificada no interior da câmara de deposição (ÖNUMA, 1994)	28
FIG.6	Processo de pulverização do alvo (adaptado de WASA et al, 2004)	29
FIG.7	Deposição dos átomos pulverizados sobre o substrato (HALE, 2013)	30
FIG.8	Zonas estruturais apresentadas por filmes finos depositados por pulverização catódica, em função da variação da pressão do argônio utilizado para a deposição e temperatura do substrato (THORTON, 1977)	33
FIG.9	Geometria a ser analisada: a) polarização elétrica e b) polarização magnética	35
FIG.10	Geometria a ser estudada	40
FIG.11	Diagrama esquemático da sequência de empilhamento de um sistema antirrefletor	44
FIG.12	Parâmetros estabelecidos para o Complex Parameters	53
FIG.13	Monocamada de SiO_2 com espessura de 100 nm sobre substrato de vidro: a) simulação de monocamada, b) refletância da monocamada resultante da simulação	55
FIG.14	Monocamada de Si_3N_4 com espessura de 100 nm sobre substrato de vidro: a) simulação da monocamada, b) refletância da monocamada resultante da simulação	56
FIG.15	Bicamada com espessura de 200 nm sobre substrato de vidro: a) simulação de monocamada, b) refletância da bicamada resultante da simulação	57

FIG.16	Tricamada com espessura de 300 nm sobre substrato de vidro: a) simulação de tricamada, b) refletância da tricamada resultante da simulação	58
FIG.17	Monocamada de SiO ₂ com espessura de 100 nm sobre substrato de silício: a) simulação da monocamada, b) refletância da monocamada resultante da simulação	59
FIG.18	Monocamada de Si ₃ N ₄ com espessura de 100 nm sobre substrato de silício: a) simulação de monocamada, b) refletância da monocamada resultante da simulação	60
FIG.19	Bicamada com espessura de 200 nm: a) simulação da bicamada, b) refletância da bicamada resultante da simulação	61
FIG.20	Tricamada com espessura de 300 nm sobre substrato de silício: a) simulação de tricamada, b) refletância da tricamada resultante da simulação	62
FIG.21	Vista da página em que é selecionada a simulação	63
FIG.22	Vista da página em que são dadas algumas características do substrato utilizado	63
FIG.23	Página de entrada do comprimento de onda e da refletância obtidos pelos filmes produzidos experimentalmente	63
FIG.24	a) Parâmetros utilizados na simulação da monocamada de SiO ₂ em substrato de vidro, b) refletância simulada e experimental em uma monocamada de SiO ₂ em substrato de vidro	64
FIG.25	a) Parâmetros utilizados na simulação da monocamada de Si ₃ N ₄ em substrato de vidro, b) refletância simulada e experimental em uma monocamada de Si ₃ N ₄ em substrato de vidro	65
FIG.26	a) Parâmetros utilizados na simulação da bicamada em substrato de vidro, b) refletância simulada e experimental em uma bicamada em substrato de vidro	66
FIG.27	a) Parâmetros utilizados na simulação na monocamada de SiO ₂ em substrato de silício, b) refletância simulada e experimental de uma monocamada de SiO ₂ em substrato de silício	67

FIG.28	a) Parâmetros utilizados na simulação da monocamada de Si_3N_4 em substrato de silício, b) refletância simulada e experimental em uma monocamada de Si_3N_4 em substrato de silício	68
FIG.29	a) Parâmetros utilizados na simulação da bicamada em substrato de silício, b) refletância simulada e experimental em uma bicamada em substrato de silício	69
FIG.30	a) Parâmetros apresentados pelo programa para a monocamada de SiO_2 sobre substrato de vidro, b) refletâncias simulada (curva preta) e experimental (curva verde) em uma monocamada de SiO_2 em substrato de vidro	70
FIG.31	a) Parâmetros apresentados pelo programa para a monocamada de Si_3N_4 sobre substrato de vidro, b) refletâncias simulada (curva preta) e experimental (curva verde) em uma monocamada de Si_3N_4 em substrato de vidro	71
FIG.32	a) Parâmetros apresentados pelo programa para a bicamada sobre substrato de vidro, b) refletâncias simulada (curva preta) e experimental (curva verde) em uma bicamada em substrato de vidro	72
FIG.33	a) Parâmetros apresentados pelo programa para a monocamada de SiO_2 sobre substrato de silício, b) refletâncias simulada (curva preta) e experimental (curva verde) em uma monocamada de SiO_2 em substrato de silício	73
FIG.34	a) Parâmetros apresentados pelo programa para a monocamada de Si_3N_4 sobre substrato de silício, b) refletâncias simulada (curva preta) e experimental (curva verde) em uma monocamada de Si_3N_4 em substrato de silício	74
FIG.35	a) Parâmetros apresentados pelo programa para a bicamada sobre substrato de silício, b) refletâncias simulada (curva preta) e experimental (curva verde) em uma bicamada em substrato de silício	75
FIG.36	Parâmetros desejados para a simulação das camadas	77

FIG.37	Simulação da monocamada SiO ₂ sobre substratos de a) vidro e b) silício, e refletância de monocamada de SiO ₂ com espessura de 100 nm obtida com índice de refração experimental (curva 2) e com a espessura proposta como ideal (curva 1) pelo <i>Simplex Parameters</i> : c) substratos de vidro, d) substratos de silício	78
FIG.38	Simulação da monocamada Si ₃ N ₄ sobre substratos de a) vidro e b) silício, e refletância de monocamada de Si ₃ N ₄ com espessura de 100 nm obtida com índice de refração experimental (curva 2) e com a espessura proposta como ideal (curva 1) pelo <i>Simplex Parameters</i> : c) substratos de vidro, d) substratos de silício	79
FIG.39	Simulação da bicamada de SiO ₂ e Si ₃ N ₄ sobre substratos de a) vidro e b) silício, e refletância de bicamada de SiO ₂ e Si ₃ N ₄ com espessura de 200 nm obtida com índice de refração experimental (curva 2) e com a espessura proposta como ideal (curva 1) pelo <i>Simplex Parameters</i> : c) substratos de vidro, d) substratos de silício	80
FIG.40	Simulação da tricamada de SiO ₂ e Si ₃ N ₄ sobre substratos de a) vidro e b) silício, e refletância de tricamada de SiO ₂ e Si ₃ N ₄ com espessura de 300 nm obtida com índice de refração experimental (curva 2) e com a espessura proposta como ideal (curva 1) pelo <i>Simplex Parameters</i> : c) substratos de vidro, d) substratos de silício	81
FIG.41	Simulação das multicamadas sobre substratos de a) vidro e b) silício, e refletância de multicamadas mostradas como ideal pelo <i>Complex Parameters</i> : c) substrato de vidro, d) substrato de silício	82
FIG.42	Vista do equipamento de pulverização catódica RF assistido por campo magnético	84
FIG.43	Tampa circular de aço inox “ISO 200” na face lateral do sistema de deposição	86
FIG.44	Fixação dos alvos de Si ₃ N ₄ e SiO ₂ nos catodos	87
FIG.45	Máscara	90
FIG.46	Variação de espessura dos filmes de SiO ₂ e Si ₃ N ₄ ao longo do substrato de vidro	95

FIG.47	Imagens da superfície de filmes de SiO_2 com a) 2500 Å e b) 5000 Å sobre substrato de vidro	96
FIG.48	Imagens da superfície de filmes de Si_3N_4 com a) 2500 Å e b) 5000 Å sobre substrato de vidro	96
FIG.49	Difratograma de filmes de SiO_2 depositado em vidro (indexado em preto) e silício (indexado em vermelho)	98
FIG.50	Difratograma de filmes de Si_3N_4 depositado em a) vidro e b) silício	98
FIG.51	Espectro de refletância para monocamada de SiO_2 sobre substrato de vidro	100
FIG.52	Espectro de refletância para monocamada de SiO_2 sobre substrato de silício	100
FIG.53	Espectro de refletância para monocamada de Si_3N_4 sobre substrato de vidro	101
FIG.54	Espectro de refletância para monocamada de Si_3N_4 sobre substrato de silício	101
FIG.55	Espectro de refletância para bicamada sobre substrato de vidro	102
FIG.56	Espectro de refletância para bicamada sobre substrato de silício	102
FIG.57	Espectro de refletância para tricamada sobre substrato de vidro	103
FIG.58	Espectro de refletância para tricamada sobre substrato de silício	103
FIG.59	Espectro de a) refletância e b) transmitância para multicamadas sobre substrato de vidro	104
FIG.60	Espectro de refletância para multicamadas sobre substrato de silício ...	104

LISTA DE TABELAS

TAB.1	Índice de refração experimental das camadas	76
TAB.2	Parâmetros de deposição de filmes de SiO_2 e Si_3N_4 por pulverização catódica.....	88
TAB.3	Taxa de deposição de filmes de SiO_2 e Si_3N_4 com 1500 Å	92
TAB.4	Taxa de deposição em função da pressão	94
TAB.5	Taxa de deposição em função da potência de deposição para filmes de SiO_2	94
TAB.6	Taxa de deposição em função da potência de deposição para filmes de Si_3N_4	94
TAB.7	Rugosidade e tamanho de grão de filmes de SiO_2 e Si_3N_4	97
TAB.8	Refletância mínima encontrada para cada camada produzida	105

LISTA DE SÍMBOLOS

ppm	–	Parte por milhão
E_V	–	Banda de valência
E_c	–	Banda de condução
$h\gamma$	–	Energia do fóton
E_g	–	Banda proibida
M_i	–	Massa da partícula incidente
M_t	–	Massa da partícula que sofrerá a colisão
N_s	–	Número de átomos pulverizados
N_{ion}	–	Número de íons incidentes
S	–	Rentabilidade do processo de pulverização
K	–	Constante de Boltzman
P	–	Pressão do gás
T	–	Temperatura
d	–	Diâmetro dos átomos do gás
T_m	–	Temperatura de fusão do material
n	–	Índice de refração
sccm	–	Centímetros cúbico padrão por minuto
rpm	–	Rotação por minuto
T	–	Transmitância
R	–	Refletância

LISTA DE SIGLAS

PVD	Deposição Física a Vapor
CVD	Deposição Química a Vapor
LFF	Laboratório de Filmes Finos
IME	Instituto Militar de Engenharia
DRX	Difração de Raios X
MFA	Microscopia de Força Atômica
PUC- RJ	Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
RF	Radiofrequência
LCM	Livre caminho médio
RMS	Rugosidade média quadrática
SP	Simplex Parameters
CP	Complex Parameters
FI	Fator de inomogeneidade

RESUMO

Quando os raios solares atingem a superfície de uma célula solar, parte do feixe incidente sofre reflexão, levando à perda de eficiência. Em função disso, este trabalho tem por objetivo a produção de filmes finos antirrefletores de óxido de silício (SiO_2) e nitreto de silício (Si_3N_4) para aplicação em células solares.

Por meio de uma versão demo do software Essential MacLeod, cedido pelo Thin Film Center, monocamadas, bicamadas e multicamadas destes materiais foram simuladas e passaram por um processo de engenharia reversa e refinamento, que possibilitou obter as espessuras ideais de camadas individuais (monocamadas), bicamadas e tricamadas, assim como o número de camadas e as respectivas espessuras das multicamadas.

Assim que estabelecido os parâmetros ideais, os filmes foram produzidos pela técnica de pulverização catódica assistida por um campo magnético constante com fonte de radiofrequência e analisados pelas técnicas de absorção e reflexão no visível, difração de raios x e microscopia de força atômica.

De acordo com os resultados obtidos, foi possível perceber que, embora tenha havido certa discrepância em relação aos resultados teóricos, os valores experimentais de refletância foram bastante satisfatórios, tendo sido inferiores a 2 %.

Palavras-chave: Filmes Finos, Multicamadas, Antirrefletores

ABSTRACT

When the solar radiation impinges on a solar cell, part of the incident beam is reflected at its surface, leading to the loss of efficiency. Because of this, this work aims the production of silicon dioxide (SiO_2) and silicon nitride (Si_3N_4) antireflective coatings for application in solar cells.

A demo version of the software "Essential MacLeod", supplied by the Thin Film Center, was used for simulating single layers, bilayers and multilayers of these materials. Reverse engineering and refinement tools helped to obtain the optimal thicknesses of the individual layers, as well as the number of layers in the multilayer systems.

After the parameters have been set, the optical layers were produced by RF magnetron sputtering and were analyzed by absorption and reflection in the visible range, x-ray diffraction and atomic force microscopy.

The results showed that although the theoretical and experimental values were somewhat different, reflectance values as low as 2% were achieved.

Key-words: Thin films, multilayers, anti-reflectors.

1 INTRODUÇÃO

1.1 TEMA

Deposição de filmes de dióxido de silício (SiO_2) e nitreto de silício (Si_3N_4) para a produção de camadas antirrefletoras, por meio da técnica de pulverização catódica por rádio frequência assistida por campo magnético constante. Esta técnica é de fácil operação e possibilita produzir filmes finos com boa reprodutibilidade, baixo custo e versatilidade.

1.2 POSICIONAMENTO DO TRABALHO

A partir de meados do século XVIII, o desenvolvimento industrial decorrente da revolução industrial vem causando aumento das emissões de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera. Juntamente com esse fator, a queima de combustíveis fósseis para produção de energia completa, de forma muito significativa, a intensificação da emissão de CO_2 .

A emissão de CO_2 vem crescendo anualmente. De acordo com pesquisas realizadas no observatório de Mauna Loa no Havaí (LACERDA & NOBRE, 2010), é possível analisar, pela FIG. 1, o crescimento da concentração de CO_2 atmosférico entre os anos de 1958 a 2010. O denteado mostrado no gráfico refere-se ao aumento da concentração de CO_2 no verão e a sua diminuição no inverno.

Nos últimos dez anos, a concentração de CO_2 tem crescido por volta de 2 ppm por ano. Isso significa que por volta de 2015 a 2016 esse valor de concentração de CO_2 não será apenas um pico, mas sim uma média constante durante todo ano (WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION, 2013).

A elevada emissão de CO_2 vem causando diversos impactos. No último século,

a Terra sofreu um aumento médio de 0,6°C (0,4°C para 0,8°C), e a perspectiva é que até 2100 atinja valores entre 1,4°C a 5,8°C (IPCC, 2007).

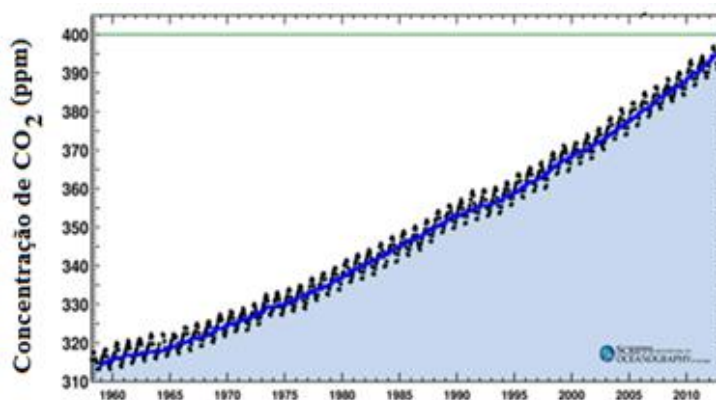


FIG.1 Concentração de CO₂ atmosférico entre os anos de 1958 e 2010 (adaptado de SCRIPPS INSTITUTION OF OCEANOGRAPHY, 2013).

Segundo MOSS et al (2000), até 2030 a Terra terá sofrido um acréscimo de temperatura entre 0,5°C e 2,5°C, que acarretará no aumento de 26 a 27 cm do nível dos mares, em função do derretimento das geleiras.

Além da elevação da temperatura média do planeta, existe outro problema que afeta a atual situação energética mundial, a limitação dos combustíveis não renováveis. Segundo os ecologistas, a mudança da utilização de combustíveis fósseis para outras fontes de energia contribuirá para evitar transtornos maiores (CAMPOLINA, 2005). Visando diminuir o impacto que a queima de combustíveis fósseis acarretam, políticos e a população vêm se sensibilizando quanto à necessidade da utilização de energia limpa. Em junho de 2012 foi realizada a Conferência das Nações Unidas sobre Desenvolvimento Sustentável (RIO+20), no Rio de Janeiro. Nessa conferência, foi ressaltada a necessidade da colaboração de governantes acerca da utilização de uma energia limpa e renovável para redução da emissão de carbono na atmosfera (RIO+20, 2012). Além da Rio+20, em 2012 foi realizada a Conferência das Partes (COP-18) do Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas, em Doha, Catar. Essa conferência prorrogou até 2020 o acordo estabelecido pelo Protocolo de Quioto (COP18, 2012), que estabelecia que de 2008 a 2012 os países industrializados deveriam reduzir em cerca de 5% os

gases emitidos na atmosfera em relação a 1990, e utilizar mecanismos de desenvolvimento sustentável (UNITED NATIONS, 1998).

Analisando os objetivos desejados pelas Conferências das Nações Unidas é possível perceber que existe um grande interesse em produção de energia elétrica por meio de uma fonte limpa e renovável, como a energia solar.

A energia solar é considerada como uma das mais interessantes fontes de energia renovável, em função da alta disponibilidade da fonte primária, que é o sol (HINRICHS & KLEINBACH, 2003). Uma das formas de conversão ocorre por meio das células solares fotovoltaicas, que são dispositivos semicondutores compostos por uma junção p-n. Esta conversão da radiação solar em eletricidade ocorre por meio do processo físico conhecido como efeito fotovoltaico.

A FIG. 2 mostra o esquema de bandas de uma junção p-n. Quando a radiação solar incide sobre a célula, precisa ter valor de energia suficiente para que os elétrons consigam passar da banda de valência (E_V) para a banda de condução (E_C), possibilitando que se originem pares elétrons-buracos. Assim que gerados, esses pares se movimentam em direção à região de depleção, mas, ao chegar nessa área, são arrastados de modo que se afastem um dos outros em função do campo elétrico embutido existente nessa região, para posteriormente serem colhidos no terminal elétrico (BUBE & FAHRENBRUCH, 1983).

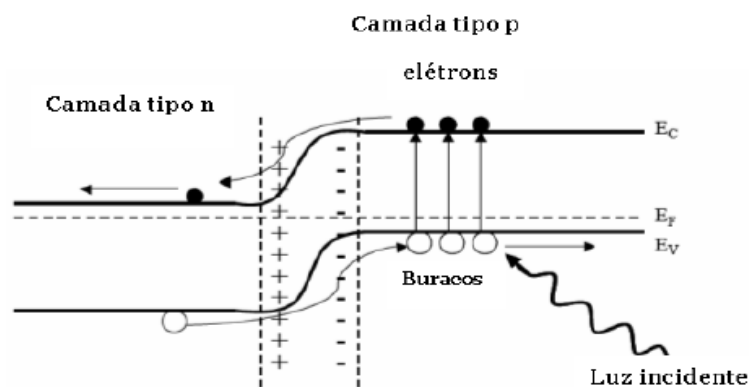


FIG.2 Mecanismo de funcionamento uma célula solar fotovoltaica.

A energia do fóton ($h\gamma$) que atinge a célula pode apresentar valores acima ou abaixo da energia de banda proibida (E_g) da camada absorvedora. Se $h\gamma \geq E_g$, o fóton

é absorvido pela célula; se $h\nu < E_g$, o fóton não é absorvido pela célula e, conseqüentemente, não contribui para a geração de corrente (GREEN, 2002). O E_g é uma propriedade intrínseca do material e depende da temperatura, portanto os valores de E_g são diferentes para cada material. O silício, por exemplo, apresenta E_g em torno de 1,1 eV à temperatura ambiente, o que significa que a radiação solar incidente deve apresentar pelo menos esse valor de energia para ser absorvida (COOK et al, 1995).

Os módulos fotovoltaicos são classificados em três gerações. A primeira geração é composta por células à base de silício, monocristalino (mc-Si) ou policristalino (pc-Si). O mercado do silício cristalino é dominante, e chega a representar cerca de 86% do mercado mundial dos dispositivos fotovoltaicos (SOLAR ENERGY, 2011). A segunda geração é composta pelos filmes finos, tais como o silício amorfo (a-Si) ou microcristalino (μ -Si), o telureto de cádmio (CdTe) e o disseleneto/sulfeto de cobre, índio, gálio (CIGSS – $CuIn_{1-x}Ga_xSe_{2-y}S_y$). A terceira geração é composta por multi-junções ou dispositivos de geração fotovoltaica não fundamentados em junções pn. Alguns desses dispositivos são as células fotoeletroquímicas (dye-sensitized solar cell – DSSC - também chamadas de células de Grätzel), de polímeros e nanocristalinas. (GREEN, 2002).

Uma característica bastante importante das células solares é sua eficiência. Dentre os diversos fatores que limitam a eficiência solar, destacam-se as perdas de radiação solar por reflexão na superfície da célula. As células de silício polido, por exemplo, refletem em média cerca de 33 % da radiação solar (ARAUJO, 1994). Com o intuito de minimizar esse valor de refletância, várias pesquisas vêm sendo realizadas atualmente. Estas pesquisas serão relatadas no item 4 (REVISÃO BIBLIOGRÁFICA).

Existem estratégias para a minimização da reflexão por meio da inserção de “armadilhas” superficiais e/ou de camadas antirrefletoras sobre a célula. Em função do exposto, camadas antirrefletoras de filmes finos são depositadas na superfície da célula de silício, ou sobre o vidro, que atua como substrato e/ou encapsulamento, para redução da refletância dos raios solares. Neste trabalho, camadas antirrefletoras de dióxido de silício (SiO_2) e nitreto de silício (Si_3N_4) foram depositadas sobre substratos de silício e vidro.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem o intuito de minimizar a refletância de substratos de vidro e de silício, na faixa visível do espectro solar, por meio do uso de camadas antirrefletoras de SiO_2 e Si_3N_4 , produzidas por pulverização catódica assistida por um campo magnético constante.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. FILMES FINOS

Filmes finos são películas muito finas de materiais com espessuras na faixa de ângstrons a microns. Embora esses materiais apresentem espessuras muito pequenas, são muito utilizados para desenvolvimento de aplicações tecnológicas que busquem estética, funcionalidade e baixo custo.

Os filmes finos podem ser aplicados em diferentes áreas, sendo algumas delas, dispositivos fotovoltaicos (SHIH et al, 2010; KAWAHARA et al, 2010), revestimentos ópticos e revestimento de materiais de corte para evitar o desgaste e a corrosão (BOUZAKIS et al, 2003, LACKNER et al, 2003).

A produção dos filmes finos pode ser realizada por meio de uma diversidade de técnicas, tais como: evaporação térmica a vácuo, deposição química a vapor, sol-gel, deposição eletrolítica e a deposição por pulverização catódica, esta última sendo de significativa importância em escalas industriais e na produção de multicamadas. Todas as técnicas físicas de produção de filmes finos envolvem um processo padrão, onde os átomos ou moléculas que são extraídos de um material fonte e se depositam sobre a superfície de um substrato, dando origem ao filme.

3.1.1 FILMES FINOS DE DIÓXIDO DE SILÍCIO (SiO₂)

O dióxido de silício é o material cerâmico mais simples do grupo dos silicatos e é formado por um conjunto de átomos de oxigênio que se posicionam em arranjo tetraédrico com um átomo de silício em seu interior, como ilustra a FIG.3. A partir do conjunto desses arranjos base, o dióxido de silício pode ser amorfo ou apresentar estruturas cristalinas variadas. As estruturas cristalinas mais comuns encontradas para esse material são: tetragonal (para a forma cristalina de quartzo α e β) e cúbico.

entre Si-O-Si de 148°), cúbica (para a forma cristalina de cristobalita β e ângulo entre Si-O-Si de 152°), ortorrômbica (para forma cristalina de tridimita α), hexagonal (para forma cristalina de tridimita β), trigonal (para forma cristalina de quartzo α e ângulo entre Si-O-Si de $143,9^\circ$) e hexagonal (para forma cristalina de quartzo β e ângulo entre Si-O-Si de 146°). Mas de acordo com GÖRLICH (GÖRLICH, 1982) esse material também pode apresentar estrutura monoclinica.

De acordo com as variadas estruturas, o ângulo de ligação entre os átomos de Si-O-Si pode variar na faixa de 120° a 180° , porém existe maior tendência de que esses átomos se posicionem na angulação de 144° (DEVINE, 1994 e RIGO, 1986).

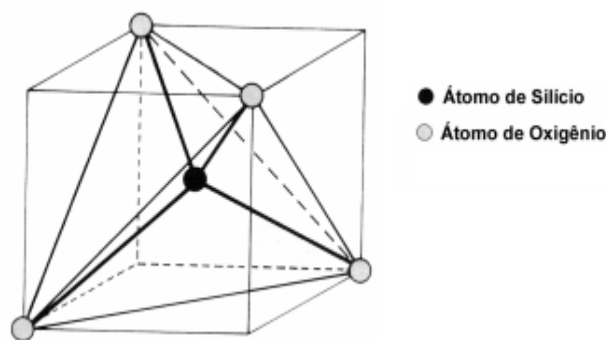


FIG.3 Arranjo estrutural do SiO_2 .

O dióxido de silício é uma material isolante, com banda proibida de 9 eV, que apresenta transparência e índice de refração de 1,46 (para comprimento de onda de 550 nm). Levando em consideração essas propriedades, os filmes finos de SiO_2 são utilizados como filtros ópticos, camadas antirrefletoras (JEONG et al, 2004) e encapsulamento de dispositivos (IACOMI et al, 2007). Além dessas aplicações, esses filmes também podem ser utilizados como guia de onda em fibras óticas (THEIRICH et al, 1996), na fabricação de dispositivos microeletromecânicos (MEMS) (CHANDRA et al, 2009), no recobrimento de embalagens alimentícias, em função de sua transparência e impermeabilidade à água (AUMAILLE et al, 2000), etc.

Os filmes de SiO_2 podem ser produzidos por uma diversidade de métodos, tais como, deposição química a vapor, deposição química a vapor assistida por plasma (DZIOBA & ROUSINE, 1994 e GARCIA et al, 1997), evaporação por feixe de elétrons em uma atmosfera reativa (SCHERER et al, 1996) e pulverização catódica RF (EDLOU et al, 1993). Por esse último método de deposição, os filmes podem ser

produzidos a partir de alvos de SiO_2 , SiO ou Si , desde que se utilize gás reativo de O_2 . Embora os filmes produzidos a partir do alvo de SiO_2 geralmente sofram perda de oxigênio (LEE et al, 2007; GALLAIS et al, 2007), eles têm as mesmas características dos filmes depositados com alvo de Si em atmosfera de O_2 (BOYD & BLAIKIE, 2006 e LEE & JAN, 2006). Segundo KIM et al (KIM et al, 2007), os filmes produzidos a partir do alvo de SiO_2 e à temperatura ambiente geralmente são amorfos e apresentam baixa rugosidade.

3.1.2 FILMES FINOS DE NITRETO DE SILÍCIO (Si_3N_4)

O nitreto de silício é um material cerâmico, que apresenta arranjo cristalino constituído por um conjunto de quatro átomos de nitrogênio (N) posicionados no vértice de um arranjo tetraédrico, com um átomo de silício (Si) em seu interior, tal como mostra a FIG. 4. A partir desse arranjo básico, o nitreto de silício pode ser amorfo ou cristalino com estrutura trigonal (para $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$), hexagonal (para $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$) ou cúbica de face centrada distorcida (espinélio) (para $c\text{-Si}_3\text{N}_4$) (WANG & SHYANKAY, 1996 e ZERR et al, 1999).

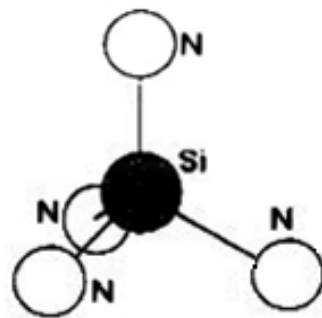


FIG.4 Arranjo estrutural base do nitreto de silício.

As propriedades mecânicas características do Si_3N_4 , como elevados valores de dureza, de resistência mecânica, de tenacidade à fratura e de alta resistência à oxidação a altas temperaturas, fazem com que esse material seja muito utilizado na produção de ferramentas de corte e na indústria aeronáutica (RHICHERDSON, 1992

e SILVA, 1992). Além das características mecânicas, esse material é utilizado como camada antirrefletora para células de silício, em função de seu baixo índice de refração comparado ao do silício (com valores entre 2 e 2,2 para comprimentos de onda na faixa de 300 a 1200 nm) (RICHARDS, 2004). Para comprimento de onda de 550 nm, o índice de refração desse material dielétrico (com banda proibida de 5 eV) apresenta valor de 2,05.

Assim como os filmes de SiO₂, os filmes de Si₃N₄ também podem ser produzidos por uma série de métodos. Alguns desses métodos são: deposição química a vapor, deposição química a vapor assistida por plasma (DZIOBA & ROUSINE, 1994 e GARCIA et al, 1997), evaporação física reativa (KUBLER et al, 1986), deposição com feixe iônico (INGO et al, 1989), pulverização catódica reativa em nitrogênio (MARTIN et al, 1997) e pulverização catódica assistida por um campo magnético constante com fonte de radiofrequência. Dentre esses métodos de deposição, a pulverização catódica assistida por um campo magnético constante apresenta algumas vantagens, como a possibilidade de altas taxas de deposição, produção de filmes homogêneos (PREU et al, 2000) e uso de baixas temperaturas de deposição (SAVALLI et al, 1995), que diminui a possibilidade de interdifusão entre as camadas constituintes dos dispositivos ópticos.

3.2 PRODUÇÃO DE FILMES FINOS DE SiO₂ E Si₃N₄ POR PULVERIZAÇÃO CATÓDICA ASSISTIDA POR UM CAMPO MAGNÉTICO CONSTANTE COM FONTE DE RADIOFREQUÊNCIA

O processo de pulverização catódica assistida por um campo magnético constante com radiofrequência é uma técnica de deposição física-mecânica (OHRING, 1992) que se destaca por possibilitar a deposição de diferentes tipos de materiais. Além desse fator, a boa aderência do filme depositado sobre o substrato e o domínio da espessura do material que está sendo depositado por meio dos parâmetros de deposição pré-estabelecidos fazem com que esse método de deposição seja bastante utilizado para a produção de multicamadas de filmes finos.

A partir de uma câmara com pressão base da ordem de 10⁻⁶ a 10⁻¹⁰ mbar, é

admitida a entrada de um gás inerte ou de uma mistura de gases (gás inerte + gás reativo) no interior da câmara de deposição, e estabelecida a pressão de deposição (da ordem de 10^{-3} mbar). Sabendo que o alvo é polarizado negativamente, e conseqüentemente designado como catodo, e o suporte do substrato como anodo (NALWA, 2002), a diferença de potencial entre os dois eletrodos dá início à produção de elétrons, devido ao campo elétrico gerado.

Como pode ser observado na FIG. 5, a estrutura desse equipamento é integrada a uma fonte de radiofrequência (RF). Em função disso, os elétrons produzidos pelo campo elétrico ficam oscilando na frequência emitida pela fonte (13,56 MHz) e sofrem choques com os átomos do gás geralmente inerte presente no interior da câmara. A colisão dos elétrons com átomos do gás ejeta um elétron, resultando na geração dos íons do gás inerte, enquanto o elétron expelido colide com outros átomos do gás. A repetição desse processo garante a ionização de muitos átomos e a geração de um plasma.

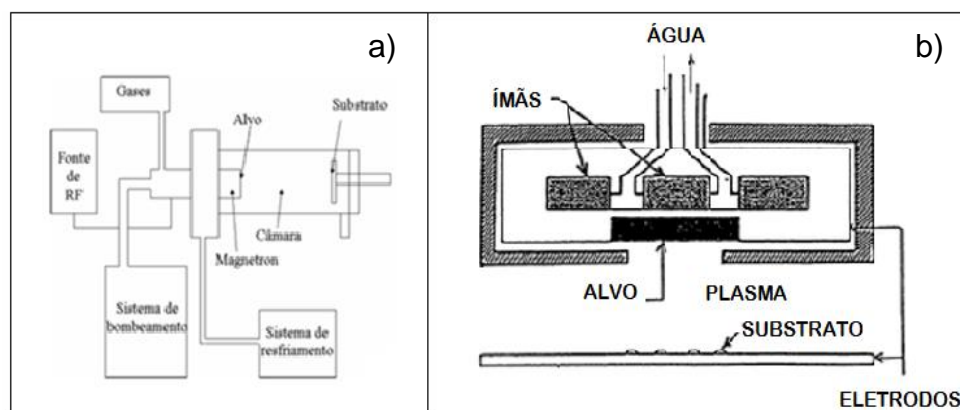


FIG.5 a) Diagrama do sistema de deposição por pulverização catódica assistido por um campo magnético constante (HORA, 2008) e b) configuração simplificada no interior da câmara de deposição (ÖNUMA, 1994).

Em alvos isolantes, a fonte de RF é de significativa importância, pois ela polariza o alvo negativamente, evitando que os íons gerados formem uma capa de blindagem sobre a superfície do alvo em função das oscilações dos elétrons (TENTARDINI, 2000).

Além da fonte RF, o equipamento é estruturado com presença de ímãs na parte posterior do alvo (NALWA, 2002). O campo magnético gerado pelos ímãs está

paralelo ao posicionamento do alvo e perpendicular ao campo elétrico. A interação entre esses dois campos gera a força de Lorentz. Em função disso, os elétrons acelerados pelo campo elétrico são perturbados pelo campo magnético, realizando movimentos espirais. Assim, os elétrons percorrem um maior caminho, aumentando a probabilidade de colisão com o átomo de argônio, intensificando significativamente a densidade do plasma possibilitando, dessa forma, a redução da pressão de trabalho.

O processo de pulverização inicia quando o íon acelerado, com uma determinada energia cinética, se direciona à superfície do alvo, tal como esquematizado na FIG. 6. Assim, quando o íon chega ao alvo, há transferência de momento dos íons para os átomos que constituem o alvo, que acarreta no arrancamento dos átomos do alvo (KASAP & CAPPER, 2006). Entretanto, para que esse processo ocorra, é necessário que o íon que colide com o alvo apresente um valor determinado de energia (energia de threshold) que consiga romper a ligação dos átomos que constituem o alvo.

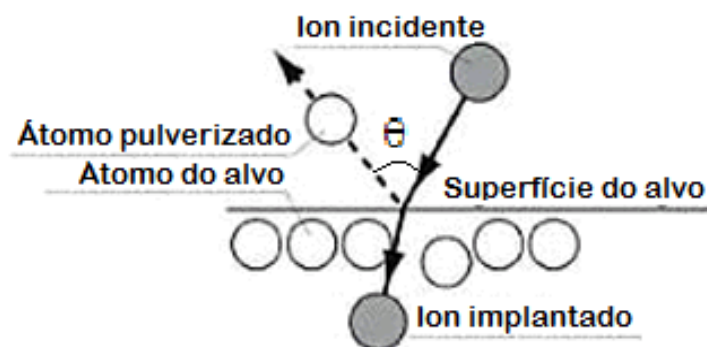


FIG.6 Processo de pulverização do alvo (adaptado de WASA et al, 2004).

A transferência de energia dos íons para os átomos do alvo é dada pela razão entre a energia da partícula ejetada do alvo e a partícula que colide com o átomo que será ejetado, a partir da massa da partícula incidente (M_i), massa da partícula que sofrerá a colisão (M_t) e o ângulo (θ) entre o centro da massa do íon incidente que colide com o átomo do alvo (FIG. 6), como mostra a EQ. 1 (OHRING, 1992):

$$\frac{E_t}{E_i} = \frac{4M_t M_i \cos^2 \theta}{(M_i + M_t)^2} \quad \text{EQ. 1}$$

Durante a pulverização, a rentabilidade do processo é um parâmetro importante, pois possibilita avaliar a quantidade de átomos que estão sendo pulverizados do alvo, em função dos íons que nele incidem. Assim, a rentabilidade do processo de pulverização pode ser calculada por (KASAP & CAPPER, 2006):

$$S(E) = \frac{N_S}{N_{ion}} \quad \text{EQ. 2}$$

onde N_S é o número de átomos pulverizados e N_{ion} é o número de íons incidentes.

De acordo com a configuração estrutural do equipamento, o alvo é refrigerado, de modo a garantir que a repetição do processo de pulverização não cause danos ao alvo.

Com o plasma garantindo a limpeza do substrato, os átomos que se aproximam do substrato apresentam altos valores de energia, o que garante uma boa adesão do filme que está sendo produzido. Mas, embora os átomos apresentem, na média, alto valor de energia, individualmente eles possuem valores bem diferentes, o que leva ao posicionamento dos átomos sobre o substrato de acordo com a sua intensidade de energia.

A FIG. 7 apresenta de forma clara, todos os processos envolvidos na deposição de filmes finos por pulverização: formação dos íons em função da interação dos átomos de argônio com os elétrons, geração de plasma, confinamento dos elétrons na região do plasma em função da linha de campo magnético produzido pelos ímãs, choque do íon de argônio com o alvo e ejeção dos átomos do alvo em direção ao substrato.

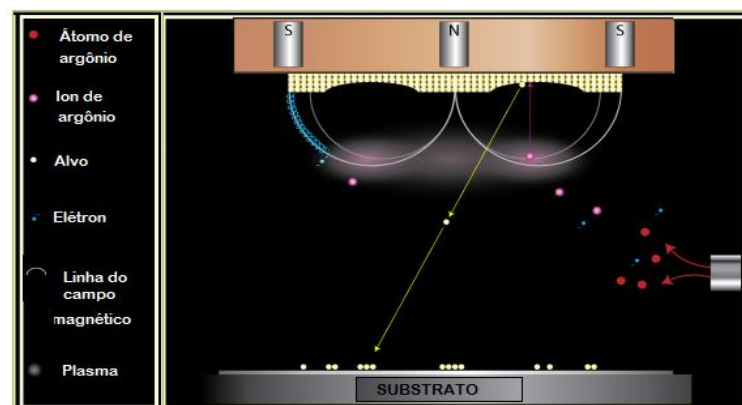


FIG.7 Deposição dos átomos pulverizados sobre o substrato (HALE, 2013).

3.2.1 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO

Durante o processo de deposição, quando os átomos do alvo são ejetados, existe a possibilidade de que eles colidam com as partículas do gás. Quando isso acontece, os átomos são espalhados e perdem energia. Com o intuito de minimizar a probabilidade desses espalhamentos, dois fatores são regulados: a pressão de deposição e a distância entre o alvo e o substrato (KELLY & ARNEL, 1998).

A distância entre o alvo e o substrato deve ser mantida pequena, pois assim o caminho que os átomos terão de percorrer até atingirem o substrato será menor, o que minimiza a probabilidade de espalhamento dos átomos. Além da proximidade entre o alvo e o substrato, a deposição de filmes a baixas pressões também diminui a probabilidade de que ocorra choque dos átomos expelidos do alvo com partículas do gás, aumentando o livre caminho médio (LCM), que é a distância percorrida por um átomo entre duas colisões sucessivas, dado pela EQ. 3:

$$LCM = \frac{kT}{\sqrt{2pd^2\pi}} \quad \text{EQ. 3}$$

onde: k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura do ambiente de deposição, p é a pressão do gás e d é o diâmetro dos átomos do gás.

Quando o sistema de deposição é mantido a baixas pressões, o elevado LCM possibilitará que os átomos que atingem a superfície do substrato apresentem altos valores de energia. Porém quando o sistema é mantido a pressões maiores, o LCM é menor, o que acarreta um maior número de colisões entre os átomos, e a consequente termalização (ROSSNALGEL, 1991). A ocorrência de ambos os processos aquecem o substrato, contribuindo para a morfologia e microestrutura do filme produzido.

3.2.2 MICROESTRUTURA DE FILMES FINOS PRODUZIDOS POR PULVERIZAÇÃO CATÓDICA

As características e propriedades de um material estão diretamente relacionadas à sua microestrutura. Com os filmes finos não é diferente, porém, para eles, o entendimento da microestrutura é ainda mais importante, pois a probabilidade de que sejam formados defeitos em sua estrutura é maior do que em materiais volumétricos.

A microestrutura de filmes depositados por pulverização catódica é dependente de parâmetros de deposição como pressão do gás, potência de trabalho e temperatura do substrato. Comprovando essa relação, Thorton (THORTON, 1974 & THORTON, 1977) apresentou um diagrama de zonas estruturais em função da pressão de argônio e da temperatura do substrato, utilizadas no processo de deposição, como apresenta a FIG.8.

A microestrutura da zona 1 é formada quando a razão entre a temperatura do substrato (T) e a temperatura de fusão do material (T_m) é menor que 0,2 ($T/T_m < 0,2$). Nessa faixa, a baixa temperatura do substrato negligencia a difusão dos átomos sobre a superfície do substrato, e dá início às estruturas colunares com espessura da ordem de ângstrons (Å). Como mostra a zona 1, as colunas não recobrem toda superfície do substrato, elas se distanciam de outras, deixando espaços vazios em uma escala da ordem de alguns nanômetros. Independente da espessura do filme, a estrutura, nessa faixa de temperatura, apresenta comportamento homogêneo.

A microestrutura característica da zona T (região de transição entre as zonas 1 e 2 ocorre com $0,2 < T/T_m < 0,4$). Nessa faixa de temperatura há maior difusão dos átomos sobre a superfície do substrato e a formação de ilhas, no estágio inicial, devido à aglomeração de grãos.

Na zona 2 ($T/T_m > 0,4$), os valores elevados de temperatura do substrato proporcionam a difusão superficial, que é essencial para a estruturação dessa zona. Nessa zona, à medida que a temperatura do substrato aumenta, os grãos colunares vão se desenvolvendo, resultando em grãos mais densos, separados um dos outros por contornos de grãos. Nessa zona os filmes são constituídos por cristais com mesma orientação.

A zona 3 é formada com temperaturas de substrato mais elevadas ($T/T_m > 0,5$), o que acarreta em elevada difusão sobre a superfície do substrato. Outra característica muito importante dessa zona é o desenvolvimento de sítios de nucleação, grãos globulares com orientação aleatória.

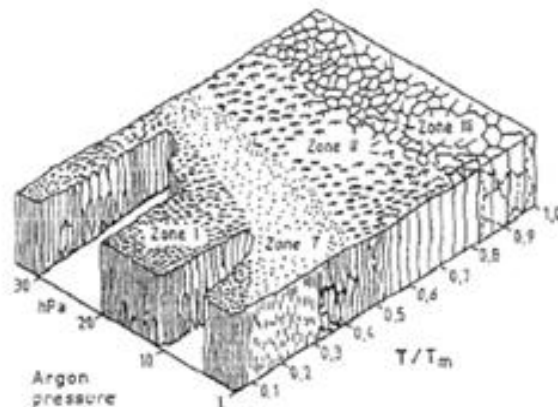


FIG.8 Zonas estruturais apresentadas por filmes finos depositados por pulverização catódica, em função da variação da pressão de argônio utilizada para a deposição e temperatura do substrato (THORTON, 1977).

3.2.3 ALGUMAS VANTAGENS E DESVANTAGENS DO MÉTODO DE PULVERIZAÇÃO CATÓDICA

A deposição de filmes finos por pulverização catódica assistida por um campo magnético constante com fonte de radiofrequência apresenta uma série de vantagens e desvantagens. Algumas das vantagens desse método são: possibilidade de usar alvos isolantes, deposições a baixas pressões (< 1 mTorr), controle das espessuras dos filmes produzidos por meio dos parâmetros de deposição, facilidade de reprodução dos parâmetros de deposição, limpeza da superfície do alvo antes de dar início ao processo de deposição, possibilidade de deposição de multicamadas em um mesmo processo de deposição a partir de múltiplos alvos.

Apesar das numerosas vantagens, existem algumas desvantagens, como a necessidade de resfriamento do alvo em função do aquecimento sofrido durante o

processo de pulverização, elevados custos dos alvos e do equipamento, baixas taxas de deposição para alguns materiais e a possibilidade de introdução de impurezas nos filmes produzidos (MAISSEL, 1966; VOSSEN & CUOMO, 1978 e MATTOX, 2010).

3.3 CAMADAS ANTIRREFLETORAS

Com o intuito de minimizar a reflexão da radiação solar que atinge a célula solar são utilizadas camadas antirrefletoras. Para entender como uma camada antirrefletora é capaz de minimizar a refletância, é necessário primeiramente conhecer o índice de refração (n) de cada material (SOLANKI, 2011). Se o material da superfície da célula apresenta um índice de refração bastante elevado, o ideal é que seja depositada sobre ele uma camada antirrefletora com valor de índice de refração intermediário entre o ar e este material. Assim, o feixe solar não sofrerá mudança muito abrupta de um meio a outro, reduzindo a quantidade da radiação refletida.

3.3.1 DETERMINAÇÃO DA REFLETIVIDADE E TRANSMISSIVIDADE DE UMA INTERFACE

Sabe-se que a refletividade de uma radiação eletromagnética em uma superfície depende do ângulo de incidência da radiação, do plano de polarização desta radiação e dos índices de refração envolvidos. A expressão geral para a obtenção da refletividade de uma superfície é obtida através das equações de Fresnel, onde são obtidos os coeficientes de reflexão (r) e de transmissão (t) de ondas paralelas e perpendiculares ao plano de incidência. Entretanto, caso a incidência da radiação eletromagnética seja normal à superfície, a refletividade só depende dos índices de refração dos dois meios, como será demonstrado a seguir.

Considere dois meios homogêneos, isotrópicos, lineares e não condutores com índices de refração n_1 e n_2 , separados por uma interface localizada sobre o plano xz , como ilustrado na FIG. 9.

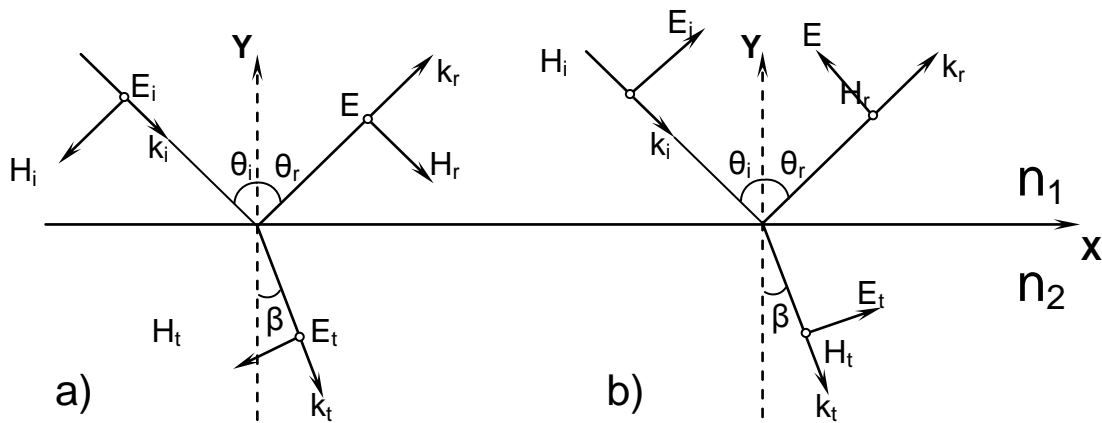


FIG.9 Geometria ser analisada: a) polarização elétrica e b) polarização magnética.

Na FIG. 9, os símbolos são definidos como:

- E_i , H_i e k_i são as componentes de campo elétrico, magnético e a direção de propagação da radiação eletromagnética incidente, respectivamente;
- E_r , H_r e k_r são as componentes de campo elétrico, magnético e a direção de propagação da radiação eletromagnética refletida, respectivamente;
- E_t , H_t e k_t são as componentes de campo elétrico, magnético e a direção de propagação da radiação eletromagnética refratada, respectivamente;
- θ_i , θ_r e β são os ângulos de incidência, reflexão e refração da radiação, respectivamente.

Portanto, existem duas situações a serem analisadas com as respectivas notações normalmente utilizadas em eletromagnetismo:

- quando a componente de campo elétrico (E) é paralela à interface e, portanto, perpendicular ao plano xy ($\vec{E} = E\vec{z}$), é chamada de onda **TE** (transversal elétrica) ou polarização σ ou s ;
- quando a componente de campo magnético (H) é paralela à interface ($\vec{H} = H\vec{z}$) é chamada de onda **TM** (transversal magnética) ou polarização π ou p .

a) No caso **TE** tem-se que:

$$E_i + E_r = E_t \quad \text{EQ.4}$$

$$H_i \cos \theta_i - H_r \cos \theta_r = H_t \cos \beta \quad \text{EQ.5}$$

Das equações da teoria eletromagnética sabe-se que:

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu \omega} \vec{k} \times \vec{E} \quad \text{EQ.6}$$

$$H = \frac{1}{\mu \omega} k E \quad \text{EQ.7}$$

Mas $k = \frac{\omega}{v}$, logo:

$$H = \frac{1}{\mu} \cdot \frac{1}{v} E \quad \times \frac{c}{c} \quad \text{EQ.8}$$

$$H = \frac{1}{\mu c} \cdot \frac{c}{v} E = \frac{1}{\mu c} n E \quad \text{EQ.9}$$

Então,

$$\frac{1}{\mu c} n_1 E_i \cos \theta_i - \frac{1}{\mu c} n_1 E_r \cos \theta_r = \frac{1}{\mu c} n_2 E_t \cos \beta \quad \text{EQ.10}$$

$$n_1 E_i \cos \theta_i - n_1 E_r \cos \theta_r = n_2 E_t \cos \beta \quad \text{EQ.11}$$

Então pode-se escrever:

$$\{n_1 E_i \cos \theta_i - n_1 (E_t - E_i) \cos \theta_r = n_2 E_t \cos \beta \quad \text{EQ.12}$$

$$\{n_1 E_i \cos \theta_i - n_1 E_r \cos \theta_r = n_2 (E_i + E_r) \cos \beta \quad \text{EQ.13}$$

Segue-se que:

$$\{n_1 E_i \cos \theta_i - n_1 E_t \cos \theta_r + n_1 E_i \cos \theta_r = n_2 E_t \cos \beta \quad \text{EQ.14}$$

$$\{n_1 E_i \cos \theta_i - n_1 E_r \cos \theta_r = n_2 E_i \cos \beta + n_2 E_r \cos \beta \quad \text{EQ.15}$$

Como $\theta_i = \theta_r$ tem-se:

$$\{2 n_1 E_i \cos \theta_i = E_t (n_2 \cos \beta + n_1 \cos \theta_i) \quad \text{EQ.16}$$

$$\{n_1 E_i \cos \theta_i - n_2 E_i \cos \beta = n_1 E_r \cos \theta_r + n_2 E_r \cos \beta \quad \text{EQ.17}$$

$$\{2 n_1 E_i \cos \theta_i = E_t (n_2 \cos \beta + n_1 \cos \theta_i) \quad \text{EQ.18}$$

$$\{E_i (n_1 \cos \theta_i - n_2 \cos \beta) = E_r (n_1 \cos \theta_r + n_2 \cos \beta) \quad \text{EQ.19}$$

Por definição tem-se os coeficientes de Fresnel **t** e **r** dado por:

$$\left\{ t = \frac{E_t}{E_i} = \frac{2 n_1 \cos \theta_i}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \beta} \quad \text{EQ.20}$$

$$\left\{ r = \frac{E_r}{E_i} = \frac{n_1 \cos \theta_i - n_2 \cos \beta}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \beta} \quad \text{EQ.21}$$

b) No caso **TM** tem-se que:

$$H_i - H_r = H_t \quad \text{EQ.22}$$

$$E_i \cos \theta_i + E_r \cos \theta_r = E_t \cos \theta_t \quad \text{EQ.23}$$

Fazendo um desenvolvimento semelhante chega-se a:

$$\left\{ \begin{array}{l} t = \frac{E_t}{E_i} = \frac{2 n_1 \cos \beta}{n_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \beta} \end{array} \right. \quad \text{EQ.24}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} r = \frac{E_r}{E_i} = \frac{-n_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \beta}{n_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \beta} \end{array} \right. \quad \text{EQ.25}$$

No caso de uma incidência normal tem-se que $\cos \theta_i = \cos \beta = 1$. Portanto, no caso **TE** tem-se que:

$$\left\{ \begin{array}{l} t = \frac{2 n_1}{n_1 + n_2} \end{array} \right. \quad \text{EQ.26}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} r = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \end{array} \right. \quad \text{EQ.27}$$

No caso **TM** tem-se que:

$$\left\{ \begin{array}{l} t = \frac{2 n_1}{n_1 + n_2} \end{array} \right. \quad \text{EQ.28}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} r = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \end{array} \right. \quad \text{EQ.29}$$

Portanto, para incidência normal verifica-se que ambas as componentes (transversal elétrica e magnética) são iguais.

Na forma geral para quaisquer interfaces e para incidência normal pode-se escrever:

$$\left\{ \begin{array}{l} t = \frac{2 n_i}{n_i + n_j} \end{array} \right. \quad \text{EQ.30}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} r = \frac{n_i - n_j}{n_i + n_j} \end{array} \right. \quad \text{EQ.31}$$

Das equações obtidas constata-se que t será sempre um número real positivo, indicando que não ocorre diferença de fase entre os feixes incidentes e transmitidos. Ao passo que r será positivo quando $n_i > n_j$, indicando que não há diferença de fase entre os feixes incidentes e refletidos, e negativo quando $n_i < n_j$, indicando que há diferença de fase de entre os referidos feixes, como será demonstrado adiante.

Utilizando o teorema de Poynting pode-se fazer o desenvolvimento a seguir:

$$\vec{S} = \frac{c}{4\pi} \vec{E} \times \vec{H} \quad \text{EQ.32}$$

Portanto,

$$S = \frac{c}{4\pi} E \cdot H \quad \text{EQ.33}$$

Como visto anteriormente tem-se que:

$$H = \frac{1}{\mu c} n E \quad \text{EQ.34}$$

Portanto:

$$S = \frac{c}{4\pi} E \cdot \frac{n}{\mu c} E \quad \text{EQ.35}$$

$$S = \frac{n}{4\pi\mu} E^2 \quad \text{EQ.36}$$

onde o termo da direita mostra claramente a dependência da energia com o quadrado do módulo da amplitude do campo elétrico ou magnético. Desta forma pode-se escrever as relações para a refletância (R) e a transmitância (T) de um filme

fino:

$$\left\{ T = \left(\frac{E_t}{E_i} \right)^2 = t^2 \right. \quad \text{EQ.37}$$

$$\left\{ R = \left(\frac{E_r}{E_i} \right)^2 = r^2 \right. \quad \text{EQ.38}$$

$$\left\{ T = \left(\frac{2 n_i}{n_i + n_j} \right)^2 \right. \quad \text{EQ.39}$$

$$\left\{ R = \left(\frac{n_i - n_j}{n_i + n_j} \right)^2 \right. \quad \text{EQ.40}$$

3.3.2 CORRELAÇÃO ENTRE ESPESSURA, ÍNDICE DE REFRAÇÃO DA CAMADA E REFLETIVIDADE DA SUPERFÍCIE

A correlação entre a espessura, o índice de refração do filme fino e a refletividade da superfície será obtida através da análise da FIG. 10.

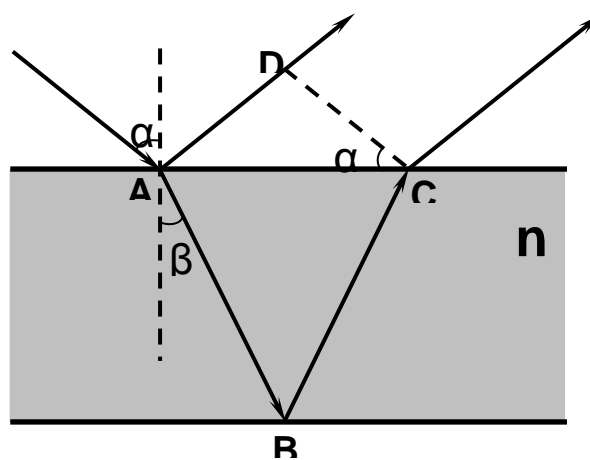


FIG. 10 Geometria a ser estudada.

Para determinação da condição de interferência para um filme fino há necessidade de calcular a diferença de caminho ótico (Γ) entre os feixes refletidos pela primeira e segunda superfícies, como se segue:

$$\Gamma = n(AB + BC) - n_{ar}(AD) \quad \text{EQ.41}$$

Entretanto,

$$AB = BC = \frac{d}{\cos \beta}, \text{sen} \alpha = \frac{AD}{AC} \quad \text{e} \quad AC = 2d \text{tg} \beta \quad \text{EQ.42}$$

Logo,

$$\Gamma = n \frac{2d}{\cos \beta} - 2d \text{tg} \beta \cdot \text{sen} \alpha \quad \text{EQ.43}$$

Mas,

$$n_{ar} \text{sen} \alpha = n \text{sen} \beta \Rightarrow \text{sen} \alpha = n \text{sen} \beta \quad \text{EQ.44}$$

Logo,

$$\Gamma = n \frac{2d}{\cos \beta} - 2d \text{tg} \beta \cdot n \text{sen} \beta \quad \text{EQ.45}$$

$$\Gamma = 2nd \left(\frac{1}{\cos \beta} - \text{tg} \beta \cdot \text{sen} \beta \right) \quad \text{EQ.46}$$

$$\Gamma = 2nd \left(\frac{1}{\cos \beta} - \frac{\text{sen} \beta}{\cos \beta} \cdot \text{sen} \beta \right) = 2nd \left(\frac{1 - \text{sen}^2 \beta}{\cos \beta} \right) = 2nd \frac{\cos^2 \beta}{\cos \beta} \quad \text{EQ.47}$$

Portanto,

$$\Gamma = 2 n d \cos \beta \quad \text{EQ.48}$$

Para que a camada atue como uma superfície refletora, os raios refletidos pelas duas interfaces devem estar em fase para que haja uma interferência construtiva. Portanto, a diferença de caminho óptico tem que ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda. Logo:

$$2 n d \cos \beta = m \lambda \quad \text{EQ.49}$$

Para que a camada atue como superfície antirefletora, os raios refletidos pelas duas interfaces devem estar fora de fase para que haja uma interferência destrutiva. Portanto, a diferença de caminho óptico tem que ser um múltiplo semi-inteiro do comprimento de onda. Logo:

$$2 n d \cos \beta = \left(m - \frac{1}{2} \right) \lambda \quad \text{EQ.50}$$

Para incidência normal as equações se reduzem a:

$$2 n d = m \lambda \Rightarrow \text{camada refletora} \quad \text{EQ.51}$$

$$2 n d = \left(m - \frac{1}{2} \right) \lambda \Rightarrow \text{camada antirefletora} \quad \text{EQ.52}$$

A menor espessura é obtida para $m = 1$. Logo:

$$2 n d = \lambda \Rightarrow \text{camada refletora} \quad \text{EQ.53}$$

$$2 n d = \frac{\lambda}{2} \Rightarrow \text{camada antirefletora} \quad \text{EQ.54}$$

Portanto, a espessura é dada por:

$$d = \frac{\lambda}{2n} \Rightarrow \text{camada refletora} \quad \text{EQ.55}$$

$$d = \frac{\lambda}{4n} \Rightarrow \text{camada antirefletora} \quad \text{EQ.56}$$

A análise qualitativa da refletividade de uma camada pode ser realizada através do coeficiente de Fresnell, que é composto pelos índices de refração que compõem a interface.

$$r = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad \text{EQ.57}$$

Se $n_1 > n_2$, o coeficiente de refletividade é positivo e, portanto, não há troca de fase. e há uma interferência construtiva tornando o material refletor.

Entretanto, se $n_1 < n_2$, o coeficiente de refletividade é negativo e, portanto, há troca de fase de 180° e há uma interferência destrutiva tornando a superfície antirefletora.

Portanto, se essas ondas estiverem fora de fase, haverá o cancelamento parcial ou total da radiação refletida. Se a espessura da camada na qual incide a radiação for de um quarto de comprimento de onda e se esta camada tiver um índice de refração menor do que o da camada inferior, as duas reflexões estarão 180 graus fora de fase e o cancelamento da radiação refletida será total. Essa é a condição ideal para obtenção de um sistema antirefletor.

Em função da expressão $d = \frac{\lambda}{4n}$ nota-se que a refletividade será mínima para um comprimento de onda e espessura específicos. Para ampliar a faixa de comprimento de onda para qual a refletividade seja mínima deve-se aumentar o número de camadas.

3.3.3 ANÁLISE DE UM SISTEMA ÓPTICO ANTIREFLETOR

De acordo com a análise do coeficiente de Fresnel para refletividade, a condição necessária para que um sistema óptico (multicamadas) atue como um antirefletor é que o empilhamento seja feito com camadas alternadas de índices de refração alto (H) e baixo (L).

Supondo que a radiação esteja se propagando no ar e incidindo sobre o sistema óptico, a primeira camada (N1) a ser “vista” pela radiação deve ter um índice de refração maior que a do ar e a segunda camada (N2) deve ter um índice de refração maior que o da camada N1. Aumentando-se a sequência de bicamadas (N1/N2), aumenta-se a faixa de comprimento de onda. A FIG. 11 representa esquematicamente um sistema óptico antirefletor:

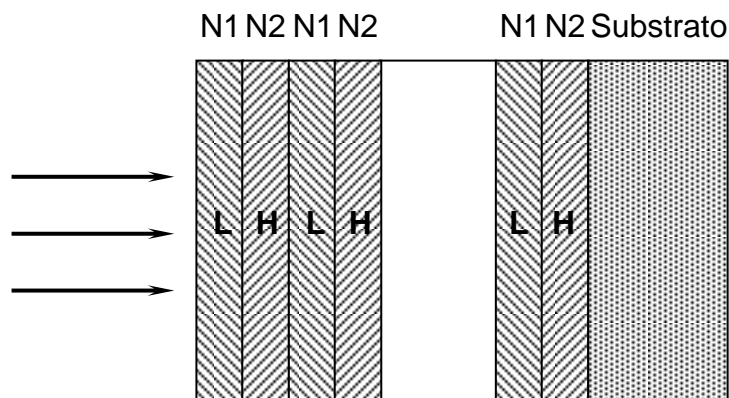


FIG. 11 Diagrama esquemático da sequência de empilhamento de um sistema antirefletor.

4 REVISÃO DA LITERATURA

4.1 MÉTODOS PARA MINIMIZAR A REFLEXÃO DOS RAIOS SOLARES QUE ATINGEM A CÉLULA DE SILÍCIO

Atualmente, existe uma série de métodos que possibilitam a redução da reflexão dos feixes solares que atingem a superfície da célula de silício.

DOMÍNGUEZ et al (DOMÍNGUEZ et al, 2011) reduziram a reflexão dos raios solares que atingem a superfície da célula de silício por meio da litografia de estruturas nanométricas sobre a célula, conhecidas como cristais fotônicos (CF). Nesse trabalho, foram produzidos cristais fotônicos com três diferentes estruturas (retangular, triangular e circular) e variadas dimensões, pelos processos de litografia de interferência a laser e de ataque por íons reativos. Com a realização desse método, os valores de refletância encontrados para os cristais fotônicos com estrutura retangular foram, em média, de 15% para a região do espectro entre 600 e 1000 nm, para a estrutura triangular foi menor que 10% para a faixa de comprimento de onda entre 500 e 900 nm, e para estrutura circular foi por volta de 17% para a faixa de comprimento de onda entre 400 a 1000 nm. A partir desses dados, foi possível concluir que o cristal fotônico com estrutura triangular apresentou o menor valor de refletância.

XIA et al (XIA et al, 2011) reduziram a refletância dos raios solares pela transformação da camada superficial da célula solar em uma camada de silício negro por implantação iônica (plasma immersion ion implantation- PIII). A refletância encontrada pelo silício negro foi, em média, de 1,79% para comprimentos de onda na faixa entre 300 e 1100 nm. De acordo com esse resultado, foi possível avaliar que esse método de produção forneceu valores de refletância muito baixos e inferiores aos valores encontrados na célula de silício texturizado com NaOH/IPA (12,07%) e na célula de silício polido (30,01%).

GONZÁLEZ- DÍAZ et al (GONZÁLEZ- DIAZ et al, 2009) reduziram a refletância da célula de silício multicristalino por texturização da superfície da célula, com

solução de hidróxido de sódio (NaOH) (w.t.30%) e solução de ácido fluorídrico (HF-48 w.t.%)/ ácido nítrico (HNO₃-65 w.t.%) a diferentes volumes (9:1, 4:1 e 3:7) e diferentes tempos (entre 10 e 60s). Seguido à texturização com HF/HNO₃, foi depositada uma camada de nitreto de silício (SiNx) de 70 nm, pelo método de deposição química a vapor assistida por plasma, a 450°C. A partir da texturização com NaOH, os valores de refletância encontrados para os comprimentos de onda de 400, 600, 800, 1000 e 1200 nm foram de aproximadamente 40%, 6%, 2,5%, 10,5% e 29%. Para texturização do silício em solução de HF/HNO₃, com volumes de 9:1, 4:1 e 3:7, tempo de ataque de 60s, 60s e 10 s e com a deposição da camada antirrefletora, foram obtidos valores de refletância perto de 20%, 18% e 31%, para comprimento de onda de 400 nm. Para comprimento de onda de 600 nm os valores encontrados foram próximos a 1%, para comprimento de onda de 800 nm foram obtidos valores de refletância de 6%, 6%, e 3,5%, para comprimento de onda de 1000 nm foram obtidos valores de 9%, 9% e 8%, e para comprimento de onda de 1200 nm foram obtidos valores de refletância de 42,5%, 37,5%, 37% e 29%. Eles concluíram que a texturização do silício em solução de HF/HNO₃ possibilitou maior redução dos valores de refletância, em especial para a solução com maior concentração de HF.

Além dos trabalhos apresentados, existe uma série de outros artigos que apresentam métodos para a diminuição da refletância da radiação solar ao atingir a célula solar. Alguns deles são SATO et al (2010), SAHOO et al (2009), HAN et al (2011), etc.

4.2 UTILIZAÇÃO DE FILMES DE SiO₂ e Si₃N₄ PARA MINIMIZAR A REFLEXÃO DOS RAIOS SOLARES QUE ATINGEM A CÉLULA DE SILÍCIO

SELJ et al (SELJ et al, 2011) produziram monocamadas de nitreto de silício e tricamadas de nitreto de silício e dióxido de silício sobre substratos de silício monocristalino (100). As camadas amorfas foram produzidas por deposição química a vapor assistida por plasma, com mistura de gases de NH₃ e SiH₄ e temperatura de deposição de 400° C para filmes de nitreto de silício, e gases de N₂, N₂O, e SiH₄ e

temperatura de deposição de 300° C para os filmes de dióxido de silício. Com intuito comparativo, além dessas camadas, os autores também produziram multicamadas de filmes de silício poroso, por processo eletroquímico. A caracterização óptica desses filmes revelou que as multicamadas apresentaram menores valores de refletância que as monocamadas e as tricamadas. Os menores valores de refletância encontrados para as monocamadas e tricamadas produzidas foram, respectivamente, 9% (para monocamada com 85 nm de espessura) e 14%. Para a multicamada, a refletância foi de 2% (para conjunto de filmes com 206 nm de espessura). Os valores de transmitância medidos para essas mesmas camadas foram por volta de 87%, 84% e 92%, para comprimentos de onda entre 300 e 1100 nm.

A análise das várias camadas produzidas possibilitou concluir que as tricamadas e multicamadas com menores espessuras apresentaram menores valores de refletância e que todas as multicamadas antirrefletoras levaram à redução da refletância para valores menores que 8%.

BHATT & CHANDRA (BHATT & CHANDRA, 2007 e 2009) investigaram como os parâmetros de deposição (pressão e potência) podem influenciar as propriedades dos filmes de SiO₂ e Si₃N₄ produzidos por pulverização catódica assistida por um campo magnético constante com RF. Os filmes de SiO₂ e Si₃N₄ foram depositados sobre substratos de vidro e silício monocristalino (100) polido, em temperaturas abaixo de 285°C, a partir de alvos de SiO₂ e Si₃N₄ com 99% de pureza e 3 polegadas de diâmetro (75 mm). Durante o processo de deposição, a distância entre o alvo e o substrato foi mantida em 45 mm, o tempo de limpeza do alvo foi de 10 minutos, as potências de deposição variaram entre 100 e 300 W e as pressões de deposição variaram entre 5 e 20 mTorr. Os autores observaram que deposições com maiores potências e maiores pressões aumentavam a taxa de deposição desses materiais. Para filmes de SiO₂ depositados a pressões de 5, 10 e 20 mTorr e potência de 100 W foram obtidas taxas de deposição de 40, 65 e 85 Å/min; para potências de 200 W, as taxas de deposição foram de 90, 120 e 135 Å/min e para potência de 300 W foram obtidas taxas de deposição de 120, 150 e 180 Å/min. Para filmes de Si₃N₄ depositados a pressões de 5, 10 e 20 mTorr e potência de 100 W foram obtidas taxas de deposição de 30, 40 e 50 Å/min, para potências de 200 W foram obtidas taxas de deposição de 50, 90 e 120 Å/min e para potência de 300 W

foram obtidas taxas de deposição de 90, 150 e 180 Å/min. Eles observaram que no centro do substrato os filmes de Si₃N₄ eram mais espessos que na extremidade, embora tenham sido produzidos no mesmo processo de deposição. Para filmes de SiO₂, a espessura no centro do substrato era 5% maior que na extremidade, enquanto que nos filmes de Si₃N₄ essa diferença ficou por volta de 10 a 15%.

Os filmes de SiO₂ e Si₃N₄ com espessura de 5000 Å apresentaram transmitância bastante elevada e muito semelhante à do substrato de vidro. Os valores de transmitância dos filmes de SiO₂ não variaram com a pressão e se mantiveram perto de 92%, porém os valores de transmitância encontrados para os filmes de Si₃N₄ foram inferiores e variaram entre 60 e 85%, dentro da faixa de comprimento de onda do espectro visível.

A análise da rugosidade foi realizada em filmes de SiO₂ e Si₃N₄ com 5000 Å, sobre substrato de silício. Para filmes de Si₃N₄, a rugosidade variou entre 1 e 3,5 nm. Para filmes de SiO₂, as rugosidades encontradas variaram entre 0,6 e 3,5 nm. Em ambos os casos, os autores concluíram que a rugosidade aumentou com o aumento da pressão e com o decréscimo da potência.

SIGNORE et al (SIGNORE et al, 2012) produziram filmes de nitreto de silício (SiN_x) sobre substratos de vidro e silício (100) por pulverização catódica reativa assistida por um campo magnético constante com RF, a partir de um alvo de silício com 10 cm de diâmetro e 99 % de pureza. A mistura de gases de Ar e N₂ utilizados no processo de deposição foi mantida a um fluxo de 10 sccm em variadas proporções (1:9, 3:7, 5:5, 7:3, 10:0 sccm), com pressões entre 0,40 a 3,26 Pa. A potência de deposição foi de 100W. As variadas proporções utilizadas durante o processo de deposição forneceram taxas de deposição entre 0,004 e 0,08 Å/min. Os filmes fabricados com maiores concentrações de argônio possuíam maiores valores de transmitância (entre 85 e 93%) e menores valores de refletância (entre 7 e 17%). Porém, o SiN_x não pode ser considerado como uma boa camada antirrefletora em função do substrato de vidro por si só apresentar melhores valores de transmitância (por volta de 93%) e refletância (entre 7 e 8%), para a faixa de comprimento de onda do visível.

PATIL et al (PATIL et al, 2005) produziram filmes de Si₃N₄ sobre substratos de silício (100) por evaporação reativa ativada, a partir de uma fonte de silício. Os parâmetros de deposição utilizados foram pressão de 10⁻³ Torr, fluxo de nitrogênio

de 5 sccm, distância entre a fonte e o substrato de 9 cm, potência de deposição entre 60 e 80 W, tempo de deposição de 18 min e corrente e voltagem do feixe de elétrons (e-beam) de 150 mA e 5kV. Os filmes de Si_3N_4 eram cristalinos, com picos de difração de raios X bem definidos, e com mínimo de refletância, de 1,74% para comprimento de onda de 547 nm, e valores de 2,37% para 400 nm, 1,79% para 500 nm, 1,9% para 600 nm e 2,8% para 700 nm.

GOULD & AWAN (GOULD & AWAN, 2006) avaliaram as propriedades mecânicas de filmes de Si_3N_4 sobre substratos de vidro depositados por pulverização catódica assistida por um campo magnético constante com RF, a partir de um alvo de Si_3N_4 com 76 mm de diâmetro e 99% de pureza. A distância entre o alvo e o substrato foi mantida em 51 mm, as potências variaram entre 60 e 200 W e as pressões de deposição foram variadas entre 0,53 a 2,12 Pa. Os autores observaram que a taxa de deposição aumentou de forma linear com o aumento da potência e com o aumento da pressão.

RAUT et al (RAUT et al, 2013) produziram camadas antirrefletoras de SiO_2 sobre substratos de vidro, por electrospinning. O electrospinning é equipado por uma seringa com um bocal e um coletor metálico. Colocada a solução na seringa, o bocal bombeia o sistema e forma um eletrodo com o coletor metálico (contra-eletrodo). Quando altas tensões são aplicadas, as gotas da solução são esticadas em direção ao substrato posicionado sobre o coletor metálico, formando as nanofibras. Nesse trabalho, a distância entre o alvo e o coletor foi mantida em 10 cm, a temperatura de deposição foi de 22° C, a voltagem aplicada foi de 30 kV, o fluxo foi de 0,2 mL/h. Os filmes produzidos foram amorfos. A rugosidade apresentou valor de 13,6 nm e a estrutura de seus cristais era formada por esferas nanométricas. De acordo com a caracterização óptica, a produção de uma camada de SiO_2 depositada sobre um lado do substrato de vidro e a produção de uma camada de SiO_2 sobre ambos os lados do vidro possibilitaram aumentar o valor de transmitância de 91,3% para 94,3 e 96%, respectivamente. Os valores mínimos de refletância medidos para esses sistemas foram de 5,1 e 2,7%, enquanto o mínimo de refletância para o substrato de vidro foi de 8,61 %, para a faixa de comprimento de onda entre 400 a 1200 nm.

WU & CHIOU (WU & CHIOU, 1996) avaliaram como a concentração de O_2 na mistura de gases de Ar e O_2 pode influenciar nas propriedades dos filmes de SiO_2 depositados sobre substratos de vidro e silício (100), por pulverização catódica

assistida por um campo magnético constante com RF. Durante o processo de deposição, a distância entre o alvo e o substrato foi mantida em 50 mm, a pressão de deposição foi 5 mTorr e o tempo de limpeza do alvo variou entre 20 e 30 minutos. Para potências de 50, 100 e 200 W, as taxas de deposição encontradas foram, aproximadamente, de 22, 59 e 114 Å/min. Para deposições realizadas com O₂ a variadas concentrações foi verificado que o aumento da concentração de O₂ diminuía a taxa de deposição. Para potência de 100 W e porcentagens de oxigênio de 20 e 0%, foi observado um aumento da taxa de deposição de 4 Å/min para 13 Å/min. De acordo com a análise de DRX, os filmes de SiO₂ produzidos eram amorfos, porém pela análise da morfologia por microscópio eletrônico de varredura (MEV), foi possível observar que o filme era composto por grãos menores que 20 nm. Quanto às propriedades ópticas, os valores de transmitância medidos nos filmes de SiO₂ ficaram em torno de 90%, para comprimento de onda de 400 a 800 nm, e não variaram com a concentração de O₂ nem com a potência.

XU et al (XU et al, 2001) produziram filmes de nitreto de silício com espessuras entre 5 e 830 nm, sobre substrato de silício (100) por pulverização catódica reativa assistida com um campo magnético constante com RF, a partir de um alvo de silício cristalino com mistura de gases de argônio e nitrogênio (2sccm: 1sccm). A potência de deposição foi de 200 W e a pressão de $1,6 \times 10^{-1}$ Pa. De acordo com as análises de filmes produzidos com diferentes espessuras foi possível observar que não houve diferença significativa da rugosidade entre os filmes. Este resultado se opôs ao que era esperado, onde a rugosidade deveria aumentar gradativamente com o aumento da espessura do filme. Quanto à microestrutura, os filmes de Si₃N₄ produzidos com espessuras superiores a 300 nm apresentaram estruturas em formato colunar.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

As simulações computacionais apresentadas nessa dissertação foram realizadas em uma versão demonstrativa do software Essential MacLeod, cedido pela empresa responsável pela venda de licenças do programa, o Thin Film Center (CENTER, 2001). O Essential MacLeod é um software potente que possibilita a simulação de filtros ópticos. Portanto, a partir de uma proposta do pesquisador do uso de um par de materiais com índices de refração acentuadamente diferentes e com espessuras iniciais, o software simula a proposta inicial e propõe alterações nas espessuras, disposições e no número das camadas.

A partir desta premissa, o trabalho foi desenvolvido em cinco etapas. Primeiramente, foram realizadas simulações no software Essential MacLeod de dois filtros constituídos de uma única camada (monocamada): um de SiO_2 e outro de Si_3N_4 , ambos com espessuras de 100 nm sobre substratos de silício e de vidro sodalime. Com a inserção desses dados, o programa apresentou o coeficiente de extinção, o índice de refração e a espessura óptica da camada, que é dada pela razão entre o produto da espessura física com o índice de refração e o comprimento de onda de referência. O programa também forneceu os gráficos de refletâncias desses filtros. Na segunda etapa foram produzidos, por pulverização catódica assistida por campo magnético constante, os projetos que foram simulados na etapa anterior. Na terceira etapa foi realizada, por meio da ferramenta de engenharia reversa do Essential MacLeod, a comparação entre as refletâncias obtidas da simulação e do projeto experimental. Desta forma, foi possível ajustar os índices de refração da proposta teórica do SiO_2 e do Si_3N_4 para que ambas as curvas fossem coincidentes. De acordo com os novos índices propostos foram criados seis novos projetos: SiO_2 , Si_3N_4 e bicamada, sobre substrato de vidro e silício. Na quarta etapa foram simuladas e otimizadas as monocamadas, bicamadas e tricamadas, ou seja, o *software* forneceu a espessura adequada de cada camada para que fosse produzida uma camada antirrefletora com a menor refletância possível. O mesmo processo foi realizado com as multicamadas, sendo que, durante essa simulação, também foi obtido o número ideal de camadas para que o projeto apresentasse mínima

refletividade. Na quinta etapa, as camadas produzidas foram investigadas a partir de análises de: refletância, cristalinidade, tamanho de grão e rugosidade superficial.

5.1 OTIMIZAÇÃO DOS PROJETOS

De acordo com as simulações desejadas, os resultados podem ser otimizados por meio de duas ferramentas: o *Simplex Parameters (SP)* e o *Complex Parameters (CP)*.

O *Simplex Parameters* é um método de refinamento que possibilita melhorar os projetos simulados por meio da variação de um parâmetro, a espessura. A redefinição da espessura independe do filtro óptico que se deseja produzir e, em função disso, a redefinição da espessura pode ser feita em uma ou em múltiplas camadas. A comparação entre os resultados obtidos pela simulação e o refinamento pode ser observada graficamente.

O *Complex Parameters* também é um método de refinamento, porém o que o diferencia do *Simplex Parameters* são os parâmetros que sofrem variação durante a otimização. Além da espessura das camadas, outro parâmetro varia, o número de camadas. Em função dessa variável, esse processo só pode ser realizado para a simulação de multicamadas, já que para monocamadas, bicamadas e tricamadas o número de camadas seria modificado.

Através do *Complex Parameters* são inicialmente estabelecidos os valores para alguns parâmetros que serão utilizados na simulação, tais como: a) O *Synthesis Step* estabelece o valor da espessura da camada que está sendo analisada pela simulação; b) o *Synthesis Parameter*, onde pode-se determinar se as mudanças devem ou não ser realizadas durante o processo de simulação; c) o *Initial Search Step* indica o intervalo de comprimento de onda de aquisição do dado; d) o *Number of Synthesis Cycles* fornece o número de refinamentos que serão realizados; e) o *Maximum Number of Layers* dá o número máximo de camadas do filtro; f) o *Number of Iterations* mostra o número de interações realizadas durante o refinamento; g) o *Minimum Merit Function* é responsável pela plotagem dos gráficos. A FIG.12 mostra os parâmetros escolhidos para realizar o refinamento *Complex Parameters*.

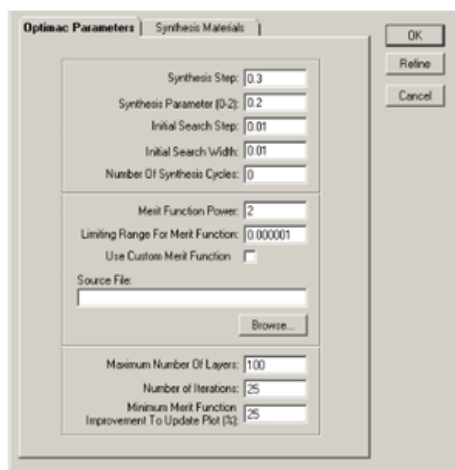


FIG. 12 Parâmetros estabelecidos para o *Complex Parameters*.

Nesses métodos, a comparação entre o projeto inicialmente proposto pelo pesquisador e os simulados pelo *Simplex Parameters* e pelo *Complex Parameters* pode ser visualizada na tela.

5.2. ENGENHARIA REVERSA

Grandes diferenças entre os projetos teóricos e os experimentais podem ser encontradas. Uma série de fatores pode dar origem a essas diferenças tais como a operação inadequada do equipamento de deposição, erros na calibração do cristal de quartzo responsável pela monitoração das deposições, falta de reprodutibilidade dos parâmetros de deposição, etc. Com o intuito de minimizar essas discrepâncias, o *software* disponibiliza as ferramentas que permitem os ajustes dos resultados experimentais com os desejados teoricamente cujo procedimento é chamado, comumente, de Engenharia Reversa.

A Engenharia Reversa possibilita ajustar os resultados experimentais com os dos projetos teóricos simulados por meio da variação de três parâmetros: a densidade da camada, a espessura do filme (rotulada pelo programa como espessura física) e a inhomogeneidade dos índices de refração das camadas. A escolha da variação ou não desses parâmetros fica a critério do pesquisador, por meio de quatro opções disponíveis: *not used* (o parâmetro não varia), *adjust* (o

parâmetro varia e se baseia no ajuste anterior realizado, caso tenha sido realizado), *reset and adjust* (o parâmetro inicial é reiniciado para cada ajuste) e *lock* (a partir dos ajustes obtidos anteriormente, os parâmetros são mantidos fixos). Caso seja escolhido algum dos parâmetros é necessário descrevê-los por meio de três modos: o modo constante (o desvio está diretamente interligado à espessura), o modo linear (modo em que a variação dos parâmetros se comporta de maneira linear com a espessura) e o modo não linear (a relação entre os parâmetros e a espessura obedece a uma função quadrática). Além desses ajustes, o *software* possibilita que a variação de alguns parâmetros, como a espessura das camadas e o índice de refração, sejam realizadas manualmente. A ferramenta de Engenharia Reversa possibilita que as alterações dos resultados sejam acompanhadas por meio de gráficos.

5.3 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

Os primeiros projetos dessa dissertação foram realizados com simulações de monocamadas e bicamadas de SiO_2 e Si_3N_4 sobre substrato de vidro e silício, com a obtenção do respectivo gráfico de refletância. As FIGS. 13 a 20 mostram os resultados obtidos.

Utilizando-se a ferramenta de engenharia reversa, foi introduzido o projeto simulado para a monocamada, tal como mostra a FIG. 21.

Após a inserção do projeto, são dadas algumas especificações sobre o substrato utilizado, como o material que o constitui e sua espessura, tal como mostra a FIG. 22.

Em seguida são fornecidos ao programa, por meio de um arquivo .txt, os comprimentos de onda (λ) e as respectivas refletâncias obtidas experimentalmente. A FIG. 23 mostra em detalhe a página onde estes dados são inseridos.

a)

Layer	Material	Refractive Index	Extinction Coefficient	Optical Thickness (FWOT)	Physical Thickness (nm)
Medium	Air	1,00000	0,00000		
1	SiO ₂ (1)	1,45992	0,00000	0,26544064	100,00
Substrate	Glass	1,51854	0,00000		
				0,26544064	100,00

b)

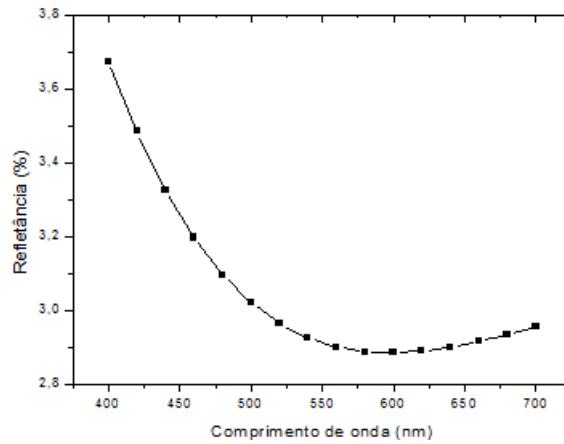


FIG. 13 Monocamada de SiO₂ com espessura de 100 nm sobre substrato de vidro:

a) simulação da monocamada, b) refletância da monocamada resultante da simulação.

a)

Layer	Material	Refractive Index	Extinction Coefficient	Optical Thickness (FWOT)	Physical Thickness (nm)
Medium	Air	1,00000	0,00000		
1	Si ₃ N ₄	2,04976	0,00016	0,37268425	100,00
Substrate	Glass	1,51854	0,00000		
				0,37268425	100,00

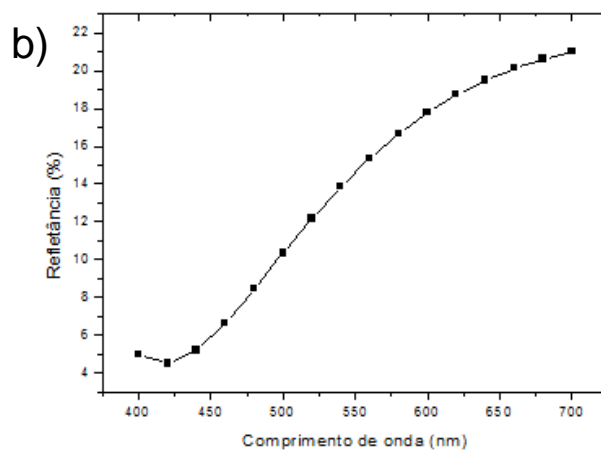


FIG. 14 Monocamada de Si₃N₄ com espessura de 100 nm sobre substrato de vidro:
 a) simulação da monocamada, b) refletância da monocamada resultante da simulação.

a)

Layer	Material	Refractive Index	Extinction Coefficient	Optical Thickness (FWOT)	Physical Thickness (nm)
Medium	Air	1,00000	0,00000		
1	SiO ₂ (1)	1,45992	0,00000	0,26544064	100,00
2	Si ₃ N ₄	2,04976	0,00016	0,37268425	100,00
Substrate	Glass	1,51854	0,00000		
				0,63812488	200,00

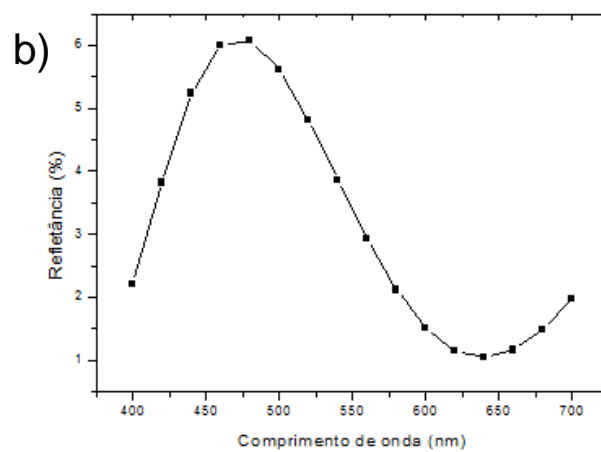


FIG. 15 Bicamada com espessura de 200 nm sobre substrato de vidro: a) simulação da bicamada, b) refletância da bicamada resultante da simulação.

a)

Layer	Material	Refractive Index	Extinction Coefficient	Optical Thickness (FWOT)	Physical Thickness (nm)
Medium	Air	1,00000	0,00000		
1	SiO ₂ (1)	1,45992	0,00000	0,26544064	100,00
2	Si ₃ N ₄	2,04976	0,00016	0,37268425	100,00
3	SiO ₂ (1)	1,45992	0,00000	0,26544064	100,00
Substrate	Glass	1,51854	0,00000		
				0,90356552	300,00

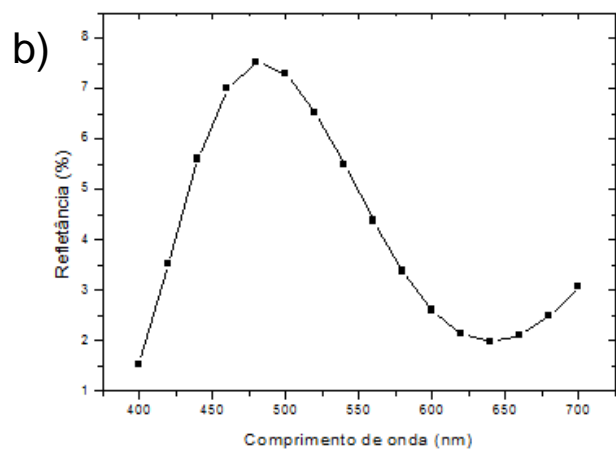


FIG. 16 Tricamada com espessura de 300 nm sobre substrato de vidro: a) simulação da tricamada, b) refletância da tricamada resultante da simulação.

a)

Layer	Material	Refractive Index	Extinction Coefficient	Optical Thickness (FWOT)	Physical Thickness (nm)
Medium	Air	1,00000	0,00000		
1	SiO2(1)	1,45992	0,00000	0,26544064	100,00
Substrate	Si100_2	4,07408	0,02880		
				0,26544064	100,00

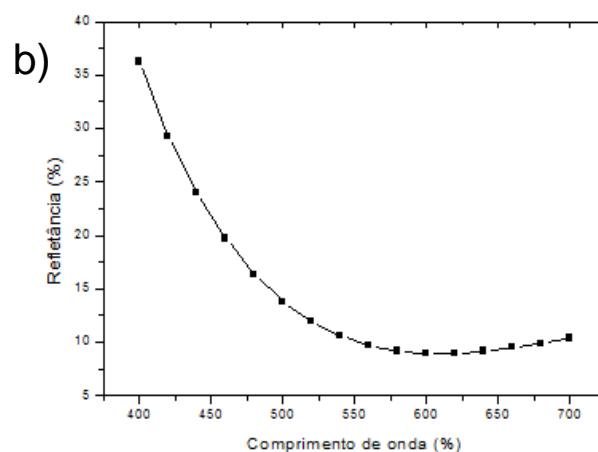


FIG. 17 Monocamada de SiO₂ com espessura de 100 nm sobre substrato de silício:
 a) simulação da monocamada, b) refletância da monocamada resultante da simulação.

a)

Layer	Material	Refractive Index	Extinction Coefficient	Optical Thickness (FWOT)	Physical Thickness (nm)
Medium	Air	1,00000	0,00000		
1	Si3N4	2,04976	0,00016	0,37268425	100,00
Substrate	Si100_2	4,07408	0,02880		
				0,37268425	100,00

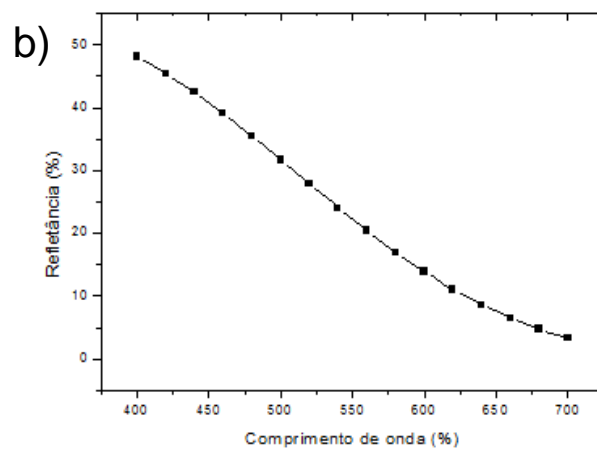


FIG. 18 Monocamada de Si_3N_4 com espessura de 100 nm sobre substrato de silício:
 a) simulação da monocamada, b) refletância da monocamada resultante da simulação.

a)

Layer	Material	Refractive Index	Extinction Coefficient	Optical Thickness (FWOT)	Physical Thickness (nm)
Medium	Air	1,00000	0,00000		
1	SiO2(1)	1,45992	0,00000	0,26544064	100,00
2	Si3N4	2,04976	0,00016	0,37268425	100,00
Substrate	Si100_2	4,07408	0,02880		
				0,63812488	200,00

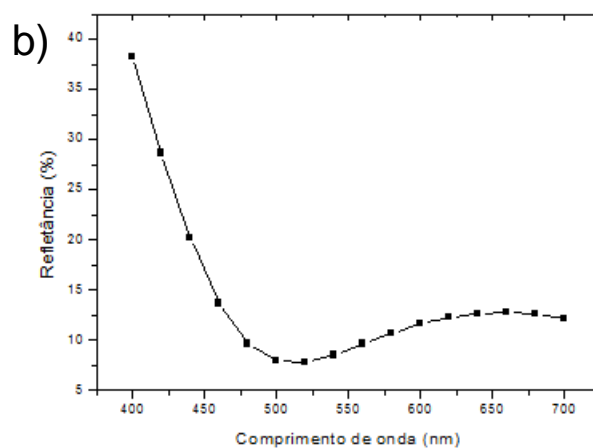


FIG. 19 Bicamada com espessura de 200 nm sobre substrato de silício: a) simulação da bicamada, b) refletância da bicamada resultante da simulação.

a)

Layer	Material	Refractive Index	Extinction Coefficient	Optical Thickness (FWOT)	Physical Thickness (nm)
Medium	Air	1,00000	0,00000		
1	SiO ₂ (1)	1,45992	0,00000	0,26544064	100,00
2	Si ₃ N ₄	2,04976	0,00016	0,37268425	100,00
3	SiO ₂ (1)	1,45992	0,00000	0,26544064	100,00
Substrate	Si100_2	4,07408	0,02880		
				0,90356552	300,00

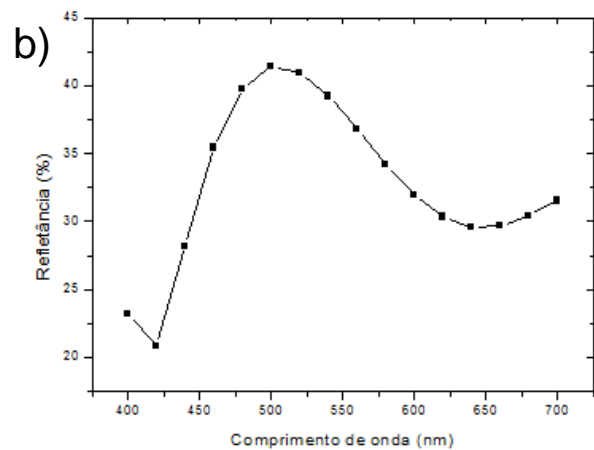


FIG. 20 Tricamada com espessura de 300 nm sobre substrato de silício:
 a) simulação da tricamada, b) refletância da tricamada resultante da simulação.

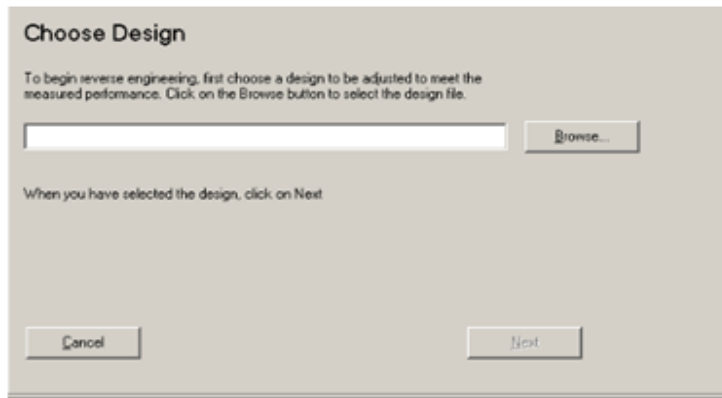


FIG. 21 Vista da página em que é selecionada a simulação.



FIG. 22 Vista da página em que são dadas algumas características do substrato utilizado.

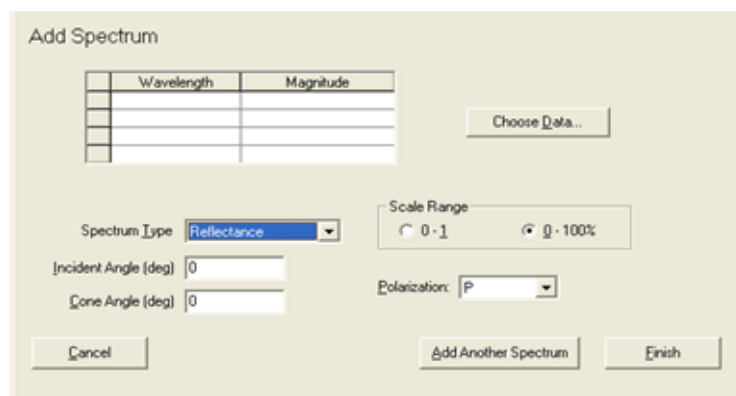


FIG. 23 Página de entrada do comprimento de onda e refletância dos filmes produzidos experimentalmente.

Os valores introduzidos no programa e os gráficos comparativos das refletâncias simulada e experimental são apresentados nas FIGS. 24 a 29.

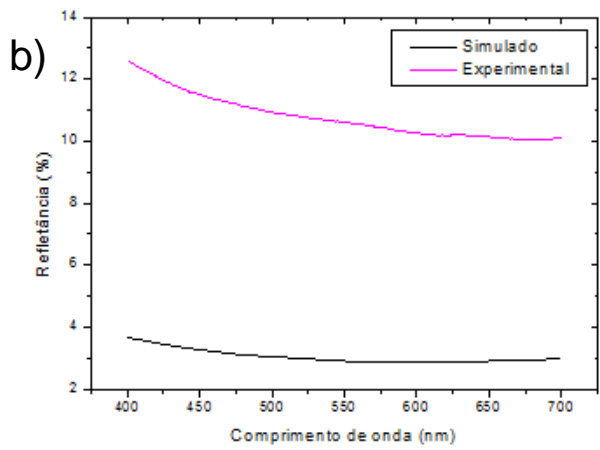
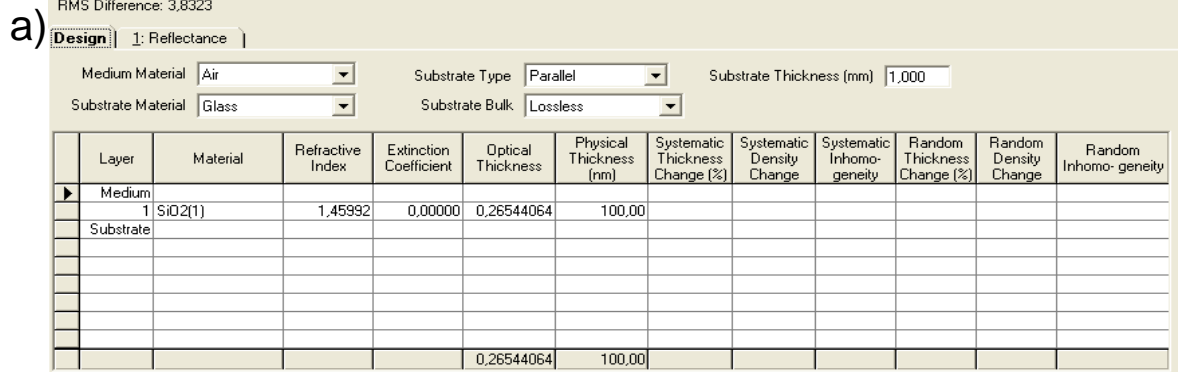


FIG. 24 a) Parâmetros utilizados na simulação da monocamada de SiO₂ em substrato de vidro, b) refletância simulada e experimental de uma monocamada de SiO₂ em substrato de vidro.

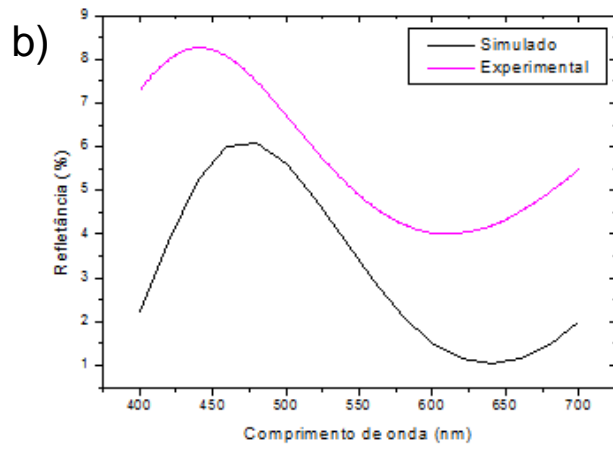
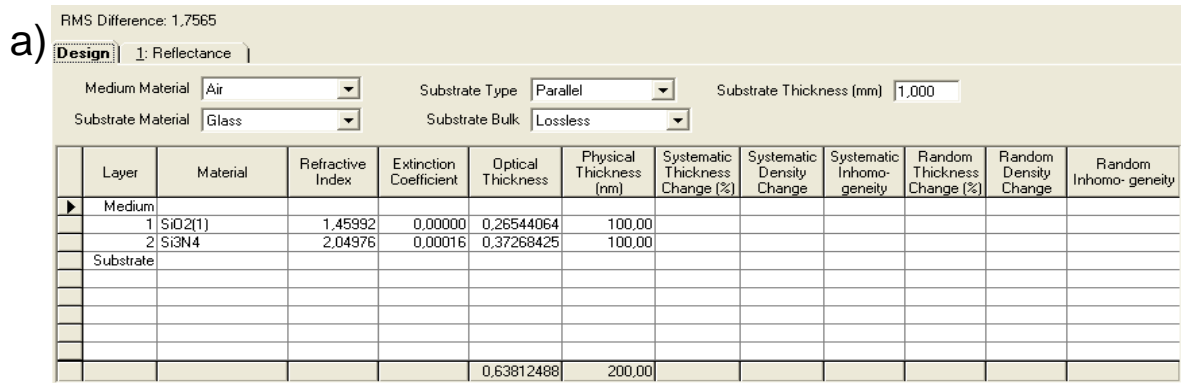


FIG. 26 a) Parâmetros utilizados na simulação da bicamada em substrato de vidro, b) refletância simulada e experimental de uma bicamada em substrato de vidro.

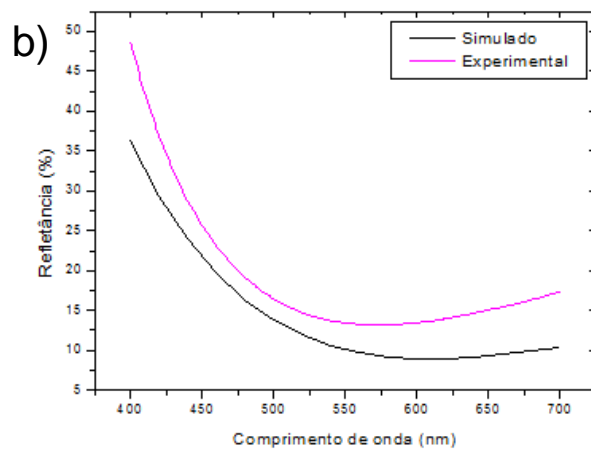
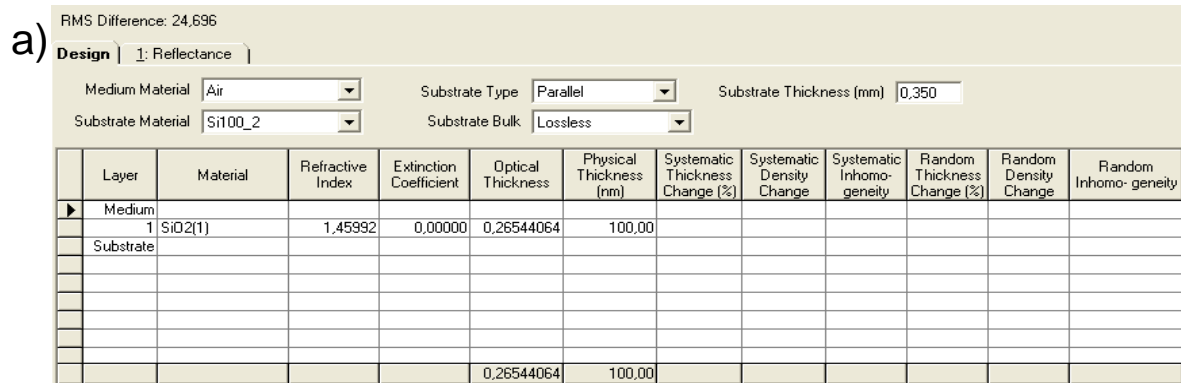


FIG. 27 a) Parâmetros utilizados na simulação da monocamada de SiO₂ em substrato de silício, b) refletância simulada e experimental de uma monocamada de SiO₂ em substrato de silício.

a)

RMS Difference: 24,103

Design | 1: Reflectance

Medium Material: Air | Substrate Type: Parallel | Substrate Thickness (mm): 0,350
 Substrate Material: Si100_2 | Substrate Bulk: Lossless

Layer	Material	Refractive Index	Extinction Coefficient	Optical Thickness	Physical Thickness (nm)	Systematic Thickness Change (%)	Systematic Density Change	Systematic Inhomogeneity	Random Thickness Change (%)	Random Density Change	Random Inhomogeneity
Medium											
1	Si3N4	2,04976	0,00016	0,37268425	100,00						
Substrate											
				0,37268425	100,00						

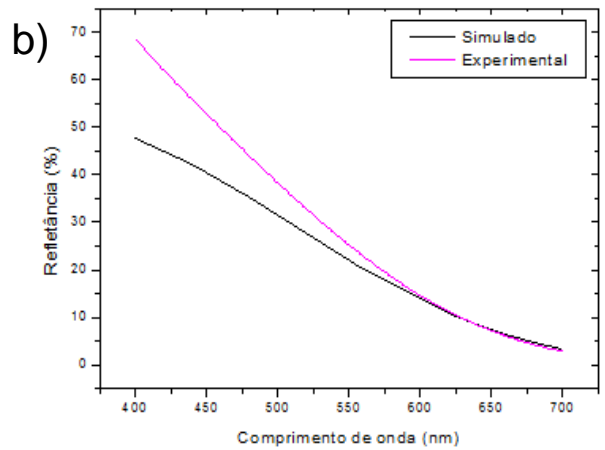


FIG. 28 a) Parâmetros utilizados na simulação da monocamada de Si_3N_4 em substrato de silício, b) refletância simulada e experimental de uma monocamada de Si_3N_4 em substrato de silício.

Em seguida o ajuste da curva simulada com a experimental pode ser realizado através do uso ou não de dois três parâmetros: espessura, densidade e inhomogeneidade. Como o principal objetivo nesta fase foi obter o valor do índice de refração experimental para as camadas simuladas, a espessura foi o único parâmetro mantido constante. As FIGS. 30 a 35 mostram a curva teórica após o ajuste realizado entre as camadas, e seus respectivos parâmetros.

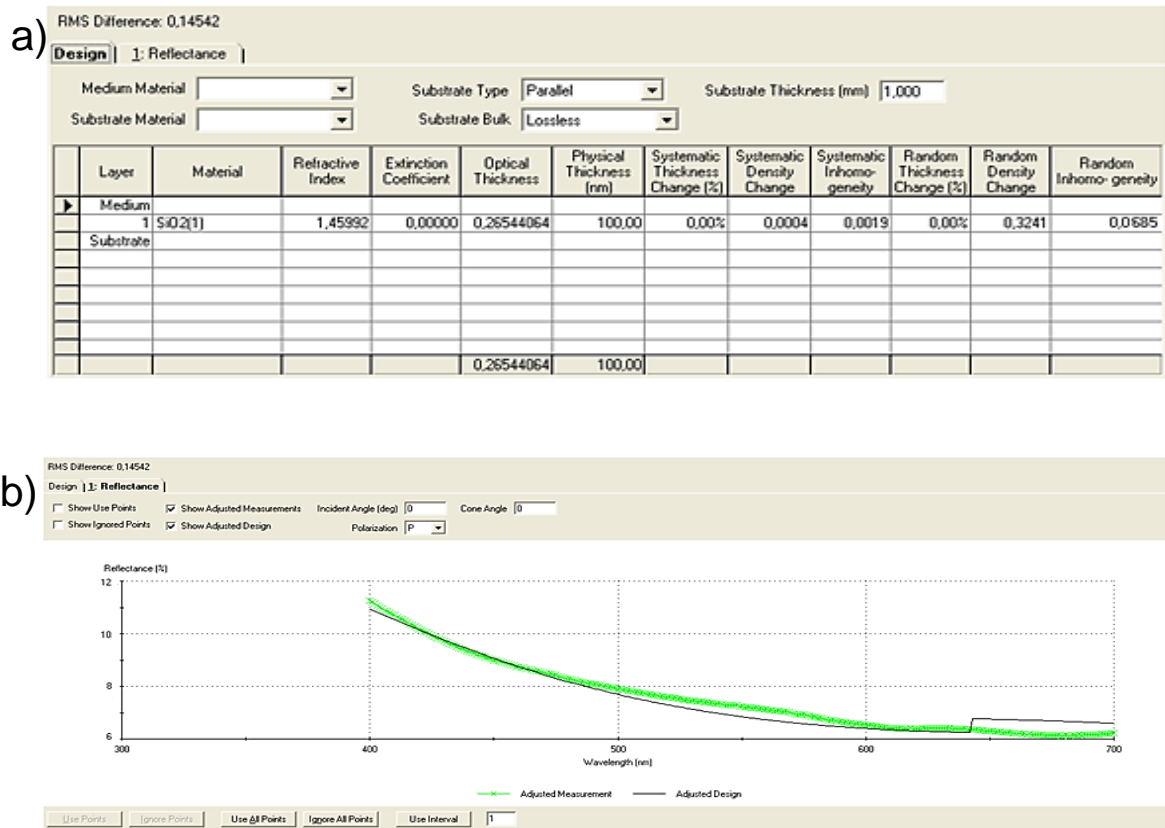


FIG. 30 a) Parâmetros apresentados pelo programa para a monocamada de SiO₂ sobre substrato de vidro, b) refletância simulada (curva preta) e experimental (curva verde) de uma monocamada de SiO₂ em substrato de vidro.

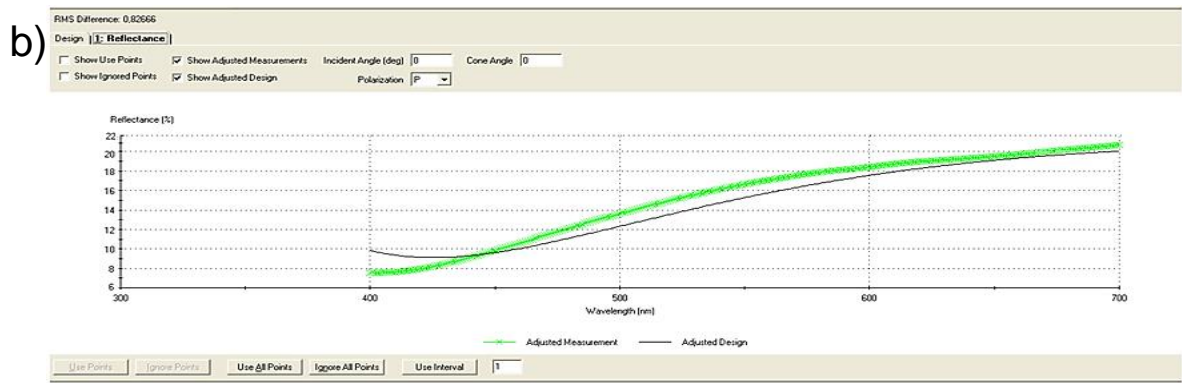
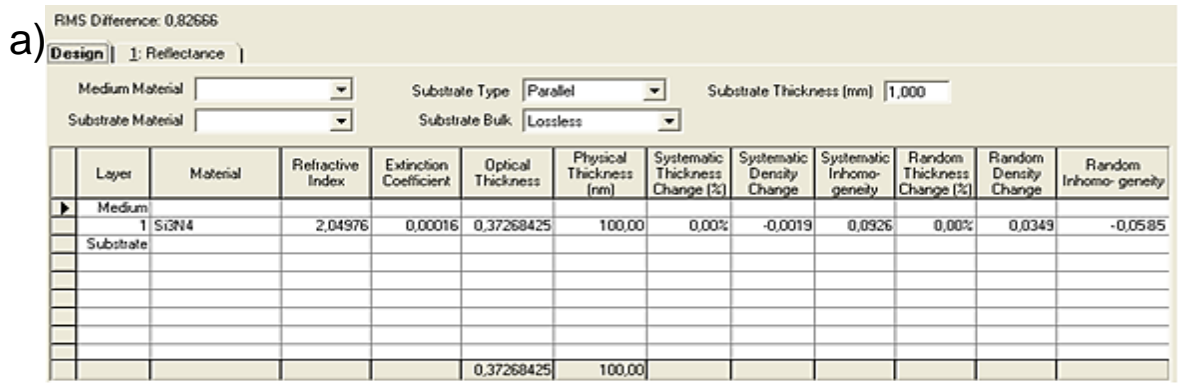


FIG. 31 a) Parâmetros apresentados pelo programa para a monocamada de Si₃N₄ sobre substrato de vidro, b) refletância simulada (curva preta) e experimental (curva verde) de uma monocamada de Si₃N₄ em substrato de vidro.

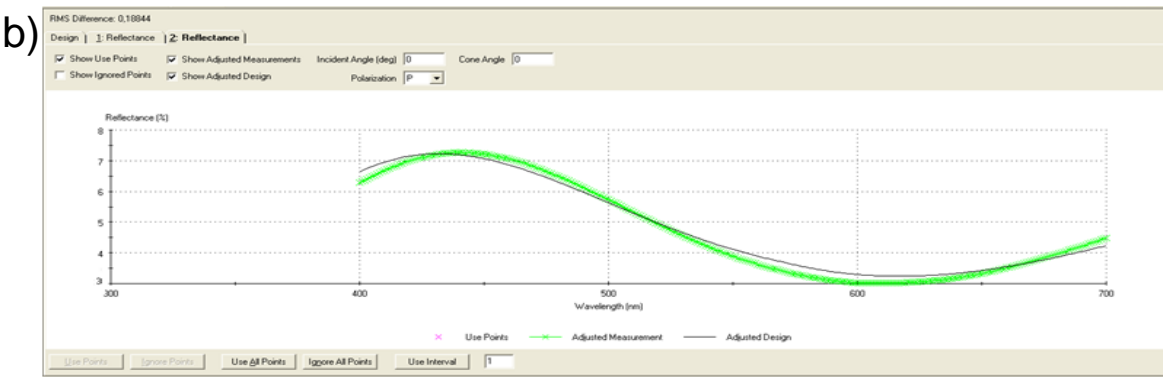
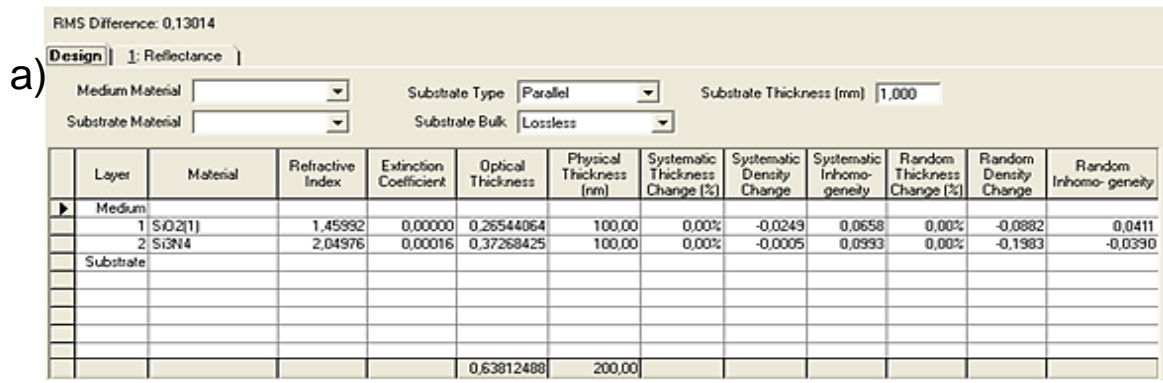


FIG. 32 a) Parâmetros apresentados pelo programa para bicamada sobre substrato de vidro, b) refletância simulada (curva preta) e experimental (curva verde) de uma bicamada em substrato de vidro.

a)

RMS Difference: 22,12

Design | 1: Reflectance

Medium Material: Air Substrate Type: Parallel Substrate Thickness (mm): 0,350
 Substrate Material: Si100_2 Substrate Bulk: Lossless

Layer	Material	Refractive Index	Extinction Coefficient	Optical Thickness	Physical Thickness (nm)	Systematic Thickness Change (%)	Systematic Density Change	Systematic Inhomogeneity	Random Thickness Change (%)	Random Density Change	Random Inhomogeneity
Medium											
1	SiO2(1)	1,45992	0,00000	0,26544064	100,00	0,00%	-0,0038	0,0324	0,00%	6,4778	0,2192
Substrate											
				0,26544064	100,00						

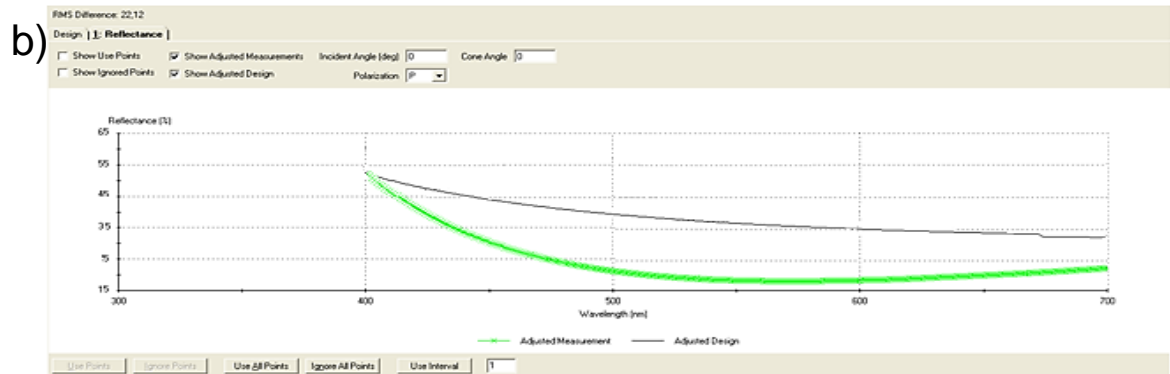


FIG. 33 a) Parâmetros apresentados pelo programa para a monocamada de SiO_2 sobre substrato de silício, b) refletância simulada (curva preta) e experimental (curva verde) de uma monocamada de SiO_2 em substrato de silício.

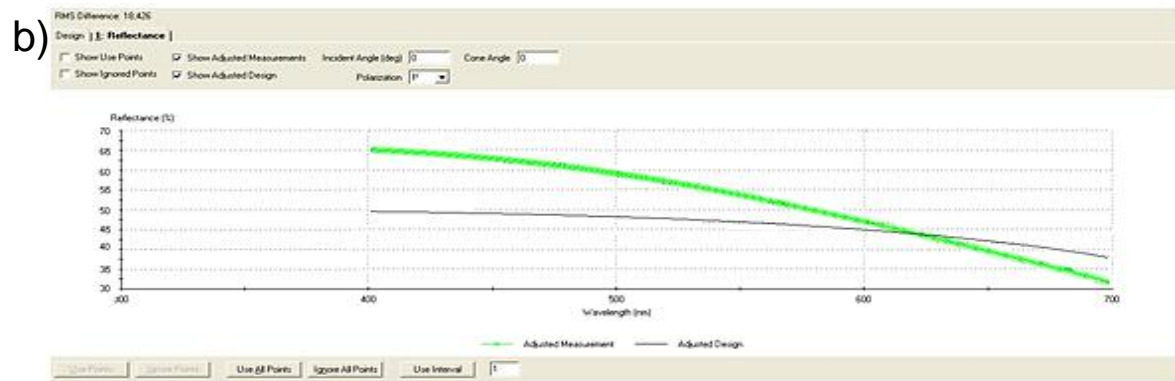
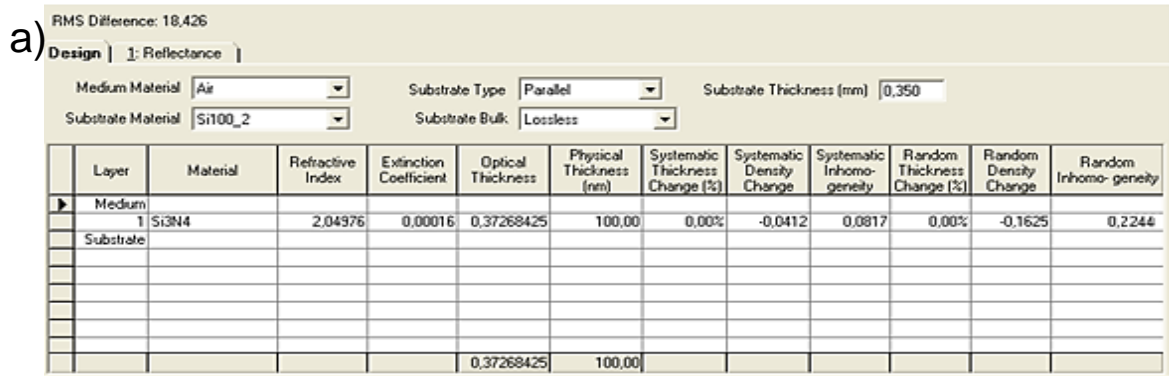


FIG. 34 a) Parâmetros apresentados pelo programa para a monocamada de Si_3N_4 sobre substrato de silício, b) refletância simulada (curva preta) e experimental (curva verde) de uma monocamada de Si_3N_4 em substrato de silício.

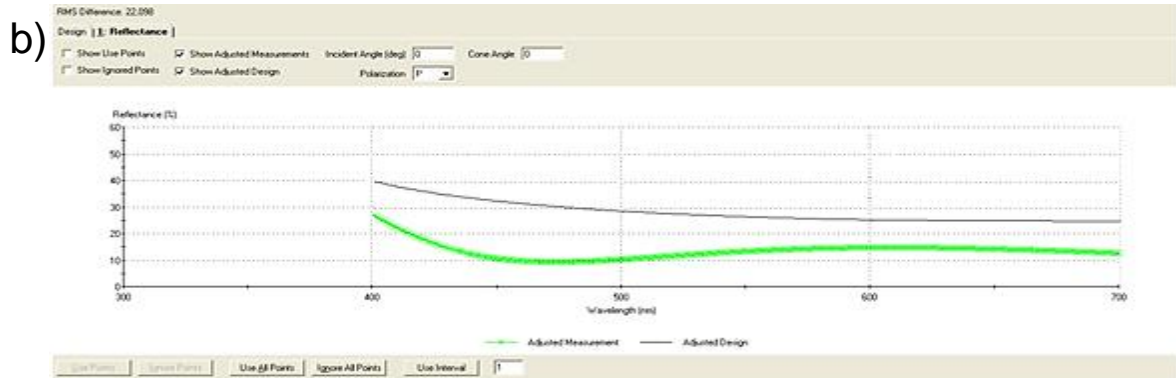
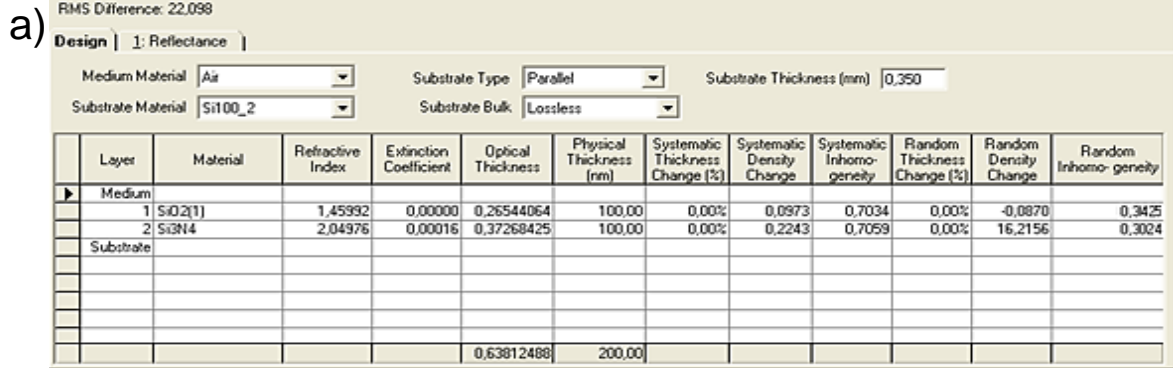


FIG. 35 a) Parâmetros apresentados pelo programa para a bicamada sobre substrato de silício, b) refletância simulada (curva preta) e experimental (curva verde) de uma bicamada em substrato de silício.

A partir do fator de inomogeneidade (FI), que é apresentado como *Random Inhomogeneity* nas tabelas anteriores, e do índice de refração teórico (n) de cada material, o índice de refração experimental (n_1) foi calculado a partir da EQ. 58.

$$n_1 = n \cdot \left(1 + \frac{FI}{2}\right) \quad \text{EQ. 58}$$

Os valores de índice de refração experimentais utilizados nas simulações das camadas são apresentados na TAB. 1.

Assim novos materiais de SiO₂ e Si₃N₄, foram adicionados ao *software*, com os índices de refração calculados pela EQ. 58. Dessa maneira foram realizadas as simulações das monocamadas. E a partir do índices de refração das bicamadas, as tricamadas, e as multicamadas. Para esta simulação, foram primeiramente inseridas as camadas com espessuras idênticas de 100 nm e o gráfico da refletância dessa simulação foi plotado. Em seguida, foram escolhidos os parâmetros para cada simulação. Como se trata de camadas antirrefletoras, o parâmetro ideal seria refletância zero para comprimentos de onda na faixa do visível. Esses parâmetros foram então inseridos no *software*, como ilustra a FIG. 36.

TAB. 1 Índice de refração experimental das camadas

Camada	Índice de refração teórica (n)	Índice de refração experimental (n_1)
MONOCAMADA		
SiO ₂ sobre vidro	1,46	1,51
Si ₃ N ₄ sobre vidro	2,05	2,11
SiO ₂ sobre silício	1,46	1,62
Si ₃ N ₄ sobre silício	2,05	2,28
BICAMADA		
SiO ₂ sobre vidro	1,46	1,49
Si ₃ N ₄ sobre vidro	2,05	2,09
SiO ₂ sobre silício	1,46	1,71
Si ₃ N ₄ sobre silício	2,05	2,36

Standard	Color	Thickness	Script		
Wavelength (nm)	Operator	Required Value	Target Tolerance	Type	
400,00	=	0,000000	1,000000	Reflectance (%)	
425,00	=	0,000000	1,000000	Reflectance (%)	
450,00	=	0,000000	1,000000	Reflectance (%)	
475,00	=	0,000000	1,000000	Reflectance (%)	
500,00	=	0,000000	1,000000	Reflectance (%)	
525,00	=	0,000000	1,000000	Reflectance (%)	
550,00	=	0,000000	1,000000	Reflectance (%)	
575,00	=	0,000000	1,000000	Reflectance (%)	
600,00	=	0,000000	1,000000	Reflectance (%)	
625,00	=	0,000000	1,000000	Reflectance (%)	
650,00	=	0,000000	1,000000	Reflectance (%)	
675,00	=	0,000000	1,000000	Reflectance (%)	
700,00	=	0,000000	1,000000	Reflectance (%)	

FIG. 36 Parâmetros desejados para a simulação das camadas.

Para avaliar quais seriam as espessuras mais adequadas àquelas camadas, foi utilizada a ferramenta *Simplex Parameters*. As FIGS. 37 a 40 mostram, as simulações e os gráficos de refletância que apresentaram os menores valores de refletividade.

Para a produção das multicamadas seguiu-se o mesmo procedimento. Primeiramente foram consideradas apenas duas camadas, utilizando-se o refinamento *Simplex* e, posteriormente, utilizou-se o *Complex Parameters*, que apresentou o número de camadas e as respectivas espessuras ideais para a produção desse filtro óptico. Os resultados estão mostrados na FIG. 41.

Na simulação das multicamadas sobre substrato de vidro é perceptível que algumas camadas de SiO_2 não são alternadas com camadas de Si_3N_4 . Em função disso, as camadas repetidas foram consideradas como uma única camada, cuja espessura foi dada pela soma das espessuras físicas. Assim, as camadas 11 a 13 foram consideradas como uma camada única de 27,42 nm e as camadas 15 e 16, como uma camada única de 61,81 nm.

a)

Layer	Material	Refractive Index	Extinction Coefficient	Optical Thickness (FWOT)	Physical Thickness (nm)
Medium	Air	1,00000	0,00000		
1	Si ₃ N ₄	2,04976	0,00016	0,24522623	65,80
Substrate	Glass	1,51854	0,00000		
				0,24522623	65,80

b)

Layer	Material	Refractive Index	Extinction Coefficient	Optical Thickness (FWOT)	Physical Thickness (nm)
Medium	Air	1,00000	0,00000		
1	Si ₃ N ₄	2,04976	0,00016	0,22696471	60,90
Substrate	Si100_2	4,07408	0,02880		
				0,22696471	60,90

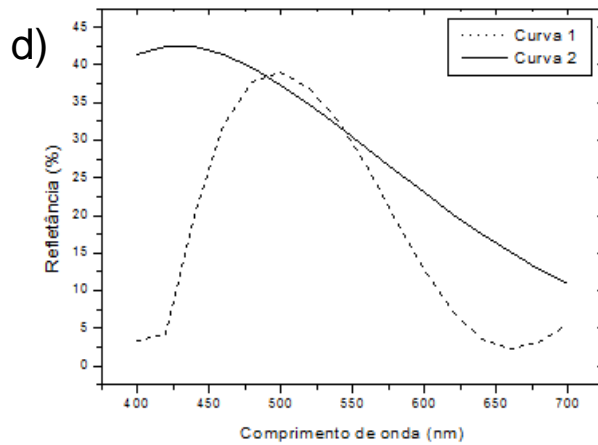
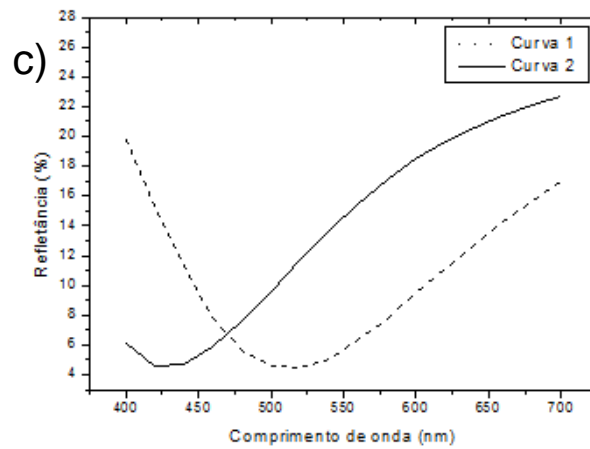


FIG. 38 Simulação da monocamada de Si_3N_4 sobre substratos de: a) vidro e b) silício, refletância da monocamada de Si_3N_4 com espessura de 100 nm obtida com índice de refração experimental (curva 2) e com a espessura proposta como ideal (curva 1) pelo *Simplex Parameters*: c) substrato de vidro, d) substrato de silício.

a)

Layer	Material	Refractive Index	Extinction Coefficient	Optical Thickness (FWOT)	Physical Thickness (nm)
Medium	Air	1,00000	0,00000		
1	SiO ₂ (1)	1,45992	0,00000	0,24739067	93,20
2	Si ₃ N ₄	2,04976	0,00016	0,24757415	66,43
Substrate	Glass	1,51854	0,00000		
				0,49496482	159,63

b)

Layer	Material	Refractive Index	Extinction Coefficient	Optical Thickness (FWOT)	Physical Thickness (nm)
Medium	Air	1,00000	0,00000		
1	SiO ₂ (1)	1,45992	0,00000	0,21553780	81,20
2	Si ₃ N ₄	2,04976	0,00016	0,21925014	58,83
Substrate	Si100_2	4,07408	0,02880		
				0,43478794	140,03

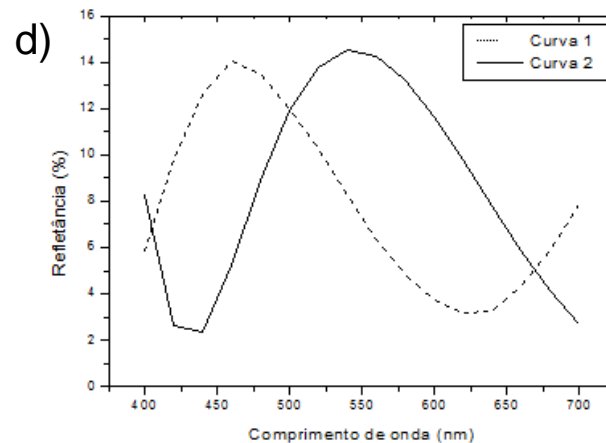
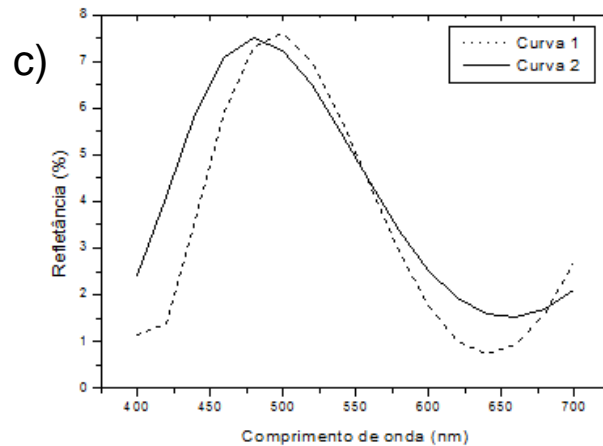


FIG. 39 Simulação da bicamada de SiO₂ e Si₃N₄ sobre substratos de: a) vidro e b) silício, refletância da bicamada de SiO₂ e Si₃N₄ com espessura de 200 nm obtida com índice de refração experimental (curva 2) e com a espessura proposta como ideal (curva 1) pelo *Simplex Parameters*: c) substrato de vidro, d) substrato de silício.

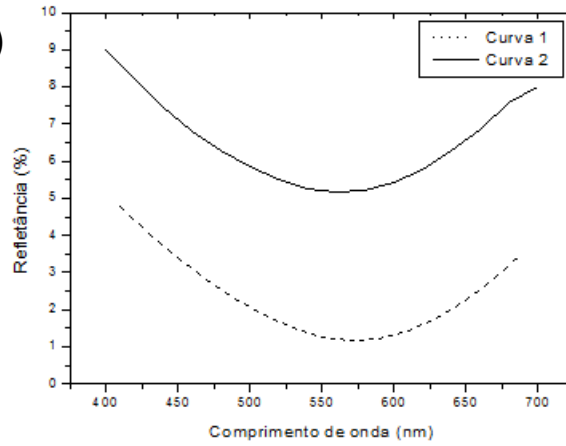
a)

Layer	Material	Refractive Index	Extinction Coefficient	Optical Thickness (FWOT)	Physical Thickness (nm)
Medium	Air	1,00000	0,00000		
1	SiO ₂ (1)	1,45992	0,00000	0,17856192	67,27
2	Si ₃ N ₄	2,04976	0,00016	0,33467045	89,80
3	SiO ₂ (1)	1,45992	0,00000	0,17521736	66,01
Substrate	Glass	1,51854	0,00000		
				0,68844974	223,08

b)

Layer	Material	Refractive Index	Extinction Coefficient	Optical Thickness (FWOT)	Physical Thickness (nm)
Medium	Air	1,00000	0,00000		
1	SiO ₂ (1)	1,45992	0,00000	0,07358014	27,72
2	Si ₃ N ₄	2,04976	0,00016	0,15142161	40,63
3	SiO ₂ (1)	1,45992	0,00000	0,00687491	2,59
Substrate	Si100_2	4,07408	0,02880		
				0,23187667	70,94

c)



d)

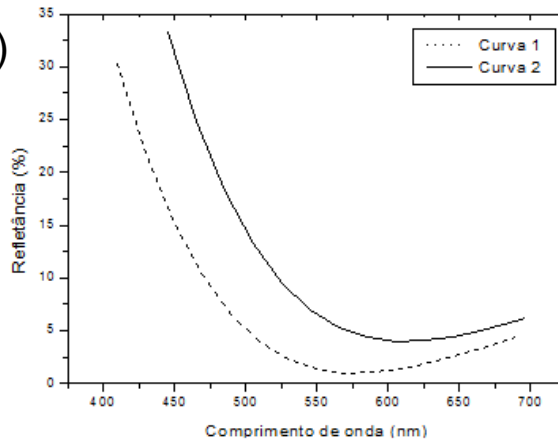


FIG. 40 Simulação da tricamada de SiO₂ e Si₃N₄ sobre substratos de: a) vidro e b) silício, refletância da tricamada de SiO₂ e Si₃N₄ com espessura de 300 nm obtida com índice de refração experimental (curva 2) e com a espessura proposta como ideal (curva 1) pelo *Simplex Parameters*: c) substrato de vidro, d) substrato de silício.

5.4 DEPOSIÇÃO DAS CAMADAS

5.4.1 PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO

Os substratos utilizados para a produção das camadas antirrefletoras foram os substratos de vidro sodalime e os substratos de silício. Os substratos de vidro sodalime foram cortados com uma ferramenta com ponta de diamante em dimensões de 3 cm x 1 cm, para que se adequassem aos orifícios do porta substrato. O processo de corte dos substratos de silício foi igual ao dos substratos de vidro, o que o diferencia era a delicadeza com que o silício era manuseado, já era bastante frágil e fino (0,3 mm de espessura).

Após o corte foi realizado o processo de limpeza dos substratos. Os de silício seguiram o seguinte procedimento: foram friccionados com um tecido de algodão umedecido em éter de petróleo para remover gorduras ou qualquer tipo de sujeira; foram imersos em um recipiente com 5% de ácido fluorídrico e 95% de água destilada, durante 15 min, para retirada da camada oxidada em sua superfície e, finalmente, foram imersos em água deionizada, para garantir a remoção de resíduos de ácido.

Para a limpeza dos substratos de vidro sodalime foi adotado o seguinte procedimento: foram friccionados com éter de petróleo para retirada de gorduras; a remoção de resíduo do éter de petróleo foi realizada pela imersão dos substratos em um recipiente com 5% de detergente neutro Extran da Merck e 95% de água destilada, esta solução foi aquecida até sua temperatura de fervura e posteriormente agitada durante 12 min em ultrassom; o processo foi repetido por três vezes e, finalmente, a última imersão foi realizada com água deionizada.

Assim que concluído as etapas de limpeza dos substratos de vidro e de silício eles foram colocados para secar em uma estufa com lâmpada infravermelha.

5.4.2. EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA AS DEPOSIÇÕES

O equipamento de pulverização catódica com RF assistida por campo magnético constante utilizado para a fabricação das amostras foi fabricado pelos pesquisadores do Laboratório de Filmes Finos. Uma vista do equipamento é apresentada na FIG. 39. Ele é constituído por uma câmara cúbica de deposição (campânula), com 64000 cm^3 , feita de aço inox 304. A câmara de deposição possui uma tampa removível em cada uma de suas faces, com o intuito de facilitar o manuseio em seu interior. As faces dianteira (móvel) e traseira (fixa) do sistema são seladas através de um anel de Viton®. Na face dianteira há um orifício de 96 mm de diâmetro, acomodado com um vidro de quartzo, que possibilita visualizar o plasma durante a deposição. As faces superior e laterais da câmara são constituídas por tampas de aço inox padrão ISO 200 e o-rings de Viton®, como mostra a FIG. 42.



FIG. 42 Vista do equipamento de pulverização catódica por RF assistida por campo magnético.

A tampa superior da campânula possui três catodos e um obturador para proteger os alvos que não estão sendo utilizados durante a deposição. Na tampa lateral direita está instalado um sensor de quartzo e na face lateral esquerda estão

instalados os medidores de pressão, válvula de admissão de ar e válvula de admissão de gases (argônio e oxigênio).

O medidor de pressão é do tipo capacitivo modelo Baratron® 626A fabricado pela MKS INSTRUMENTS. Esse medidor tem sensibilidade na faixa de pressão de 1×10^{-1} a 5×10^{-4} Torr. O módulo da fonte de potência do controlador do fluxo de massa é a unidade modelo 247 D e o controlador das válvulas de gases é a unidade modelo 250E, ambos da MKS INSTRUMENTS, que possibilitam o monitoramento da pressão e do fluxo de entrada de gás. A válvula de admissão de ar, controlada manualmente, é responsável pela entrada de ar no interior do sistema, fazendo a quebra do vácuo. A admissão de argônio é realizada por uma válvula tipo agulha, que monitora corretamente a quantidade de argônio injetada no sistema para a realização das purgas e abertura do plasma.

No interior da câmara de vácuo há um porta-substratos rotativo modelo SHQ3-OR, fabricado pela Aja International, INC, que possibilita o aquecimento dos substratos durante a deposição, por meio de um aquecedor constituído por duas lâmpadas alógenas de 60W. Este conjunto também permite o controle automático da temperatura. Além disso, no suporte da base do porta-substratos existe uma refrigeração com água e um sistema de controle automático da velocidade de rotação da base do porta-substratos, que pode variar de 20 a 70 rpm, garantindo, assim, uma deposição homogênea.

Três catodos articulados modelo MAK 3, fabricados pela Meivac, também estão dispostos no interior da câmara e podem ser posicionados no ângulo desejado para focalizar o feixe de partículas ejetadas do alvo no substratos. Neste trabalho, os catodos foram posicionados de modo que a angulação de 120° entre eles possibilitou a deposição de filmes bastante homogêneos. Entretanto, somente dois deles foram utilizados com os alvos de SiO_2 e Si_3N_4 de 3 polegadas de diâmetro, produzidos pela AJA INTERNATIONAL, INC.

O vácuo no interior da campânula é alcançado por meio de um conjunto de bombas: uma mecânica selada a óleo, modelo M18, da Edwards, e outra turbomolecular, modelo TPH 220, fabricada pela Pfeiffer. Teoricamente, as pressões mínimas atingidas pelas bombas mecânica selada a óleo e turbomolecular são, respectivamente, 10^{-4} e 10^{-10} Torr. Porém, a inserção dos acessórios na câmara e os vazamentos virtuais (degaseificação) impediram que estes valores fossem

alcançados. A mínima pressão atingida foi $8 \cdot 10^{-6}$ Torr. A medição dessa pressão foi realizada por um medidor tipo Penning, da Edwards. A introdução dos gases de trabalho no sistema foi realizada por meio de dois controladores de fluxo de massa, um calibrado para o oxigênio e outro para o argônio, ambos fabricados pela MKS. O controlador calibrado para o oxigênio tem um máximo fluxo de 2 sccm, enquanto o calibrado para o argônio possui um fluxo máximo de 100 sccm. Os controladores são alimentados por uma fonte de potência fabricada pela MKS, modelo 247D, que tem capacidade de alimentar mais outros dois controladores de fluxo de massa. A fonte RF utilizada foi fabricada pela AJA INTERNATIONAL, INC, modelo RF 600. A fonte de RF é casada automaticamente ao sistema alvo-substrato através do sintonizador modelo MC2, também produzido pela AJA INTERNATIONAL, INC.



FIG. 43 Tampa circular de aço inox “ISO 200” na face lateral do sistema de deposição.

5.4.3 PROCEDIMENTOS DE DEPOSIÇÃO DOS FILMES

Antes do início das deposições, o sistema era preparado da seguinte forma:

- a) fixação dos alvos nos catodos, como mostrado na FIG. 44, garantindo que a angulação entre eles estivesse em 120° ;
- b) posicionamento dos substratos nos orifícios de fixação da máscara;

- c) bombeamento da câmara de deposição até que a pressão base de 8×10^{-6} Torr fosse alcançada;
- d) introdução de argônio no sistema para a realização de três purgas, que garantiam uma atmosfera residual de argônio. As purgas foram realizadas após o alcance da pressão base e durou aproximadamente 1 min;
- e) ajuste da rotação do porta substrato em 50 rpm. Essa velocidade garantiu filmes uniformes sobre todo o substrato;
- f) ajustes da pressão e da potência para 26,5 mTorr e 10 W, respectivamente, os quais permitiram a abertura do plasma.

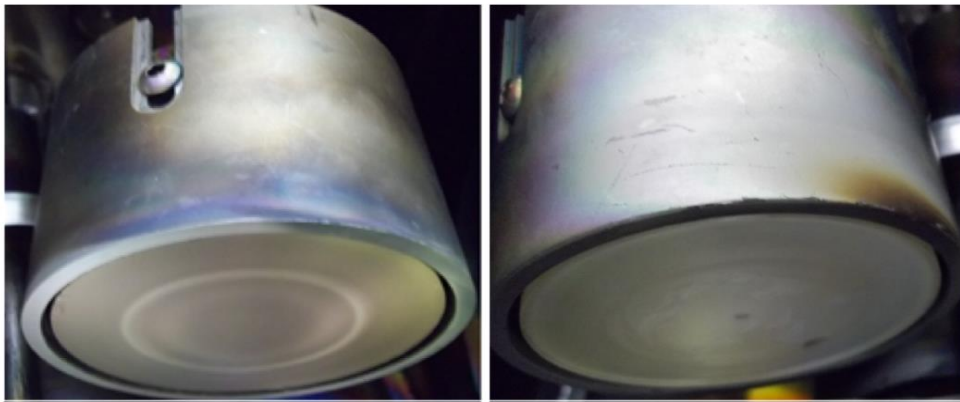


FIG. 44 Fixação dos alvos de Si_3N_4 e SiO_2 nos catodos.

Feito isso, iniciava-se o ajuste dos parâmetros de deposição, com diminuição da pressão em 2,5 mTorr e aumento da potência em 10 W, a cada minuto. Assim, à potência de 50 W já estabelecida a pressão de deposição de 2,5 mTorr. A escolha dessa pressão garantiu a produção de filmes de melhor qualidade e impediu um problema frequente, de oscilação do plasma. Embora a pressão já estivesse estabelecida, o aumento da potência continuou sendo realizado a uma taxa de 10W/min até chegar a potência de trabalho (170W, para o SiO_2 , e 100W, para o Si_3N_4). Esse processo garantiu que o alvo cerâmico ficasse protegido de eventuais choques térmicos durante o aumento de potência. Assim que alcançado estes parâmetros de deposição, esperou-se 10 min para a limpeza do alvo e retirou-se o obturador dos substratos, dando início ao processo de deposição.

Para acompanhar a taxa de deposição e a espessura do filme depositado, foi utilizado um cristal ressonante de quartzo marca Leybold, unidade STM-100/MF.

Para obter leituras corretas da taxa de deposição e da espessura foi necessária uma calibração prévia deste cristal, de forma a definir um fator geométrico, que corrigisse a espessura do filme efetivamente sobre o substrato com relação a espessura do filme disponibilizada no cristal. Este fator, denominado de *tooling factor*, foi calibrado em 142%, para o SiO₂ no catodo 3, e 153%, para o Si₃N₄ no catodo 1. As calibrações foram realizadas em filmes de 5000 Å.

Depois de atingida a espessura desejada, fechava-se o obturador e retornava-se às condições iniciais do sistema, para que o plasma fosse extinto. Após a potência ter sido zerada, a admitância de argônio era fechada e, assim que alcançada novamente a pressão base, o sistema era desligado.

A Tabela 2 mostra os parâmetros utilizados na deposição dos filmes de SiO₂ e Si₃N₄.

TAB. 2 Parâmetros de deposição de filmes de SiO₂ e Si₃N₄ por pulverização catódica.

PARÂMETROS	SiO ₂	Si ₃ N ₄
Pressão Base (Torr)	8. 10 ⁻⁶	8. 10 ⁻⁶
Purgas	3	3
Pressão de abertura do plasma (Torr)	26,5	26,5
Pressão de deposição (mTorr)	2,5	2,5
Atmosfera de deposição	argônio	argônio
Potência de abertura do plasma (W)	10	10
Potência de deposição (W)	170	100
Potência refletida (W)	0	0
Tempo entre a abertura do plasma e o início da deposição (min)	27	20
Fluxo de argônio (sccm)	7,2	7,2
Temperatura do substrato	Ambiente	Ambiente
Taxa de deposição (Å/s)	1,2	0,4
Impedância	16% (sintonia) 57% (carga)	16% (sintonia) 57% (carga)

Dos parâmetros apresentados na tabela acima, é importante salientar que a potência refletida e a impedância são valores utilizados para controle do processo de deposição. Assim, se alguma alteração significativa desses valores for observada, indica que algo não está muito adequado no processo de deposição.

A potência refletida é uma perda de potência de deposição em virtude de uma má sintonia de impedância do sistema, ou seja, a potência aplicada que vai para o alvo pode ser refletida de volta para a fonte caso a impedância entre a fonte e o sistema (alvo-porta substrato) não esteja bem sintonizada (valores próximos).

Em função disso, é necessário um sintonizador (casador) de impedância, que ajusta a impedância (resistiva, capacitiva e indutiva) do sistema e da fonte RF. A sintonia e carga são valores percentuais das posições dos dois capacitores de placas variáveis que existem dentro do sintonizador de impedância, que são responsáveis por ajustar a impedância do sistema, a fim de diminuir ao máximo a potência refletida.

5.5 MEDIDA DA ESPESSURA

Após a realização das deposições, as espessuras dos filmes de SiO_2 e Si_3N_4 foram medidas em um perfilômetro modelo Dektak 150 da Veeco, disponível no Laboratório de Filmes Finos do IME. A partir da espessura foi possível avaliar a taxa de deposição de cada material.

Como pode ser observado na FIG. 45, a máscara dos substratos acomodava cinco amostras. Tomando como padrão substratos com dimensões de 25,2 mm x 10 mm, era possível, em apenas um único processo de deposição, produzir seis amostras, sendo quatro colocadas nas extremidades da máscara e duas na posição central.

Constatou-se que os filmes produzidos no centro da máscara eram mais espessos que os filmes colocados nas extremidades da máscara, resultado que era totalmente esperado. Esse fenômeno é explicado pela lei de Hertz-Knudsen, e apresentado em detalhes na seção 6.2 de MATTOX, Donald Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing (2ª edição). Em função desta observação

experimental foi estabelecido que o cálculo do *tooling factor* de cada material passaria a ser realizado a partir de substratos colocados apenas nas extremidades da máscara, em função de um maior número de amostras.

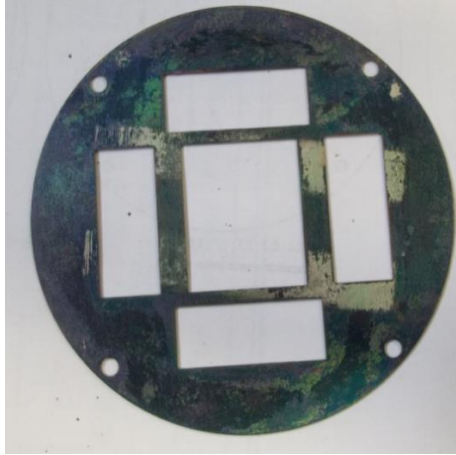


FIG. 45 Máscara de substratos.

5.6 ESPECTROFOTOMETRIA

A caracterização de refletância e transmitância óptica dos filmes foi realizada no LFF do IME, no espectrofotômetro modelo CARY 5000 de marca Varian.

5.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS (DRX)

As análises de difração de raios x foram realizadas em um difratômetro, modelo X'Pert PRO, da Panalytical, disponível no Laboratório de Raios X da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. A geometria utilizada na análise foi a de incidência rasante, com ângulo de $0,5^\circ$, utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre ($1,5418 \text{ \AA}$) na faixa de 20 a 75° .

5.8 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (MFA)

A técnica utilizada para análise morfológica dos filmes foi a microscopia de força atômica, realizada em um equipamento fabricado pela Veeco, modelo Multimode, disponível no Laboratório de Nanoscopia da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ).

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As primeiras camadas produzidas foram depositadas em pressão de deposição de 5 mTorr. Entretanto, devido à instabilidade do plasma foi necessário diminuir a pressão a 2,5 mTorr para que as oscilações cessassem totalmente. Assim, foi possível avaliar como a pressão de deposição pode influenciar em algumas características dos filmes.

6.1 TAXA DE DEPOSIÇÃO

As medidas de espessura das camadas produzidas só puderam ser realizadas em filmes depositados sobre substratos de vidro, pois as tentativas de varrer a superfície dos substratos de silício por meio da agulha do perfilômetro resultaram em seu deslocamento, impossibilitando a medida.

Considerando os parâmetros de deposição apresentados na TAB. 2, as taxas médias de deposição dos filmes de SiO_2 e Si_3N_4 estão apresentadas na TAB. 3. Elas foram obtidas pela razão entre a espessura e o tempo de deposição. A notação SiO2-170-2,5 refere-se ao material-potência-pressão, parâmetros com os quais o filme foi depositado.

TAB. 3 Taxa de deposição de filmes de SiO_2 e Si_3N_4 com 1500 Å.

Amostra	Taxa de deposição (Å/s)	Tempo de deposição (min)
SiO2-170-2,5	1,2	21
SiO2-170-5,0	0,9	27
Si3N4-100-2,5	0,4	62
Si3N4-100-5,0	0,3	83

A taxa de deposição é dependente de três parâmetros: distância alvo-substrato, potência e pressão de deposição. Como a distância alvo-substrato e a potência de deposição foram mantidas constantes, o único parâmetro alterado foi a pressão de deposição. Porém durante a preparação do sistema, foi possível avaliar, pela medida apresentada no cristal de quartzo, como a taxa de deposição varia com a pressão e a potência.

Discordando do trabalho de GOULD & AWAN (GOULD & AWAN, 2006), as TABS. 4 a 6 mostram que a taxa de deposição aumenta com a diminuição da pressão e com o aumento da potência de deposição. A redução da taxa de deposição com o aumento da pressão ocorre porque em maiores pressões não há redução do LCM, assim, os átomos pulverizados do alvo sofrem um maior número de colisões com os átomos do gás, resultando em espalhamentos, como já foi apresentado na seção 3.2.1. Logo, maiores taxas de deposição em função de maiores potências de deposição podem ocorrer em função do aumento do bombardeamento iônico na superfície do alvo.

Durante o processo de deposição, o porta-substrato foi mantido em constante rotação, com o intuito de garantir uma melhor homogeneidade de deposição sobre toda a extensão do substrato. A partir da FIG. 46 foi possível avaliar que as máximas variações das espessuras dos filmes de SiO_2 e Si_3N_4 sobre substrato de vidro foram de 5,8% e 3,5%, respectivamente. Assim como foi encontrado por BHATT & CHANDRA (BHATT & CHANDRA, 2007 e 2009), a variação da espessura do filme de SiO_2 foi maior do que dos filmes de Si_3N_4 , porém os valores encontrados nesse trabalho foram bem inferiores aos encontrados pelos autores, fato atribuído à ausência do movimento de rotação do porta substrato.

A pouca variação das espessuras sobre o substrato assegurou uma a espessura média obtida pelo perfilômetro muito próxima à espessura fornecida pelo cristal de quartzo, o que assegurou uma boa reprodutibilidade do processo de produção para as bicamadas, tricamadas e multicamadas.

TAB. 4 Taxa de deposição em função da pressão.

Pressão (mTorr)	Taxa de deposição de SiO ₂ à potência de 170 W (Å/s)	Taxa de deposição de Si ₃ N ₄ à potência de 100 W (Å/s)
2,5	1,2	0,4
5	1,0	0,3
7,5	0,8	0,3
10	0,6	0,2

TAB. 5 Taxa de deposição em função da potência de deposição para filmes de SiO₂.

Potência de deposição (W)	Taxa de deposição do SiO ₂ à pressão de 2,5 mTorr (Å/s)
30	0,1
50	0,2
70	0,3
90	0,5
110	0,7
130	0,9
150	1,0
170	1,2

TAB. 6 Taxa de deposição em função da potência de deposição para filmes de Si₃N₄.

Potência de deposição (W)	Taxa de deposição do Si ₃ N ₄ à pressão de 2,5 mTorr (Å/s)
20	0,1
40	0,1
60	0,2
80	0,3
100	0,4

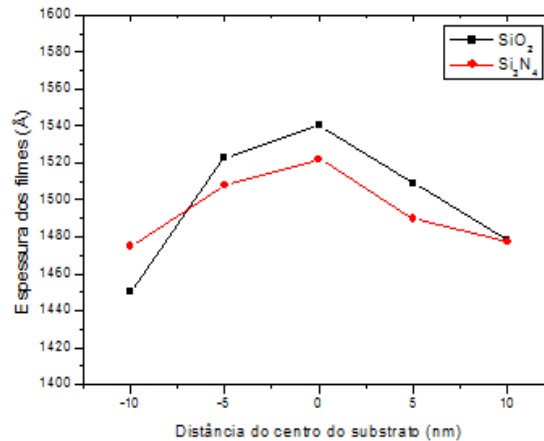


FIG. 46 Variação da espessura dos filmes de SiO₂ e Si₃N₄ ao longo do substrato de vidro.

6.2 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (MFA)

Na FIG. 47 são apresentadas as topografias de filmes de SiO₂ depositados a potência de 170 W, pressão de 2,5 mTorr, com espessuras de 2500 Å e 5000 Å, e na FIG. 48 são apresentadas as topografias de filmes de Si₃N₄ depositados a potência de 100 W, pressão de deposição de 2,5 mTorr, com espessuras de 1800 Å e 5000 Å.

A partir dessas topografias, a rugosidade e o tamanho de grão desses materiais são apresentados na TAB. 7.

De acordo com a tabela, é perceptível que ambos os filmes apresentaram rugosidade muito baixa, o que pode ser explicado em função da alta potência e baixa pressão de deposição, pois esses parâmetros possibilitam que os átomos ejetados do alvo cheguem ao substrato com alta energia cinética. Assim, há uma maior mobilidade dos átomos antes de fixarem na superfície do substrato.

Além da influência dos parâmetros de deposição, outro fator pode interferir na rugosidade dos filmes, a espessura. Assim como foi observado por XU et al (XU et al, 2001), a rugosidade aumentou com o aumento da espessura, porém nesse trabalho não foram obtidos diminuição da rugosidade com a espessura do filme de modo tão discreto, para filme de Si₃N₄, quanto foi obtido por XU et al. A diminuição da rugosidade com o aumento da espessura ocorre porque filmes mais espessos

levam mais tempo para serem produzidos, o que viabiliza um maior tempo para a organização dos átomos sobre a superfície do substrato.

Quanto ao tamanho de grão, é possível avaliar que filmes com grãos menores apresentaram menor rugosidade.

O valor da rugosidade também interfere nas propriedades ópticas dos filmes, pois filmes com superfície mais rugosa tendem a espalhar mais os feixes das radiações solares que nela incidirem. Em função disso, o ideal é que as camadas antirrefletoras possuam baixa rugosidade, assim como foi obtido nesse trabalho.

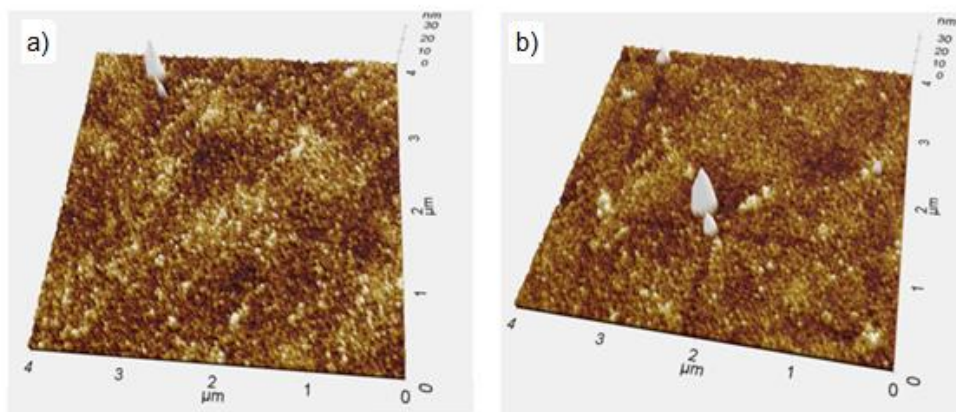


FIG.47 Imagens da superfície de filmes de SiO_2 com a) 2500 Å e b) 5000 Å sobre substrato de vidro.

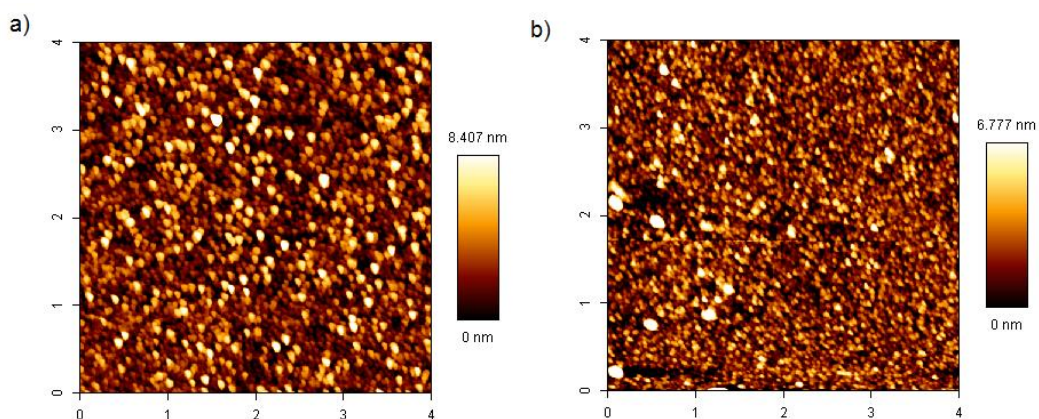


FIG.48 Imagens da superfície de filmes de Si_3N_4 com a) 2500 Å e b) 5000 Å sobre substrato de vidro.

TAB. 7 Rugosidade e tamanho de grão de filmes de SiO₂ e Si₃N₄.

Amostra	Rugosidade RMS (nm)	Tamanho de grão (nm)
SiO ₂ -2500 Å	1,0	61
SiO ₂ -5000 Å	0,8	53
Si ₃ N ₄ -1800 Å	1,4	55
Si ₃ N ₄ -5000 Å	1,1	41

6.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

As FIG. 49 e 50 apresentam os difratogramas dos filmes de SiO₂ e Si₃N₄ depositados sobre substratos de vidro e substratos de silício monocristalino à temperatura ambiente, sob pressão de deposição de 2,5 mTorr e com potência de plasma de 170 W para o SiO₂ e 100 W para Si₃N₄. Os difratogramas mostrados nas figuras foram realizados com a geometria de incidência rasante, com ângulo de incidência de 0,5°. A incidência rasante foi utilizada em função das espessuras das camadas de SiO₂ e Si₃N₄ (1500 Å).

Analisando a FIG. 49 verifica-se que os filmes de SiO₂ depositados em ambos os substratos apresentaram poucos picos de difração de baixa intensidade e uma fase amorfa significativa. Este resultado se opõe aos resultados obtidos por WU & CHIOU et al (WU & CHIOU et al, 1996), que obtiveram filmes totalmente amorfos, quando depositados sob as mesmas condições.

Utilizando o banco de dados X'Pert High Score da Panalytical foi possível indexar os picos observados aos planos (512) e (323) utilizando a ficha 00-051-1380 em ambas as amostras. Utilizando a mesma ficha foi possível associar o pico em $2\theta \approx 54,42^\circ$ ao plano (172) do SiO₂ com estrutura monoclinica. Entretanto, esse pico também pode corresponder ao plano (022) do silício quando se utiliza a ficha 01-089-9055 referente a valores calculados e não experimentais.

Devido ao baixo ângulo de incidência de raios X e aliado ao fato de não serem observados outros picos de difração correspondentes ao silício, estima-se que o pico

observado em $2\theta \approx 54,42^\circ$ pertença ao SiO_2 , e que seu crescimento tenha sido induzido pelo substrato de silício utilizado.

Segundo WALSH et al (WALSH et al, 2003) e WEI et al (WEI et al, 2001), dificilmente são produzidos filmes cristalinos de Si_3N_4 quando depositados por pulverização catódica à temperatura ambiente. Os difratogramas dos filmes de Si_3N_4 apresentados nas FIG. 50 a) e b) sobre substratos de vidro e silício, respectivamente, apresentaram características em concordância com a literatura, ou seja, os filmes são amorfos.

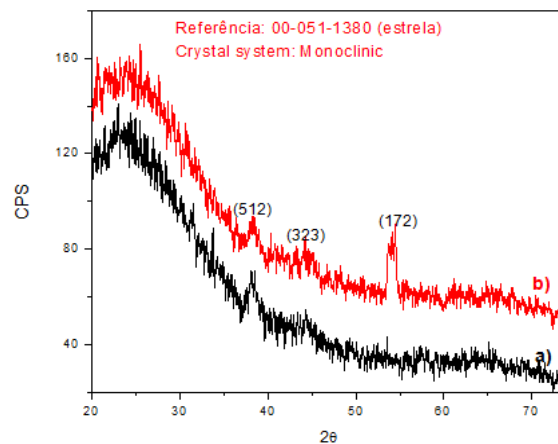


FIG. 49 Difratogramas de filmes finos de SiO_2 depositados sobre a) vidro e b) silício.

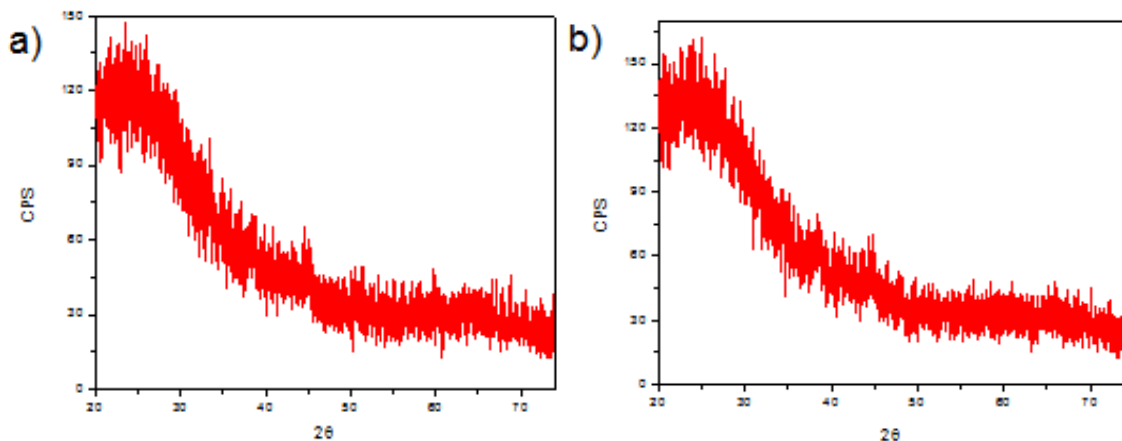


FIG. 50 Difratogramas de filmes finos de Si_3N_4 depositados sobre a) vidro e b) silício.

6.4 MEDIDAS DAS REFLETÂNCIAS

Os espectros de refletância das monocamadas de SiO_2 e Si_3N_4 depositadas sobre substrato de vidro e silício estão apresentados nas FIGS. 51 a 54.

A partir dos resultados apresentados pelos gráficos acima é perceptível que filmes de SiO_2 apresentaram refletância média, entre o comprimento de onda de 400 nm a 700 nm, de 4,3 % para substrato de vidro e 9,3% para substrato de silício. Os filmes de Si_3N_4 sobre vidro e silício apresentaram refletância média de 10,9% e 18,4%. De acordo com esses valores é possível perceber que só atuaram como camadas antirrefletoras os filmes depositados sobre o substrato de silício.

Segundo RANCOURT (RANCOURT, 1996), a deposição de filme sobre substrato com índice de refração menor que o próprio filme, apresenta menor refletância que o substrato puro, comportamento que pode ser observado pela monocamada de Si_3N_4 sobre silício.

Os valores de refletância encontrados para bicamada em substrato de vidro e de silício foram de 3,7% e 8,4%, para a tricamada foram de 2,56% e 7,9% e para a multicamada foram de 1,63% e 6,5%, respectivamente.

Considerando os valores de refletância obtidos para todas as amostras é perceptível que as monocamadas de SiO_2 sobre substrato de vidro e a camada de Si_3N_4 sobre substrato de silício apresentaram valores de refletância muito próximos aos simulados. Já para as bicamadas e tricamadas, a discrepância entre os valores teóricos e experimentais aumentou com o aumento do número de camadas depositadas sobre o substrato. Em função desse comportamento, a diferença percentual entre os valores de refletância experimental e teórico foi maior para as multicamadas do que para as bicamadas e tricamadas. Embora os valores de refletância experimentais das multicamadas apresentassem as maiores discrepâncias, as inúmeras interferências destrutivas dos feixes solares nessas camadas possibilitaram maior desempenho óptico, como também foi observado por SELJ et al (SELJ et al, 2011).

A diferença entre os valores de refletância simulados e experimentais para as monocamadas de SiO_2 sobre vidro e silício foi de 3,6% e 5,6%, para as monocamadas de Si_3N_4 foi de 4,5% e 3,1 %, para as bicamadas foi de 3,7% e 5,7%,

para tricamadas foi de 5,2% e 5,8% e para multicamadas foi de 5,9% e 9,8%. Os pontos em que apresentaram menor refletância são apresentados na TAB. 8.

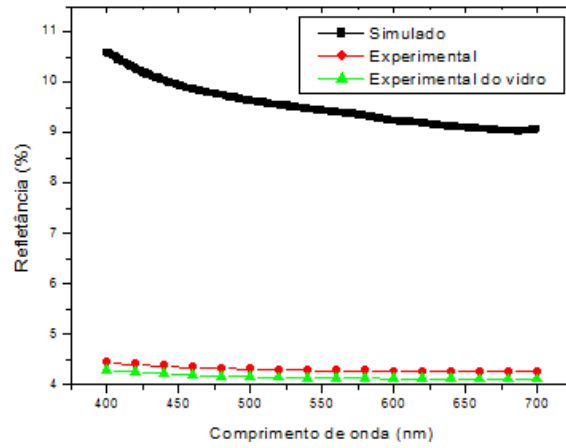


FIG. 51 Espectro de refletância para monocamada de SiO_2 sobre substrato de vidro.

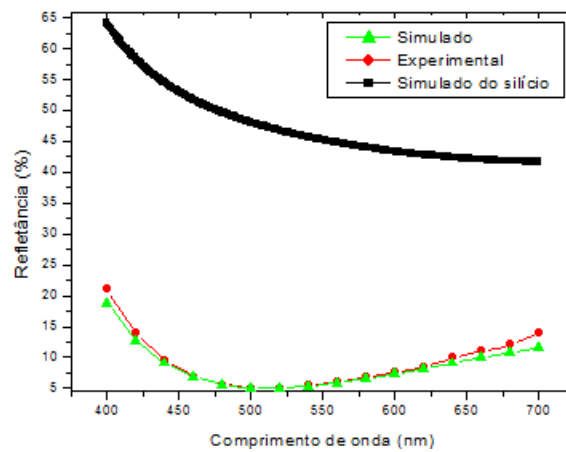


FIG. 52 Espectro de refletância para monocamada de SiO_2 sobre substrato de silício.

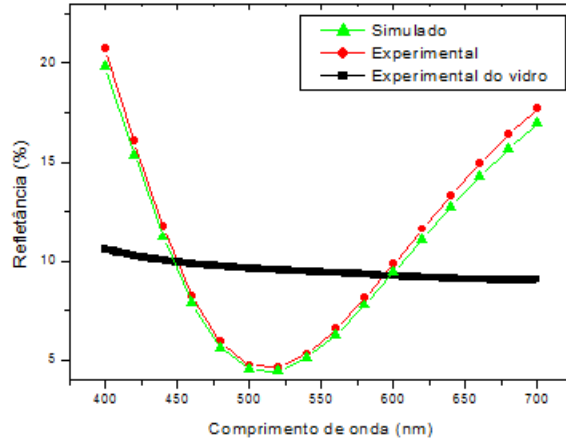


FIG. 53 Espectro de refletância para monocamada de Si₃N₄ sobre substrato de vidro.

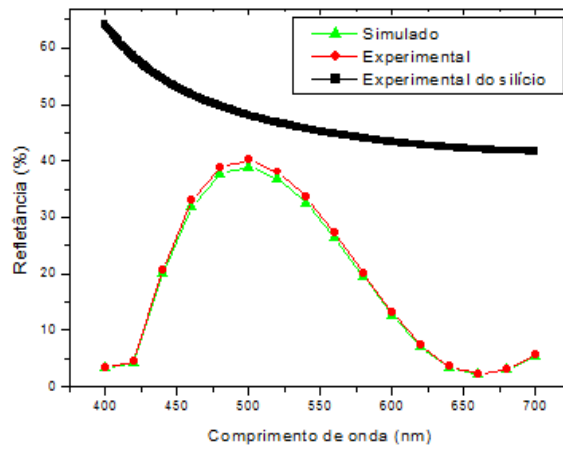


FIG. 54 Espectro de refletância para monocamada de Si₃N₄ sobre substrato de silício.

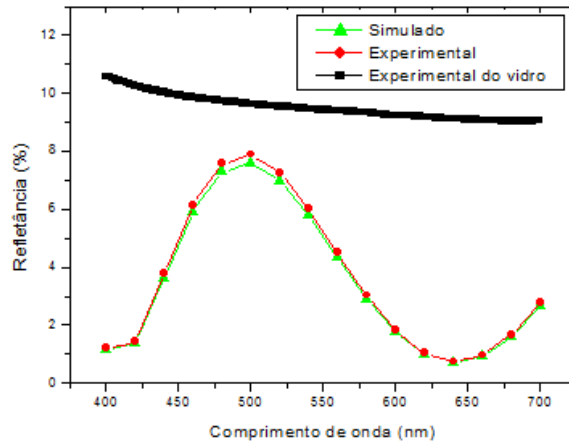


FIG. 55 Espectro de refletância para bicamada sobre substrato de vidro.

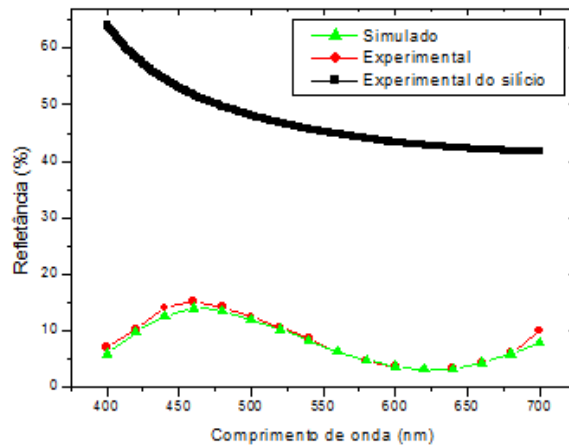


FIG. 56 Espectro de refletância para bicamada sobre substrato de silício.

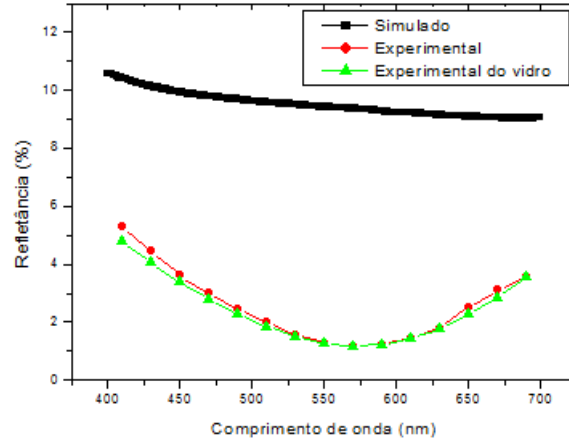


FIG. 57 Espectro de refletância para tricamada sobre substrato de vidro.

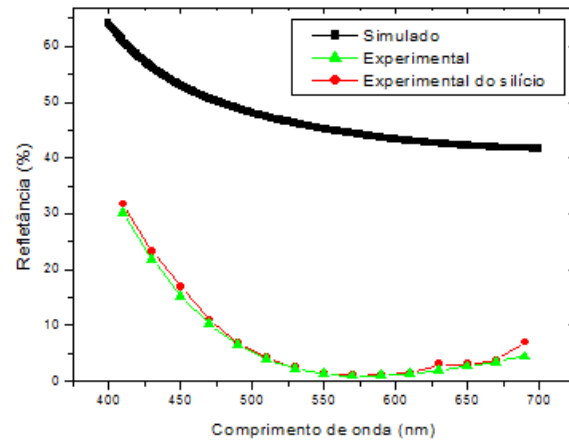


FIG. 58 Espectro de refletância para tricamada sobre substrato de silício.

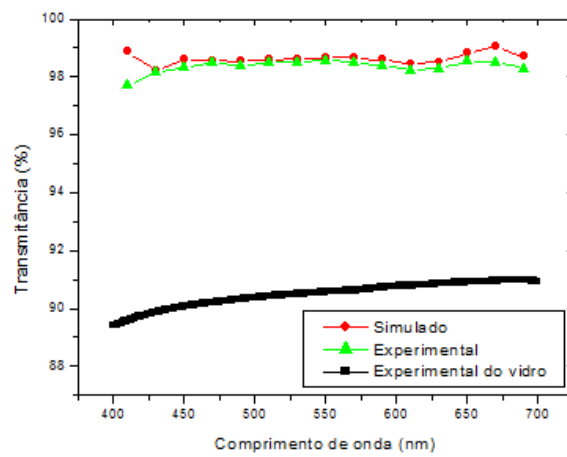
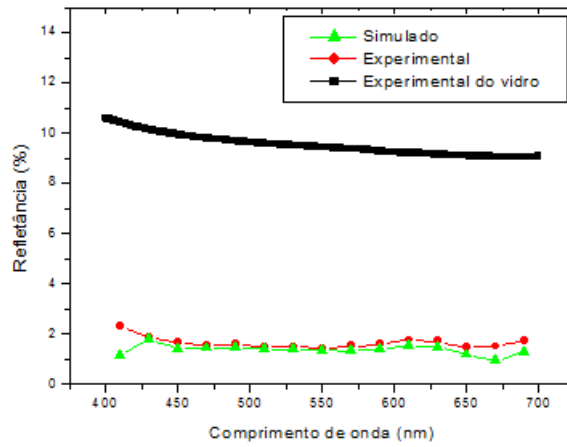


FIG. 59 Espectro de a) refletância e b) transmitância para multicamadas sobre substrato de vidro.

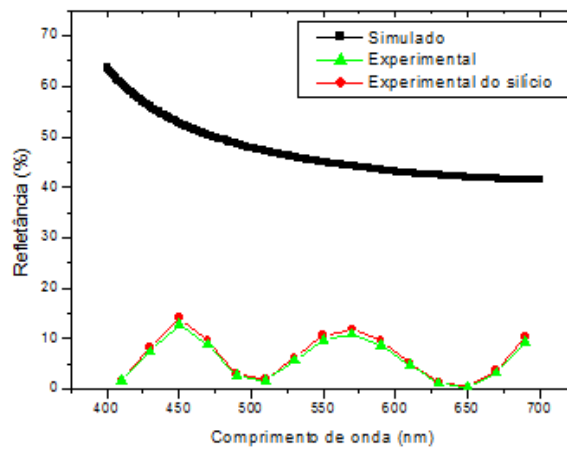


FIG. 60 Espectro de refletância para multicamadas sobre substrato de silício.

TAB.8 Refletância mínima encontrada para cada camada produzida.

Camadas	R_{\min} (%)
Monocamada de SiO_2 sobre vidro	4,25 (para $\lambda = 700$ nm)
Monocamada de SiO_2 sobre silício	5,06 (para $\lambda = 520$ nm)
Monocamada de Si_3N_4 sobre vidro	4,64 (para $\lambda = 520$ nm)
Monocamada de Si_3N_4 sobre silício	2,30 (para $\lambda = 660$ nm)
Bicamada sobre vidro	0,73 (para $\lambda = 640$ nm)
Bicamada sobre silício	3,14 (para $\lambda = 620$ nm)
Tricamada sobre vidro	1,2 (para $\lambda = 610$ nm)
Tricamada sobre silício	1,4 (para $\lambda = 610$ nm)
Multicamada sobre vidro	1,1 (para $\lambda = 550$ nm)
Multicamada sobre silício	0,4 (para $\lambda = 650$ nm)

7 CONCLUSÕES

O equipamento de pulverização catódica assistida por um campo magnético constante com fonte de radiofrequência, utilizado para a deposição das camadas produzidas nesse trabalho, operou de forma satisfatória. O cristal de quartzo possibilitou um controle significativo da taxa de deposição e da espessura do filme, quando realizada a calibração do *tooling factor*. Além do cristal de quartzo, a rotação do porta substrato garantiu pouca variação da espessura dos filmes sobre a extensão do substrato, em torno de 5,5 e 3,8%, para filmes de SiO_2 e Si_3N_4 , respectivamente

O método de redução dos feixes solares por meio da produção de filtros ópticos foi muito eficiente e reduziu a refletância do vidro e do silício de forma bastante significativa, os valores médios de refletância encontrados para as monocamadas de SiO_2 /vidro e SiO_2 /silício foram 4,3% e 9,3%, respectivamente. Para as monocamadas de Si_3N_4 /vidro e Si_3N_4 /silício estes valores foram de 11% e 18,4%. Para as bicamadas, os valores foram de 3,6% e 8,4%, enquanto que para as tricamadas estes valores foram de 2,56% e 7,9%. As multicamadas apresentaram refletância média, na faixa de comprimento de onda entre 400 e 700 nm, de 6,5% para substratos de silício e 1,63% para substratos de vidro. Esses baixos valores de refletância puderam ser obtidos em função do programa Macleod permitir ajuste entre os índices de refração teórico e experimental, através da ferramenta de Engenharia Reversa.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para continuidade desse projeto é sugerido:

- a) Realizar simulação e produção de camadas antirrefletoras em substrato de silício (111), com o intuito de avaliar se a orientação do substrato pode interferir na refletância e na transmitância dos feixes incidentes.
- b) Analisar se, para a calibração do *tooling factor*, é necessário utilizar filmes com espessuras de 5000 Å, já que, de acordo com alguns resultados experimentais obtidos, foi possível obter o mesmo valor de *tooling factor* para espessuras menores.
- c) Realizar simulação das camadas utilizando os índices de refração teóricos do SiO₂ e do Si₃N₄, para avaliar se os resultados serão muito discrepantes.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAUJO, G. La célula solar. In: LORENZO, E. Electricidade Solar: **Ingeniería de los Sistemas Fotovoltaicos**. España: Progresso, 1994. p. 63- 89.

AUMAILLE, K, VALLE, C., GRANIER, A. et al. A comparative study of oxygen/organ silicon plasmas and thin SIOXCYHZ films deposited in a helicon reactor. **Thin Solid Films**, v.359, p. 188-196, 2000.

BHATT, V. CHANDRA, S. Silicon dioxide films by RF sputtering for microelectronic and MEMS applications. **Journal of micromechanics and microengineering**, v. 17, p. 1066-1077, 2007.

BHATT, V. CHANDRA, S. Silicon nitride deposited by RF sputtering for microstructure fabrication in MEMS. **Journal of electronic materials**, v. 38, n. 9, p. 1979- 1989, 2009.

BOUZAKIS, K., HADJIYIANNIS, S., SKORDARIS, G. et al. The influence of the coating thickness on its strength properties and on the milling performance of PVC coated inserts. **Surface Technology**, v. 174, p. 402, 2003.

BOYD, E., BLAIKIE, RJ. Development of Si/SiO₂ super-lattices deposited by RF reactive sputtering. **Curr Appl Phys**, v.6, n. 3, p. 491-494, 2006.

BUBE. R. H., FAHRENBRUCH, M. B. **Fundamentals of Solar Cells**. New York. Academic Press. New York: 1983.

CAMPOLINA, A. Economia e Sustentabilidade Ambiental. Universidade Estadual de Goiás- **UEG REU**, v. 1, n. 1, 2005.

CHANDRA, S., BHATT, V., SINGH, R. RF sputtering: A viable tool for MEMS fabrication, **Sādhanā**, v. 34, part 4, p. 543-556, 2009.

CENTER, T. F. **Essential MacLeod Optical Coating Design Program User's manual**. Thin Film Center. Tucson: 2001.

COOK, G., BILLMAN, L., ADCOCK, R. **Photovoltaics Fundamentals**. Washington, DC: 1995. 67 p. il.

COP 18. Disponível: <http://www.cop18.qa/en-us/News/SingleStore.aspx?ID=295>. [Capturado em 22 dez. 2012].

DEVINE, R. A. B., Macroscopic and microscopic effects of radiation in amorfo SiO₂. Nucl. Instrum. **Methods Phys. Res. B**, v. 91, p. 379- 390, 1994.

DOMÍNGUEZ, S., BRAVO, J., GARCÍA, O. et al. Optimization of 1D photonic crystals to minimize the reflectance of silicone solar cells. **Photonic and Nanostructures: Fundamentals and Applications**, p. 1-8, 2011.

DZIOBA, S., ROUSINE, R. Dielectric thin film deposition by electron cyclotron resonance plasma chemical vapor deposition for optoelectronics, **J. Vac. Sci. Technol. B**, v. 12, p. 433–440, 1994.

EDLOU, S., SNAJKIEWICZ, A., AL- JUMAILY, G. A. Optical properties and environmental stability of oxide coatings deposited by reactive sputtering. **Appl. Opt.**, v. 32, p. 5601-5605, 1993.

GALLAIS, L, KROL, H., NATOLI, M. et al. Laser damage resistance of silica thin films deposited by Electron Beam Deposition, Ion Assisted Deposition, Reactive Low Voltage Ion Plating and Dual Ion Beam Sputtering. **Thin Solid Films**, v.515, p. 3830-3836, 2007.

GARCIA, S., MÁRTIL, I., GONZALES DIAZ, G. et al. The influence of SiN_x:H film properties on the electrical characteristics of metal-insulator-semiconductor devices, *Semicond. Sci. Technol.*, v. 12, p. 1650–1653, 1997.

GONZÁLEZ-DÍAZ, B., GUERRERO- LEMUS, R., DÍAZ- HERRERA, B. et al. Optimization of roughness, reflectance and photoluminescence for acid textured mc-Si solar cells etched at different HF/HNO₃ concentrations. **Materials Science & Engineering. B**, v. 159, n. 160, p. 295-298, 2009.

GÖRLICH, E. The structure of SiO₂- Current Views. **Ceramics International**, vol. 8, n. 1, 1982.

- GOULD, R., AWAN, S. Deposition and DC electrical characterisation of rf magnetron sputtered silicon nitride thin films. **Thin Solid Film**, v. 515, p. 509-512, 2006.
- GREEN, M. **Solar cells: Operating principles, technology and system applications**. UNSW Photovoltaics, Sydney: 1992. 274 p.
- GREEN, M. A. Third generation photovoltaics: solar cells for 2020 and beyond. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 14, p. 65-70, 2002.
- HALE, A. Disponível : <http://www.alyssahale.com/design.htm>. [Capturado em 21 fev. de 2013].
- HAN, K., SHIN, J. H., YOUNG, W. Y. et al. Enhanced performance of solar cells with anti-reflection layer fabricated by nano-imprint lithography. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. v. 100, p. 288-291, 2011.
- HINRICHS, R. A., KLEINBACH, M. **Energy: its use and the environment**, 3 ed. Thomson Learning. Australia: 2003. 590 p. il.
- HORA, W. G. **Produção e caracterização de filmes finos de GeO₂-PbO**. 2008. 124 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Sistemas Eletrônicos)- Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2008.
- IACOMI, F, MARDARE, D., GRECU, M. N. et al. The influence of the substrate nature on the iron repartition in the titania matrix. **Surf Sci.**, v. 601, p. 2692-2695, 2007.
- INGO, G., N. ZACCHETTI, D. DELLA SALA, D. et al. X- ray photoelectron spectroscopy investigation on the chemical structure of amorphous silicon nitride (a- Si_x). **J. Vac.Sci. Technol. A**, v.7, p. 3048, 1989.
- INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). **Climate Change 2007: synthesis report**. PACHAURI, R. K.; REISINGER, A. (Ed.). Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Geneva, Switzerland, 2007.

- JEONG, SH., KIM JK., KIM, BS. Et al. Characterization of SiO₂ and TiO₂ films prepared using rf magnetron sputtering and their application to antireflection coating. **Vacuum**, v. 76, p. 507- 515.
- KASAP, S., CAPPER, P. Handbook of electronic and photonic materials. Springer Science. 2006. 1406 p. il.
- KAWAHARA, Y.; SASAKI, T.; FUJITA, S. Improvement of the conversion efficiency of the concentrator photovoltaic with the wavelength selectivetransmission thin film. **Current Applied Physics**, v. 11, p. s8- s11, 2010.
- KELLY P.J., ARNEL R.D., Development of a novel structure zone model relating to the close-field unbalanced magnetron sputtering system. **J Vac Sci Technol A**, v. 16, p. 2858-2869, 1998.
- KIM, M. C., PARK, Y. M., CHOI, S. H. Photoluminescence characterization of dependence of Si-nanocrystals formation in Si-rich SiO_x on thickness, oxygen content, and the existence of a SiO₂ cap layer. **J Korean Phys Soc.**, v. 50, p. 1760-1763, 2007.
- KUBER, L., HAUG, R., HILL, E. et al. X-ray photoelectron spectroscopy observations of argon-ion bombardment effects on phase separated structures such as SiNx alloys or Si/Si₃N₄. **J. Vac. Sci. Technol. A**, v.4, p. 2323- 2327, 1986.
- LACERDA, F., NOBRE, P. Aquecimento global: conceituação e repercussões sobre o Brasil. **Revista brasileira de geografia física**. v. 03, p. 14-17, 2010.
- LACKNER, J.M., STOTTER, C. WALDHAUSER, W. et al. Pulsed laser deposition of diamond-like carbon coatings for industrial tribological applications. **Surf. Coat. Technol.**, v.174- 175,p. 402- 407, 2003.
- LEE, C. C., JAN, D. J. DC magnetron sputtering of Si to form SiO₂ in low-energy ion beam. **Vacuum**, v. 80, n. 7, p. 693-697, 2006.
- LEE, Y. C., LEE, C. E., CHEN, J. R. et al. High-performance 650 nm resonant-cavity light-emitting diodes for plastic optical-fiber application. **Jpn J Appl Phys.** 1, v. 46, n. 4b, p. 2450-2453, 2007.

- MAISSEL, L. I., The Deposition of Thin Films by Cathode Sputtering, Physics of Thin Films, v. 3, 1966.
- MARTIN, P. M., STEWART, D. C., BENNETT, W. D. et al. Multifunctional multilayer optical coatings. **J. Vac. Sci. Technol. A**, v. 15, p. 1098-1102, 1997.
- MATTOX, D. **Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing**. 2 ed. William Andrew Publishing. Burlington, MA: 2010.
- METH, S., SAUCHENKO, N., KOLTYPIN, M. et al. Corrosion studies of stainless steel protected by a TiO₂ thin film deposited on a sulfonate-functionalized selfassembled monolayer. **Corrosion Science**, v. 52, n. 1, p. 125-129, 2010.
- MOSS, A. et al. **Methane: global warning and production by animal**. Chalcombe Publications. Kent, U.K: 2000. p.1993. il..
- NALWA, H. S. **Handbook of thin film materials**. v. 5. Academic Press. Orlando: 2002. 423 p. il.
- OHRING, M. **Materials Science of thin films**. Academic press Inc, San Diego: 1992.
- ÖNUMA, T. **Radiation phenomena plasmas.**, World scientific publishing. Singapore: 1994. 316 p. il.
- PATIL, S. J., MOHITE, K. C., MANDALE, A. B. et al. Characterization of "ARE" deposited silicon nitride films and their feasibility as antireflection coating. **Surface & coatings techonoly**. v. 200, p. 2058-2064, 2005.
- PREU, R. et al. Sputtering – A key technology for thin film deposition incrystalline silicon solar cell production. 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, p. 1467-1470, 2000.
- PROCIOW, EL, DOMARADZKI, J., PODHORODECKI, A. et al. Photoluminescence of Eu-doped TiO₂ thin films prepared by low pressure hot target magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 6344-6346, 2007.
- RANCOURT, J. **Optical thin films: user book**. SPIE. Washington: 1996.

RAUT, H. K., NAIR, A.S., DINACHALI, S. S. et al. Porous SiO₂ anti-reflective coatings on large-area substrates by electrospinning and their application to solar modules. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. v. 111, p. 9-15, 2013.

RIGO, S. Silica films on silicone. Elsevier Science Publisher B. V. (1986).

RIO +20, Conferência das Nações Unidas sobre Desenvolvimento Sustentável. **O futuro que queremos**. Disponível: <http://www.rio20.info>. [Capturado em 15 jul. 2012.]

RICHARDS, B. S. Comparison of TiO₂ and other dielectric coatings for buried contact solar cells: a review. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 12, p. 253-281, 2004.

RICHARDSON, D. **Modern Ceramic Engineering**. 3 ed. Moral Dekker: New York, 1992. 569 p. il.

ROSSNAGEL S.M., **Advanced Surface Coatings: a Handbook of Surface Engineering**, Blackie & Sons. London: 1991. 15-40 p. il.

SAHOO, K. C., LI, Y., CHANG, E. Y. Numerical calculation of the reflectance of sub-wavelength structures on silicon nitride for solar cells application. **Computer Physics Communications**, v. 180, p. 1721-1720, 2009.

SATO, T., YOSHIZAWA, N., HASHIZUMET, T. Realization of an extremely low reflectance surface based on InP porous nanostructures for application to photoelectrochemical solar cells. **Thin Films Solid**, v. 518, p. 4399-2202, 2010.

SAVALLI, C., BRUYÈRE, J. C., STOQUERT, J. P. Chemical bonds and microstructure in nearly stoichiometric PECVC aSixNyHz. **Thin Solid Films**, v. 260, 1995.

SCHERER, K., NOUVELOT, L., LACAN, P. et al. Optical and mechanical characterization of evaporated SiO₂ layers. Long term evolution. **Appl. Opt.**, v. 35, p. 5067-5072, 1996.

SCRIPPS INSTITUTION OF OCEANOGRAPHY. Disponível:
<http://keelingcurve.ucsd.edu/>. [Capturado em 20 mai. 2013.]

SELJ, J. H., MONGSTAD, T. T., SONDENA, R. et al. Reduction of optical losses in colored solar cells with multilayer antireflection coatings. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. v. 95, p. 2576-2582, 2011.

SHIH, G. H.; ALLEN, C. G.; POTTER Jr, B. G. RF-sputtered Ge-ITO nanocomposite thin films for photovoltaic applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 94, n. 5, p. 797-802, 2010.

SIGNORE, M. A., SYTCHKOVA, A., DIMAIO, D. et al. Deposition of silicon nitride thin films by RF magnetron sputtering: a material and growth process study. **Optical Materials**. v. 34, p. 632-638, 2012.

SILVA, R.F., SILVA, J.M. Vieira, "Cutting performance and hot hardness of Si₃N₄ based ceramic inserts", **J. Hard Mater.**, v.3, n. 1, p. 63- 72, 1992.

SOLANKI, C. S. **Solar Photovoltaics: Fundamentals, Technologies and applications**. 2 ed. PHI. New Deli: 2011. 278 p.il.

TENTARDINI, E. K. **Construção de um equipamento de deposição tipo Magnetron Sputtering e sua caracterização através da deposição de filmes finos de metais e compósitos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2000.

THEIRICH, D., NINGEL, K. P., ENGEMANN, S. A novel remote technique for high rate plasma polymerization with radio frequency plasmas. **Surface and Coatings Technology**, V. 86, p. 628-633, 1996.

THORTON, J. A. High rate thick film growth. **Annual Review Science**, v.7, p. 239-260, 1977.

THORNTON, J. A. Influence of Apparatus Geometry and Deposition Conditions on Structure and Topography of Thick Sputtered Coatings. **Journal of Vacuum Science & Technology**, v.11, n.4, p.666-670, 1974.

UNITED NATIONS. Kyoto Protocol to the United Nations framework convention on climate change. 1998. Disponível : <http://www.unfccc.int/resource/docs/convkp/kpeng.pdf>. [Capturado em 14 jun.2013].

VOSSEN, J., CUOMO, J., **Physical Methods of Film Deposition – Glow Discharge Sputter Deposition in Thin Film Processes**, 1978.

WANG, C. J., SHYANKAY, J. Review - Silicon Nitride Crystal Structure and observation of lattice defects", **J.Mat. Sci.**,v. 31, p. 5281-5298, 1996.

WASA, K., KITABATAKE, M., ADACHI, H. **Thin Film Materials Technology-Sputtering of Compound Materials**. William Andrew Publishing, Norwich, N.Y: 2004. 518 p. il.

WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION. **Observed concentrations of CO₂ cross 400 parts per milion threshold at several Global Atmosphere Watch Stations**. 2013. Disponível: <http://www.wmo.int/pages/mediacentre/news/documents/400ppm.final.pdf>. [Capturado em 14 jun. 2013].

WU, W.F., CHIOU, B.S. Properties of radio frequency magnetron sputtered silicon dioxide films. **Applied Surface Science**, v. 99, p. 237-243, 1996.

XIA, y., LIU, B., LIU, J. et al. A novel method to produce black silicone for solar cells. **Solar Energy**, v. 85, p. 1574 – 1578, 2011.

XU, W., LI, B., FUJIMOTO, T., KOJIMA, I. et al. Suppressing the surfasse roughness and columnar growth of silicon nitride films. **Surface & Coatings Technology**, v. 135, p. 274-278, 2001.

ZERR, A., MIEHE, G., SERGHIOU, G. et al. Synthesis of cubic silicon nitride. **Nature**, v. 400, p. 340- 342, 1999.