

HUNG JIN YEN

HETEROJUNÇÕES DE ÓXIDO DE ÍNDIO E SILÍCIO

Dissertação apresentada à Faculdade de
'Engenharia de Campinas da UNICAMP para
a obtenção do título de "Mestre em En
genharia Elétrica".

Orientadora: Profa. Dra. Alaide P. Mammana

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA

AGOSTO - 1982

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Este trabalho contou com o apoio financeiro da CAPES - Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - e da Telecomunicações Brasileiras S/A, TELEBRÁS, através do Contrato UNICAMP/TELEBRÁS-143/76 e da FINEP - Financiadora de Estudos e Projetos.

Ofereço este trabalho ao meu pai YU TUNG (in memoriam)

AGRADECIMENTO:

- à Profa. Alaide que com toda paciência e dedicação me conduziu neste trabalho;
- à equipe do LED, pelo apoio em todos os momentos;
- ao Prof. P. Motisuke do Instituto de Física, pelo auxílio na redação da tese;
- ao Prof. V. S. Sundaram do Instituto de Física, pelas medidas de ESCA;
- à Profa. I. Torriani do Instituto de Física, pelas medidas de raios-x;
- ao P. V. Santos, pelas valiosas sugestões;
- à M. Aparecida G. Soler, pelas medidas de respo
sta espectral;
- à minha esposa Hsu que com amor e compreensão sem
pre me incentivou.

RESUMO

Construíram-se heterojunções de óxido de índio por evaporação térmica e por canhão de elétrons sobre silício monocristalino, tipos p e n e de resistividades escolhidos entre 0,015 a 15 Ωcm . Os filmes de In_2O_3 , submetidos ao tratamento térmico, alcançaram transparência acima de 85% na faixa do visível (300 a 2500 nm), e baixas resistividades, da ordem de 10^{-2} a 10^{-3} Ωcm . As análises por microscopia eletrônica e por difração de raios-x revelaram filmes policristalinos de forma cúbica de corpo centrado cujos grãos tem aproximadamente 100nm a 200 nm. Por sua vez microanálise por espectroscopia de elétrons não revelou desvios estequiométricos nem tampouco a presença de outras fases químicas foram identificadas. Já a análise por microsonda eletrônica revelou traços de Mo e W utilizados nos cadinhos de evaporação térmica.

Para conveniência das medidas elétricas os dispositivos foram montados com áreas de aproximadamente de 10mm². Heterojunções de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-n}$, sob iluminação de AM1, apresentaram tensão de circuito aberto da ordem de 0,25V e correntes de curto circuito da ordem de 20mA/cm². Também as amostras obtidas com Si-n de baixas resistividades (0,015 Ωcm) apresentaram o comportamento de fotoiodos. A grande limitação destas células está no alto valor de resistência série apresentado (>50 Ω) fazendo com que a eficiência caia para 1 a 2%. Os dispositivos de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-p}$ de resistividades entre 1 a 10 Ωcm apresentaram pobre retificação com baixos valores de V_{oc} e I_{sc} , quando sob iluminação, em contradições às expectativas baseadas em resultados publicados por outros grupos de pesquisas. Já substrato de Si-p de baixa resistividades (0,015 Ωcm) levaram a dispositivos com características ôhmicas, de acordo com os modelos anteriormente propostos.

ÍNDICE

CAPÍTULO I - Introdução	01
1.1. Heterojunções de Óxido/silício como Dispositivos Fotovoltáicos	02
1.2. Células Solares de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si}$ e de ITO/Si	02
1.3. Objetivo do Trabalho	07
CAPÍTULO II - Princípio de Funcionamento de Célula Solar	08
2.1. Junção P-N e Célula Solar	08
2.2. Parâmetros Básicos da Célula Solar	10
2.3. As limitações da Eficiência da Célula Solar	11
CAPÍTULO III - A Heterojunção de Óxido de Índio e Silício	13
3.1. As propriedades de Transporte nas Heterojunções	13
3.2. Diagrama de Banda de Energia e Mecanismo de Transportes nas Heterojunções de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si}$	17
3.3. Camada Isolante na Interface da Junção	18
3.4. Estudo da Capacitância das Heterojunções de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si}$	21
CAPÍTULO IV - Fabricação dos Dispositivos e Métodos de Caracterização	23
4.1. Seleção de Substratos	23
4.2. Processo de Fabricação	23
4.2.1. Limpeza dos Substratos	24
4.2.2. Deposição do Filme de In_2O_3	25
4.2.3. Contactos Elétricos	26
4.2.4. Encapsulamento dos Dispositivos	27
4.3. Métodos de Caracterização	27
4.3.1. Medida da Espessura e Índice de Reflexão	29
4.3.2. Medida de Transmitância Óptica	29
4.3.3. Análise das Superfícies do Filme pelas Técnicas de Microscópio Elétrico de Varredura e de Microsonda de Elétrons	29
4.3.4. Análise de Composição Química pela Técnica de Espectroscopia de Elétrons	30
4.3.5. Medidas de Cristalinidade dos Filmes pela Difração de Raios-x	30
4.3.6. Medidas de Resistividade e do Tipo de Condutividade dos Filmes	30
4.3.7. Medidas das Características de Corrente e Tensão em Função da Intensidade de Luz Incidente	32
4.3.8. Medidas de Características de Corrente e Tensão em Função da Temperatura	

tura	33
4.3.9. Medidas de Capacitância da Junção	35
4.3.10 Medidas de Resposta Espectral	36
CAPÍTULO V - Caracterização dos Filmes de Óxido de Índio	39
5.1. Caracterização Física e Óptica	39
5.2. Caracterização Quanto à Composição Química	43
5.3. Caracterização Quanto à Estrutura Cristalina	48
5.4. Caracterização Elétrica	57
5.5. Aderência dos Filmes	57
CAPÍTULO VI - Caracterização Elétrica e Óptica de Heterojunções de In_2O_3	58
6.1. Características $\text{I} \times \text{V}$	59
6.2. Resistência Série	63
6.3. Característica $\text{Log I} \times \text{V}$	67
6.4. Característica $\text{C} \times \text{V}$	71
6.5. Resposta Espectral	75
6.6. Propriedades Fotovoltáicas	75
CAPÍTULO VII - Análise dos Resultados e Conclusão	77
7.1. Análise dos Resultados dos Filmes de Óxido de Índio	77
7.2. Análise dos Resultados das Heterojunções de Óxido de Índio e Silício	78
7.3. Conclusões	82
REFERÊNCIAS	83

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A crescente necessidade de energia no mundo moderno e a grande preocupação com a conservação do meio ambiente, tem levado muitos centros de pesquisas a procurarem novas fontes alternativas de energia. Neste contexto, a conversão direta da energia solar em energia elétrica através da utilização de dispositivos fotovoltaicos (células solares) parece ser uma solução bastante promissora. Esta esperança está fundamentada na quase inesgotabilidade da energia solar e também no próprio processo de conversão fotovoltaica que não é poluente.

Apesar das células solares terem sido utilizadas, desde o final da década de 50 no suprimento de energia em estações repetidoras de sinais de rádio, localizadas, em lugares de difícil acesso e também, em satélites artificiais [1], a sua aplicação, como fonte de energia elétrica para consumo geral está a requerer esforços no sentido de aumentar a eficiência de conversão de energia, e também a diminuição dos custos de produção.

Atualmente, as melhores células solares, com taxa de conversão na ordem de 18% [2], são fabricadas a partir do silício monocristalino (grau eletrônico) e o seu processamento tem semelhanças com as técnicas de fabricação de dispositivos eletrônicos e de circuitos integrados. São células de alto custo de produção e são para aplicações espaciais. As células de silício policristalino (grau célula solar) apresentam eficiências de conversão da ordem de 12 a 13% [3] e seu custo é um pouco menor que o das anteriores. As células solares de Si-amorfo são a próxima conquista no sentido de se reduzir ainda mais os custos, apesar de sua eficiência de conversão estar ainda em torno de 5% [4] e o seu processo de fabricação não estar tão conhecido como no caso do silício monocristalino e policristalino, o que requer ainda muitos estudos de desenvolvimento tecnológico.

Nos três tipos de células acima mencionadas, o efeito fotovoltaico é obtido numa homojunção p-n fabricada por processos de dopagem controlada, o qual efeito é efetivo apenas em materiais de pureza bastante elevada. Entretanto, são os processos de purificação do silício e de fabricação da junção que contribuem em grande parte para os elevados custos finais das células.

Para a utilização em grande escala das células solares como fonte alternativa de energia, é necessário que o seu custo de produção seja competitivo com outros meios convencionais de produção de energia. Para tanto, muitos pesquisadores tem se preocupado em desenvolver células de heterojunção na tentativa de evitar a fabricação de homojunção p-n por difusão térmica, que é uma das etapas onerosas do processo convencional. A pesquisa neste sentido tem mostrado resultados bastante animadores. Por exemplo, as hetero estruturas obtidas por deposição de filmes finos de óxido de esta-

nho (SnO_2), de óxido de índio (In_2O_3) e da mistura dos dois óxidos (ITO), sobre substratos de silício, já apresentam eficiências de conversão de 11% [5], 5% [6] e 12% [7] respectivamente.

Na próxima secção apresentaremos alguns comentários sobre as vantagens na utilização destas heterojunções de óxido/silício como dispositivos fotovoltaicos e os trabalhos relevantes, desenvolvidos pelos diversos grupos de pesquisas, serão apresentados na secção seguinte. Finalmente, faremos uma breve discussão sobre o objetivo deste trabalho na última secção.

1.1 Heterojunção de Óxido/Silício como Dispositivo Fotovoltaico

Existem várias características físicas destes filmes de óxido (In_2O_3 , SnO_2 e ITO) que poderão ser exploradas com grande vantagem tecnológica, como por exemplo: o filme é um semicondutor tipo n transparente a radiação visível e, além de atuar como parte integrante da heterojunção, ainda permite a transmissão da luz solar sem atenuação até a vizinhança da junção ativa para gerar os portadores. A alta condutividade do filme pode ser aproveitada para fazer contactos transparentes para a coleção dos portadores fotogerados, cobrindo toda a superfície frontal da célula em vez dos contactos metálicos opacos tipo pente que cobrem normalmente em torno de 10% da área útil.

No caso específico das células de homojunção de silício a perda da radiação incidente, devido à reflexão, é em torno de 30%. Para minimizar esta perda, geralmente, é depositada uma película antirefletora. Um controle da espessura do filme de óxido nestas células de heterojunção óxido/silício pode fazer com que o filme atue também como uma camada antirefletora.

O processo de deposição do filme pode ser bastante simples, o que além de baixar o custo de fabricação, ainda evita o aquecimento do substrato a altas temperaturas, exigido no processo de difusão, o que causa uma diminuição da vida média dos portadores [8] e a consequente diminuição na eficiência do dispositivo.

1.2 Células Solares de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si}$ e de ITO/Si

Nesta secção, discutiremos sobre o desenvolvimento das células de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si}$ e ITO/Si pelos diversos centros de pesquisas. A razão pela qual nós juntamos estas duas diferentes estruturas numa mesma discussão é porque, de certa forma, elas são bastante semelhantes, uma vez que a mistura que compõe o óxido misto ITO ($\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$) utilizado na confecção dos dispositivos, tem tido sempre uma maior porcentagem de In_2O_3 , aproximadamente 90%, enquanto o Sn_2O atua como se fosse dopante. Por outro lado, a exclusão da heterojunção de SnO_2/Si nesta discussão é motivada pelo trabalho já desenvolvido por P.V. Santos neste laboratório, no qual se encontra com maior detalhe a discussão deste tipo de célula [9].

As primeiras células solares de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si}$ foram desenvolvidas por Anderson por volta de 1975 [6]. Aproximadamente na mesma época, outros dois grupos de pesquisadores japoneses, também, conseguiram fabricar com sucesso este tipo de dispositivo [10,11]. Logo depois, J. DuBow e seus colaboradores [7] desenvolveram a primeira,

célula de ITO/Si com eficiência $\eta = 12\%$. Desde então a atenção dos diversos centros de pesquisas se concentram na utilização do óxido misto de índio e estanho (ITO) na tentativa de desenvolver células de alta eficiência, utilizando diferentes processos de fabricação. Entre estes centros destacam-se os seguintes:

- i) A Universidade de Vermont, Estados Unidos, liderado por R.L. Anderson. Os métodos usados na fabricação são de evaporação térmica e de pulverização catódica.
- ii) A Universidade de Colorado, Estados Unidos, liderados por J.B. DuBow. O método usado na fabricação é de pulverização catódica.
- iii) A Universidade de Pennsylvania, Estados Unidos, liderado por S.J. Fonash. O método usado na fabricação é de atomização (Spraying).
- iv) Exxon Research and Engineering Company, Estados Unidos, com equipe formada por T.Feng, A.K. Ghosh e C. Fishman. O método usado na fabricação é de evaporação no vácuo por canhão de elétron.
- v) MIT, Estados Unidos, liderado por D.Alder. O método usado na fabricação é de pulverização catódica.
- vi) A Universidade de Ciências e Tecnológicas de Languedoc, França, liderado por J.C. Manificier e L.Szepessy. O método usado na fabricação é de atomização (Spraying).
- vii) Centro de Pesquisa Nuclear de Universidade de Louis Pasteur, França, liderado por J.P. Schunde e A. Coche. O método usado na fabricação é de atomização (Spraying).

Alguns dos resultados mais significativos sobre células de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si}$ e ITO/Si, publicados nos últimos anos, estão resumidos na Tabela 1.1 onde na coluna 1 a numeração está em ordem cronológica.

Observamos que as células solares de ITO/Si apresentam, em geral, rendimentos maiores que as de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si}$, tendo eficiências maiores que 10% tanto em substratos de silício tipo p como em tipo n, o que não acontece com as células de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si}$. Estas últimas tem eficiências apreciáveis apenas quando o substrato utilizado é do tipo p. A comparação dos resultados de eficiência até aqui obtidos para células de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si}$ e de ITO/Si se torna mais evidente na figura 1.1, onde se observa uma evolução crescente da eficiência com a decorrência do tempo.

Pelo gráfico podemos observar, também, que as pesquisas sobre células de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si}$ foram, praticamente, abandonadas após 1978; Desde então, os esforços se concentram no desenvolvimento de célula de ITO sobre substrato de silício monocristalino ou policristalino. Atualmente existe uma tendência de vários grupos se concentrarem no desenvolvimento de células com a estrutura ITO/ SiO_x/Si (SIS) [12,13,14,15].

Entretanto, o que mais chama atenção é o fato de que a eficiência das células de ITO/Si depende fortemente do método de fabricação. Por exemplo, as células feitas por pulverização catódica sobre silício tipo p apresentam alta eficiência, enquanto que sobre silício tipo n não se forma junção retificadora [7]. Por outro lado em células feitas pelo método de evaporação no vácuo ou por atomização (Spraying), acontece exatamente o contrário [14,16,17]; isto é, quando o substrato é do tipo n obte-

TABELA 1.1

Nº	ESTRUTURA DE CÉLULA	ESTRUTURA CRISTALINA DE SILÍCIO	Voc [V]	Isc [mA/cm²]	F.F [%]	η [%]	ILUMINAÇÃO [mW/cm²]	ÁREA [cm²]	MÉTODO DE FABRICAÇÃO	REF.	AUTORES
1	In ₂ O ₃ /Si-p	mono	0,343	25	57	4,9	100 (AM1)	1	Evaporação Térmica	6	R.L. Anderson
2	In ₂ O ₃ /Si-p	poli	0,356	23	57	4,6	100 (AM0)	1	Evaporação Térmica	6	R.L. Anderson
3	In ₂ O ₃ /Si-p	mono	0,16	0,73			10	0,08	Evaporação Térmica	10	H. Matsunami, K. Oo, H. Ito & T. Tanaka
4	In ₂ O ₃ /Si-p	mono	0,23	0,68	53		10	0,78	Evaporação	11	T. Nagatomo & O. Omoto
5	ITO/Si-p	mono	0,51	32	70	12	92	0,28	Pulverização Catódica	19	R. Singh, K. Rajkaran, D.E. Brodie & J.H. Morgan
6	ITO/Si-n	mono				1	82	0,13	Pulverização Catódica	20	T. Mizrah & D. Adler
7	ITO/Si-p	mono				0,5	82	0,13	Pulverização Catódica	20	T. Mizrah & D. Adler
8	ITO/Si-n	mono	0,50	32	65	10	100 (AM1)	0,10	Atomização	16	J.C. Manifacier & L. Szepessy
9	In ₂ O ₃ /Si-p	mono	0,34	22	48	2,6	135 (AM0)		CVD	21	L. Hsu & E.Y. Nang

Continua

TABELA 1.1 -Continuação

Nº	ESTRUTURA DA CÉLULA	ESTRUTURA CRISTALINA DO SILÍCIO	Voc [V]	Isc [mA/cm²]	F.P [%]	η [%]	ILUMINAÇÃO [mW/cm²]	ÁREA [cm²]	MÉTODO DE FABRICAÇÃO	REF.	AUTORES
10	In ₂ O ₃ /Si-p	mono	0,1	1,5			135 (AM0)		CVD		L. Hsu & E.Y. Wang
11	ITO/Si-p	mono				0,3	100 (AM1)	0,33	Pulverização Catódica	22	W.G. Thompson & R.L. Anderson
12	ITO/Si-p	poli	0,42	20,95	71	6,25	100 (AM1)	0,12	Pulverização Catódica	23	G. Cheek, N. Inove, A. Genis, S. Gppdnick, C. Wilmsen & J. B. DuBow
13	ITO/Si-n	mono	0,485	30,3	67	9,85	100 (AM1)	1	Evaporação por canhão eletrônico	17	T. Feng, A.K. Ghosh & C. Fishman
14	ITO/SiO ₂ /Si-p	poli	0,500	36	40	7,2	100 (AM1)	1	Atomização	12	J.P. Schunk & A. Coeha
15	ITO/SiO ₂ /Si-p	mono	0,543	41	47	10,2	100 (AM1)	1	Atomização	12	J.P. Schunk & A. Coeha
16	ITO/SiO _x /Si-n	mono	0,55	40	67	10,8	135 (AM0)	1	Atomização	13	A.I. Malik, V.B. Baranyuk & V.B. Manasson
17	ITO/SiO _x /Si-n	mono	0,52	31,5	70	11,5	100 (AM1)	0,3	Atomização	14	S. Ashok, P.P. Sharma & S.J. Fonash
18	ITO/SiO ₂ /Si-p	poli (Wacker)	0,522	27,66	78	11,3	100 (AM1)	11,46	Pulverização Catódica	18	S. Ashok, S.J. Fonash, R. Singh & P. Willy
19	ITO/SiO ₂ /Si-p	poli (Monsanto)	0,498	23,47	76	8,9	100 (AM1)	11,46	Pulverização Catódica	18	S. Ashok, S.J. Fonash, R. Singh & P. Willy

Conclusão

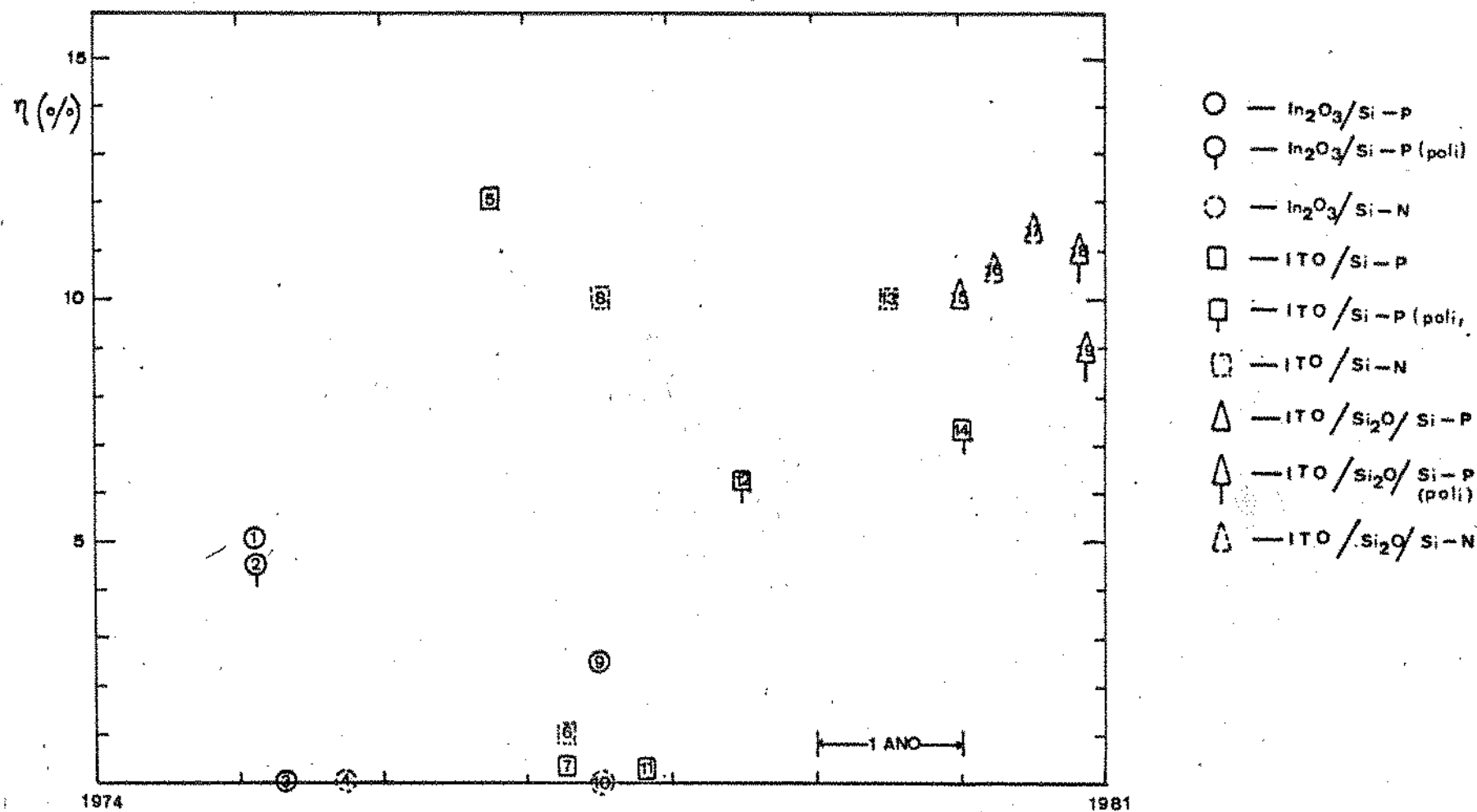


Figura 1.1- Eficiência das células em função do tempo,

-se, alta eficiência e quando o substrato é do tipo p não se forma a junção. Num esforço de elucidar esta dependência da eficiência de conversão com os métodos de fabricação S.J.Fonash e seus co-autores [18] propuseram que a danificação da superfície, introduzida durante o processo de fabricação, deve ser responsável por esta discrepância dos resultados para a eficiência. Esta danificação da superfície acontece principalmente no método de pulverização catódica.

1.3 Objetivo do Trabalho

Apesar da heterojunção de óxido/silício apresentar as vantagens descritas na primeira seção, a discrepância dos resultados de pesquisa mostrados na seção anterior, indica que existem muitos problemas a serem elucidados. Por exemplo, ainda, não existe um bom controle das propriedades de interface nem dos mecanismos de corrente nestas estruturas de óxido/Si. Neste trabalho, pretendemos investigar os problemas sob o ponto de vista experimental, dando ênfase aos métodos de fabricação do filme e sua caracterização. Limitamo-nos, ainda apenas a estrutura de In_2O_3 , pois um estudo completo incluindo também outros óxidos seria longo demais e impraticável. A continuação natural da nossa pesquisa no futuro será, sem dúvida, os estudos das estruturas de ITO/Si e $\text{ITO/SiO}_2/\text{Si}$ que, ao que parece, são mais promissoras como dispositivos fotovoltaicos.

No capítulo II e III apresentaremos um resumo dos modelos teóricos de homojunção e heterojunção, bem como os parâmetros mais importantes da célula solar. No capítulo IV mostraremos os métodos utilizados na fabricação das amostras e os métodos de caracterização. Os resultados das caracterizações do filme e da estrutura como dispositivos fotovoltaicos serão apresentados no capítulo V e no capítulo VI enquanto que as análises e conclusões serão apresentadas no último capítulo.

CAPÍTULO II

PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DE CÉLULA SOLAR

Como já mencionamos as células solares são dispositivos fotovoltaicos. Define-se o efeito fotovoltaico como a geração de uma força eletro-motriz devido à absorção da radiação eletro-magnética, na faixa do espectro visível.

São dois processos distintos que levam ao efeito fotovoltaico. Primeiro, a geração de portadores de cargas positivas e negativas (lacunas e elétrons), pela absorção da radiação. Segundo, esses portadores de cargas de sinais opostos são separados pelo campo elétrico, criado pela inhomogeneidade do sistema, por exemplo, na interface metal-semicondutor ou numa junção p-n.

Veremos, na próxima seção algumas noções básicas do funcionamento de célula solar.

2.1 Junção p-n e Célula Solar

Se colocarmos em contato dois pedaços de semicondutores, um do tipo n e outro do tipo p, seus níveis de Fermi devem se igualar quando em equilíbrio térmico, gerando assim uma barreira de potencial na região de interface como é mostrado na fig. 2.1. Nesta figura a diferença de energia entre o nível de Fermi e o nível de valência ϕ , é conhecida como a função de extração do material enquanto qV_D é a diferença entre as funções de extração dos dois componentes ($qV_D = \phi_p - \phi_n$). A tensão V_D é denominada potencial de difusão.

Vamos analisar a junção p-n em diferentes condições de polarização de tensão:

- i) Sem polarização: Na ausência de tensão aplicada, embora o fluxo total de cargas seja igual a zero, existe um número igual de elétrons e lacunas cruzando a junção, em ambos os sentidos e que constituem o fluxo de portadores majoritários que superam a barreira de potencial e atravessam corrente por eles constituída satura rapidamente num valor conhecido como "corrente de saturação".
- ii) Polarização reversa: Ocorre quando se aplica tensão positiva no lado n. Neste caso, a barreira de potencial na interface da junção aumenta e o número de portadores majoritários que conseguem atravessar a junção diminui. [No entanto, como o número de portadores minoritários é pequeno, a reduzidos, esta corrente satura rapidamente num valor conhecido como "corrente de saturação".
- iii) Polarização direto: Ocorre quando se aplica tensão positiva no lado

p. Neste caso, a barreira de potencial da junção diminui o que facilita a passagem dos portadores majoritários através da junção e a corrente cresce proporcionalmente com o fator de Maxwell-Boltzman, $\exp \left[\frac{qV}{kT} \right]$.

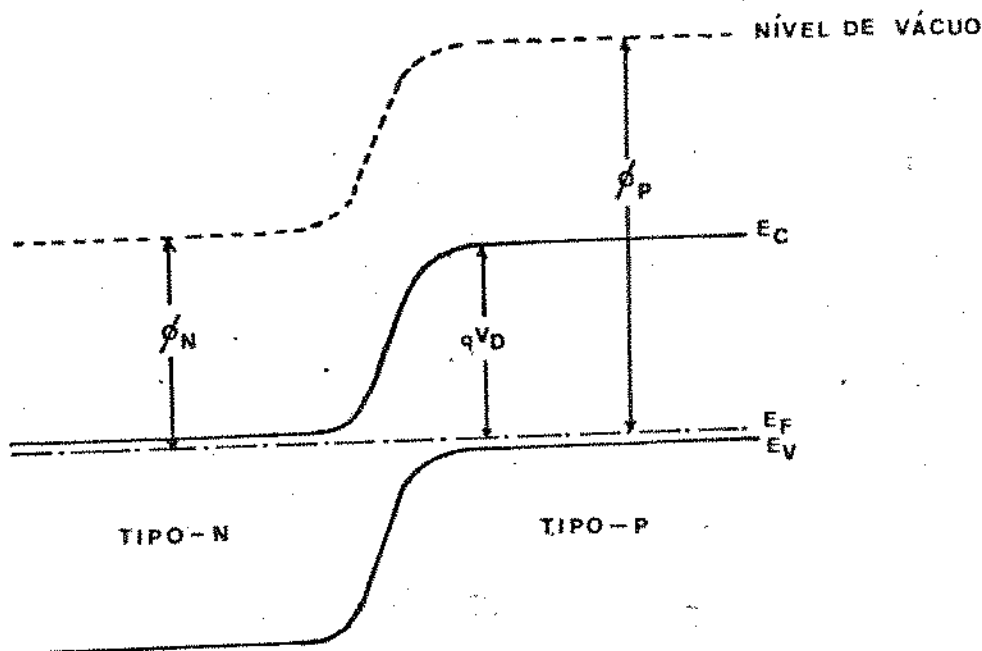


Figura 2.1- Diagrama de banda de energia de uma junção p-n.

Resumindo, as três condições de polarização podem ser representados por uma única equação. Esta é conhecida como a relação $I \times V$ de uma junção p-n, ou seja:

$$I = I_0 \left[\exp \left[\frac{qV}{kT} \right] - 1 \right] \quad (2.1)$$

onde I_0 é a corrente de saturação; k é constante de Boltzmann; T é a temperatura absoluta e q é a carga do elétron.

Quando a junção é iluminada, um excesso de portadores majoritários e minoritários é criado devido à absorção da luz. No entanto, somente os portadores minoritários são relevantes no funcionamento do dispositivo, isto porque somente eles são favorecidos pelo campo e geram uma corrente. O resultado disso é um grande aumento na corrente de saturação e a equação 2.1 passa a ter a seguinte fórmula:

$$I = I_0 \left[\exp \left(\frac{qV}{KT} \right) - 1 \right] - I_L \quad (2.2)$$

onde I_L é a fotocorrente. Esta é a equação de uma célula solar sob iluminação, representada pela característica $I \times V$ típica da figura 2.2.

2.2 Parâmetros Básicos da Célula Solar

Na figura 2.2 podemos identificar três pontos importantes das características:

- i) V_{OC} é a voltagem de circuito aberto.
- ii) I_{SC} é a corrente de curto circuito.
- iii) P_m é o ponto em que se produz máxima potência ($I_m \times V_m$).

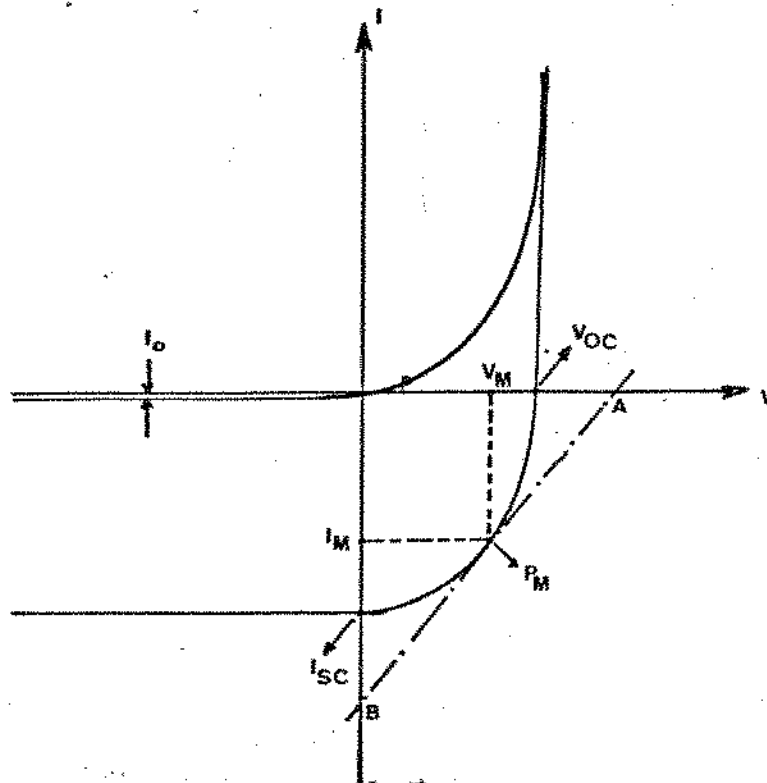


Figura 2.2- Característica $I \times V$ de uma célula solar
(ou junção p-n) com e sem iluminação.

Uma das formas práticas para determinar o ponto P_m é traçar uma reta que tangencia a curva $I \times V$, no quarto quadrante, de modo que o ponto de tangência seja exatamente o ponto médio do segmento AB (ver fig. 2.2).

A eficiência η de uma célula é definida como a razão entre a potência máxima de saída P_m e a potência da luz incidente, isto é:

$$\eta = \frac{P_m}{P_L} = \frac{I_m \cdot V_m}{P_L} \quad (2.3)$$

onde P_L ($\frac{mW}{cm^2}$) é a intensidade da luz incidente sobre a célula. Esta eficiência é, geralmente, determinada com uma iluminação de 100 mW/cm^2 , que corresponde a condição AM1 (intensidade recebida ao nível do mar quando o sol se encontra no Zenite), ou de 135 mW/cm^2 , que corresponde a condição AM0 (intensidade da radiação solar no espaço).

Outro parâmetro bem conhecido na caracterização da célula é o fator de forma (F.F), que é definido pela seguinte relação:

$$F.F = \frac{I_m \times V_m}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (2.4)$$

Substituindo a equação 2.4 na equação 2.3 temos a eficiência η igual a:

$$\eta = \frac{F.F \times V_{oc} \times I_{sc}}{P_L} \quad (2.5)$$

2.3 As Limitações da Eficiência da Célula Solar

Nesta secção vamos descrever rapidamente os fatores que limitam a eficiência de conversão de energia numa célula solar. Uma análise mais detalhada encontra-se no trabalho de M. Wolf [24].

Mesmo para uma célula ideal, há diversas razões que limitam sua eficiência:

i) Os fótons do espectro solar com energias menores que a energia da banda proibida (E_g) da célula solar não são aproveitados.

ii) Os fótons com energias W maiores que E_g perdem para a rede cristalina, em forma de calor, a fração $(W - E_g)$.

iii) Ocorre perda por reflexão na superfície da célula. Por exemplo na interface Si-ar aproximadamente 30% da luz incidente é perdida por reflexão. Entretanto, pela aplicação de uma camada antirefletora esta perda pode ser diminuída.

iv) Ocorre perda devido à coleção incompleta dos pares de elétrons e lacunas. Muitas vezes, definimos este fator como sendo a eficiência quântica; a razão entre o número de portadores coletados e o número de portadores criados.

v) Ocorre perda por fator da voltagem, isto é, a razão entre a voltagem de V_{oc} e a potencial de barreira.

Além das perdas acima mencionadas, numa célula solar real há ainda limitação de eficiência devido à resistência interna em série e em paralelo. Esta perda, de modo geral, se reflete no baixo valor de F.F.. Considerando a existência de tais resistências internas, finalmente, para uma célula real, a sua característica $I \times V$ deve ser corrigida para:

$$I = I_o \left[\exp \left(\frac{q(V - R_s I)}{k_T} \right) - 1 \right] - I_L + \frac{V - R_s I}{R_{sh}} \quad (2.6)$$

onde R_s é a resistência em série e R_{sh} é a resistência em paralelo.

O circuito equivalente à célula para a qual a relação (2.6) está representada na figura 2.3.

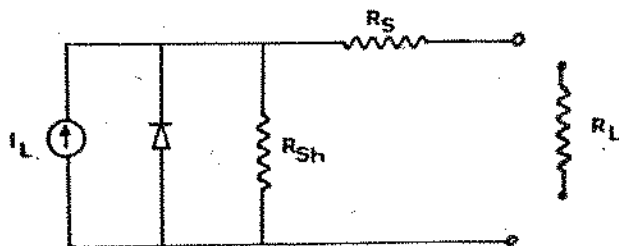


Figura 2.3- O circuito equivalente de uma célula solar real.

CAPÍTULO III

A HETEROJUNÇÃO DE ÓXIDO DE ÍNDIO E SILÍCIO

Define-se uma heterojunção de semicondutores como uma junção formada entre dois semicondutores diferentes. Ela é isótipa se a junção é construída com semicondutores de mesmo tipo de condutividade (n-n ou p-p); do contrário, ela é chamada, heterótipa (p-n). As heterojunções podem apresentar características elétricas de retificação ou de contacto ôhmico dependendo das propriedades dos materiais que a compõem.

O conceito de heterojunção foi introduzido, pela primeira vez, por Anderson em 1960 [25]. Seu modelo é normalmente a base fundamental na teoria de heterojunção, e serve como ponto de partida para os modelos mais sofisticados que incluem a corrente de tunelamento e a existência de estados de interface.

Neste capítulo, apresentaremos algumas teorias de heterojunções, enfatizando as suas aplicações ao caso de junções entre um semicondutor com banda de energia larga e um outro com banda de energia estreita, em particular ao sistema de óxido de índio e silício $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si}$. Um tratamento mais completo e detalhado da teoria de heterojunções pode ser encontrado no livro de Milnes e Feucht [26].

3.1 As Propriedades de Transporte nas Heterojunções

Nesta seção apresentaremos, brevemente, vários modelos propostos para explicar o comportamento físico de uma heterojunção. Estes modelos geralmente consistem de um diagrama de bandas de energia na região próxima à interface da junção e propõem um mecanismo de transporte de portadores de carga através dessa região.

Como já mencionamos, o primeiro modelo de heterojunção foi desenvolvido por Anderson [25] e a essência deste modelo consiste em estudar a influência das discontinuidades presentes no diagrama de bandas de heterojunções. Leva em conta as diferentes constantes dielétricas relativas (ϵ_r), as afinidades eletrônicas (χ) e as energias de banda proibida (E_g) na interface da junção, estendendo desta forma a teoria de diodo de Shockley. A diferença de ϵ_r entre os dois semicondutores gera uma discontinuidade de campo elétrico na interface, valendo a relação $\epsilon_1 E_1 = \epsilon_2 E_2$. A diferença entre afinidades eletrônicas dos dois semicondutores, bem como a diferença entre as larguras de banda proibida, grandezas estas não afetadas pelo nível de dopagem, proporcionam descontinuidades nas bordas da banda de condução (ΔE_c) e nas bordas da banda de valência (ΔE_v). O resultado de se juntar 2 semicondutores distintos e alinhar seu nível de Fermi é mostrado na figura 3.1. O modelo de Anderson não inclui a existência de estados de interface e o mecanismo de transporte basicamente é por via da injeção dos portadores de carga na região quasi-neutra ou pela recombinação e geração na camada de depleção.

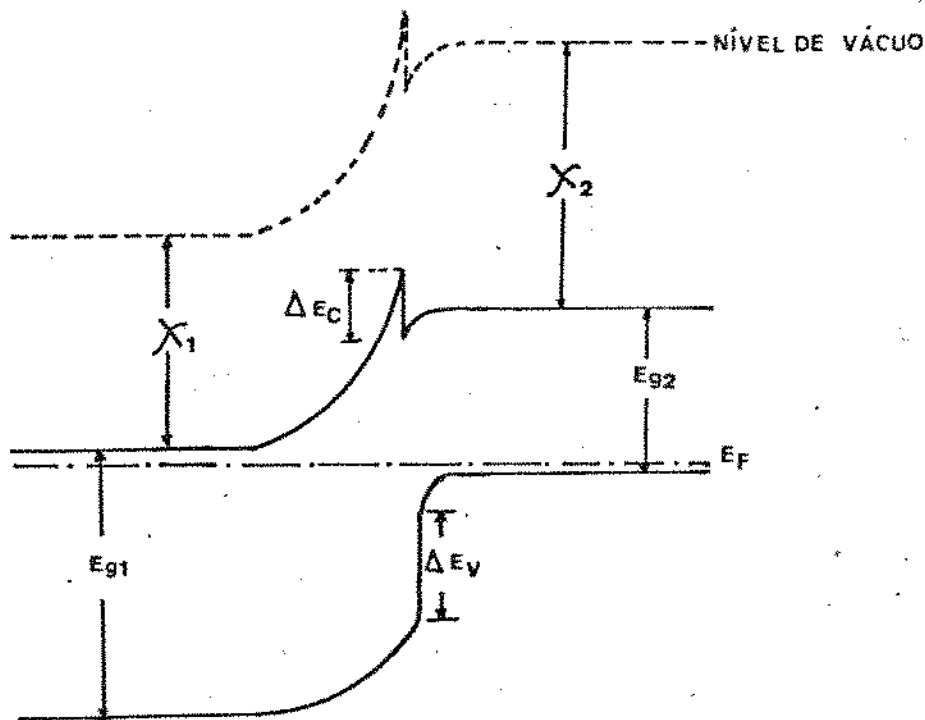


Figura 3.1- Diagrama de banda de energia de uma heterojunção n-p (Modelo de Anderson).

Tomando o diagrama de bandas de energia da fig.3.1 como exemplo e seguindo o raciocínio do modelo de Anderson, podemos verificar que o mecanismo de transporte no sentido direto é dominado pela injeção dos elétrons do semicondutor de maior banda proibida (E_{g1}) para a banda de condução do semicondutor de menor banda proibida (E_{g2}). Por outro lado, o transporte de lacunas da banda de valência do semicondutor 2 para banda de valência do semicondutor 1 é bastante prejudicado pela altura da barreira de potencial, portanto, pouco importante.

Estas considerações anteriores permitem-nos afirmar que a característica, $I \times V$ para esta heterojunção é muito parecida com a de uma homojunção, e é dada por:

$$I = I_0 \left[\exp \left(\frac{qV}{kT} \right) - 1 \right] \quad (3.1)$$

A corrente de saturação, I_0 , por sua vez, é expressa por:

$$I_0 = A N_2 q \left(\frac{D_2}{\tau_2} \right)^{1/2} \quad (3.2)$$

onde A é a área da junção, N_2 é a concentração de equilíbrio dos elétrons no semicondutor 2, fora da região de depleção, D_2 é a correspondente constante de difusão e τ_2 , o tempo de vida dos elétrons.

O modelo de Anderson é, de certa forma, válido na previsão da configuração de bandas de energia na interface da junção; todavia ele apresenta falhas na previsão das características de tensão e corrente; Por exemplo, o valor medido de I_0 , obtido pela extrapolação de curva de $\log I \times V$ para $V=0$, muitas vezes, é maior que o valor previsto pelo modelo, e, em alguns casos, a independência da inclinação da curva de $\log I \times V$ em relação a temperatura é observada, embora este modelo preveja a sua dependência.

A tentativa de buscar um modelo mais concordante com os resultados experimentais foi feita, com a suposição da existência de estados de interfaces, que são, geralmente, originados pelas seguintes causas:

- i) A presença de átomos estranhos na superfície do semicondutor, antes da formação da junção.
- ii) Descasamento de rede cristalina entre os dois componentes semicondutores na formação da junção, uma vez que suas constantes de rede e coeficientes de expansão térmica são distintos.

A consequência disso traz, basicamente, duas modificações no modelo de Anderson:

- i) As cargas armazenadas nos estados de interface distorcem o perfil de bandas de energia em relação ao nível de Fermi em equilíbrio.
- ii) Os estados de interface estabelecem uma densidade de centros de recombinação.

Surgiu, então, o novo modelo proposto por Oldham e Milnes [26], que prevê, um novo mecanismo de transporte de portadores expresso pela corrente de emissão sobre a barreira e recombinação através destes estados de interface. De acordo com este modelo as características $I \times V$ são dadas por:

$$I = I_0 \left[\exp \left(\frac{qV}{nKT} \right) - 1 \right] \quad (3.3)$$

A corrente de saturação I_0 , por sua vez, é proporcional:

$$I_0 \propto T^{3/2} \exp \left(-\frac{E_{g1}}{kT} \right) \quad (3.4)$$

o fator n da equação 3.3 é geralmente chamado de qualidade do diodo. No modelo de Anderson n tem valor unitário (ver Eq.3.1); aqui seu valor está, entre 1 e 2 dependendo da relação $\epsilon_1 N_1 / \epsilon_2 N_2$ onde N_1 e N_2 expressam as concentrações de impurezas nos dois componentes da junção.

Este modelo, de certa forma explica o valor elevado de I_0 observado nas medidas para algumas heterojunções, por exemplo para a estrutura Ge/GaAs [27], mas ele ainda não explica a independência da inclinação da curva de $\log I \times V$ em alguns casos, uma vez que neste caso o processo de condução envolve a termo-excitação dos portadores.

Finalmente Rediker [28] apresentou o modelo onde foi incluído o mecanismo de tunelamento dos portadores através da barreira de potencial. Este modelo posteriormente foi estendido por Riben e Feucht [29] incluindo o tunelamento em multi-estágios com subsequente recombinação, através de estados de interface. De acordo com este modelo as características $I \times V$ são dadas por:

$$I = B N_t \exp \left[-\frac{8\pi}{3h} \sqrt{\frac{m^* \epsilon_2}{N_2}} (V_D - KV) \right] \quad (3.5)$$

onde B é uma constante, N_t é a densidade de centros de tunelamento e recombinação, h é constante de Plank, V_D é a potencial de difusão e $K = (1 + \epsilon_1 N_2 / \epsilon_2 N_1)^{-1}$. Esta equação prevê a independência da inclinação da curva de $\log I \times V$ em relação a temperatura e há pouca variação da corrente de saturação com a temperatura. Geralmente, simplificamos a equação 3.5 da seguinte forma:

$$I = B' \exp (\beta T) \exp (\alpha V) \quad (3.6)$$

em que B' , β e α são constantes. Naturalmente, em alguns tipos de heterojunções, o transporte de portadores de cargas é feito pela combinação dos 2 tipos de mecanismos. Este é o caso por exemplo das heterojunções de n-Ge/p-Si em que na polarização direta em

tenções elevadas, o tunelamento e a recombinação predominam, mas, nas baixas tensões de polarização, ocorre também o processo térmico de condução [30].

3.2 Diagrama de Banda de Energia e Mecanismo de Transporte nas Heterojunções de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si}$

Nas figuras 3.2 e 3.3 estão mostrados os diagramas de bandas de energia de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-p}$ e $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-n}$, respectivamente, segundo Anderson [6]. Os valores dos parâmetros, do In_2O_3 , e do Si utilizados na construção destes diagramas estão ilustrados na Tabela 3.1 [19,31]. Nas figuras 3.2 e 3.3, o índice "s" refere-se ao substrato de silício e o "j" refere-se ao In_2O_3 .

Como o In_2O_3 é conhecido como um semiconductor degenerado tipo n, o nível de Fermi (E_f) está na proximidade do fundo da banda de condução, e consequentemente, a região de depleção da junção aparecerá predominantemente no substrato de silício (ver figuras 3.2 e 3.3). Isto nos permite fazer a aproximação de que o potencial de difusão (V_D) seja gerado totalmente no silício e possa ser determinado pela seguinte expressão:

$$|V_D| = \frac{1}{q} |E_{gs} - \Delta E_c - (\delta p_s + \delta n_j)| \quad (3.7)$$

para heterojunções do tipo n-p, e

$$|V_D| = \frac{1}{q} |\Delta E_c + \delta n_j - \delta n_s| \quad (3.8)$$

para heterojunções do tipo n-n, onde $\delta n = E_c - E_f$ no semiconductor tipo n e $\delta p = E_f - E_v$ no semiconductor tipo p são quantidades positivas que dependem do nível de dopagem.

Analisando o diagrama de banda de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-p}$ da figura 3.2, podemos concluir que ela é uma junção retificadora quando a tensão positiva é aplicada no lado do silício. A corrente no sentido direto decorre da injeção de elétrons do In_2O_3 para a banda de condução do silício, e da injeção de lacunas, via estados de interface e subsequentemente recombinação com os elétrons provenientes do In_2O_3 . Devido a grande altura da barreira, cremos que as lacunas injetadas para a banda de valência do In_2O_3 sejam em número reduzido.

A junção de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-n}$ também é retificadora com polarização direta, isto é, quando tensão positiva é aplicada no lado do In_2O_3 . A corrente no sentido direto é constituída, principalmente, pelos elétrons provenientes do silício injetados para a

banda de condução de In_2O_3 .

Nas experiências desenvolvidas por Anderson [6] ele concluiu que a injeção de lacunas via estados de interface é o mecanismo predominante na condução de corrente para as heterojunções de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-p}$. A mesma análise não foi feita por Anderson para $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-n}$ devida a má qualidade apresentada pelos dispositivos por ele construídos.

Todavia na análise de heterojunção de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$, outra heterojunção que tem estrutura bem semelhante à do $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-n}$, Anderson conclui que o mecanismo de condução predominante é de emissão dos portadores sobre a barreira de potencial da junção. Neste caso a relação $I \propto V$ obedece a equação de barreira de Schottky (junção metal-semicondutor):

$$I = A^* T^2 \exp\left(\frac{V_D}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (3.9)$$

onde $A^* T^2 \exp\left(\frac{V_D}{kT}\right)$ é a corrente de saturação I_0 , A^* é a constante efetiva de Richardson igual a $4\pi q m^* K^2 / n^2$.

3.3 Camada de Isolante na Interface da Junção

É comum a presença de uma camada de isolante na interface de heterojunção [32], cuja origem, muitas vezes, é devida à oxidação superficial do semicondutor antes da formação da junção. No caso de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si}$, além desta razão, há grande possibilidade de que os átomos de oxigênio de In_2O_3 reajam com o silício na interface e formem uma camada de óxido de silício (SiO_2). A sua existência já foi constatada e analisada por vários pesquisadores [31,33].

Nas figuras 3.4 e 3.5 mostram-se os diagramas de banda de energia de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$. Estes sistemas são chamados, as vezes, de SIS (semicondutor/isolante/semicondutor).

Uma das razões que levam a crer na existência desta camada isolante foi a ventada por Anderson [34], quando observou que algumas amostras de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-p}$ por ele construídas apresentaram a supressão de fotocorrente no quarto quadrante. Este comportamento foi interpretado por Anderson como decorrendo do fato dos elétrons fotogerados ficarem presos no poço de potencial criado pela camada isolante na interface (ver fig 3.5). Uma parte dos elétrons consegue tunelar através da camada isolante para a banda de condução de In_2O_3 , contribuindo para a fotocorrente; outra parte dos elétrons tunela, também, através dos estados de interface e se recombina com as lacunas da banda de valência do silício. Esta parte é responsável pela perda ou supressão de fotocorrente.

Por outro lado a presença desta camada isolante pode trazer benefícios, uma vez que ela limita a corrente de saturação. Para que se possa usufruir desta vantagem a camada, deve ter uma espessura adequada de modo a não comprometer a passagem de fotocorrente. Essa limitação na corrente reversa implica num aumento da tensão de

circuito aberto (V_{oc}):

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_0} + 1 \right) \quad (3.10)$$

Ainda segundo Anderson, esta espessura adequada é da ordem de 2 a 3 nm.

TABELA 3.1

AS PROPRIEDADES TÍPICAS DE In_2O_3 E Si

PROPRIEDADE	In_2O_3	Si
Estrutura Cristalográfica	Cúbica	Diamante
Constante de Rede	10.118 Å	5.431 Å
Coefficiente linear de Expansão Térmica	$10,2 \times 10^{-6} \text{ cm/}^\circ\text{C}$	$2,3 \times 10^{-6} \text{ cm/}^\circ\text{C}$
Energia de Banda Proibida, E_g (300°K)	~ 3,0 eV	1,1 eV
Afinidade Eletrônica, χ	~ 4,3 eV	4,0 eV
Tipo de Semicondutor	N	—
Posição de nível de Fermi acima ou abaixo da borda de banda de condução, ϕ_n	0 - 0,4 eV	—

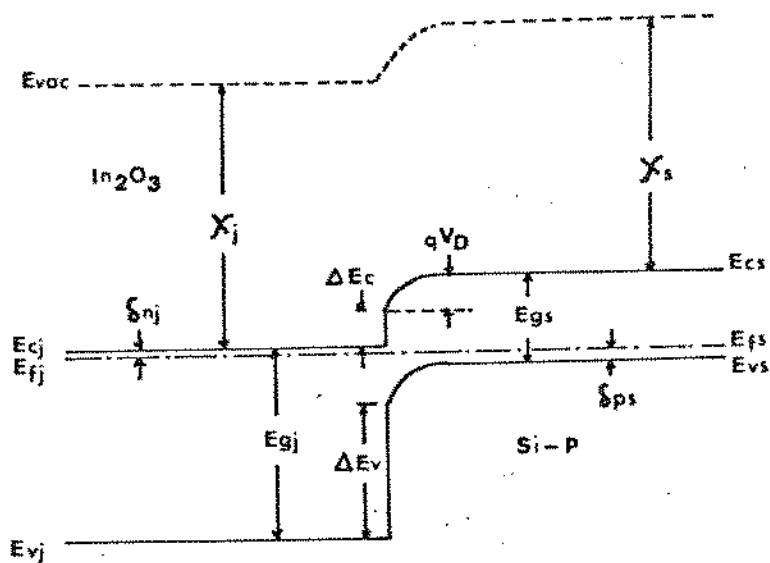


Figura 3.2- Diagrama de banda de energia de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-p}$ em equilíbrio.

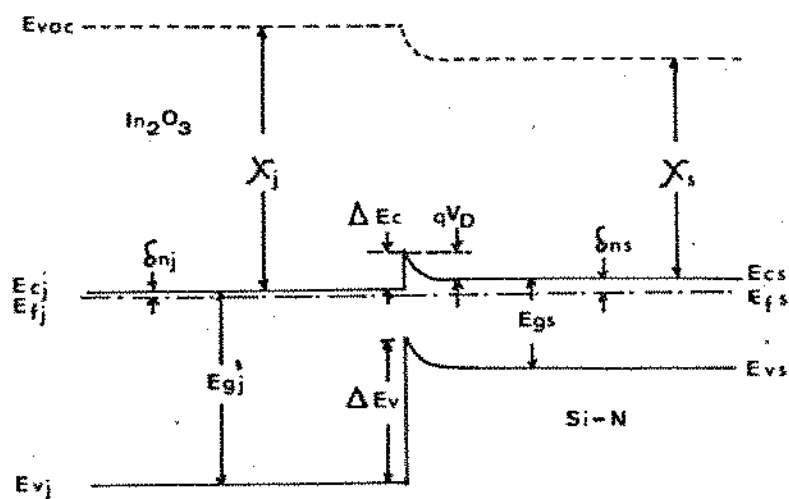


Figura 3.3- Diagrama de banda de energia de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-n}$ em equilíbrio.

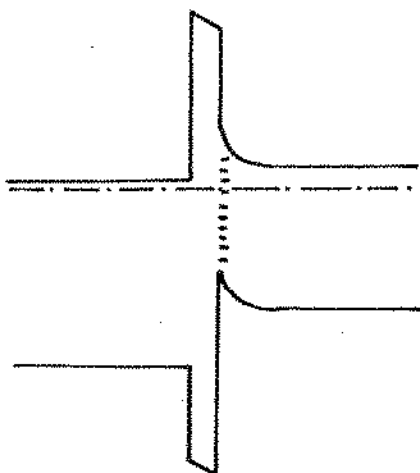


Figura 3.4- Diagrama de banda de energia

$\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si}_2\text{O}/\text{Si-n}$.

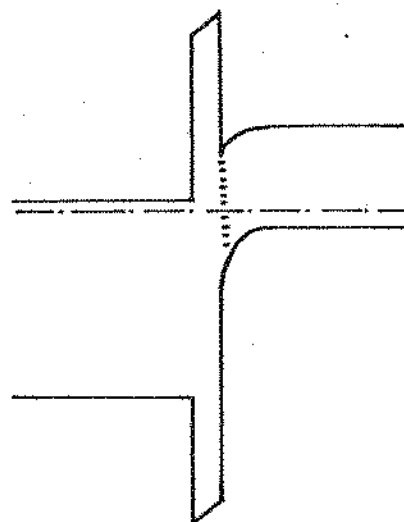


Figura 3.5- Diagrama de banda de energia

$\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si}_2\text{O}/\text{Si-p}$.

3.4 Estudo da Capacitância das Heterojunções de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si}$

Em geral, os dispositivos de heterojunção são do tipo junção abrupta com dopagem uniforme em ambos os lados. Levando isto em consideração e resolvendo a equação de Poisson, podemos chegar a uma expressão para a capacitância de junção C , em função da tensão aplicada reversamente, V :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{A^2} \left[\frac{(\epsilon_1 N_1 - \epsilon_2 N_2) (V_D - V)}{q N_1 N_2 \epsilon_1 \epsilon_2} \right] \quad (3.11)$$

Os símbolos empregados nesta equação são idênticos aos das equações anteriores. No caso de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si}$, o In_2O_3 é degenerado, isto é, $N_1 \gg N_2$, portanto, podemos aproximar a equação 3.11 para:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{A^2} \left(\frac{1}{qN_2 \epsilon_2} \right) (V_D - V) \quad (3.12)$$

De acordo com esta expressão, a tensão de difusão, V_D , pode ser determinada extrapolando-se a reta de $\frac{1}{C^2} \times V$ para $V=0$. A inclinação $\frac{d}{dV} \left(\frac{1}{C^2} \right)$ desta reta permite determinar a concentração de impurezas (N_2) no silício como sendo:

$$N_2 = \left[\frac{2}{qA^2 \epsilon^2} / \frac{d}{dV} \left(\frac{1}{C^2} \right) \right] \quad (3.13)$$

Se levarmos em conta a presença de estados de interface, os quais podem armazenar cargas e modificar o valor de capacitância, neste caso, precisaremos corrigir a equação 3.13, substituindo V_D por V'_D [27]:

$$V'_D = V_D - \left[\frac{Q_{ss}^2}{2q(\epsilon_1 N_1 + \epsilon_2 N_2)} \right] \quad (3.14)$$

onde Q_{ss} é a densidade de cargas armazenadas nos estados de interface e V'_D é conhecida como a tensão aparente de difusão.

CAPÍTULO IV

FABRICAÇÃO DOS DISPOSITIVOS E MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Existem atualmente várias técnicas de fabricação de filmes finos. No caso específico das películas de óxido de índio (In_2O_3) podemos destacar os seguintes:

- i) Pulverização catódica por R.F. em atmosfera de gás inerte [35] ou de oxigênio [36].
- ii) Evaporação ou pulverização catódica por R.F. do metal seguida de oxidação em atmosfera de oxigênio ou vapor d'água [37].
- iii) Deposição química a partir da fase vapor [21].
- iv) atomização (Spraying) [16].
- v) Evaporização térmica [10] ou por canhão de elétrons [6].

As características físicas e químicas dos filmes de In_2O_3 , dependem tanto destes métodos de fabricação como também da natureza do substrato empregado. O nosso trabalho se limita aos métodos de deposição por evaporação térmica e por canhão de elétrons em substrato de silício monocristalino, vidro e quartzo fundido.

Neste capítulo vamos descrever os processos envolvidos na fabricação dos dispositivos e, na última secção, os métodos de caracterização.

4.1 Seleção de Substratos

Foram selecionados substratos de silício monocristalino, tipo p e n com orientação cristalográfica (100) e resistividades compreendidas entre 0,015 $\Omega\cdot\text{cm}$ e 20 $\Omega\cdot\text{cm}$. Por outro lado a escolha dos substratos de vidro e quartzo fundido foi motivada por serem eles adequados a:

- i) Medidas de absorção e transmissão do filme no espectro visível e ultravioleta próximo.
- ii) Acompanhamento visual do processo de tratamento térmico, pois existe uma temperatura acima da qual o filme torna-se transparente.

4.2 Processo de Fabricação

A sequência das etapas de fabricação está esquematizada na figura 4.1:

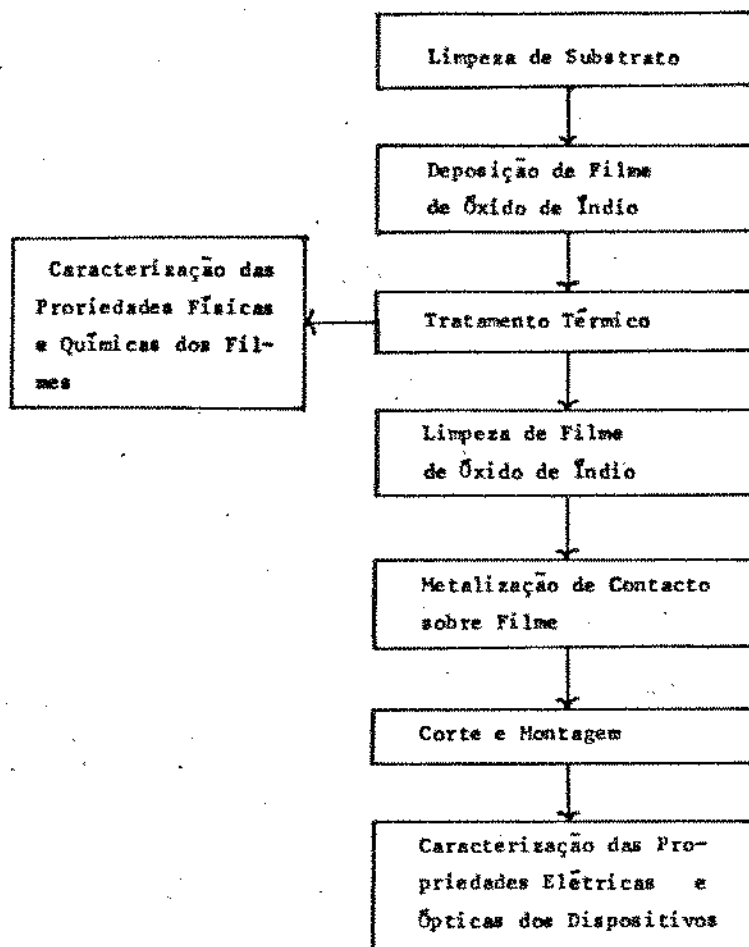


Figura 4.1- Fluxograma das etapas de processamento seguidas na fabricação de amostras.

4.2.1 Limpeza dos substratos

Para a limpeza dos substratos de silício foi obedecida uma sequência de etapas normalmente empregadas no processo de fabricação de dispositivos MOS no Laboratório de Eletrônica e Dispositivos (LED) [38] ou seja:

- i) Lavagem com tricloroetileno e ultrassom durante 10 minutos. (para remoção de gorduras e graxas).
- ii) Imersão durante 10 minutos, numa solução aquecida à 150.°C, de ácido sulfúrico e água oxigenada na proporção 4:1 (para oxidação e remoção de

partículas orgânicas).

iii) Imersão durante 10 minutos numa solução aquosa de hidróxido de amônia e água oxigenada na proporção 1:1:50 ($\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$) aquecida a 80°C (para desbaste químico da superfície).

iv) Imersão durante 3 minutos numa solução de HF na proporção 1:10 à temperatura ambiente. (para remoção de óxido de silício).

v) Imersão durante 10 minutos numa solução aquosa de ácido clorídrico na proporção 1:1:5 ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$) à 80°C (para remoção de resíduos inorgânicos).

vi) Repetição do passo iv.

vii) Secagem das lâminas de Si com jato de nitrogênio.

Entre estas etapas sucessivas de limpeza, as lâminas foram lavadas num fluxo contínuo de água deionizada.

Para a limpeza dos substratos de vidro e quartzo fundido foram aplicadas as etapas:

i) Lavagem com tricloroetileno durante 10 minutos à temperatura de 80°C , e posteriormente empregando ultrassom por 5 minutos.

ii) Lavagem com álcool metílico durante 10 minutos à temperatura de 80°C .

iii) Lavagem em fluxo corrente de água deionizada (cascatinha) por 10 minutos.

iv) Secagem com jato de nitrogênio seco.

4.2.2 Deposição do Filme de In_2O_3

Imediatamente após a limpeza, os substratos foram fixados em suportes de aço inox e colocados dentro da câmara do evaporador (sistema Edwards) a uma distância de aproximadamente 40 cm da fonte de In_2O_3 . O pó de In_2O_3 , de pureza de 99.99%, foi compactado e colocado numa barqueta de molibdênio para evaporação térmica. No caso de evaporação por canhão eletrônico, o pó de In_2O_3 foi compactado no próprio cone de evaporação. Em seguida foi feito o vácuo na câmara e a degaseificação do sistema pelo aquecimento a 150°C . O processo de evaporação, em ambos os casos, foi efetuado apenas quando a pressão na câmara era menor que 10^{-7} Torr. A temperatura do substrato, monitorada durante a deposição, foi da ordem de 50°C . A taxa de crescimento do filme foi mantida bastante lenta ($\sim 0,1\text{nm/seg}$) para evitar o desprendimento de placas ou aglomerados de pó da fonte de In_2O_3 .

O acompanhamento da espessura do filme, durante o crescimento, foi feito através da medida da variação da frequência de oscilação de um cristal de quartzo, colocado internamente na câmara de evaporação, em função da massa do material depositado sobre o mesmo. Na figura 4.2 mostramos um gráfico típico de espessura do filme em função do tempo, monitorada durante o processo de evaporação.

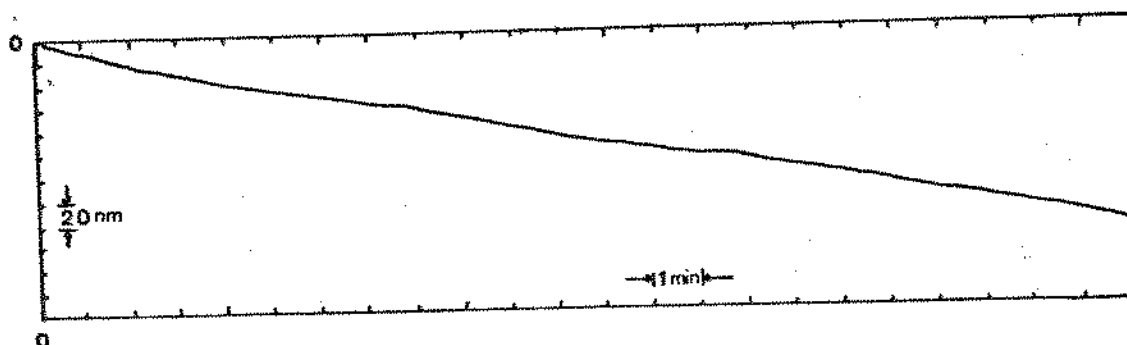


Figura 4.2- Espessura do filme evaporado em função do tempo

Efetuada a deposição procedeu-se ao tratamento térmico, ao ar livre, numa placa aquecida a temperaturas entre 400°C e 600°C , por intervalos de tempo entre 10 e 30 minutos. Neste tratamento térmico os filmes de In_2O_3 , que ao saírem da câmara eram de cor cinza, tornaram-se transparentes. Esta alteração pode ser acompanhada visualmente observando-se as placas de vidro ou de quartzo durante o processo térmico.

4.2.3 Contactos Elétricos

Os contactos elétricos foram feitos por metalização, no vácuo, de uma camada de ≈ 20 nm de cromo recoberta por uma camada de ≈ 500 nm de alumínio. A camada de cromo foi colocada para evitar a oxidação do alumínio e para garantir sua aderência. É bom lembrar que antes da metalização o filme de In_2O_3 foi limpo novamente, usando-se o mesmo procedimento empregado na limpeza dos substratos de quartzo e de vidro [39].

Para dar a configuração desejada aos contactos metálicos foram usados dois processos:

- i) Evaporação do metal através de uma máscara metálica colocada sobre a superfície do filme voltada para a fonte do metal.
- ii) Evaporação do metal sobre toda a superfície do filme de In_2O_3 , e posterior remoção de metal através de processo fotolitográfico.

No primeiro processo, logo após a metalização, foi feito um tratamento térmico a $\approx 450^{\circ}\text{C}$ numa atmosfera de nitrogênio para sinterização do alumínio.

No segundo processo a remoção de metal (Al e Cr) foi feita com solução de hidróxido de sódio mais ferrocianeto de potássio na proporção 1:1. Também neste caso a sinterização do contacto metálico foi feita por tratamento térmico a $\approx 450^{\circ}\text{C}$ numa atmosfera de nitrogênio.

Como numa placa de silício foram fabricadas várias unidades, as mesmas foram separadas simplesmente por cortes ou clivagens. Entretanto, para evitar problemas, de borda, foi removida uma faixa da película de In_2O_3 ao longo do corte, antes do processo

de separação das unidades. A remoção do In_2O_3 , ao longo do corte, antes do processo fotolitográfico, foi feita usando-se uma solução de ácido fluorídrico diluída (proporção 10:1). Com isto cada unidade ficou sem a heterojunção nas bordas do dispositivo como mostra do na figura 4.3, sendo que a área de metalização não excede 12% da área total da célula de modo a deixar exposta à luz uma grande superfície sensível.

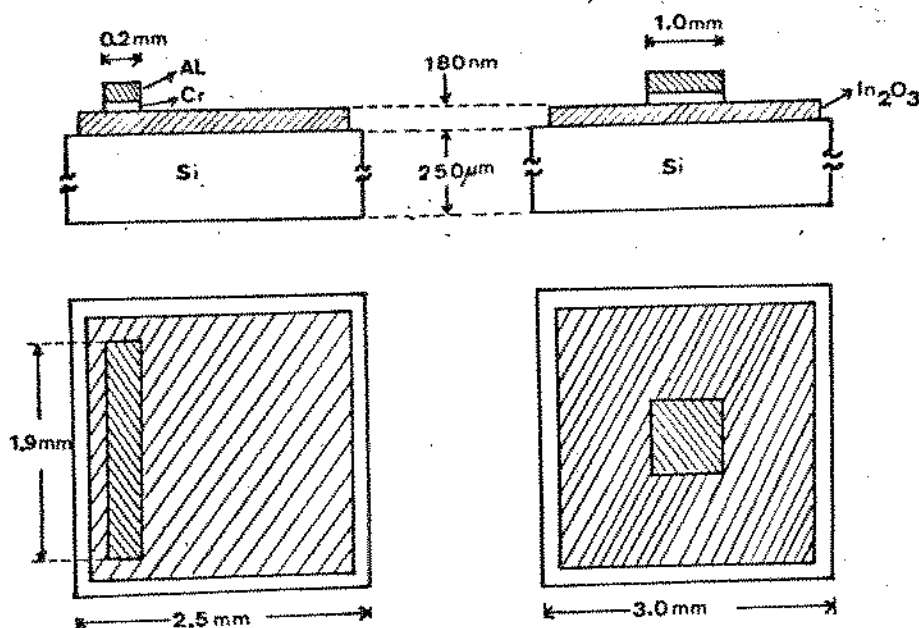


Figura 4.3- Diagrama de célula unitária a) fabricada pelo processo fotolitográfico, b) pela máscara metálica.

4.2.4 Encapsulamento dos Dispositivos

A montagem dos dispositivos em suporte tipo T0-5 foi feita por termocompressão, à temperatura de aproximadamente 500°C. As ligações elétricas entre os contactos metálicos e os pinos do T0-5 foram feitas por fios de alumínio de diâmetro $\approx 0,03$ mm, soldados por ultrassom. Depois de efetuadas as conexões elétricas os dispositivos são encapsulados em cápsula com janela de vidro cuja transmitância espectral garante a iluminação da célula em condições simuladas AM1 (ver fig. 4.4).

4.3 Métodos de Caracterização

As caracterizações de célula de In_2O_3 , dividem-se em duas partes: 1) medi

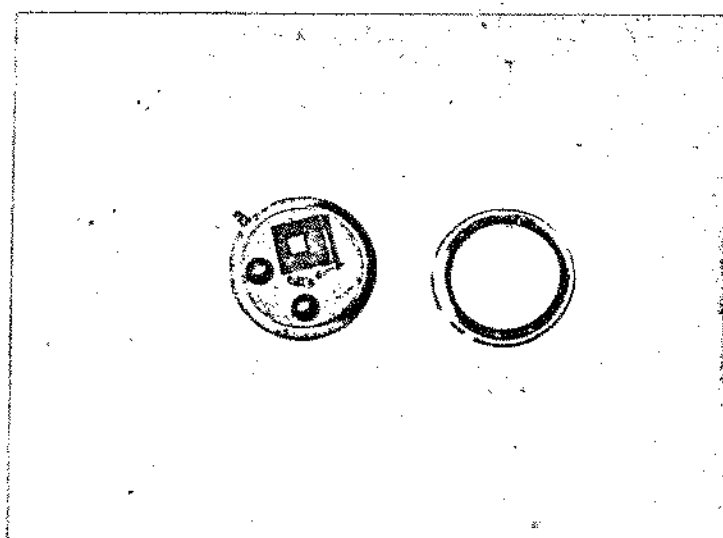
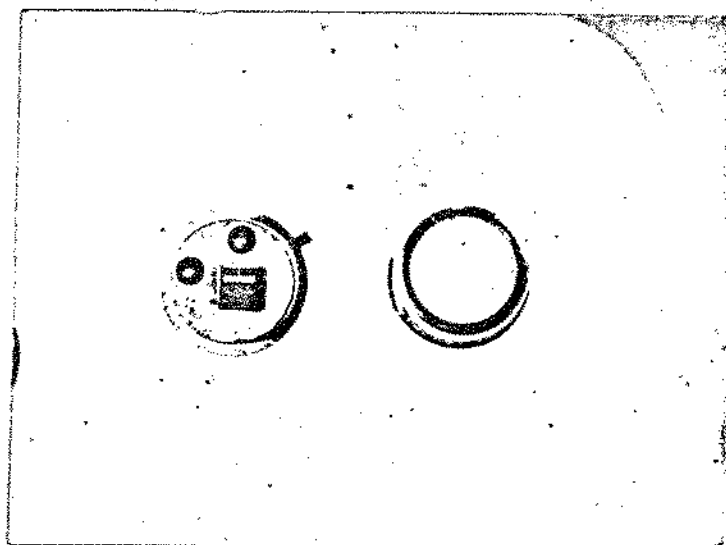


Figura 4.4- Dispositivos de heterojunção de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si}$ montados em suporte TO-5, ao lado a cápsula com janela de vidro.

das das propriedades dos filmes de In_2O_3 , tais como: espessura, índice de refração, transmitância óptica, cristalinidade, composição química, resistividade e tipo de portadores. 2) medidas elétricas e ópticas das heterojunções de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si}$, tais como: características $I \times V$ em função da temperatura e da intensidade de iluminação, capacitância da junção e resposta espectral. Nesta seção, vamos descrever os métodos que foram utilizados e os resultados destas medidas serão apresentados nos próximos capítulos.

4.3.1 Medida da Espessura e Índice de Reflexão

Para as medidas da espessura dos filmes de In_2O_3 foram utilizados dois métodos:

i) Método Interferométrico - este método consiste na observação do deslocamento das franjas de interferência na região perto da borda do filme. Para estas medidas utilizamos o microscópio interferométrico Zeiss que emprega luz monocromática de comprimento de onda igual a 540 nm.

ii) Método elipsométrico - Este método consiste na medida da variação da fase (ou da polarização) da luz refletida pelo filme e pelo substrato em que está depositado, o que possibilita a determinação tanto da espessura como do índice de reflexão, desde que se conheçam as constantes ópticas do substrato. Para estas medidas utilizamos o elipsômetro Gaertner modelo L117 com luz monocromática de $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ (laser de He-Ne).

A descrição mais completa sobre estes dois métodos se encontram no livro de W.R. Runyan [40].

4.3.2 Medida de Transmitância Óptica

As medidas de transmitância do filme de In_2O_3 foram feitas num espectrofotômetro Zeiss modelo Dic 25, operando na faixa de 300 nm a 2.500 nm, com filmes de In_2O_3 depositados sobre substratos de quartzo fundido. O espectro de transmitância do filme propriamente dito, foi obtido, pela divisão do espectro de transmitância do filme mais substrato pelo espectro de transmitância do substrato sem o filme. Neste caso não foi considerada a reflectância do filme em função do comprimento de onda.

4.3.3 Análise da Superfície do Filme pelas Técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura e de Microsonda de Elétrons

As análises da superfície dos filmes de In_2O_3 foram feitas com microscópios eletrônicos de Varredura (SEM) e microsonda (Cambridge). A primeira técnica consiste em detectar os elétrons secundários emitidos durante a varredura, sobre a superfície da amostra, com um feixe de elétrons focalizado. Com isto é possível ampliar a imagem da superfície da amostra até 50.000 vezes com resolução de 20 nm numa tela de TRC. A se

gunda técnica consiste em analisar a emissão de raios-x quando a amostra é bombardeada pelo feixe de elétrons. A presença ou ausência dos picos característicos da emissão dos vários elementos nos ajuda a identificar qualitativamente a composição química num volume de aproximadamente 1 nm^3 da amostra.

Nesta experiência foram usadas como amostras os filmes de In_2O_3 depositados sobre silício.

4.3.4 Análise de Composição Química pela Técnica de Espectrocopia de Elétrons

A técnica ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) consiste em excitar a amostra por raios-x e medir a energia cinética dos fotoelétrons emitidos, permitindo-nos conhecer a energia de ligação de um dado elemento presente na amostra. Mas a maior qualidade da análise por ESCA está no fato de que ela fornece informação sobre a ligação química de um elemento num certo composto. O mesmo elemento numa série de composto apresenta energias de ligações ligeiramente diferentes. Essas diferenças, da ordem de 1 eV, são conhecidas como "deslocamento químico".

O sistema de ESCA que utilizamos, ESCA-36 McPherson Co., basicamente, é composto em 3 partes: 1) fonte de raios-x, 2) sistema analisador e 3) sistema de detecção. A figura 4.5 mostra o esquema do sistema.

As amostras submetidas a análise no ESCA foram os filmes sobre substrato de silício, e o padrão de comparação consistiu de pó de In_2O_3 compactado numa chapa de alumínio.

4.3.5 Medidas de Cristalinidade dos Filmes pela Difração de Raios-x

A técnica de difração de raios-x consiste em fazer incidir na amostra radiação-x monocromática estudando-se a distribuição espacial das ondas difratadas. Isto nos permite investigar as características estruturais da amostra, como por exemplo se é amorfo, mono ou policristalino e orientação.

O sistema que empregamos nesta medida é um difratômetro de raios-x Rigaku-Denkí Modelo SG8, composto basicamente de três partes: 1) fonte de raio-x, consistindo de um tubo de cobre com filtro de níquel para obter a radiação monocromática (linha $K\alpha$ de Cu), 2) goniômetro, no qual a amostra é fixada e 3) sistema de detecção, constituído por um detector de NaI(Ta) e um painel eletrônico de controle e processamento dos sinais. Na figura 4.6 está apresentado o esquema do sistema de difratômetro de raios-x, no qual o goniômetro gira de um ângulo θ enquanto o detector gira de 2θ .

As amostras que foram submetidos às análises são filmes depositados sobre substratos de silício, vidro, quartzo e o padrão de comparação consistiu de pó de In_2O_3 compactado em forma de pastilha.

4.3.6 Medidas de Resistividade e do Tipo de Condutividade dos Filmes

As medidas de resistividade do filme foram feitas pelo método de quatro pontas, empregando-se com um milimetro Keithley 503, um medidor constituído de quatro pontas de prova

posicionadas em linha reta com iguais espaçamentos entre elas. Uma corrente é injetada nas duas pontas externas e a tensão gerada através das pontas internas é medida. Se as dimensões do filme são muito maiores do que o espaçamento entre as pontas, podemos obter a resistência por quadrado, R_D , com boa aproximação, empregando-se a seguinte relação:

$$R_D = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} = 4.53 \frac{V}{I} \quad (4.1)$$

onde I é a corrente injetada e V é a tensão medida. Uma vez obtida R_D , a resistividade é calculada, multiplicando-se aquele valor pela espessura do filme.

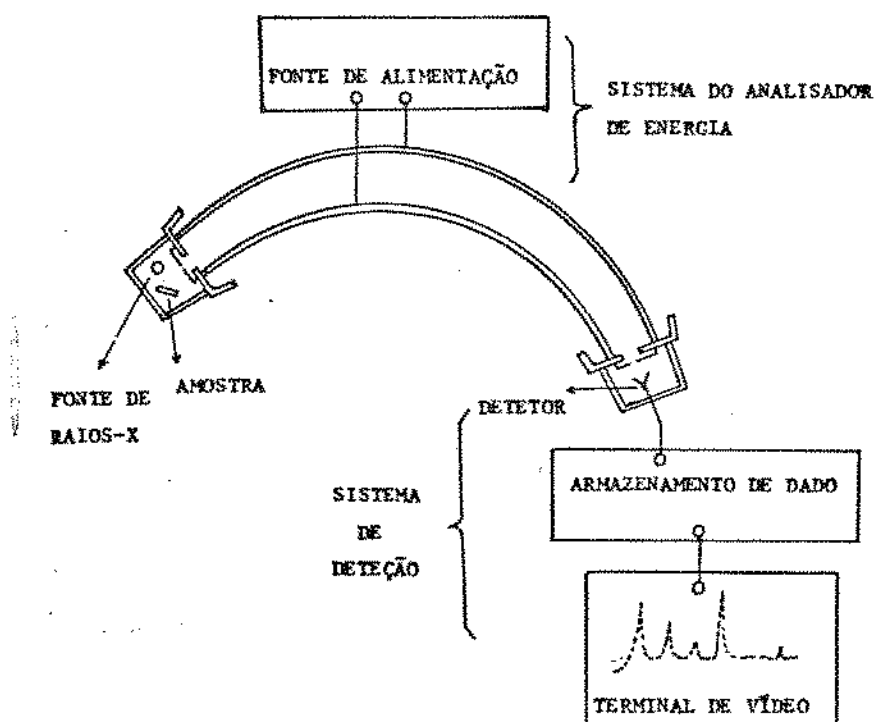


Figura 4.5- Esquema do sistema ESCA.

Foram efetuados, também, testes da ponta quente sobre filme de In_2O_3 , para a identificação do tipo de portadores de carga. Este método consiste na observação da polaridade da tensão entre uma ponta quente e uma fria aplicadas na amostra. Esta medi

da é baseado no efeito Seebeck.

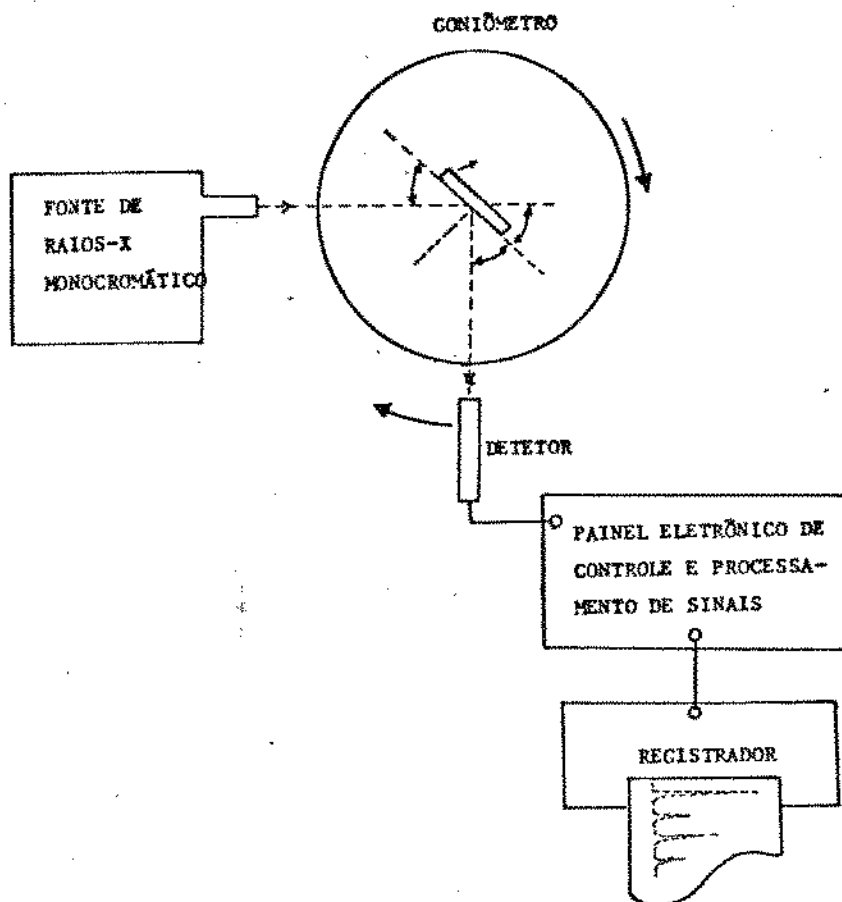


Figura 4.6- Esquema do sistema difratométrico de raios-x.

4.3.7 Medidas das Características de Corrente e Tensão em Função da Intensidade de Luz Incidente

As medidas de corrente em função da tensão foram feitas utilizando-se uma montagem que é composta por um gerador de rampa (HP 3310 A), um registrador x-y (HP 7035-B) e um conversor de corrente em tensão. A fonte de luz é uma lâmpada de halogênio tungstênio de 300W (Sylvania ELH), presa numa haste fixada numa base, na qual a célula sob teste é colocada. (ver fig.4.7). A distância entre a lâmpada e a célula é ajustável de modo a permitir a simulação de diferentes intensidades da radiação solar.

Antes de iniciar as medidas a intensidade da radiação foi calibrada com au

xílio de um radiômetro Eppley, medindo-se a potência por unidade de área que deverá a tinger a amostra para diferentes distância entre a lâmpada e a amostra. Na figura 4.8 está ilustrado o gráfico obtido nesta medida.

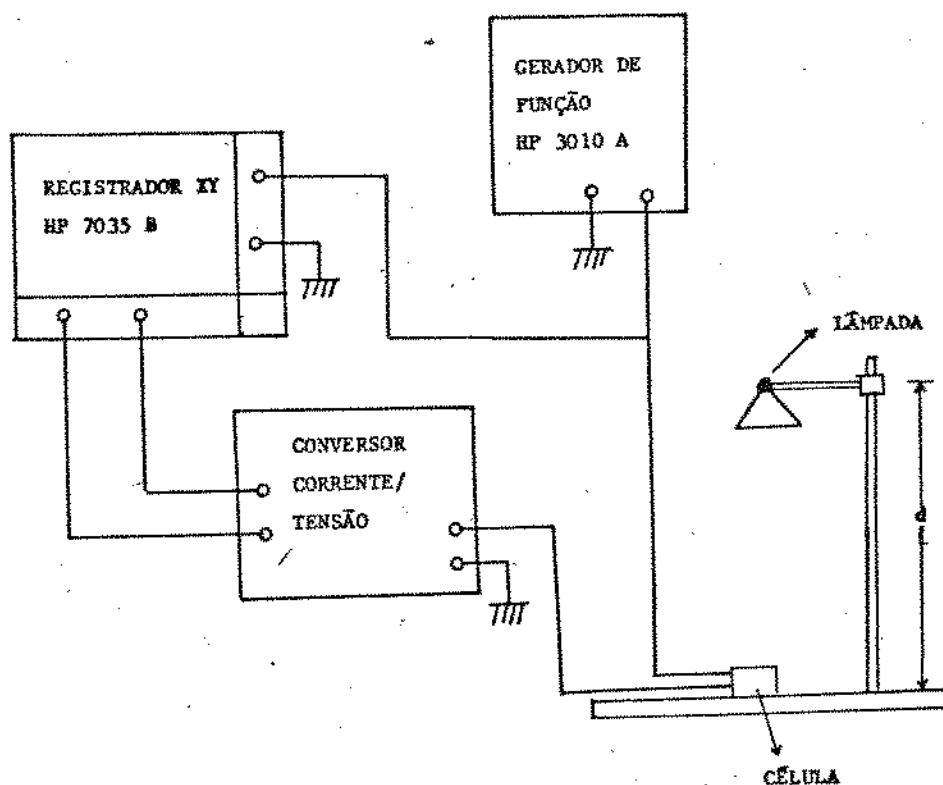


Figura 4.7- Esquema de montagem para a medida de $I \times V$ em função da intensidade de luz incidente.

A maioria das medidas de corrente em função da tensão com luz, foram feitas simulando-se a intensidade da luz para condição AM1, o que corresponde a 100 mW/cm^2 ou a uma distância de 41 cm entre a lâmpada e a amostra. As medidas de $I \times V$ para diferentes intensidades de luz, também, foram efetuadas para várias amostras.

4.3.8. Medidas de $I \times V$ em Função da Temperatura

Nestas medidas de $I \times V$, para obter maior precisão, utilizamos um eletrômetro (Keithley 610C) no lugar do conversor de tensão em corrente. As amostras foram colocadas num vaso Dewar, contendo nitrogênio líquido (ver fig.4.9). As variações de temperatura foram obtidas deslocando-se verticalmente o dedo frio, aproveitando-se o gradi

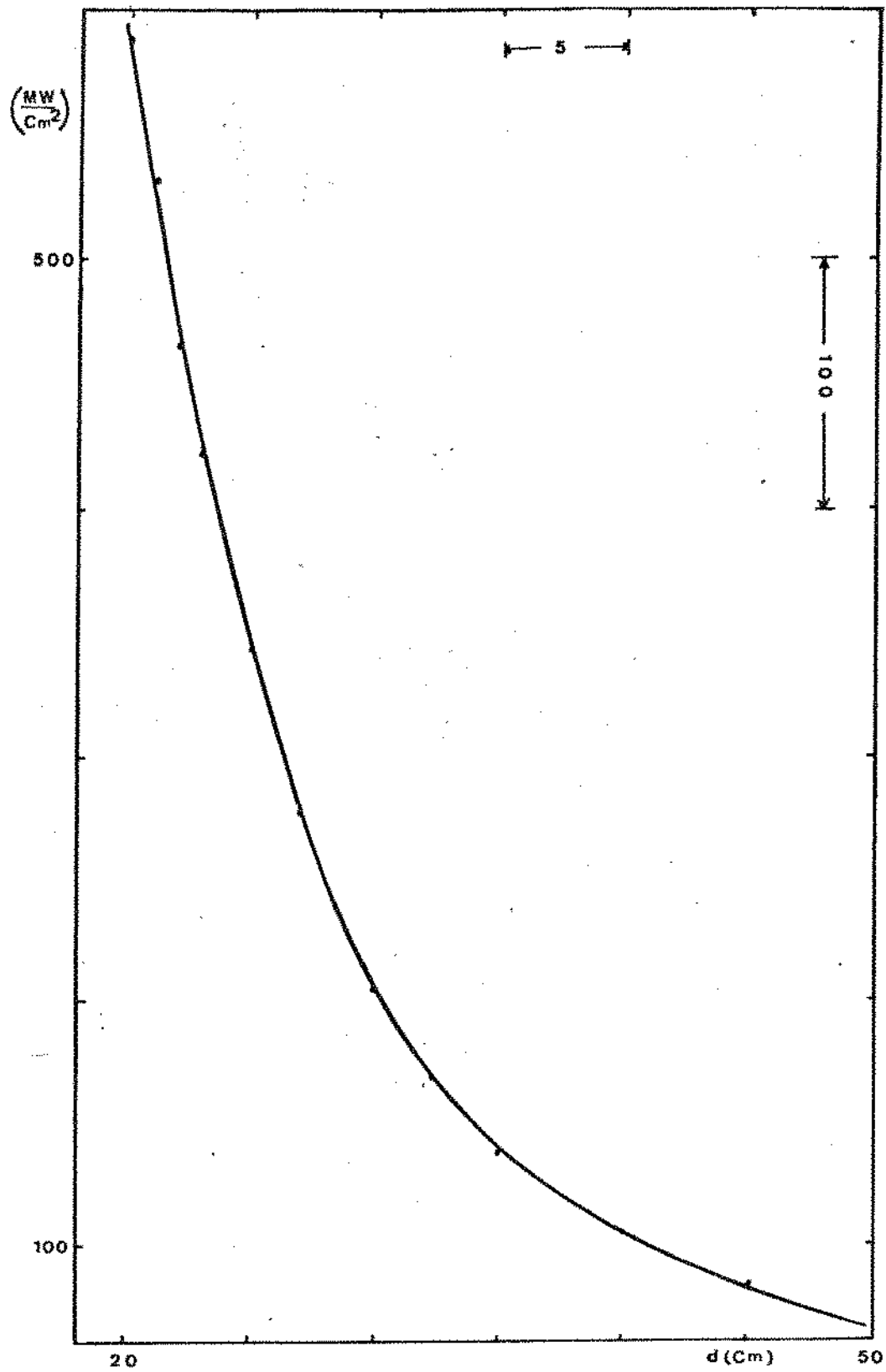


Figura 4.8- Curva de intensidade da luz em função da distância.

ente de temperatura existente dentro do vaso. Durante cada medida I_xV a temperatura, foi monitorada por um termopar garantindo-se sua estabilidade durante a medida com variações inferiores a 1°C .

As medidas de correntes maiores do que 10^{-5} A obtidas no eletrômetro operando no modo normal, exigiram uma correção, pois, neste caso, o eletrômetro mede corrente convertendo-a numa tensão através de um divisor resistivo, o qual produz uma queda de tensão na entrada do medidor. A correção é feita subtraindo na tensão registrada o valor correspondente a esta queda de tensão.

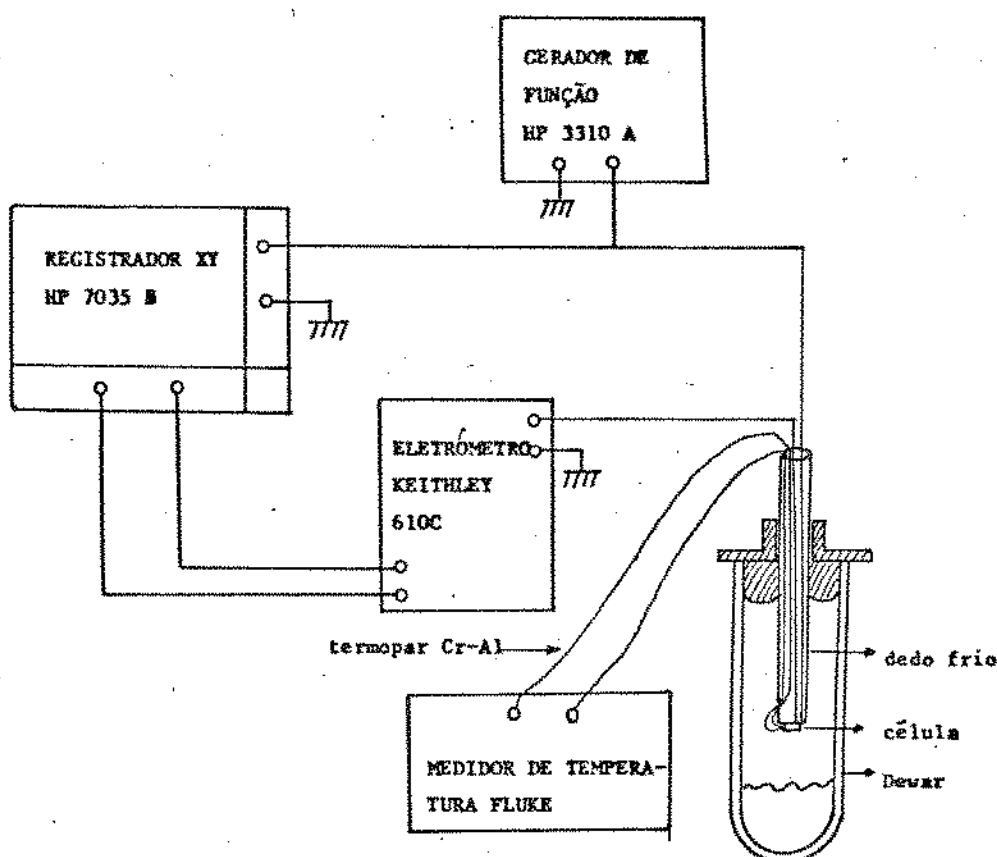


Figura 4.9- Esquema de montagem para a medida de I_xV em função da temperatura.

4.3.9 Medida de Capacitância da Junção

As medidas de capacitância da junção em função da tensão de polarização, foram feitas com um medidor de LCR (HP 4332A), operando a 300KHz, ou ponte de capaci-

tância (Boonton 72B), operando a 1MHz. A célula sob teste é polarizada reversamente com auxílio de um gerador de rampa (HP 3310A), operando em frequências muito baixas ($\approx 0,1\text{Hz}$). Para efetuar a medida de $\frac{1}{C} \times V$ um módulo de conversão para $\frac{1}{C^m} |41|$ é conectado entre o medidor de capacitância e o registrador x-y (HP3310A), de modo a permitir diretamente o registro de $\frac{1}{C} \times V$. Na figura 4.10 está mostrado seu esquema da montagem.

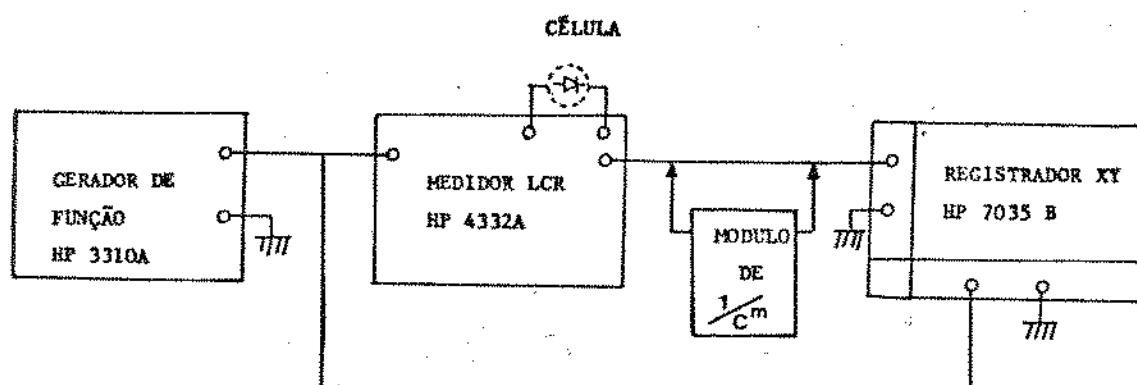


Figura 4.10- Esquema de montagem para as medidas de $C \times V$ e de $1/C^2 \times V$.

4.3.10 Medida de Resposta Espectral

A resposta espectral foi obtida medindo-se a corrente de curto circuito da amostra em função do comprimento de onda da radiação incidente, normalizando-se seu valor em relação à potência de iluminação. Na figura 4.11 apresenta-se o esquema da montagem experimental utilizada nas medidas. Basicamente podemos dividir a montagem, em três partes: fonte de iluminação, monocromador e sistema de detecção.

- 1) Fonte de Iluminação: é constituída de uma lâmpada de tungstênio (Philips 155/19) alimentada por uma fonte de tensão estabilizada com sinal de saída ajustável (Tectrol TCA 25-10) e refrigerada por um ventilador. Na entrada, de monocromador, o feixe de luz é focalizado com auxílio de uma lente.

ii) Monocromador: o feixe monocromático foi obtido utilizando-se o monocromador (Monospek 1000) com grade de 102X102mm de 1200^l/mm, "blazed" à 5000^oÅ. Na saída do monocromador, o feixe é dividido, com auxílio de uma lâmina de vidro, uma parte incidindo no detetor e outra na célula sob teste.

iii) Detecção: um sistema de detecção síncrona foi utilizado, a fim de atenuar o ruído, que consiste em um modulador (chopper) na entrada do monocromador, e dois amplificadores "lock in" (PAR-186 e EGG-PARC124A) nas saídas do detetor, um radiômetro (Laser Precision Corp. RS3940) de resposta plana, e a amostra. Nas saídas dos amplificadores, os sinais foram transmitidos a um divisor analógico (EGG193) que permite dividir o sinal da célula pelo sinal do detetor. Finalmente, a amplitude do sinal resultante é registrada num registrador x-t (HP710/B14).

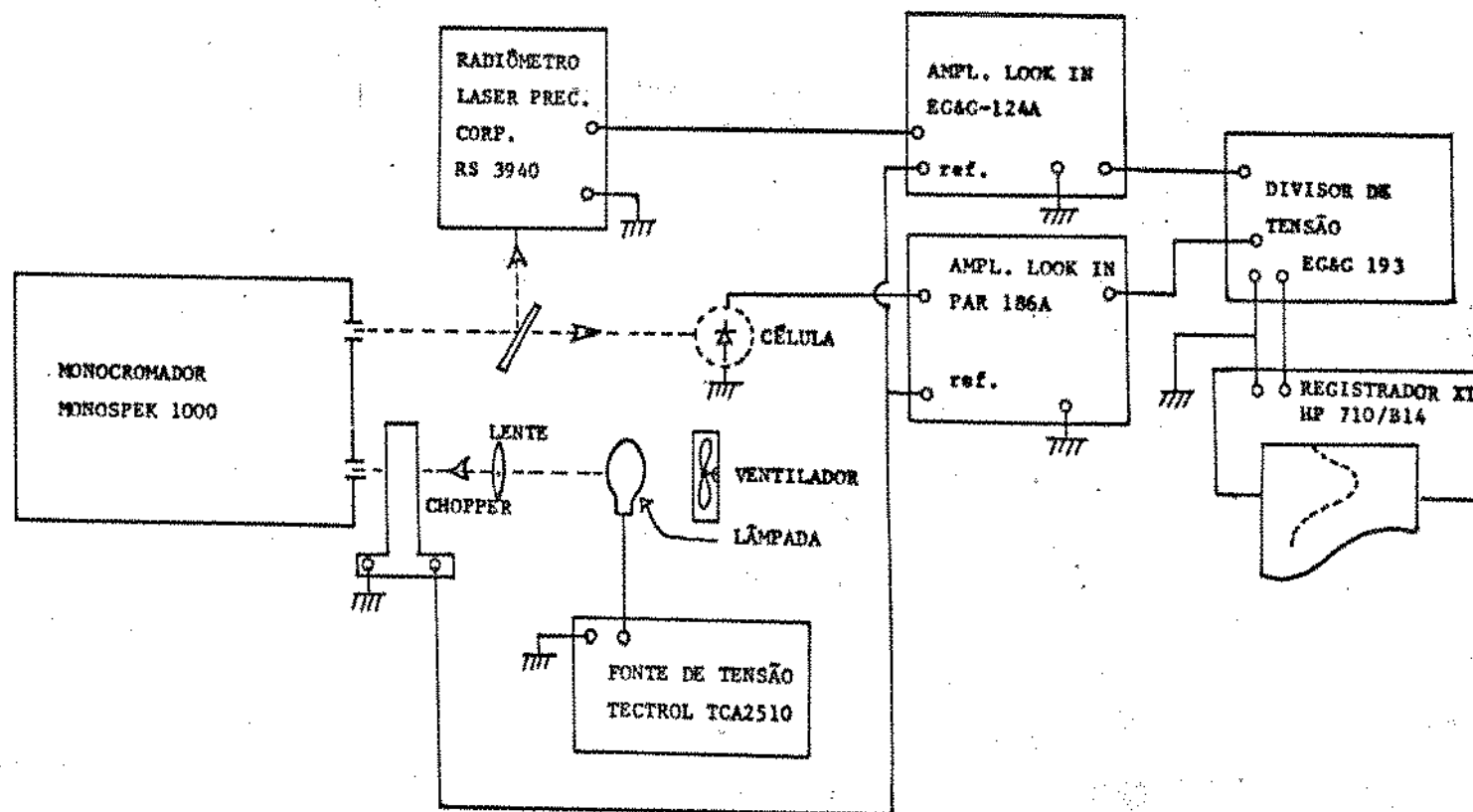


Figura 4.11- Esquema de montagem para as medidas de resposta espectral.

CAPÍTULO V

CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE ÓXIDO DE ÍNDIO

Os filmes de óxido de índio são, geralmente, mencionados na literatura como sendo policristalinos com duas diferentes formas de cristalização. Entre elas, a mais comumente encontrada é a forma cúbica de corpo centrado com constante de rede $a = (1.01056 \pm 0.00010) \text{ nm}$ [42]. Desvios estequiométricos na composição do óxido, criados durante a preparação dos filmes ou através de tratamento térmico, resultam em um excesso de átomos de índio ou vacâncias de oxigênio, que agem como impurezas doadoras [36, 43] tornando os filmes de In_2O_3 semicondutores do tipo n, de alta condutividade. Em relação às suas propriedades ópticas ele é transparente a radiação visível com transmissâncias entre 85 e 90%. As medidas de transmitância óptica permitem determinar, também, a largura da banda proibida como estando entre 3.5 e 3.8 eV [35,44]. O seu índice de refração, para a luz de comprimento de onda de 600 nm, é da ordem de 2.1 e decresce lentamente para comprimentos de onda maiores [35]. Estes valores do índice de refração e a alta transparência do filme fazem do In_2O_3 um bom candidato para a confecção de camadas antirefletoras em células solares de silício. Ainda mais, se levarmos em conta também suas propriedades elétricas, o In_2O_3 é um material que pode ser convenientemente utilizado na fabricação de células solares de silício de heteroestrutura; isto é, além de formar sobre o silício a junção necessária para a produção da fotocorrente, serve também como película antirefletora, desde que sua espessura seja dimensionada adequadamente.

Na próxima seção, apresentaremos os resultados das medidas dos filmes de In_2O_3 , cujos métodos de fabricação e de medida estão descritos no capítulo anterior.

5.1 Caracterização Física e Óptica

Como mencionado no capítulo anterior, as espessuras dos filmes obtidos, tanto por evaporação térmica como por canhão eletrônico, foram monitoradas durante a deposição até atingir os valores desejados (ver tabela 5.1). Após o tratamento térmico estas espessuras foram medidas novamente, sendo que agora com microscópio interferométrico. Algumas amostras foram, também, medidas com o elipsômetro, conforme descrito no capítulo anterior, seção 4.3.1. As espessuras assim medidas mostraram ser um pouco menores do que aquelas obtidas durante a deposição, conforme os resultados mostrados na tabela 5.1, provavelmente devido a compactação do óxido durante o tratamento térmico. Com o elipsômetro foi possível medir, também, o índice de refração do filme. O valor foi de (2.1 ± 0.1) no comprimento de onda do vermelho (632.8 nm), o que é bastante coerente com os valores publicados [35,45].

Foram efetuadas medidas de transmitância dos filmes de In_2O_3 , na faixa do ultra violeta próximo (300nm) até o infra-vermelho próximo (2500 nm), empregando o

espectrofotômetro descrito no capítulo anterior secção 4.3.2. Os filmes, feitos com evaporação térmica e com canhão eletrônico, assim medidos apresentam a transparência de 80% à 90%. As figuras 5.1 e 5.2 mostram os resultados típicos de transmitância dos filmes depositados por evaporação térmica sobre substrato de quartzo, após diferentes condições de tratamento térmico. Estes espectros mostram que, dentro dos intervalos, de temperaturas de 500 à 600 °C e de tempos de 10 a 20 minutos, os filmes de In_2O_3 praticamente mantêm a mesma transmitância.

TABELA 5.1

	ESP. MONITORADO DURANTE EVAP. (nm)	ESP. MEDIDA COM INTERFERÔMETRO (nm)	ESP. MEDIDA COM ELIPSÔMETRO (nm)
1ª Evap. C.E.	180	140	160
2ª Evap. C.E.	180	140	180
3ª Evap. Ter.	160	150	—
4ª Evap. Ter.	200	180	—

C.E.: Canhã de Elétrons.

Ter.: Térmica.

Podemos, também, estimar o valor da energia da banda proibida (E_g) do óxido de índio, a partir de espectro de transmitância, se assumirmos que a parcela de luz refletida é desprezível. Temos, então, a relação entre a intensidade de luz incidente, I_0 , e a intensidade de luz transmitida igual:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (5.1)$$

expressando em outra forma

$$\alpha = -\frac{1}{x} \ln \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (5.2)$$

onde x é a espessura do filme e α é definido como a coeficiente de absorção. É de conhecimento que a absorção da luz de um semicondutor ocorre quando a energia da luz

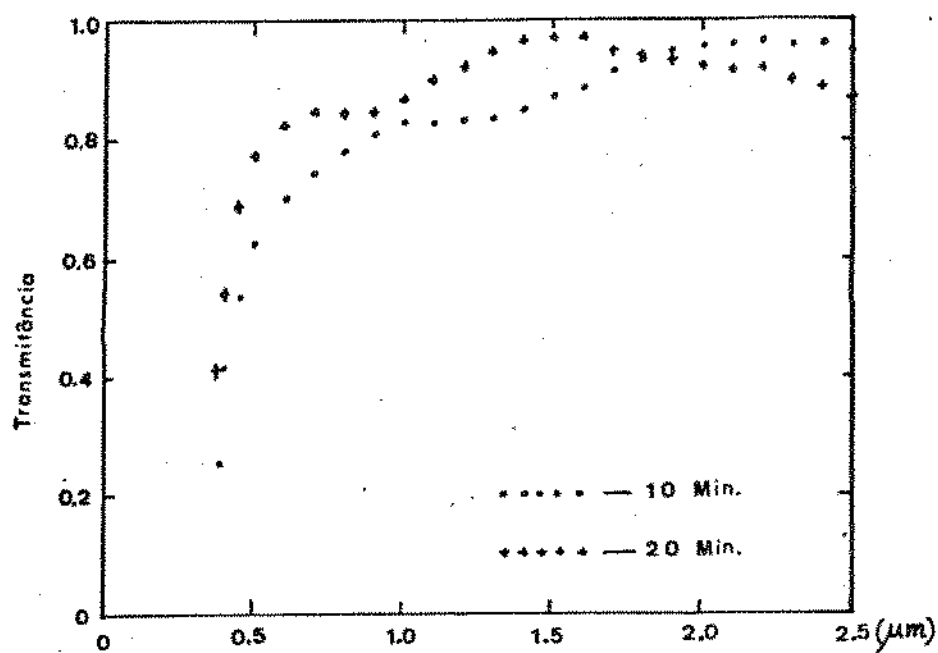


Figura 5.1- Transmissão óptica do filme de In_2O_3 após recozimento a $600 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 10 e 20 min..

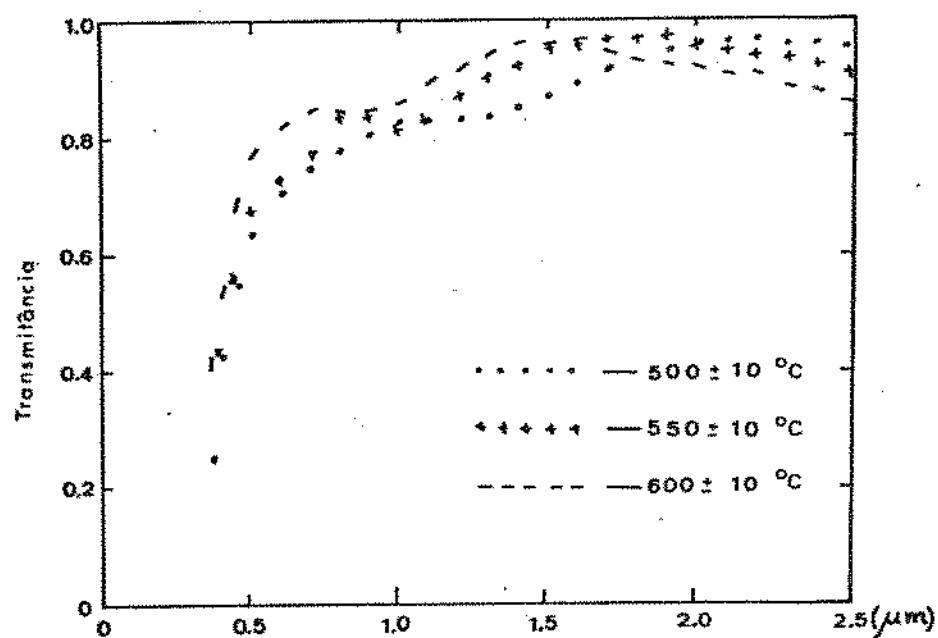


Figura 5.2- Transmissão óptica do filme de In_2O_3 com diferentes temperatura de recozimento durante 20 min..

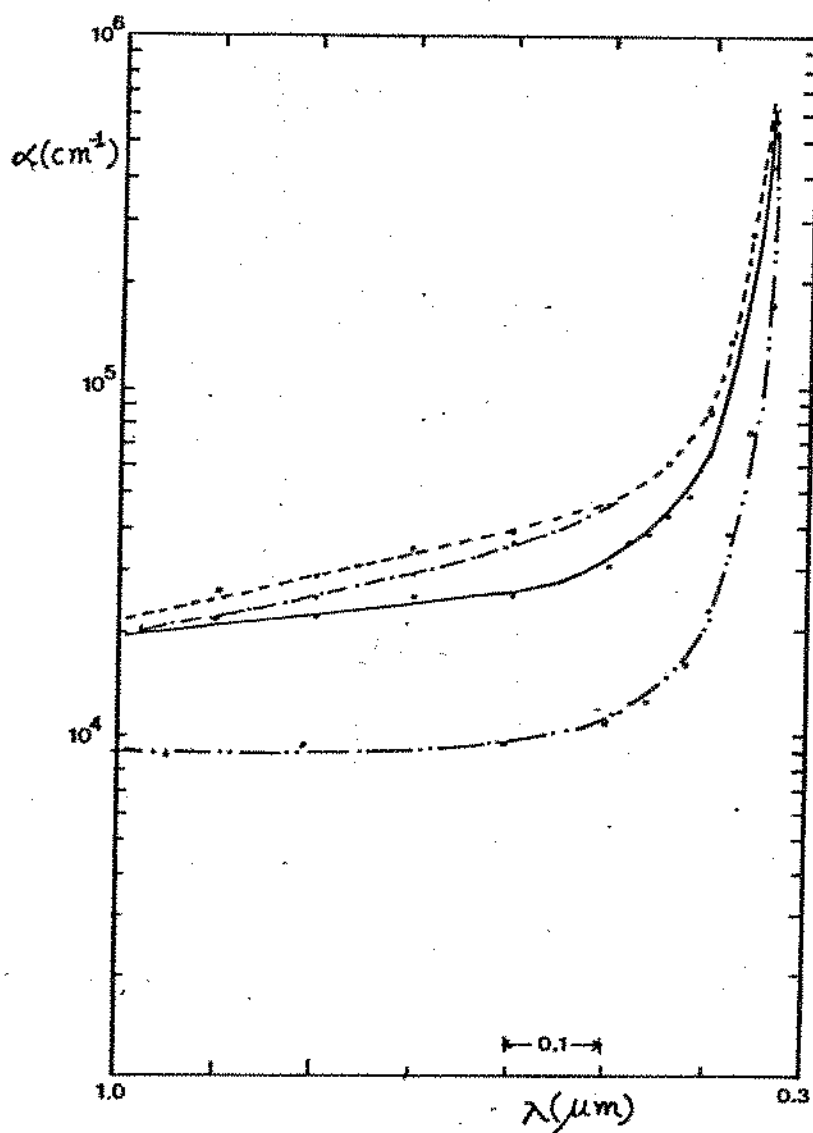


Figura 5.3- Curvas de coeficiente de absorção em função de comprimento de onda.

incidente é igual ou maior que a energia da banda proibida, por isso, E_g pode ser de terminada pela extrapolação da reta, na região onde a curva de coeficiência de absorção cresce linearmente. Na figura 5.3 estão ilustrada as curvas de coeficiente de absorção, α , em função de comprimento de onda, λ , de uma série de filmes de In_2O_3 . Estes gráficos foram obtidos através dos seus respectivos espectros de transmitância e utilizando a relação da equação 5.2. O valor de E_g , assim estimado, está em torno de 3.76 eV e coincide-se perfeitamente com o resultado conseguido por J.E. Greené [35], usando o mesmo método.

A observação dos filmes no microscópio eletrônico de varredura (SEM), o método descrito no capítulo anterior secção 4.3.3, mostrou serem eles bastante homogêneos. Na figura 5.4 temos a imagem vista no SEM, com ampliação de 18.000 vezes, de um filme, depositado por canhão eletrônico, sobre substrato de silício. Na figura 5.5 temos o mesmo tipo de imagem visto no SEM, com um aumento de 9.000 vezes, de outro filme depositado por evaporação térmica, também sobre substrato de silício. O tamanho médio destes grãos, em ambos casos, foi determinado como sendo da ordem de 100 a 200 nm.

5.2 Caracterização Quanto à Composição Química

A análise de composição química dos filmes foi feita com a técnica de espectrocopia de foto-elétrons para análise química, ESCA, conforme descrita no capítulo anterior secção 4.3.4.

Antes de analisar os filmes de In_2O_3 , há necessidade de conhecer o espectro de um padrão puro para efeito de comparação, para isso, usamos como amostra o pó de In_2O_3 , (o mesmo usado na deposição do filme) e o seu espectro de ESCA é apresentado na figura 5.6. Nota-se, neste espectro, aparição das linhas características de ouro, isto porque em cima da amostra de pó foi colocada uma máscara de ouro para servir como elemento de calibração, uma vez que a linha $4f^{7/2}$ do ouro é um valor bem conhecido que tem a energia de ligação igual a 84eV. Uma vez localizada a linha de ouro, as identificações das demais linhas foram feitas comparando-as com os valores tabelados da energia de ligação dos elementos. Com isto, identificamos as linhas características de oxigênio, índio e carbono. A presença do elemento carbono é bastante comum neste tipo de análise, isto porque a contaminação de óxido de carbono na superfície da amostra é frequente.

Uma vez obtido o espectro padrão de In_2O_3 , foram levantados vários espectros de ESCA dos filmes de In_2O_3 , por nós construídos. Na figura 5.7 mostra-se um exemplo típico, medido na mesma faixa de energia. Na comparação entre os espectros 5.6 e 5.7 notamos que praticamente eles são idênticos, a não ser pela ausência das linhas padrões de ouro. Por tanto, para se poder fazer uma comparação mais detalhada, foram feitas a ampliação dos dois espectros na faixa de energia entre 460eV e 440eV onde estão situadas, as linhas $3d^{3/2}$ e $3d^{5/2}$ do índio (ver fig. 5.8 e 5.9). Então verificamos que as duas linhas se situam, respectivamente, em 452.5eV e 444.8eV em ambos os espectros, isto é, não houve evidência de um "descolamento químico" (ver definição na pg 30) entre o pó padrão e o filme. Mas se repararmos no espectro destas duas linhas do índio, extraído, do Handbook of x-ray Photo electron Spectroscopy (ver fig. 5.10), podemos notar que as

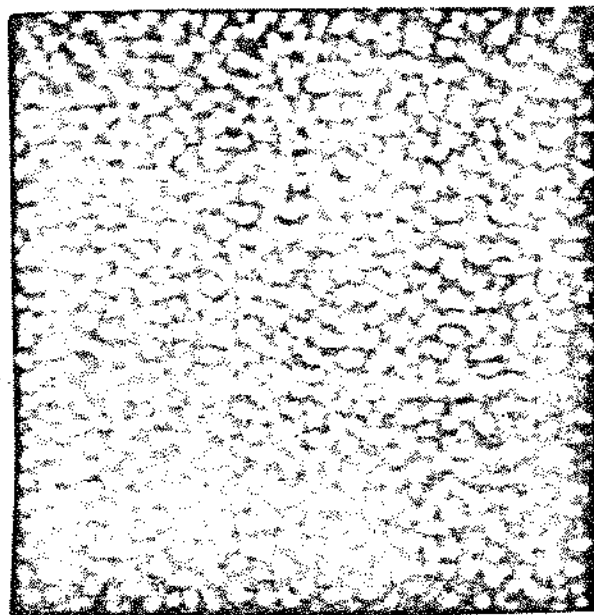


Figura 5.4- Filme de In_2O_3 sobre Si (evaporação por canhão de elétrons) analisado por SEM (aumento de 18000x).

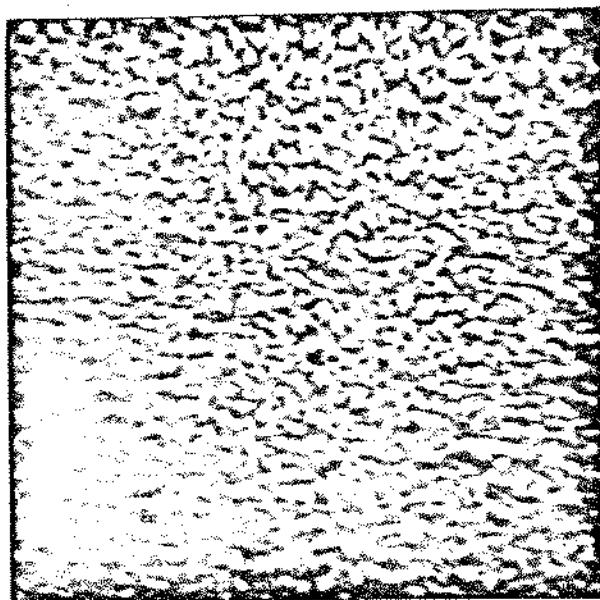


Figura 5.5- Filme de In_2O_3 sobre Si (evaporação térmica) analisado por SEM (aumento de 9000x).

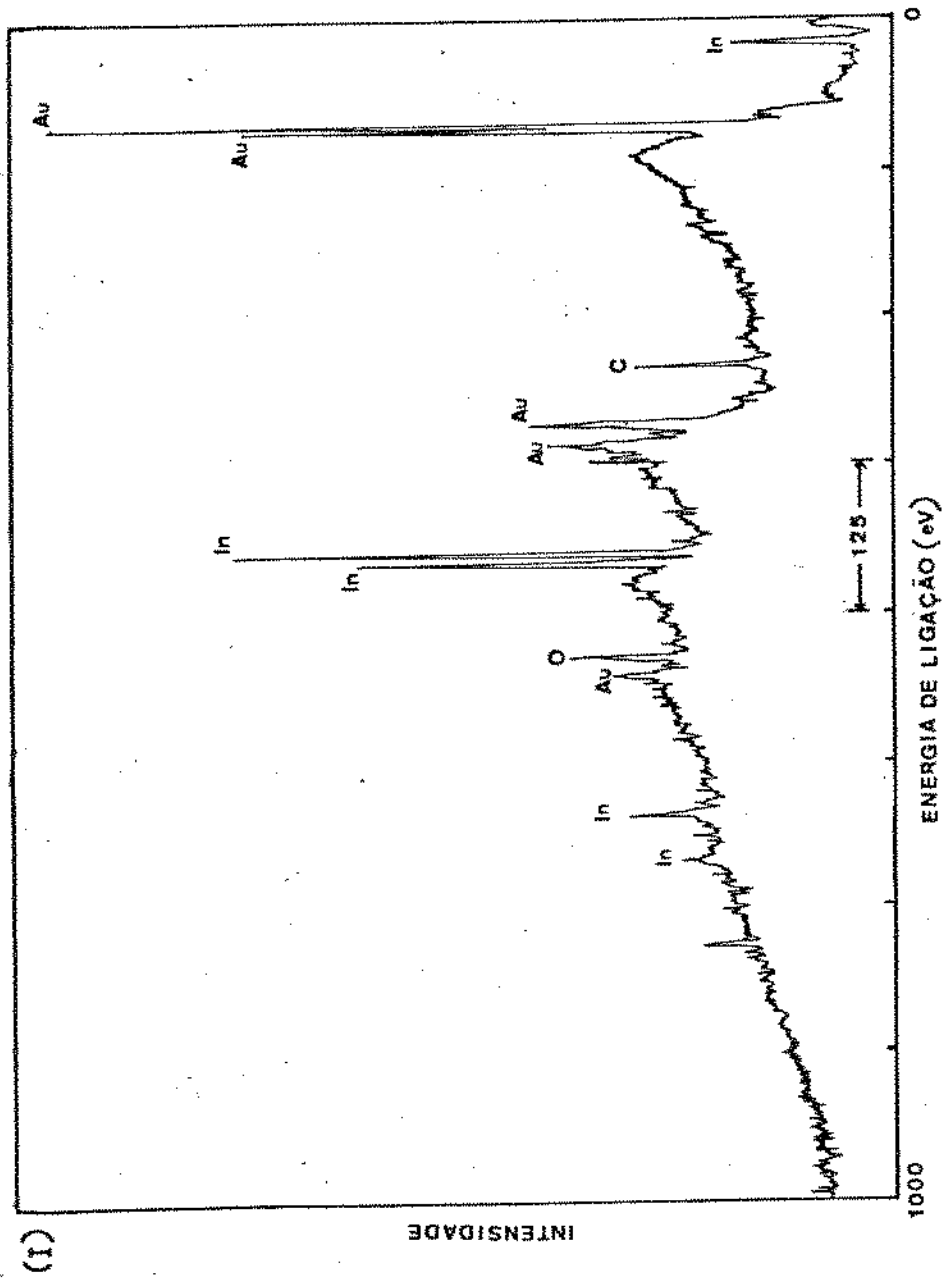


Figura 5.6- Espectro ESCA de padrão de In_2O_3 .

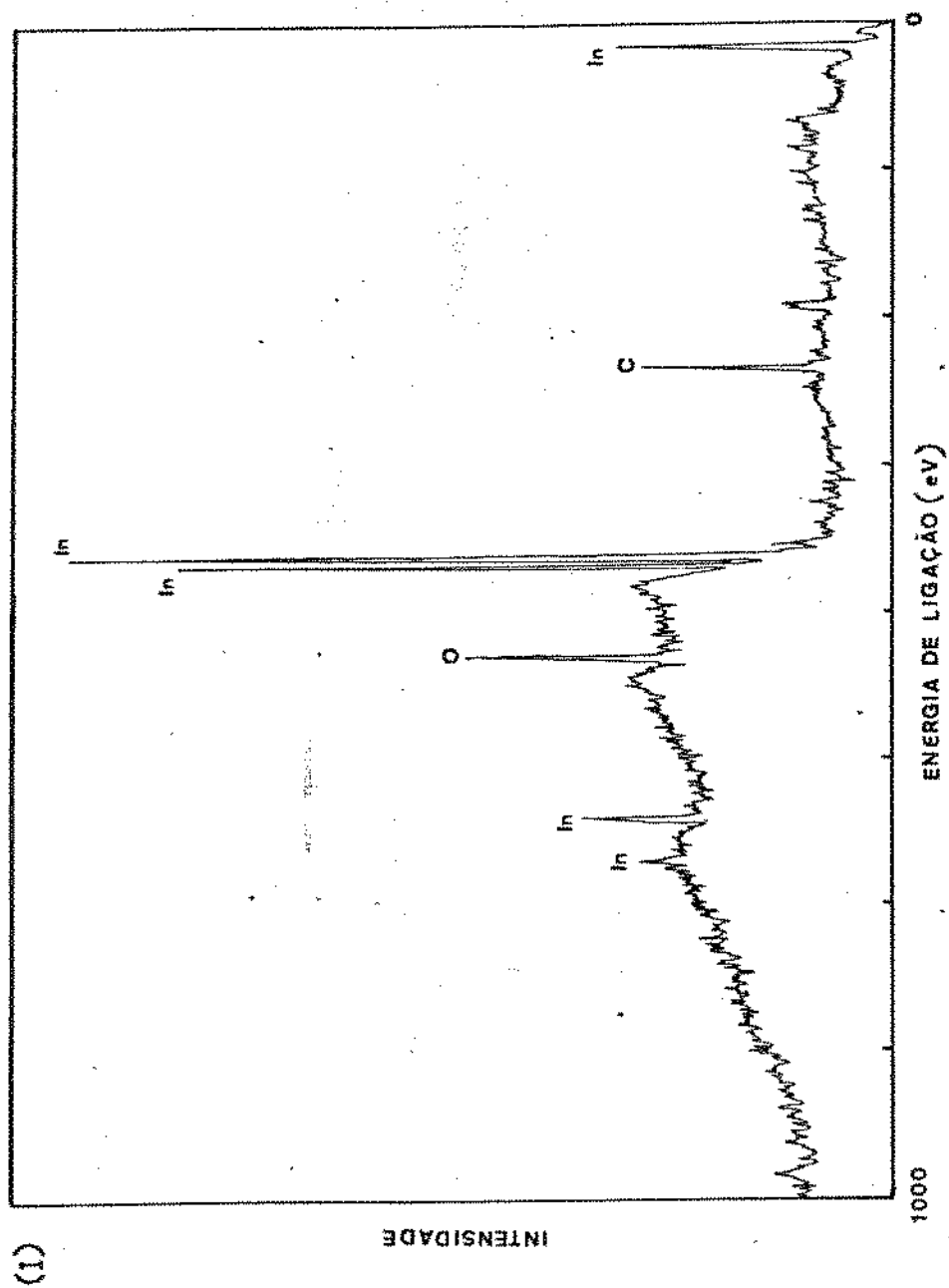


Figura 5.7- Espectro ESCA de filme de In_2O_3 .

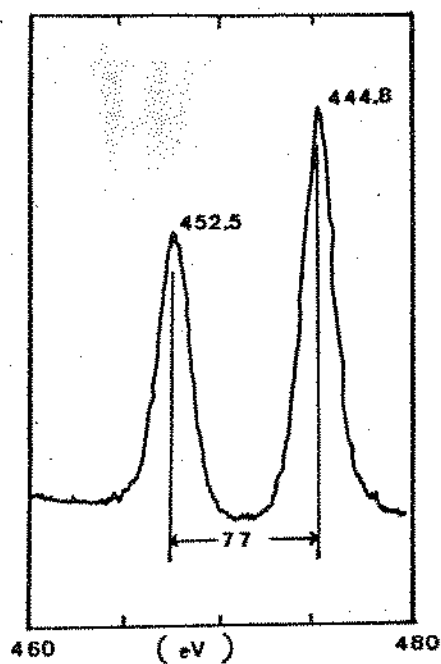


Figura 5.8- Espectro ESCA das linhas $3d^{3/2}$ e $3d^{5/2}$ do padrão de In_2O_3 .

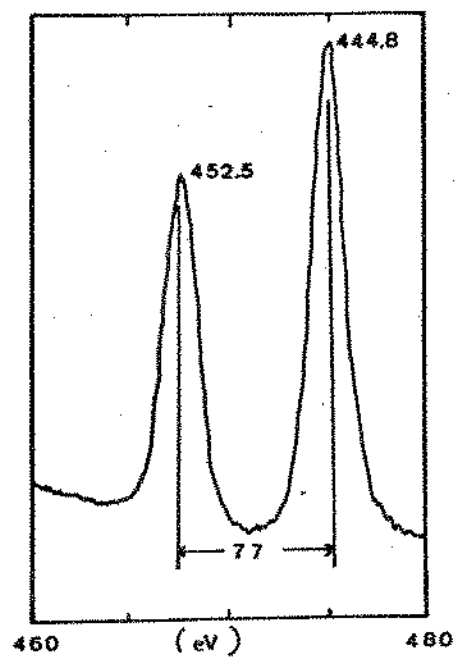


Figura 5.9- Espectro ESCA das linhas $3d^{3/2}$ e $3d^{5/2}$ do filme de In_2O_3 .

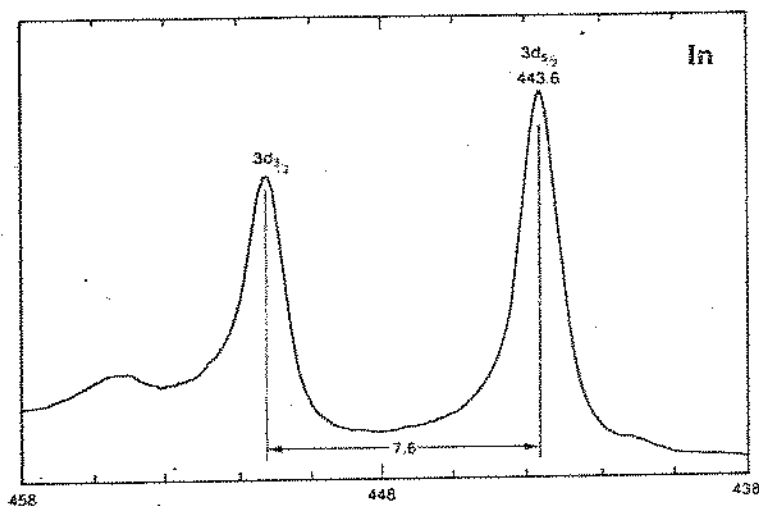


Figura 5.10- Espectro ESCA das linhas $3d^{3/2}$ e $3d^{5/2}$ do In (extraído do HANDBOOK OF X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY).

linhas de $3d^{3/2}$ e $3d^{5/2}$ estão localizadas em 443.6 eV e 451.2 eV, em comparação com os espectros do padrão de pó e do filme. Houve um desvio de quase 1 eV. Concluimos, portanto, que em nosso filme de In_2O_3 não existem átomos de índio livre, pelo menos dentro, da resolução da análise que é de 1%. Aparentemente se o padrão de In_2O_3 estiver na proporção estequiométrica, a mesma acontece com os filmes de In_2O_3 por nós produzidos.

Finalmente, a análise, na microsonda eletrônica (ver capítulo anterior, seção 4.3.3), das amostras preparadas por evaporação térmica mostraram a presença de traços de molibdênio e de tungstênio provenientes dos cadinhos durante a evaporação dos filmes. Não foi feita uma análise quantitativa.

5.3 Caracterização Quanto a Estrutura Cristalina

O estudo de estrutura cristalina dos filmes foi efetuada por difração de raio-x, método descrito no capítulo anterior seção 4.3.5. Este método consiste basicamente em se medir a difração do feixe incidente por um conjunto de planos cristalográficos, variando-se o ângulo de incidência (θ) do raio-x monocromático, enquanto o detector varre um ângulo de 2θ (ver fig 4.6). Obtem-se, assim, um espectro de difração em que cada pico corresponde a difração por um dado plano. A intensidade dos picos depende da estrutura da célula unitária (fator de estrutura) e da eficiência de espalhamento dos átomos que a compõem (fator de forma).

A figura 5.11 mostra o espectro de difração do pó de In_2O_3 , de mesma pureza (99.99%) empregada na preparação dos filmes pelos métodos de evaporação térmica e por canhão de elétrons. Este espectro é comparável ao padrão da "ASTM Diffractions Powder Data Files", demonstrando que o material é policristalino de estrutura cúbica de corpo centrado e de orientação ao acaso, conforme atestam as intensidades relativas ao pico mais intenso em cada um dos planos cristalográficos (ver tabela 5.2).

As figuras 5.12, 5.13, 5.14 e 5.15 mostram quatro espectros típicos de difração de filmes de In_2O_3 , depositados sobre substratos de quartzo, vidro e silício (evaporação térmica e por canhão de elétrons), respectivamente. Como as espessuras dos filmes são menores que a profundidade de penetração dos raios-x empregados na medida, as estruturas dos substratos também são reveladas nos quatro espectros quais sejam a banda de difusão do vidro e do quartzo e o pico de difração do plano (400) do substrato de silício (100).

Sendo os filmes bastante finos, os sinais de difração são de baixa intensidade, levando ao desaparecimento dos picos menos intensos. Assim mesmo podemos concluir que os filmes são policristalinos para todos os resultados analisados. Comparando-se a relação das intensidades de cada pico para o pico mais intenso, verificou-se que, para o óxido de índio depositado sobre substratos de vidro e quartzo, elas estão na mesma ordem de importância do padrão de pó. Para o óxido de índio depositado sobre silício o mesmo não acontece, principalmente para a amostra feita com canhão de elétrons (ver tabela 5.3). Isto nos assegura que os filmes de In_2O_3 depositados sobre substratos de amorfo não apresentaram uma orientação preferencial, mas não podemos afirmar a mesma para os filmes de In_2O_3 que foram depositados sobre substrato monocristalino.

Verifica-se também nas figuras 5.14 e 5.15, um enorme pico correspondente à difração da

linha $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) pelo plano (400) de silício. Aparece também um intenso pico de difração na posição de $2\theta = 61.8^\circ$ devido à difração da linha $K\beta$ do cobre ($\lambda = 1.392 \text{ \AA}$) pelo mesmo plano (400) do silício. Este comportamento é confirmado pelo diagrama de difração de uma lâmina de silício (100), sem filme depositado (ver figura 5.16), no qual se observa que, apesar da filtragem da radiação pelo níquel, aparece um pico de difração exatamente na mesma posição de $2\theta = 61.8^\circ$.

TABELA 5.2

PADRÃO DE PÓ DE In_2O_3		PADRÃO DA ASTM		PLANO
d_1 (Å)	I/I_1b	d_1 (Å)	I/I_1b	hkl
4.13	8.7	4.11	14	211
2.92	100.0	2.91	100	222
2.70	2.0	2.69	2	321
2.53	30.2	2.51	30	400
2.39	5.5	2.37	8	411
2.26	1.3	2.25	2	420
2.16	4.6	2.142	6	332
1.98	7.6	1.973	10	432
1.85	2.5	1.843	4	521
1.79	32.4	1.780	35	440
1.74	2.0	1.729	4	530, 433
1.69	0.8	1.677	2	600
1.64	4.5	1.634	6	611
1.60	1.0	1.593	2	620
1.54	3.3	1.552	4	541
1.52	21.0	1.519	25	622
1.49	4.5	1.486	6	631
1.46	4.0	1.456	6	444
1.43	1.8	1.425	2	543
1.40	1.0	1.398	2	640
1.38	2.5	1.371	4	720
1.35	1.5	1.350	2	642

4735/BC

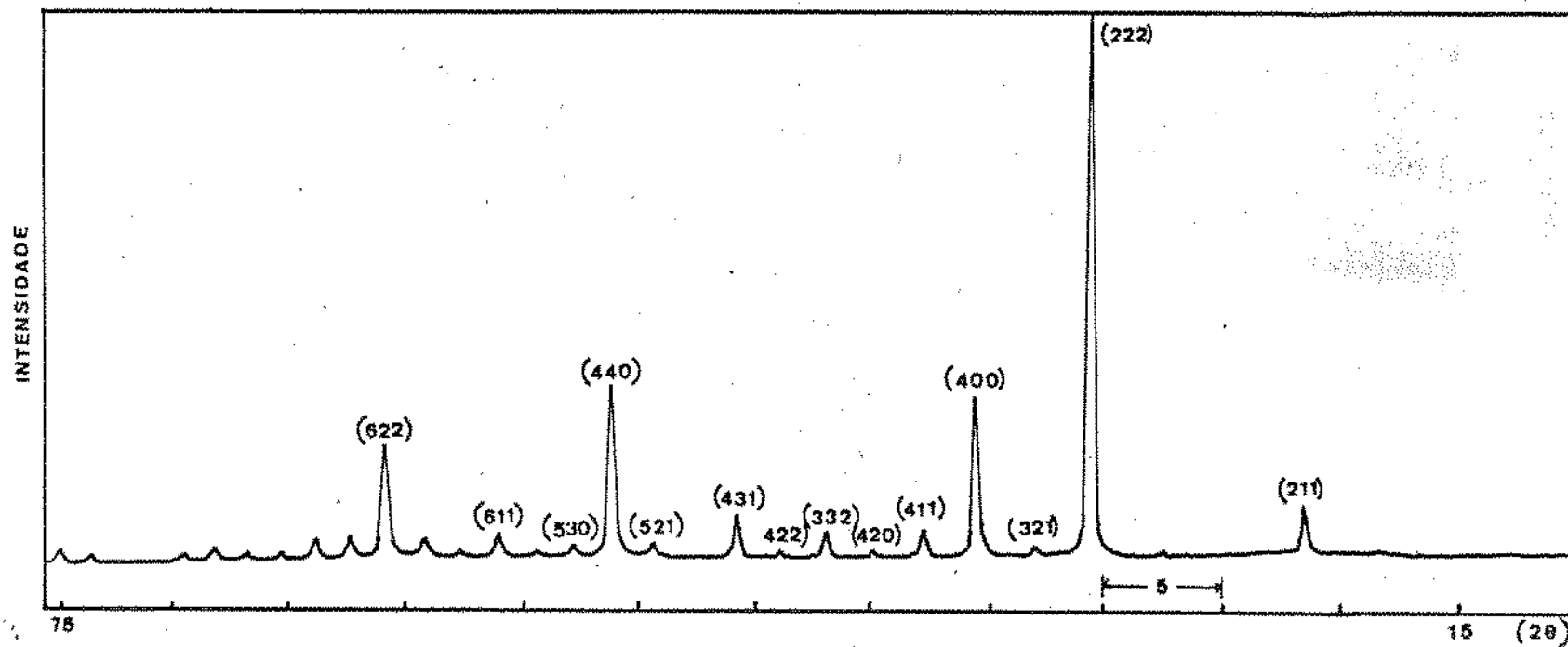


Figura 5.11- Espectro de difração de raios-x do padrão de pó de In_2O_3 .

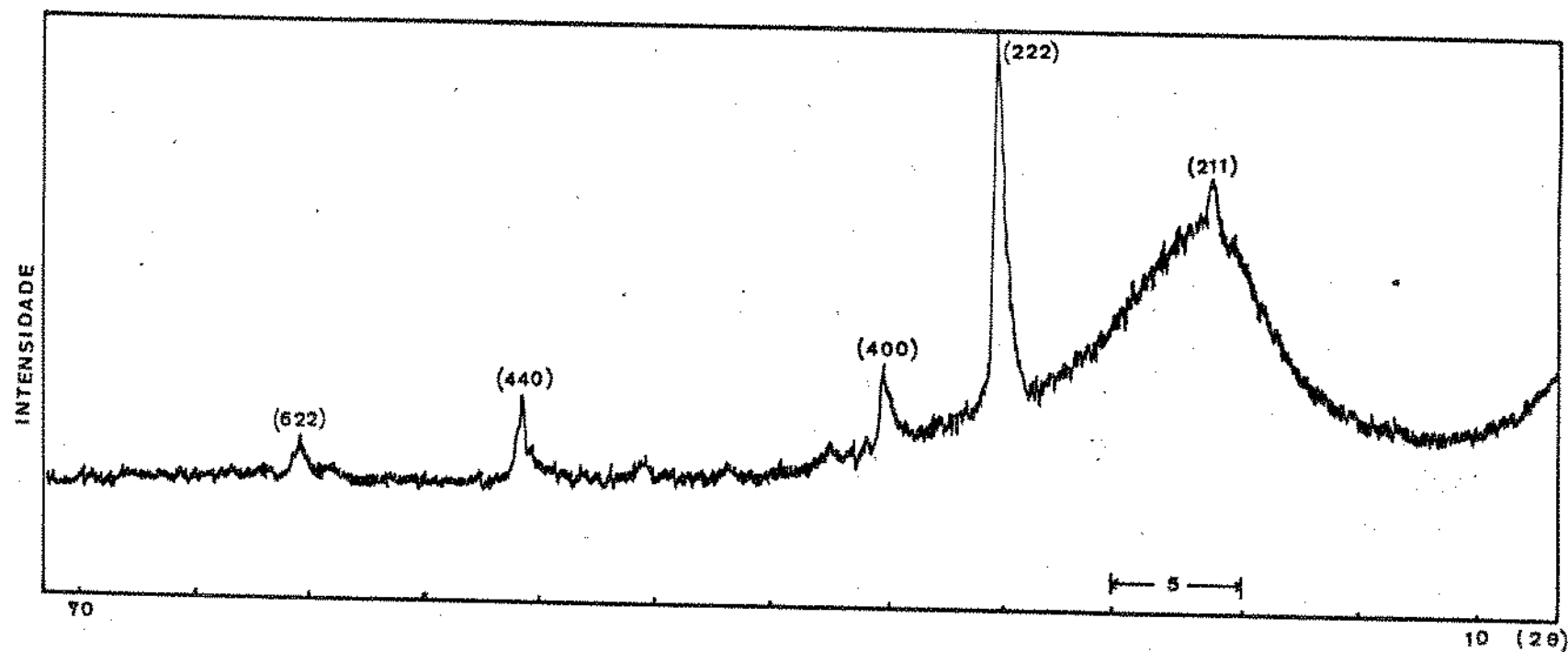


Figura 5.12- Espectro de difração de raios- x de In_2O_3 sobre substrato de quartzo (evaporação térmica).

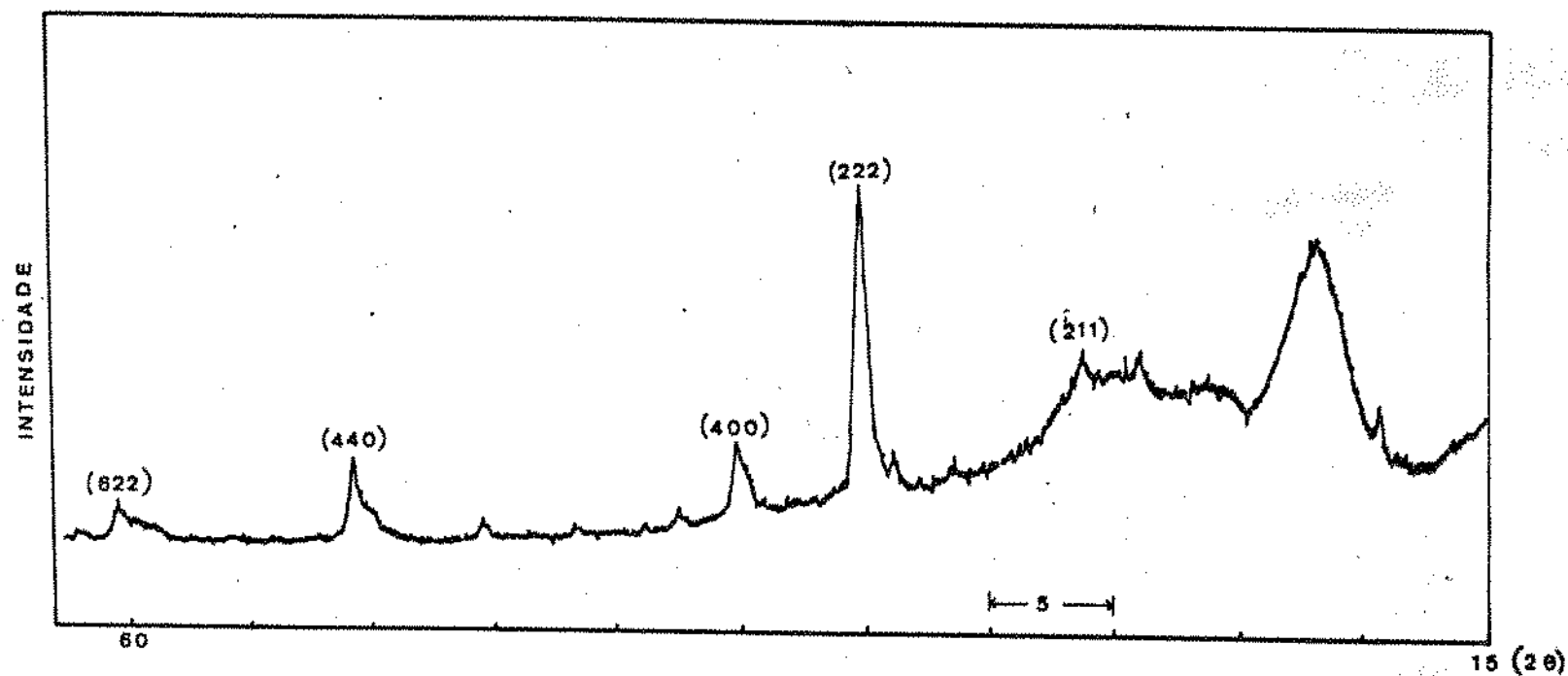


Figura 5.13- Espectro de difração de raios-x de In_2O_3 sobre substrato de vidro (evaporação térmica).

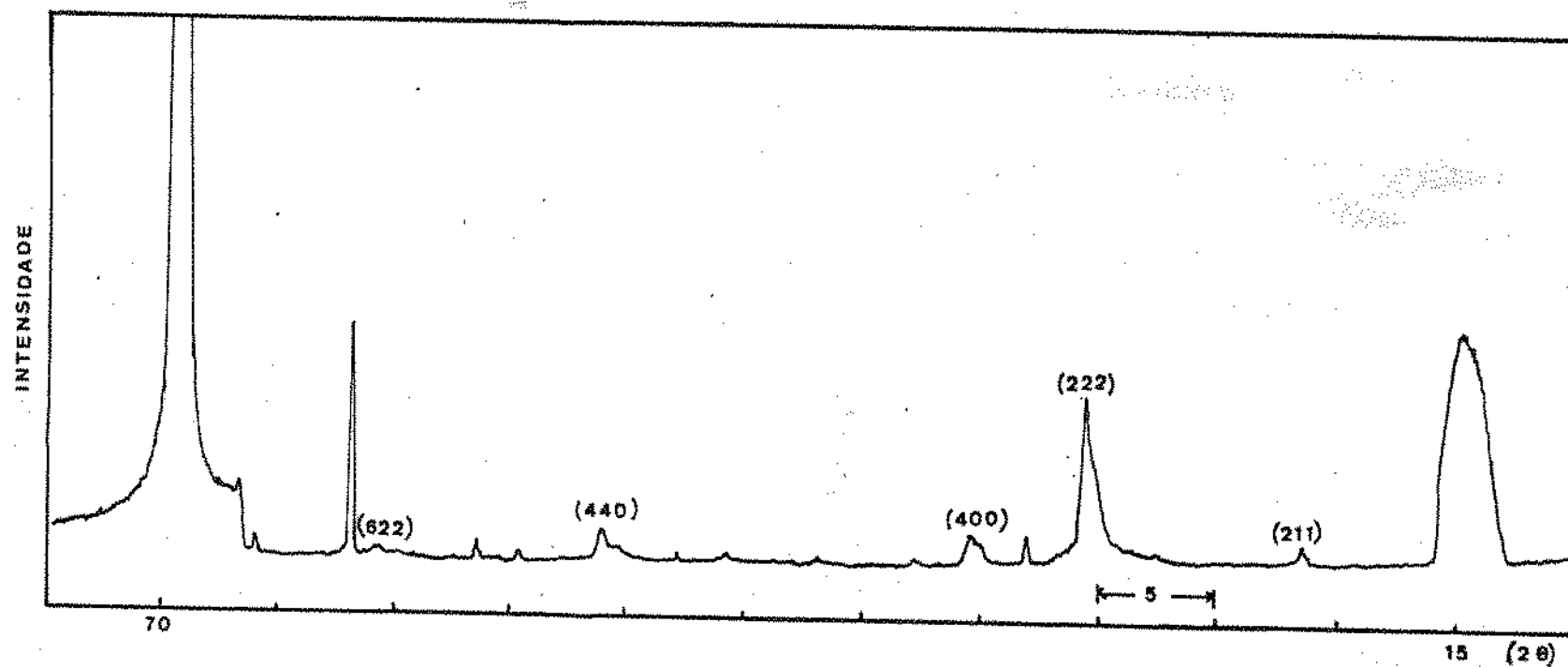


Figura 5.14- Espectro de difração de raios-x de In_2O_3 sobre substrado de silício (evaporação térmica).

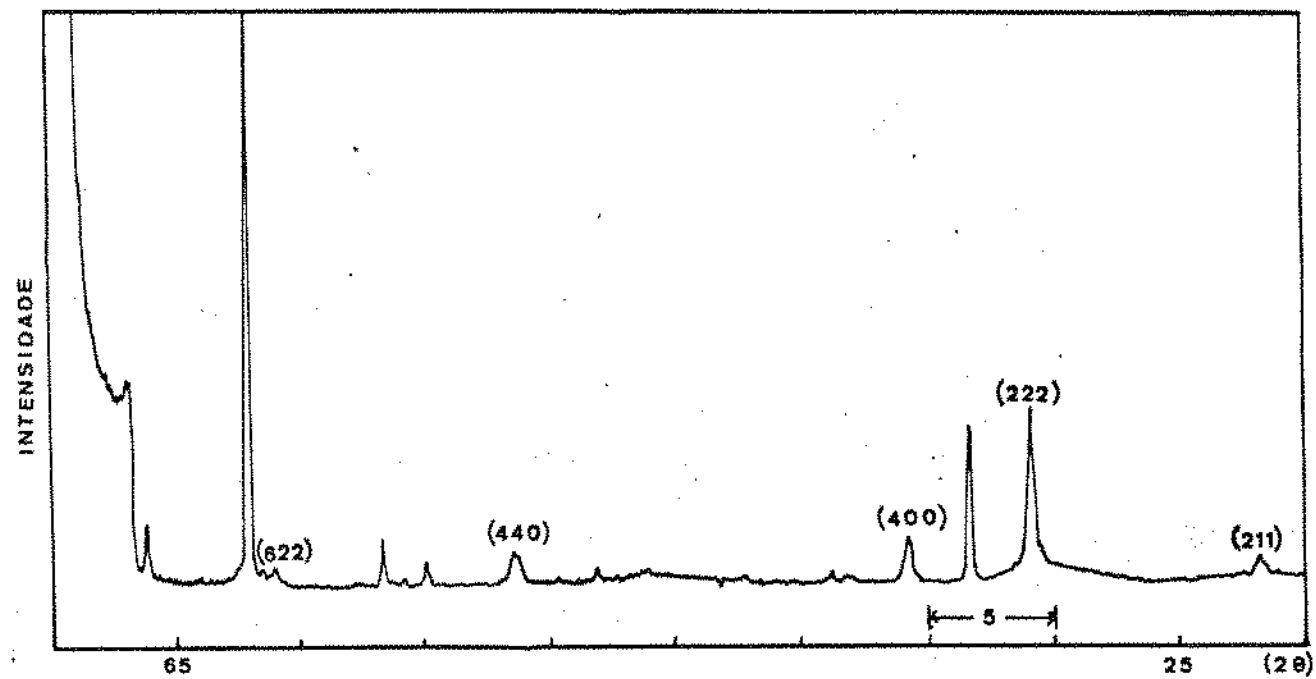


Figura 5.15- Espectro de difração de raios-x de In_2O_3 sobre substrado de silício (canhão de elétrons).

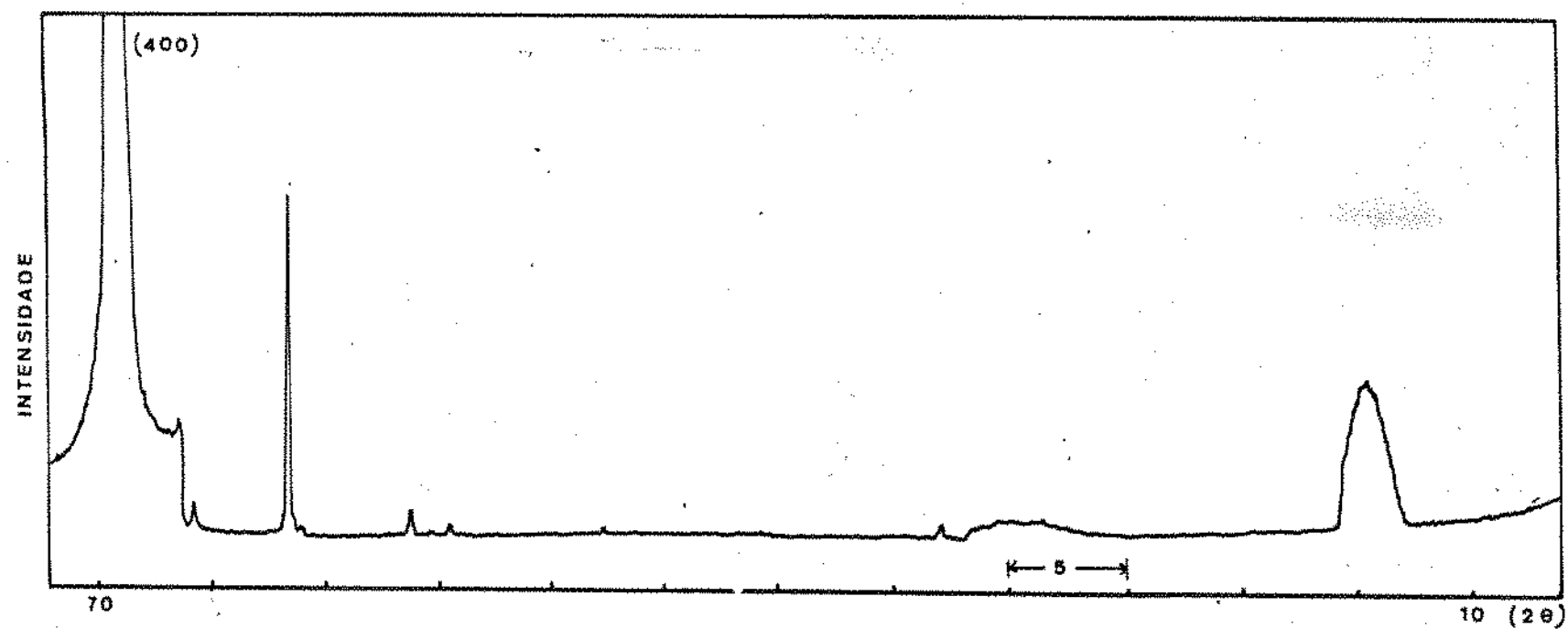


Figura 5.16- Espectro de difração de raios-x de silício monocristalino(100).

TABELA 5.3

ORDEN	PLANO	$d(\text{\AA})$	PADRÃO DE $\frac{I}{I_0}$ (%)	I/I_0 SUBSTRATO (%)			
				VIDRO	QUARTZO	Si (EVAP. TÉRMICA)	Si (EVAP. POR CANHÃO DE ELÉTRONS)
1	222	2.92	100	100	100	100	100
2	440	1.79	32.4	27	22	21	19
3	400	2.53	30.2	25	21	19	29
4	622	1.52	21.0	11	14	7	11
5	211	4.13	8.7	10	13	13	14

Ainda no espectro de difração de silício podemos observar o aparecimento de picos menos intensos na posição de 2θ igual a 47° , 54.5° , 55.5° , 56.5° e 66° . Estes picos que aparecem também nos espectros de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si}$ (ver gráficos 5.14 e 5.15) correspondem a difração, no plano (400) do silício ($d=1,36\text{\AA}$), das linhas $L_{II\gamma}$, $L_{III\beta}$, $L_{II\beta}$, $L_{II\beta}$ e $L_{III\gamma}$ de tungstênio. Isto porque o tubo de cobre que empregamos como fonte de raios-x já tinha algum tempo de uso e poderia estar contaminado pela evaporação do filamento de tungstênio. Estas linhas de difração desapareceram ao substituímos o tubo de cobre usado por outro novo.

Nos espectros de difração de In_2O_3 depositado sobre substratos de silício (100), observam-se ainda dois picos de grande largura nas regiões compreendidas por 2θ entre 13° e 16° e 26° e 32° , além dos picos correspondentes as linhas $K\alpha$ e $K\beta$ do cobre. Os mesmos picos podem ser nitidamente identificados no diagrama do silício (100), mostrado na figura 5.16, e devem corresponder à radiação contínua emitida no freiamento dos elétrons pelo alvo de cobre. Se bem que a intensidade desta radiação contínua dependa do número atômico do alvo, sua principal característica é a dependência com a tensão aceleradora. Tanto a intensidade desta radiação contínua como seu menor comprimento de onda são determinados pela tensão aceleradora, sendo que no caso de 40 KV o comprimento de onda mínima é de $0,301\text{\AA}$. Uma análise cuidadosa do maior destes picos no diagrama de difração do Si (100) (fig.5.16) mostra que os comprimentos de onda na faixa de $0,301$ a $0,380\text{\AA}$ estão presentes para tensão aceleradora de 40 KeV. Esta faixa de comprimento de onda, difratada pelo plano (400), se localiza em posições angulares de 2θ na faixa mencionada. Pode-se identificar facilmente que o segundo pico, mais largo ainda que aquele primeiro e localizado em 2θ entre 26° e 32°

corresponde a difração de segunda ordem daqueles comprimentos de onda já identificados. O que nos chama a atenção em ambos os picos é sua forte assimetria, ocorrendo um corte dos comprimentos de onda maiores. É como se estivesse ocorrendo absorção por algum elemento com borda de absorção localizada em 29.3 KeV.

Além dos picos até aqui analisados aparece ainda, em $2\theta=33^\circ$, um pico nos diagramas de raios-x de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si}$ em silício (ver figura 5.14, 5.15 e 5.16). Este pico poderia corresponder a uma reflexão proibida, pelo plano 200 do silício, da radiação $K\alpha$ do cobre. Não foram efetuadas mais medidas para se explicar melhor seu aparecimento.

5.4 Caracterização Elétrica

A resistência de folha dos filmes de In_2O_3 , foi medida pelo método de quatro pontas, conforme descrito no capítulo anterior, seção 4.3.6. Os valores típicos são de ordem de $500 \Omega/\square$, no caso das amostras evaporadas termicamente e $100 \Omega/\square$ para aquelas preparadas com canhão eletrônico. Estas medidas foram efetuadas após o recozimento. Levando em conta os valores das espessuras, os valores de resistividades dos filmes de In_2O_3 ficam compreendidos na faixa de 10^{-2} a $10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$, o que é muito semelhante aos resultados encontrados na literatura [6]. Resistividades tão baixas permitem-nos crer que os nossos filmes são semicondutores quase degenerados.

A determinação do tipo de portadores do In_2O_3 , foi efetuada com método de ponta quente (ver capítulo anterior seção 4.3.6), e o resultado mostra que ele tem elétrons como portadores de cargas, portanto é do tipo n.

5.5 Aderência dos Filmes

Testou-se, finalmente, a aderência dos filmes aos diferentes tipos de substratos aplicando-se fita adesiva. Constatou-se que, de modo geral, a aderência é melhorada após o tratamento térmico, e que ela é melhor em substratos amorfos de vidro e de quartzo do que em silício monocristalino.

CAPÍTULO VI

CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E ÓPTICA DE HETEROJUNÇÕES DE $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si}$

Este capítulo tem por objetivo investigar as propriedades elétricas e ópticas das heterojunções $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si}$ por nós construídas. Tal investigação é feita por uma série de medidas como: características de $I \times V$ e de $\log I \times V$, tendo a temperatura como parâmetro, a capacitância da junção em função de tensão de polarização reversa e a resposta espectral. Os resultados destas medidas possibilitam-nos estabelecer o modelo de bandas de energia para a estrutura e compreender os mecanismos de condução na junção, e consequentemente determinar sua potencialidade como dispositivo fotovoltaico.

Na tabela 6.1 estão relacionadas as propriedades dos substratos de silício e filmes de In_2O_3 , das heterojunções mais representativas nas quais foram efetuadas as medidas.

TABELA 6.1

PROPRIEDADES DOS SUBSTRATOS DE SILÍCIO E FILMES DE In_2O_3
DAS AMOSTRAS DE HETEROJUNÇÕES

AMOSTRA	SILÍCIO			In_2O_3		TEMPERATURA (°C) TEMPO (MIN) DE TRATAMENTO TÉRMICO.	MÉTODO DE FABR.
	TIPO DE CONDUTIVIDADE	ORIENTAÇÃO CRISTALOGRÁFICA	$\rho (\Omega \cdot \text{cm})$	Espessura (nm)	$R_f (\Omega/\square)$		
EB-1	n	< 100 >	≈ 10	180	220	400/30	CANHO DE ELÉTRONS
EB-2	n	< 100 >	≈ 10	180	340	500/30	
EB-3	n	< 100 >	≈ 10	180	340	500/30	
EB-4	n	< 100 >	≈ 10	180	160	400/30	
EB-5	n	< 100 >	≈ 10	180	160	400/30	
EB-6	n^+	—	0,015	180	180	400/10	
EB-7	p	—	1,5	180	—	400/15	
EB-8	p	—	1,5	180	—	400/15	
EB-9	p^+	< 111 >	0,015	180	—	400/10	
ET-1	n	< 111 >	$7 \approx 10$	150	550	600/20	EVAPORAÇÃO TÉRMICA
ET-2	p	< 100 >	15	180	—	600/20	
ET-3	n	< 100 >	$0,1 \approx 1,0$	180	630	600/20	
ET-4	n	< 111 >	$7 \approx 10$	150	550	600/20	
ET-5	n	< 111 >	$7 \approx 10$	150	550	600/20	

Todos estes dispositivos foram montados em suportes T-05, como já mencionamos no capítulo IV.

6.1 Características IxV

Estas medidas foram feitas com o arranjo experimental mencionado no capítulo IV, secção 4.3.7. Nas figuras 6.1 a 6.7 estão seleccionados alguns resultados típicos, mostrando as curvas IxV no escuro e sob iluminação para dispositivos com diferentes propriedades do substrato de silício (tipo de condutividade e resistividade) ou diferentes métodos de preparação (Evaporação térmica ou por canhão de elétron), como podemos verificar na tabela 6.1.

É fácil de notar nas figuras que ambos os tipos de heterojunção, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-p}$ e $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-n}$, são junções retificadoras, exceto quando o substrato de silício é tipo p^+ (ver fig. 6.4), que forma com In_2O_3 uma junção ôhmica. No caso de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-n}$ a polarização direta ocorre quando o filme de In_2O_3 é polarizado positivamente, e no caso de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-p}$ ocorre justamente o contrário. Comparando os gráficos podemos fazer ainda seguintes observações:

- 1) Na heterojunção $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-n}^+$ (EB-6) a corrente reversa começa a crescer rapidamente quando as tensões reversas são superiores a 0,4V. Isto não aconteceu com os dispositivos feitos com substratos de silício de resis

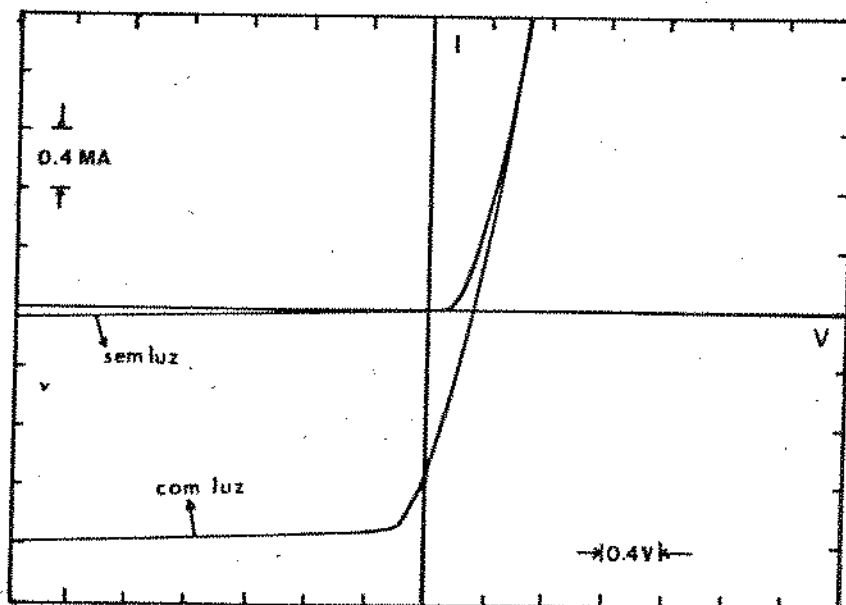


Figura 6.1- Curva característica IxV do dispositivo EB-2 de silício tipo n de resistividade igual a 10 .cm(canhão de elétrons).

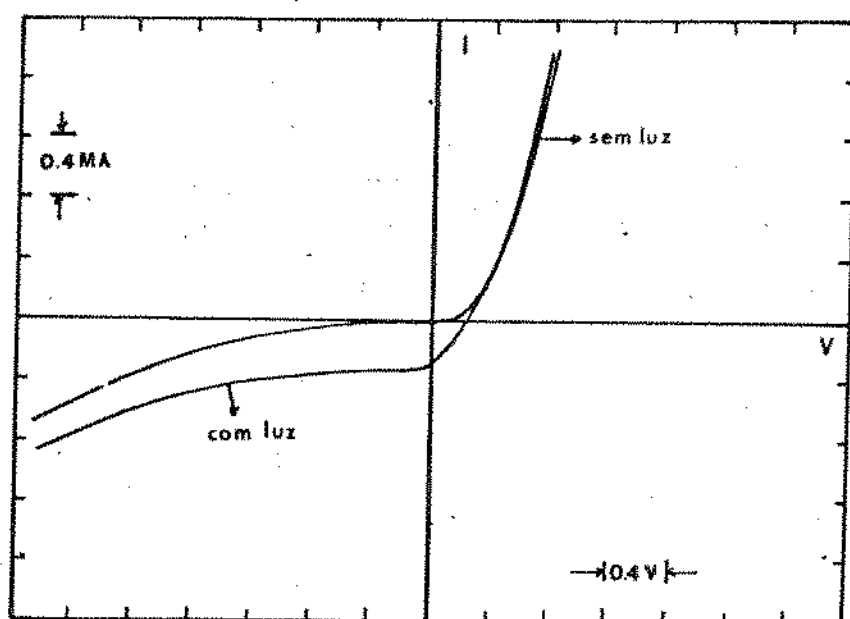


Figura 6.2- Curva característica $I \times V$ do dispositivo EB-6 de silício tipo n de resistividade igual a 0.015 .cm(canhão de elétrons).

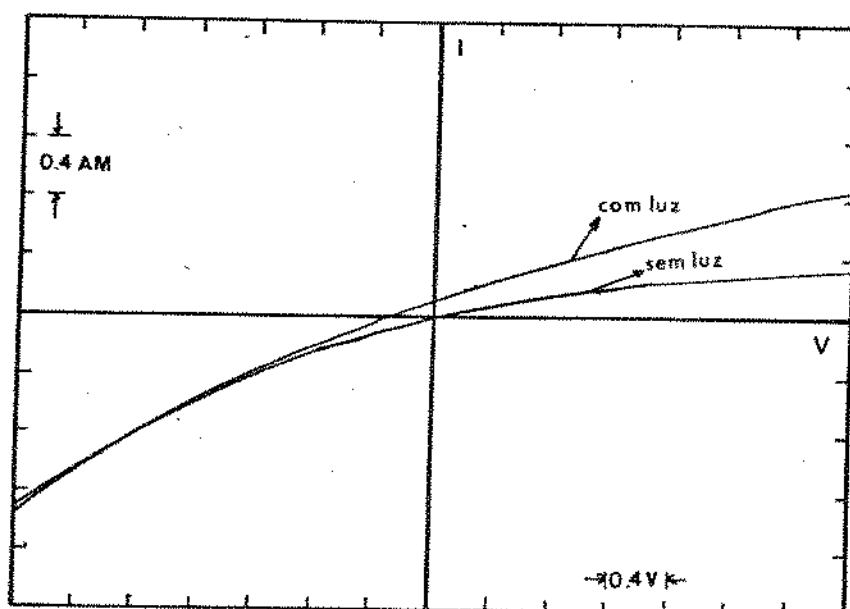


Figura 6.3- Curva característica $I \times V$ do dispositivo EB-7 de silício tipo p de resistividade igual a 1.5 .cm(canhão de elétrons).

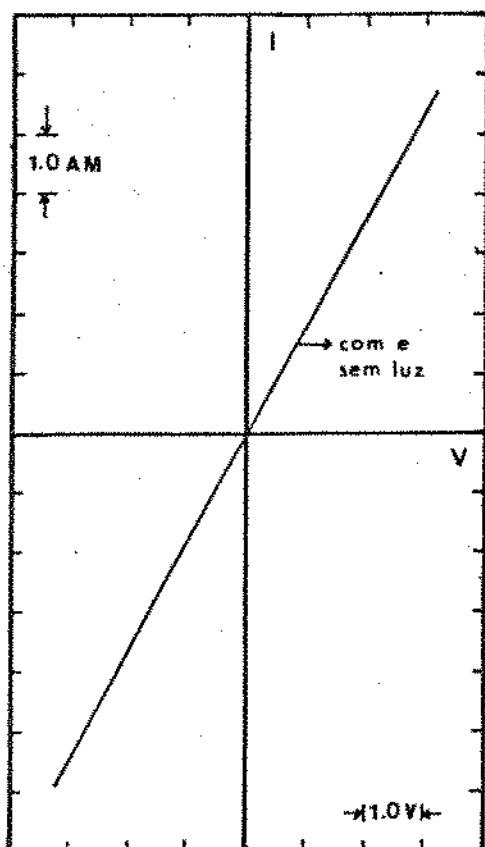


Figura 6.4- Curva característica $I \times V$ do dispositivo EB-9 de silício tipo p de resistividade igual a 0.015 .cm (canhão de elétrons).

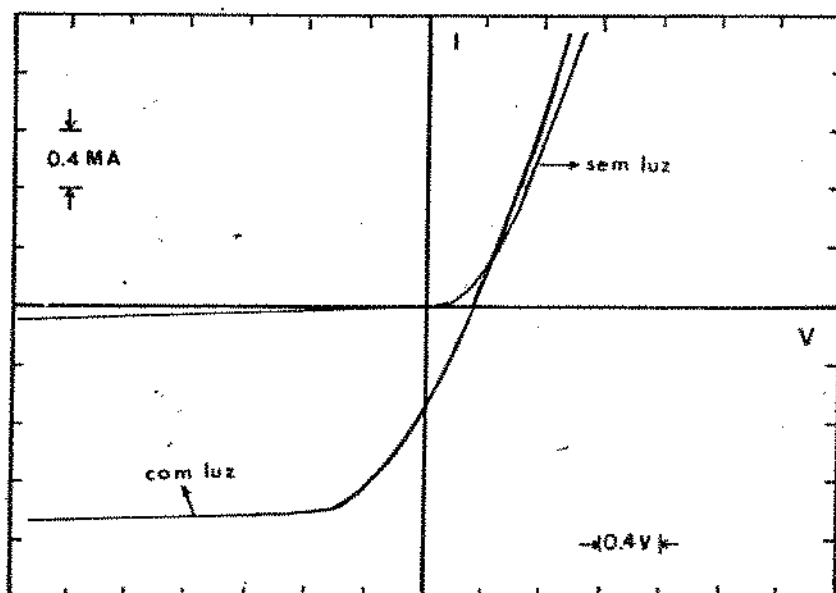


Figura 6.5- Curva característica $I \times V$ do dispositivo ET-2 de silício tipo n de resistividade igual a 15 .cm (evaporação térmica).

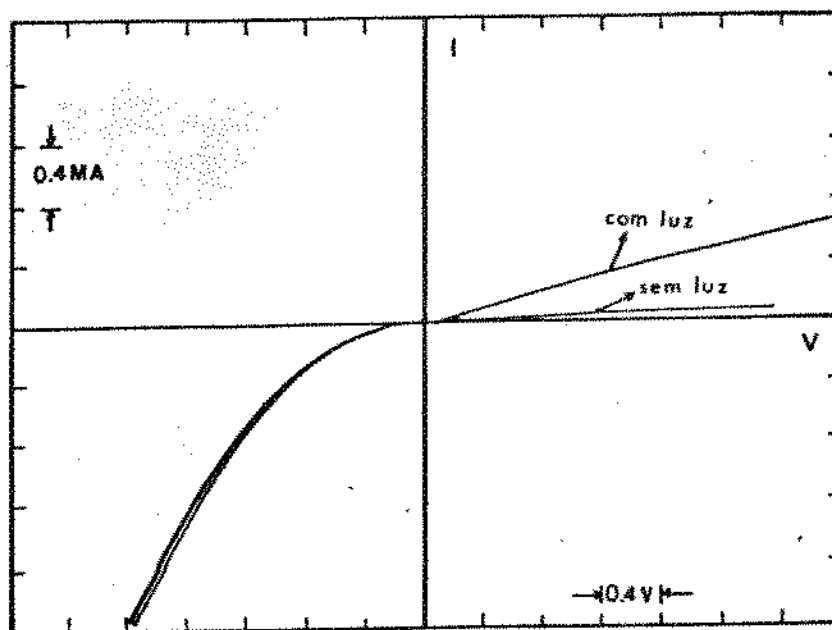


Figura 6.6- Curva característica $I \times V$ do dispositivo ET-2 de silício tipo p de resistividade igual a 15 $\Omega \cdot \text{cm}$ (evaporação térmica).

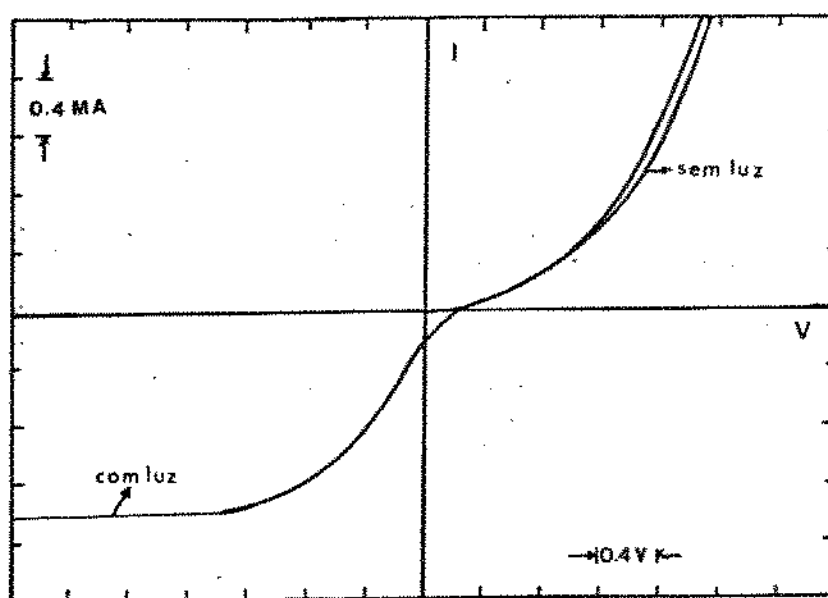


Figura 6.7- Curva característica $I \times V$ do dispositivo ET-5 de silício tipo n de resistividade igual a 10 $\Omega \cdot \text{cm}$ (evaporação térmica).

tividade mais elevada como EB-2 e ET-1, nos quais a corrente reversa cresce com a tensão reversa de forma lenta e linear.

ii) Se compararmos os tres dispositivos EB-9, EB-7 e ET-2 em que os substratos de silício tipo p tem resistividade, respectivamente 0,015 Ωcm , 1,5 Ωcm , e 15 Ωcm , notamos que o primeiro formou-se uma junção ôhmica, como já mencionamos, o segundo apresenta uma pobre retificação, sendo a corrente reversa fortemente dependente da tensão aplicada. Só o terceiro tem a melhor forma de retificação mas apresenta ainda uma resistência série elevada.

iii) Sob iluminação no caso do $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-n}$ (EB-2 e ET-1) a densidade de corrente reversa com luz se desloca paralelamente à densidade de corrente de escuro. No caso de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-p}$ (EB-7 e ET-2) a corrente aumenta com o crescimento da tensão reversa, mas não aparece no quarto quadrante. No caso de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-n}^+$ (EB-6), a fotocorrente tende a se aproximar da corrente de escuro na alta polarização reversa. O efeito de supressão de fotocorrente no quarto quadrante é observado na amostra ET-5 apresentado na fig. 6.7.

6.2 Resistência Série

As medidas de resistência em série foram feitas com a mesma montagem usada no traçado das curvas de $I \times V$, fazendo-se indicar vários níveis de intensidade de luz incidente sobre as amostras, conforme método proposto por Handy [46] para a determinação, da resistência série. Este método consiste em marcar sobre cada curva $I \times V$ um ponto a uma corrente deslocada de ΔI em relação à respectiva corrente de curto circuito, I_{sc} . A família destes pontos constitui uma reta cuja inclinação em relação ao eixo y determina a resistência série (R_s) da heterojunção sob teste. A figura 6.8 mostra um resultado típico deste procedimento experimental. Os valores de R_s assim determinados para as diversas amostras estão relacionadas na tabela 6.2.

Verifica-se, então, que todas as amostras apresentam resistência série elevada (superior à 55 Ω). A busca da origem desta alta resistência se faz através da avaliação de seus dois principais contribuintes: a resistência dos contactos de metalização, com o filme de In_2O_3 , e com o substrato de silício, e a resistência introduzida pelo fluxo lateral de corrente no filme de In_2O_3 .

A primeira resistência pode ser analisada a partir da análise do comportamento da amostra EB-9 que se mostrou um contacto ôhmico com uma resistência série igual a 5.5 Ω (ver figura 6.4). Considerando-se que tanto substrato como a resistência do filme de In_2O_3 , são desprezíveis ($\approx 0,005 \Omega$), pode-se supor que a maior contribuição para a resistência série provem dos contactos superiores e inferiores. Devemos considerar, no entanto, que este valor de 5.5 Ω é apenas uma estimativa para a resistência de contacto, uma vez que medidas diretas deveriam ser efetuadas para mostrar se comportamento para substratos de diferentes resistividade.

A segunda resistência é a resistência da folha (R_f) do filme de In_2O_3 , uma vez que a metalização só recobre parcialmente a superfície da junção, os portadores de corrente, depois de atravessar a junção, são obrigados caminhar transversalmente no filme até atingir os contactos de metalização. Esta resistência depende da resistência de

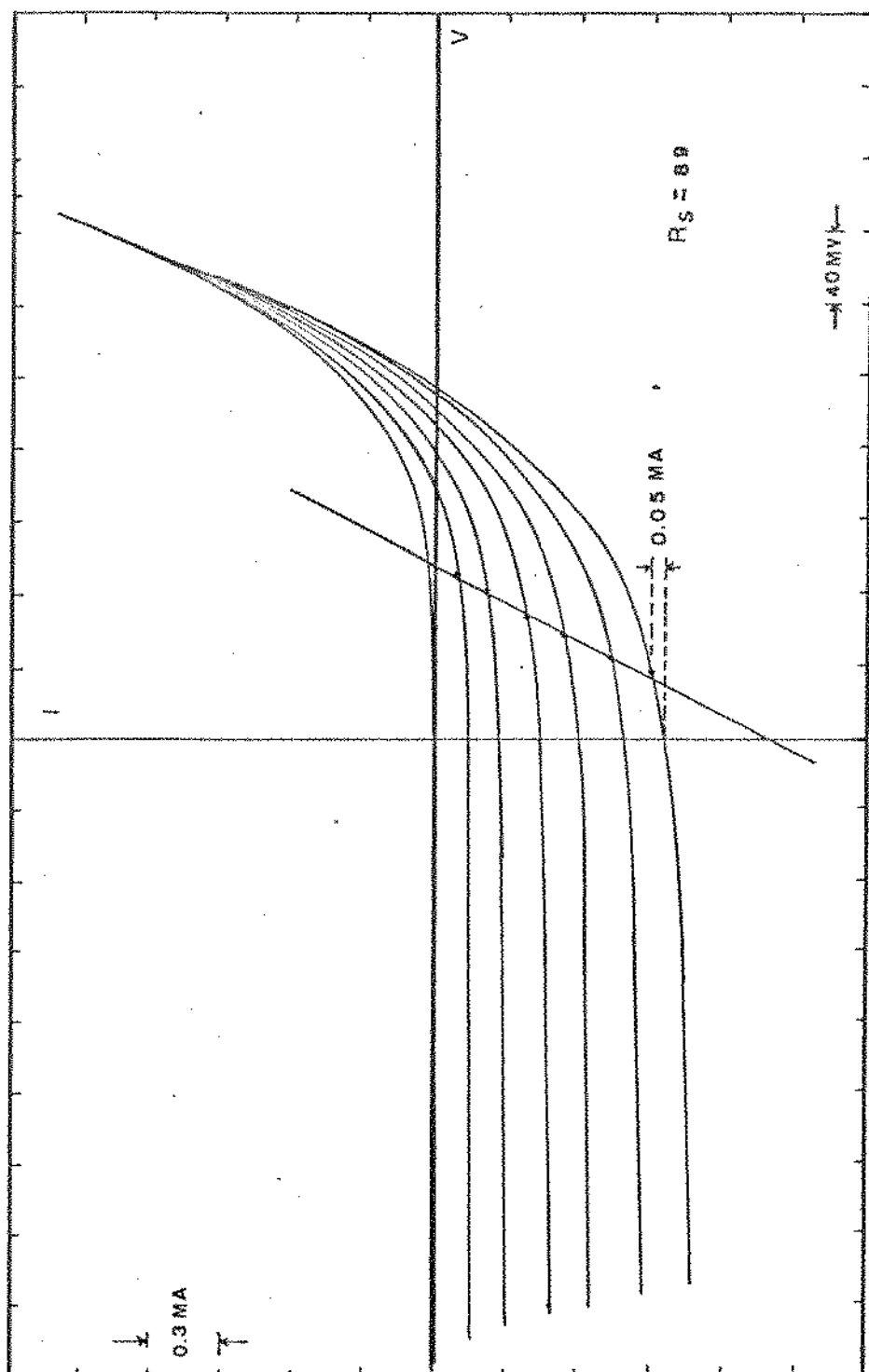


Figura 6.8- Determinação da resistência série pelo método de Hand (diapostivo EB-4).

folha, R_f , do filme de In_2O_3 e da geometria da célula e dos contactos metálicos.

Como mostra a figura 3.3, as nossas amostras tem dois tipos de geometria e dimensão. No primeiro o contacto de metalização tem forma de uma barra e localiza-se perto da borda, no segundo o contacto de metalização tem forma quadrada e localiza-se no centro da amostra.

Para amostras com o primeiro tipo de geometria podemos aplicar o modelo desenvolvido por N.C.Nyeth [47] para calcular R_f com boa aproximação. Este modelo basicamente calcula a resistência de folha R_f , relacionando a potência dissipada no filme com a fotocorrente gerada pelo dispositivo (efeito Joule). Tem a seguinte forma simplificada:

$$R_f = \frac{1}{3} \cdot \frac{a}{b} \cdot R_{\square} \quad (6.1)$$

onde $R_{\square}$ é a resistência por quadrada do filme e os valores de a e b estão especificados na figura 4.3.

Para amostras do segundo tipo, aproximamos os quadrados por circunferência, de modo a facilitar o cálculo de R_f usando o mesmo raciocínio do N.C.Nyeth. Na figura 6.9 é mostrada a aproximação em questão:

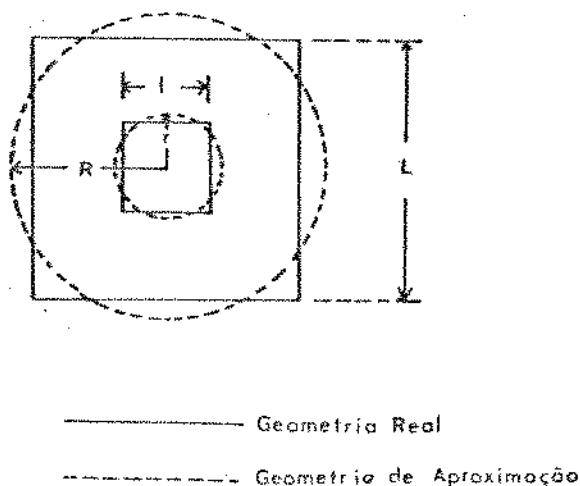


Figura 6.9- A geometria real de amostra e a geometria aproximada para o cálculo de R_f

onde os valores de R e r são calculados da seguinte forma:

$$L = \sqrt{r} R \quad (6.2)$$

$$l = \sqrt{r} r \quad (6.3)$$

A expressão final a que chegamos com este cálculo é:

$$R_f = \frac{-1}{\pi L} R_D \left[\frac{7}{6} - \frac{l}{L} - \frac{l^2}{2L^2} - \frac{l^3}{3L^3} - \ln \frac{L}{l} \right] \quad (6.4)$$

Na tabela 6.2 mostram os resultados do cálculo da resistência da folha do filme de óxido de índio para as diversas amostras, obtidos com as expressões 6.1 e 6.4 de acordo com sua geometria. Comparando-se estes resultados com a resistência série total determinada experimentalmente, pode-se verificar que a resistência de folha R_f é a maior responsável pela elevada resistência série das nossas amostras.

TABELA 6.2

VALORES DA RESISTÊNCIA SÉRIE MEDIDA (R_s), DA RESISTÊNCIA DE FOLHA
CALCULADA (R_f) E DA RESISTÊNCIA DE CONTACTO (R_c)

AMOSTRA	R_f (Ω)	R_s (Ω)	R_c (Ω)
EB - 1	56	98	~ 5,5 Ω (conforme a avaliação descrita na página)
EB - 3	86	117	
EB - 4	41	89	
EB - 5	41	51	
ET - 1	183	181	

6.3 Característica $\log I_xV$

As características do logaritmo da corrente versus tensão de polarização $\log I_xV$, tendo a temperatura como parâmetro, foram obtidas para várias temperaturas entre a do nitrogênio líquido e a ambiente, utilizando-se o esquema experimental a apresentado no capítulo IV seção 4.3.8. Resultados típicos para as heterojunções de $In_2O_3/Si-n$ são mostrados nas figuras 6.10 e 6.11, onde se veem as características lo garítmicas das correntes direta e reversa.

Pelas figuras 6.10 e 6.11 podemos obsevar que a corrente diminui com o a baixamento da temperatura, tanto na região de polarização direta como na reversa. Nes ta última as curvas são aproximadamente paralelas nas diferentes temperaturas. Para polarização direta podemos distinguir nas características $\log I_xV$ três regiões dife rentes: a região I, para corrente maiores que $3 \times 10^{-4} A$, a região II, para corrente en tre $3 \times 10^{-4} A$ e $8 \times 10^{-6} A$ e a região III para correntes inferiores a $8 \times 10^{-6} A$.

Na região I, as curvas tendem a inclinar para a direita, indicando um ma ior efeito da resistência série nas tensões mais alta. Na região II, as curvas consi tituem uma família de retas com inclinações que dependem da temperatura. Podemos ex pressar o $\log I_xV$ nesta região por uma equação do tipo:

$$I = I_0 (e^{\beta V} - 1) \quad (6.5)$$

onde I_0 e β são respectivamente os coeficientes linear e angular desta família da re ta. Na tabela 6.4 estão relacionados os valores de I_0 e β calculados a partir da fi gura 6.10. Estão mostrados também os valores do fator de diodo n calculados pela re lação:

$$n = \frac{q}{\beta kT} \quad (6.6)$$

Na região III, as curvas se aproximam e tendem a ficar paralelas ao eixo de corrente. É a região da pequena polarização onde o fator (-1) na equação 6.5 come ça a se tornar importante.

Foram construídas também as curvas do logaritmo da fotocorrente de curto circuito I_{sc} com a tensão de circuito aberto V_{oc} , para diferentes intensidades lumi nosas. Os valores de I_{sc} e de V_{oc} foram extraídos de uma família de curvas I_xV , obtidas para diferentes níveis de iluminação, ilustrada pela figura 6.8. Na figura 6.12 está representada a curva $\log I_{sc} \times V_{oc}$ para a amostra EB-4. Na mesma figura foi colocada também a curva de $\log I_xV$ medida na temperatura ambiente, para a mesma amostra. Nesta figura observa-se que, em baixos níveis de iluminação ($I_{sc} = 10^{-8} A$), as curvas $\log I_{sc} \times V_{oc}$

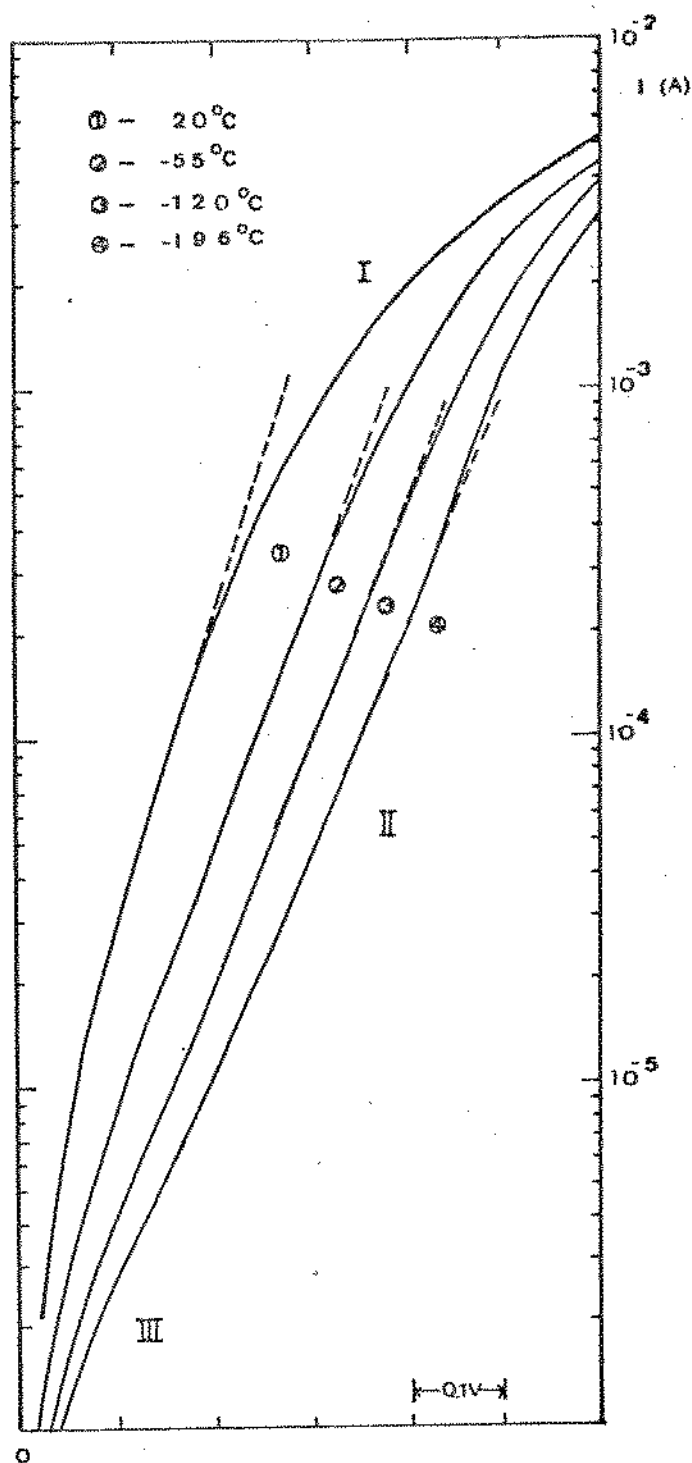


Figura 6.10- Curvas características de $(\log I \times V)_T$ de uma heterojunção de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si}$ (dispositivo EB-5), sob polarização direta.

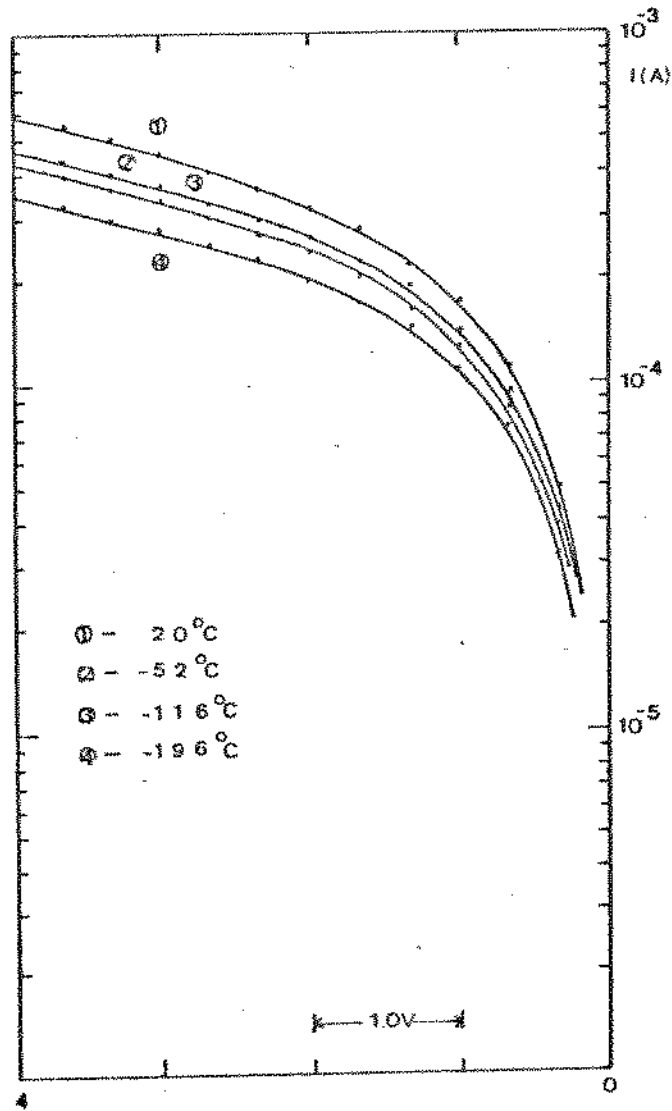


Figura 6.11- Curvas características de $(\log I \times V)_T$ de uma heterojunção de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-n}$ (dispositivo EB-5), sob polarização reversa.

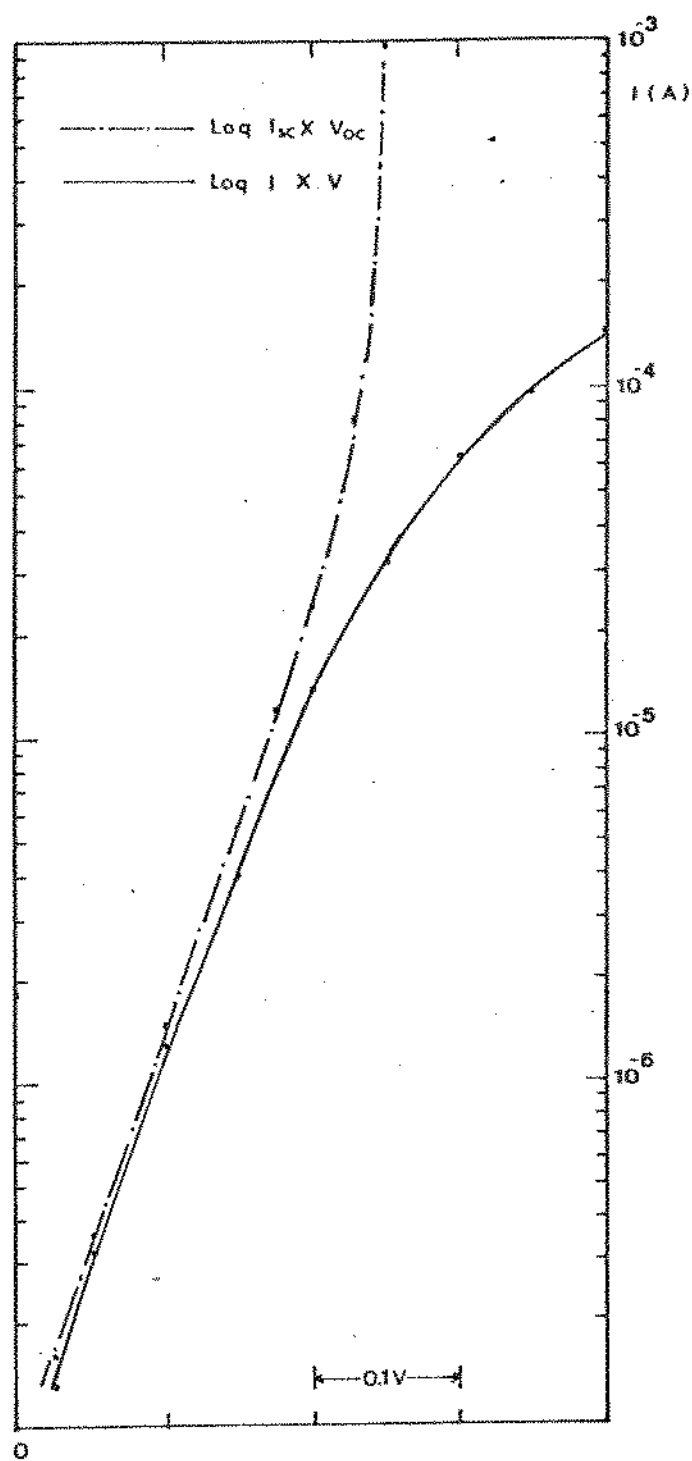


Figura 6.12- Curva característica de $\log I_{sc} \times V_{oc}$ e de $\log I \times V$ de uma heterojunção de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-n}$ (dispositivo EB-4).

e $\log I \times V$ coincidem. Para maiores intensidades de luz a curva $\log I_{sc} \times V_{oc}$ constitui, uma reta, enquanto que a curva $\log I \times V$ se inclina para a direita.

6.4 Características CxV

As medidas de capacitância da junção foram realizadas seguindo-se os procedimentos descritos no capítulo IV, secção 4.3.9.

Na figura 6.13 está mostrado um resultado típico da medida da capacitância em função da tensão de polarização, obtidas para uma amostra de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-n}$ usando-se duas diferentes frequências: 300 KHz e 1.0 MHz. Observa-se que em ambas as curvas a capacitância da junção decai com o aumento de tensão reversa e a capacitância é menor quanto maior for a frequência do sinal da medida. Na mesma figura estão também representadas as curvas características de $\frac{1}{C} \times V$, as quais são retas, tanto na frequência da medida 300 KHz como na de 1 MHz. Ambos se mantêm paralelas em boa aproximação, confirmando a validade do modelo de junção abrupta sugerido para este tipo de heterojunção no capítulo III (ver página).

TABELA 6.4

VALORES DE I_0 , β e n PARA AMOSTRA EB-5 (FIGURA 6.10)

T (°C)	I_0 (A)	β (V^{-1})	n
20	$3,4 \times 10^{-6}$	21,03	1,88
-55	$1,6 \times 10^{-6}$	16,92	3,15
-119	$8,0 \times 10^{-7}$	16,08	4,72
-196	$5,6 \times 10^{-7}$	14,96	10,07

Em algumas amostras as retas de $\frac{1}{C} \times V$, na região de baixa polarização ($V < 0,4$), se encurvam um pouco para cima, como é o caso de amostra EB-4 cuja medida de CxV está na figura 6.14. Observa-se também que o encurvamento é mais acentuado para as medidas na frequência de 300 KHz.

Uma vez atestada a validade do modelo de junção abrupta para a nossa heterojunção a partir de linearidade das curvas características de $\frac{1}{C} \times V$, calculamos algumas propriedades como a concentração de impurezas no substrato de silício (N_s) (ver equação 3.13) e determinamos a tensão de barreira da junção (V_D) pela extrapolação da reta de $\frac{1}{C} \times V$. Na tabela 6.5 estão relacionados alguns valores de V_D e N_s assim calculados. Para efeito de comparação, apresentamos também os valores de N_s determinados com as medidas de quatro pontas.

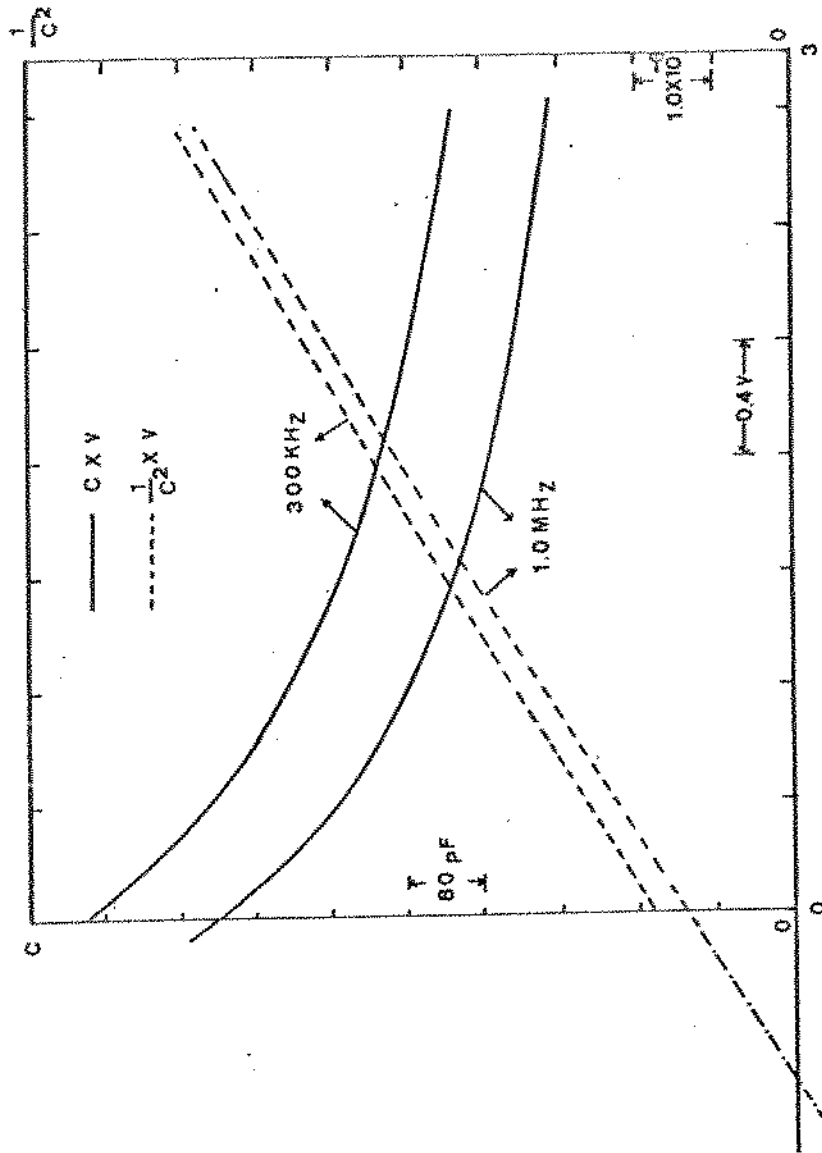


Figura 6.13- Curva característica de CxV e de $\frac{1}{C^2}xV$ para a heterojunção de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-n}$ (dispositivo EB-3), obtidas nas frequências de 1.0MHz e de 300KHz.

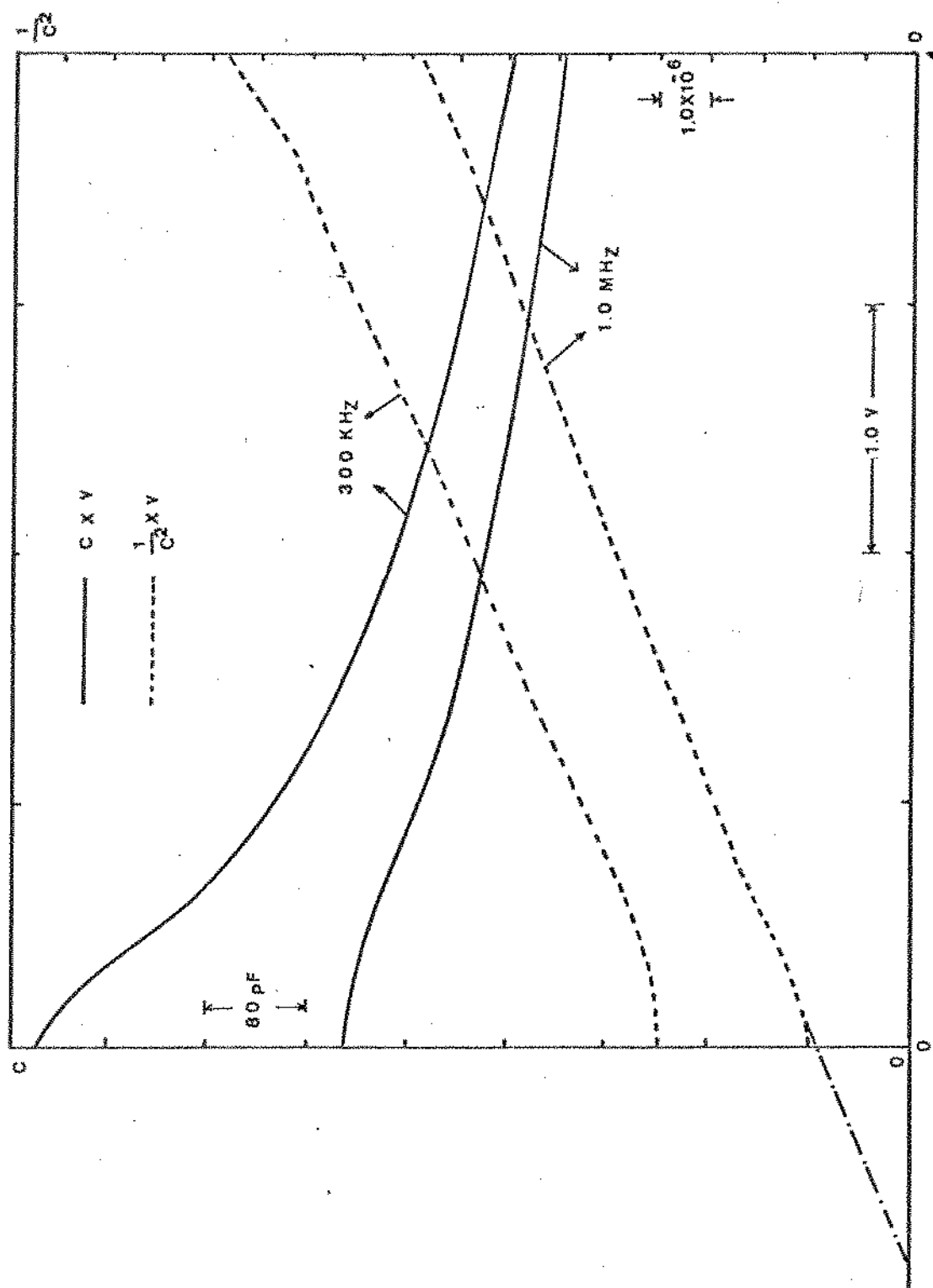


Figura 6.14- Curva característica de $C \times V$ e de $1/C \times V$ para a heterojunção de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-n}$ (dispositivo EB-4), obtidas nas frequências de 1.0 MHz e de 300 KHz.

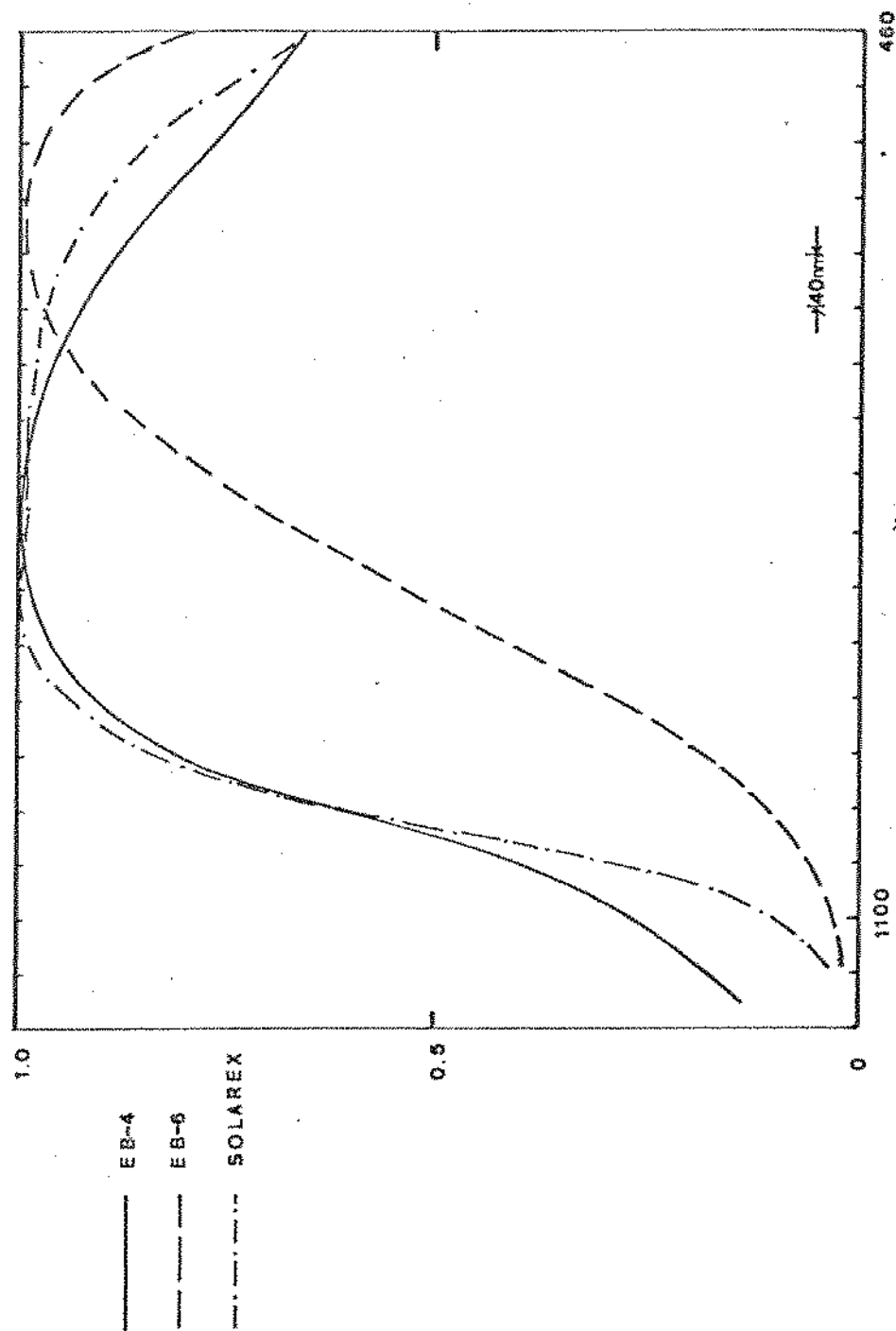


Figura 6.15- Resposta espectral relativa para células de heterojunção de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si}$ (amostras EB-4 e EB-6), e para célula de homojunção de silício para uso espacial (Solarex).

TABELA 6.5

PROPRIEDADES DE HETEROJUNÇÕES DE $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-n}$ DETERMINADAS A
PARTIR DE CURVAS DE $1/C^2 \times V$ OBTIDOS PARA 1 MHz

AMOSTRAS	ρ ($\Omega\cdot\text{cm}$) *	ρ ($\Omega\cdot\text{cm}$) **	N (cm^{-3}) *	N (cm^{-3}) **	V_d ** (V)
EB-1	3,5	6,0	$1,5 \times 10^{15}$	8×10^{14}	0,6
EB-4	6	8,0	8×10^{14}	6×10^{14}	0,7
EB-2	6	8,7	8×10^{14}	$5,5 \times 10^{14}$	0,9
EB-3	6	10,0	8×10^{14}	$4,8 \times 10^{14}$	0,6
ET-1	10	18,0	5×10^{14}	$2,8 \times 10^{14}$	1,2

* valores obtidos por 4 pontas.

** valores obtidos de $1/C^2 \times V$.

6.5 Resposta Espectral

As medidas de resposta espectral foram feitas conforme a descrição do arranjo experimental no capítulo IV seção 4.3.10. Na figura 6.15 estão mostrados alguns resultados típicos para a célula de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-n}$ (Amostra EB-4 e EB-6). Na mesma figura está representada também a resposta espectral de uma célula solar comercial de homojunção de silício (substrato monocristalino tipo p de resistividade igual $1.0 \Omega\text{cm}$ e profundidade de junção aproximadamente $0,1 \mu\text{m}$), fabricada pela Solarex para o uso espacial. Comparando as respostas observamos que a estrutura de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-n}^+$ (amostra EB-6) responde com menor intensidade de fotocorrente na região infravermelha próxima ($\lambda > 700 \text{ nm}$), enquanto que na região dos comprimentos de onda curta a resposta de fotocorrente é melhor.

6.6 Propriedades Fotovoltáicas

As propriedades fotovoltáicas da heterojunção de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si}$ foram obtidas a partir das curvas $I \times V$ sob iluminação AM1 simulada ($100\text{mW}/\text{cm}^2$). A descrição desta medida experimental está no capítulo III, seção 4.3.7. Na determinação do rendimento da célula (η) e de outros parâmetros, tais como o fator de preenchimento (F.F), a tensão de circuito aberto (V_{oc}) e corrente de curto-circuito (I_{sc}), foi utilizado o método sugerido na página. Na tabela 6.6 estão relacionados alguns resultados mais significativos, onde o η é calculado sobre a área total da célula sem descontar a área ocupada pela metalização de contacto.

TABELA 6.6

PROPRIEDADES FOTOVOLTAICAS DA HETEROJUNÇÃO
DE $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si}$ SOB CONDIÇÕES AM1 SIMULADAS

AMOSTRA	ÁREA (cm x cm)	V_{OC} (V)	I_{sc} (mA)	F_1F (%)	η (%)
EB - 3	0,27 x 0,3	0,25	1,92	32	2,1
EB - 2	0,35 x 0,3	0,24	1,50	32	1,2
EB - 8	0,35 x 0,3	0,24	1,80	27	1,6
EB - 1	0,35 x 0,3	0,24	1,5	28	1,1
EB - 5	0,35 x 0,3	0,036	0,12	—	< 0,1
EB - 7	0,35 x 0,3	0,018	0,08	—	< 0,1
ET - 1	0,25 x 0,25	0,23	0,32	25	$\approx$ 0,4
ET - 4	0,25 x 0,25	0,32	0,36	25	$\approx$ 0,5

Observa-se que a heterojunção de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-n}$ tem, relativamente, melhor rendimento que a de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-p}$, apesar de que os melhores resultados ainda estão muito pequenos em comparação com os das células comerciais. Um dos fatores que influem na baixa eficiência das nossas células é o baixo valor de F.F. Por sua vez, isto é devido, em grande parte, a alta resistência série que as células apresentam.

CAPÍTULO VII

ANÁLISE DOS RESULTADOS E CONCLUSÃO

Neste último capítulo analisaremos as propriedades dos filmes de óxido de índio por nós construídos, com base nos resultados das caracterizações a que foram submetidos. Tentaremos também interpretar os resultados das medidas elétricas das heterojunções de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si}$ baseando-nos nos modelos de banda de energia discutidos no capítulo III. Finalmente alguns comentários e sugestões serão apresentados na última seção.

7.1 Análise dos Resultados dos Filmes de In_2O_3

Os resultados obtidos para as propriedades físicas e elétricas dos filmes de In_2O_3 , depositados pelas técnicas de evaporação térmica e de canhão de elétrons, permitem-nos concluir que trata-se de um semicondutor degenerado, tipo n com resistividade na faixa de 10^{-2} a 10^{-3} Ωcm . Observamos que os filmes produzidos com evaporação térmica apresentam resistividades ligeiramente mais elevadas que os obtidos por canhão de elétrons. Não há, aparentemente, uma forte dependência da resistividade com a temperatura de recozimento, ao menos na faixa de temperatura e tempos ensaiados (de 400°C a 600°C , por 10 a 30 min.). A transmitância se manteve acima de 85% na faixa do espectro de 300 nm a 2500 nm. Observamos que os filmes produzidos por evaporação térmica, de modo geral, exigiam temperaturas um pouco mais elevada para que ficassem transparente ($>500^\circ\text{C}$), enquanto que nos filmes obtidos por canhão de elétrons temperaturas de aproximadamente 400°C já eram suficientes para que se conseguisse a transparência.

Por ambos os métodos de fabricação obtivemos filmes policristalinos, na estrutura cúbica de corpo concentrado, e sem apresentar qualquer orientação preferencial, independentemente do tipo de substrato empregado. Também a dimensão dos grãos foi de mesma ordem de grandeza para ambos os métodos. Por outro lado, a análise química mostrou a contaminação dos filmes obtidos por evaporação térmica, onde os contaminantes provêm dos cadinhos de evaporação. A análise por ESCA não mostrou desvio estequiométrico na composição química do óxido, dentro, é claro, da capacidade de resolução do método.

O conjunto de resultados obtidos permite-nos concluir que os filmes produzidos se prestam às aplicações propostas em que se exige alta condutividade, alta transmitância e índice de refração adequado (2.1). Justifica-se seu emprego como janela à radiação, contato transparente e como camada antirefletora.

7.2 Análise dos Resultados de Heterojunções de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si}$

A partir das medidas de $I \times V$ para as diversas amostras construídas, como mostram as figuras 6.1 a 6.7, podemos observar que os dispositivos de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si}$ feitos tanto com substrato de silício tipo p como de silício tipo n apresentam características de retificação exceto quando o substrato é de tipo p^+ . Em ambos casos, o sentido de retificação está de acordo com a previsão do modelo de bandas de energia apresentado no capítulo III, seção 3.2. Estes diagramas mostram a diminuição da barreira de energia pela aplicação de um potencial positivo entre o filme de In_2O_3 e o silício, nas heterojunções de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-n}$, e pela aplicação de um potencial positivo entre o silício e o filme de In_2O_3 , nas heterojunções de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-p}$. Observamos também que a estrutura de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-n}$ apresenta características de retificação superiores às de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-p}$, tanto para os dispositivos construídos por evaporação térmica como por canhão de elétrons.

A corrente na região reversa apresenta comportamento diferente nos dispositivos sobre substratos n e naqueles sobre substratos n^+ . Nas heterojunções de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-n}$ a corrente reversa aumenta de forma lenta e linear, e é pouco sensível a temperatura (ver fig. 6.11), permitindo-nos supor que o mecanismo de condução é essencialmente predominado pelo tunelamento através do pico de potencial na banda de condução. Na heterojunção de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-n}^+$ a corrente reversa aumenta rapidamente quando as tensões reversas são superiores a 0,4V. Este comportamento reforça a suposição anterior de que a corrente reversa é predominada pelo mecanismo de tunelamento neste tipo de heterojunção, pois, sendo o silício de alta condutividade ($0,015 \Omega\text{cm}$), a barreira deve ser muito estreita graças à dopagem elevada. Quando a polarização reversa é aumentada a distância de tunelamento torna-se ainda mais curta aumentando, portanto, a probabilidade de tunelamento. Em consequência disto, aumenta também a corrente reversa (ver fig. 6.2). Esta dependência da corrente reversa com a tensão de polarização, no caso de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-n}$ sobre substrato de alta condutividade, também foi observada por T. Nagatomo e O. Omoto [11].

Para investigar com mais detalhe os mecanismos de transporte nas heterojunções de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-n}$, dado que estes dispositivos apresentaram um melhor desempenho como dispositivos fotovoltaicos, foram feitas as medidas de $(\log I \times V)_T$ nos sentidos direto e reverso nas diversas amostras, como exemplificam as figuras 10 e 11.

Pela figura 6.10 podemos identificar três regiões distintas nas curvas de $(\log I \times V)_T$ no sentido direto, como já mencionamos no capítulo anterior, sendo que na região de tensões mais altas (região I) temos a influência da resistência série, enquanto que na região de baixas tensões (região III) temos o efeito de fator $(-I_0)$. Na região II as curvas apresentam um comportamento linear, sendo que foram determinadas as coeficientes lineares e angulares desta família de retas, cujos resultados estão relacionados na tabela 6.4.

Podemos assim observar a pequena variação, com a temperatura, do coeficiente angular β da família de retas considerada. Isto nos indica que o mecanismo de condução predominante deve ser de tunelamento. Para confirmar este comportamento não térmico calculamos o fator de qualidade do diodo (n) para a família de retas. A grande variação de n no intervalo de temperatura estudado indica que o mecanismo de condução não deve ser essencialmente térmico, seja por difusão seja por geração e recom

10^{-5} A indicam que os mecanismos de condução de corrente determinados a partir das características de $\log I \times V$ são válidos na região, próxima a junção. Em correntes superiores que 10^{-5} , observa-se o efeito de resistência série na curva de $\log I \times V$.

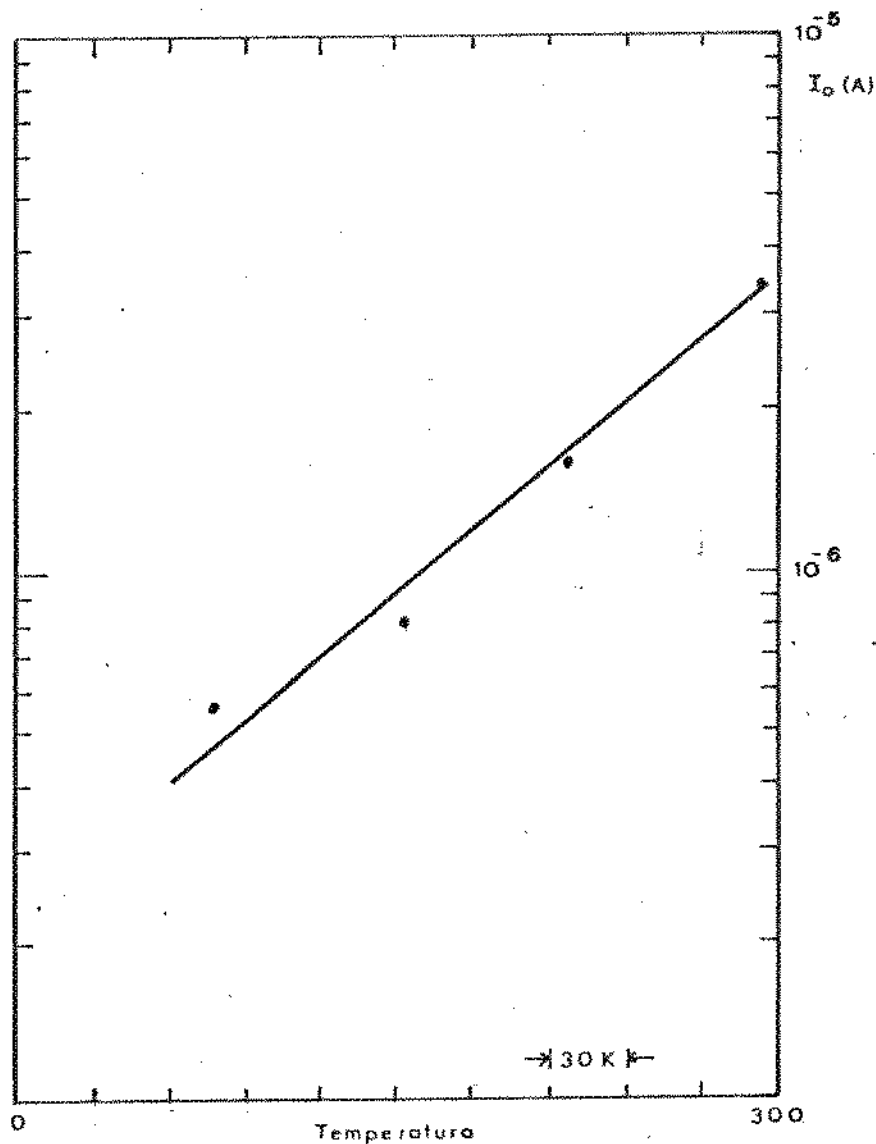


Figura 7.1- Curva $\log I_0 \times T$ para uma heterojunção de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-n}$ (amostra EB-5).

A linearidade das características de $\frac{1}{C} \times V$ das heterojunções de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-n}$, como mostra a figura 6.13 permite-nos concluir que se trata de uma junção abrupta como previsto pela teoria. A dependência da capacitância da junção com a frequência da medida evidencia a presença dos estados de interface nas nossas amostras conforme a afirmação de Donnelly e Milnes [48]. A existência destes estados de interface

binação.

Como já mencionamos no capítulo III existe dois modelos de mecanismo de tunelamento, tunelamento direto e tunelamento em múltiplas etapas por via estados de interface, a diferença entre estes dois mecanismos esta no valor de seu coeficiente angular, isto é, o valor de β da expressão 3.5:

$$\beta = \frac{8\pi}{3h} \left[\frac{m^* \epsilon_s S}{N_s} \right]^{1/2} \quad (7.1)$$

em que para o mecanismo de tunelamento direto, como não há perda de energia dos portadores ao atravessarem a barreira, o valor de S é unitário, e para o mecanismo de tunelamento em múltiplas etapas o valor de S representa a fração de energia perdida em cada etapa de tunelamento e recombinação. Para a amostra exemplifica (EB-5.) da figura 6.10, os valores de β determinados experimentalmente é da ordem de 16 para temperatura de -55°C e -119°C . Partindo deste valor determinamos que o valor de S é da ordem de 1.0×10^{-4} , o que implica em que o processo de transporte predominante seja o de tunelamento em múltiplas etapas.

Portanto, deve haver grande número de estados dentro da banda proibida na vizinhança da junção, através dos quais ocorre o tunelamento. Por outro lado, o comportamento linear, com a temperatura, do coeficiente linear das retas (valores obtidos pela extrapolação de I para $V=0$), como mostra a figura 7.1, também confirma a predominância deste mecanismo de condução, pois esta é de acordo com a previsão do modelo apresentado no capítulo III, equação 3.5.

O mecanismo de transporte para as heterojunções de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-p}$ segundo Anderson, conforme apresentado na seção 3.2 capítulo III, é denominado, pelo processo de recombinação, via estado de interface, dos elétrons provenientes da banda de condução do In_2O_3 , e das lacunas provenientes da banda de valência do silício. Não foi feita uma caracterização mais detalhada destas heterojunções, dado o pobre desempenho dos dispositivos construídos por nós, tanto por evaporação térmica como por canhão de elétrons, conforme mostrado nas figuras 6.3 e 6.6. Mas o comportamento ôhmico da amostra construídas sobre silício p^+ ($0,015\Omega\text{cm}$) (ver figura 6.4) de certa forma, demonstra a importância do mecanismo de condução através dos estados de interface nestas heterojunções de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-p}$. A região de depleção de lado de silício é bastante estreita quando silício é bem dopado, isto aumenta o número dos buracos tunelados para os centros de recombinação nesta região transformando, assim, um contato ôhmico.

A curva de $\log I_{sc} \times V_{oc}$ mostrada na figura 6.12 permite-nos observar o comportamento de mecanismo de condução na região de depleção do silício (ou na região perto da junção), sem ter os efeitos de resistência série que possa estar presente.

Naturalmente, isto somente é válido quando não tivermos a supressão de fotocorrente, caso em que a corrente não estará atravessando a junção. A coincidência entre a curva de $\log I \times V$ e $\log I_{sc} \times V_{oc}$ na figura 6.12 para corrente inferiores a

pode ser observada também na medida de $\frac{1}{C}$, xV da outra heterojunção de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-n}$ (ver figura 6.14) onde, na região de baixa polarização ($V < 0,4$), a curva de $\frac{1}{C}$, xV perde a forma linear e se desvia para cima, este efeito sendo mais acentuado nas medidas em baixa frequência (300KHz). Na frequência mais alta (1MKz) a curva $\frac{1}{C}$, xV se comporta de forma mais retílinea. Isto porque quaisquer efeitos devido aos estados de interface são minimizados quando se usa alta frequência uma vez que os estados de interface não conseguem acompanhar o sinal.

Com o mesmo argumento do parágrafo anterior, acreditamos que a extrapolação da tensão de difusão V_D , para $\frac{1}{C} = 0$, é mais correta nas medidas com frequência de 1,0 MHz. No entanto, os valores de V_D assim obtidos estão aparentemente elevados (ver tabela 6.5), se comparando aos valores relatados na literatura, os quais estão no entorno de 0,3 a 0,4V [6]. Isto reforça ainda mais a nossa tese de existência de um grande número de estados na interface da junção, os quais armazenam cargas e contribuem com um termo de capacitância, que levaria a valores aparentes de V_D elevados. Por outro lado, a determinação de concentração de impurezas no silício a partir da inclinação da reta $\frac{1}{C}$, xV nos leva a valores aproximados aos obtidos pela medida direta da resistividade do substrato, o que indica a validade do modelo mencionado.

Outro fenômeno que leva à suspeita de presença de uma camada de óxido na interface, além da medida de capacitância, é a supressão de fotocorrente que ocorre no quarto quadrante de IxV (ver capítulo III seção 3.3). A figura 6.7 mostra a curva característica de IxV de uma amostra em que este fato é observado. Aparentemente o crescimento desta camada de óxido está ligado com o tratamento térmico do dispositivo. As amostras que sofreram tratamento a temperaturas mais elevadas e durante intervalos de tempo mais longos apresentam mais nitidamente este comportamento.

A resposta espectral das heterojunções de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-n}$ apresentada na figura 6.15 demonstra que, para substratos de alta condutividade (10 Ωcm), temos o mesmo comportamento observado numa célula de silício monocristalino de uso espacial. Mas para substrato de baixa resistividade (0,015 Ωcm) temos grande perda na região dos comprimentos de onda mais longa (superiores a 700nm). Isto se deve ao fato de que os ftons de comprimentos de onda mais longa penetram mais no silício indo em regiões mais afastadas da junção para gerar portadores. Para os substratos com grande concentração de impureza (substratos de baixa resistividade) o comprimento de difusão dos portadores minoritários é pequeno e, conseqüentemente, um número menor de portadores fotogerados longe da junção consegue atingir sua região ativa, contribuindo para a fotocorrente.

A nossa melhor célula de óxido de índio sobre substrato de silício tipo n tem eficiência de aproximadamente 2%. A grande limitação do rendimento desta célula está no seu baixo valor de fator de preenchimento (F.F), menor que 35%, conseqüência do seu alto valor de resistência em série que, por sua vez, é devido a fina espessura do filme de In_2O_3 , como já foi comprovado. Se aumentarmos a espessura do filme diminuindo a resistência série devemos esperar que aumente o F.F até 70%. Neste caso a célula de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-n}$ apresentaria uma eficiência de aproximadamente 6% o que continua a ser um baixo rendimento. Isto é devido ao pequeno valor de V_{oc} , em torno de 0,25V, o que, por sua vez, é devido a pequena diferença entre as afinidades eletrônicas dos In_2O_3 e Si. Concluindo a heterojunção de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si-n}$ é uma estrutura de

pouca potencialidade como dispositivo fotovoltaico, em comparação a célula de silício de homojunção que geralmente apresenta valores de V_{oc} da ordem de 0,55V e eficiência de mais de 10%.

As poucas heterojunções de óxido de índio com substrato de silício tipo p que nós conseguimos construir são de péssima qualidade como dispositivos fotovoltaicos. Apresentam um rendimento menor que 0,1% como mostra a tabela 6.6. Isto é um fato que contraria os resultados até aqui publicados por outros grupos (ver tabela 1.1).

7.3 Conclusões

Se bem que os dispositivos construídos tenham apresentado baixas eficiências de conversão de energia, a identificação dos fatores limitantes bem como os resultados de caracterização permite-nos concluir que o trabalho atingiu os objetivos propostos no que segue:

i) Verificação da viabilidade das técnicas de obtenção de filmes de In_2O_3 , propostas no que se refere à qualidade dos filmes obtidos.

ii) Domínio das técnicas de obtenções citadas.

iii) Domínio dos diferentes processos envolvidos na fabricação das heterojunções.

iv) Viabilidade do emprego dessas estruturas para aplicações fotovoltaicas.

v) Identificação de fatores limitantes do rendimento das amostras construídas tais como:

v.a. alta resistência das células devido a:

- pequena espessura do filme de In_2O_3 .
- alta resistência de contatos.

Estes fatores poderão ser otimizados num trabalho futuro.

v.b. Formação de uma camada de SiO_2 na interface.

Este fator, se bem que incontornável do ponto de vista experimental, depende do processo de fabricação, estando a exigir mais pesquisa, conforme atestam também os resultados obtidos por outros grupos de pesquisa [31, 32, 33, 34].

Concluindo podemos afirmar que como resultado principal deste trabalho está o conhecimento de diferentes técnicas importantes para a obtenção de filmes de In_2O_3 , transparentes e condutores os quais tem várias aplicações tais como em:

1. Células solares.
2. Contatos transparentes para mostradores de cristal líquido ou outros.
3. Conversores de imagem.

REFERÊNCIAS

- [01] F.M.Swits, IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. Ed - 23, nº 7, 640 (1976).
- [02] M.S. Bae & R.V.D'Aiello, Appl. Phys. Lett 31, 285 (1977).
- [03] L.P.Hunt & V.D. Dosaj, 2nd E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, 98 (1979).
- [04] D.E. Carlson, IEEE Transaction on Electron Devices, Vol. Ed - 24, nº 4, 449 (1977).
- [05] S.Franz, G. Kents and R.L. Anderson, J. of Eletronic Materials, Vol. 6, nº2, 107 (1977).
- [06] R.L. Anderson, NSF/RANN/SE/AER74-19631/FE/75/3.
- [07] J.DuBow, D.Burk and J.Sites, Appl. Phys. Lett.29, 494 (1976).
- [08] H.J. Hovel, "Semiconductors and Semimetals", Vol.11, Solar Cells 10, (1975).
- [09] P.V. Santos, Tese de Mestrado, FEC - UNICAMP (1982).
- [10] H.Matsunami, D.Oo, H.Ito and T.Tanaka, Japan J.Appl. Phys. Vol. 14, nº 16, 915 (1975).
- [11] T.Nagatomo & O.Omoto, Japan J. Appl. Phys. Vol. 15, nº 1, 199 (1976).
- [12] J.P. Schunck & A.Coehe. Appl. Phys. Letter, Vol. 35, nº 11, 863 (1979).
- [13] A. I. Walik, V.B. Baranyuk and V.B. Manasson, Geliotekhnika, Vol. 16, nº 1, 1 (1980).
- [14] S. Ashok, P. P. Sharma and S.J. Fonash, IEEE Transactions on Electron Devices Vol. Ed - 27, nº 4, 725 (1980).
- [15] A.P.Genis, P. A. Smith, D.O.R. Singh and J. DuBow, IEEE Electron Device Letters, Vol. EDL - 1, nº 8, 143 (1980).
- [16] J.C. Manificier & L. Szepessy, Appl. Phy. Letters, Vol. 31, nº 7, 459 (1977).
- [17] T.Feng, A.K. Ghosh and C. Fishman, J. Appl. Phys. Vol. 50, nº 7, 4972 (1979).
- [18] S. Ashok, S.J. Fonash, R. Singh and P. Nelly, IEEE Electron Device Letters, Vol. EDL - 2, nº 7, 184 (1981).
- [19] R.Singh, K.Rajkanan, D.E. Brodi and J.H.Morgan, IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. ED - 27, nº 4, 656 (1980).
- [20] T. Mizrah & D. Adler, IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. ED - 24, nº 4, 458 (1977).
- [21] L. Hsu & E. Y. Nany, 1st E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, 1100 (1977).

- [21] L.Hsu & E.Y.Wary, 1st E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, 1100 (1977).
- [22] W.G.Thompson & R.L.Anderson, Solid-State Electronic, Vol.21, 603 (1978).
- [23] G.Cheek, N.Inoue, S. Goodnick, A.Genis C. Wilmsen and J.B.DuBow, Appl. Phys. Letter, Vol.33 nº 7, 643 (1978).
- [24] M.Wolf, Proceedings of The IRE, July, 1246 (1960).
- [25] R.L. Anderson, IBM J.Rev. July, 283 (1960).
- [26] A.G. Milnes and D.L. Feucht, "Heterojunction and Metal-Semiconductor Junctions", Academic Press (1972).
- [27] A.L. Fahrenbruch & J. Aranovich, "Topics in Applied Physics Vol. 31, Solar Energy Conversion", 277.
- [28] R.H. Rediker, S. Stopek and J.H.R.Ward, Solid-State Electronics, Vol. 7, 621 (1964).
- [29] A.R. Riben & D.L. Feucht, Solid-State Electronics, Vol. 9, 1055 (1966).
- [30] A.P. Mammana, Tese de Doutorado, EPUSP (1972).
- [31] J. Shewchun, J.DuBow, C.W. Wilmsen, R. Singh, D. Burk and J.F. Wager, J. Appl. Phys. Vol. 50 nº 4, 2832 (1979).
- [32] C.M. Garner & Y. D. Shen, J. Voc. Sci. Technol, Vol.14, 1985 (1977).
- [33] J.F. Wager & C.W. Wilmsen, J. Appl. Phys. Vol. 50 nº 6, 4182 (1979).
- [34] R.L. Anderson, Appl. Phy. Letters, Vol. 27, nº 12, 691 (1975).
- [35] C.E. Nickersham & J.E. Greene, Phys. Stat. Sol. (a) Vol. 47, nº 1, 329 (1978).
- [36] H.K. Müller, Phys. Stat. Sol. Vol. 27 - 723 (1968).
- [37] J.A. Thomson & V.L. Hedgcoth, J. Vol. Sci. Technol., Vol. 13, nº1, 117 (1976).
- [38] Instruções para Execução de Processos, IEP-023, LED-FEC-UNICAMP.
- [39] Instruções para Execução de Processos, IEP-014, LED-FEC-UNICAMP.
- [40] W.R. Runyan, "Semiconductor Measurements and Instrumentation", McGraw-Hill Book Company (1975).
- [41] L.C. Kretly, Tese de Mestrado, FEC-UNICAMP. (1978).
- [42] E. Staritzky, Anal. Chem., vol. 28, nº 4, 553 (1956).
- [43] J. H. W. de Wit, J. of Solid. State Chem., vol.8, 142 (1973).
- [44] R. L. Weiher & R. Leys, J. of Appl. Phy., vol. 37, nº 1, 299 (1966).
- [45] G. Rupprecht, Z. Physik, v. 139,S, 504 (1954).
- [46] R. J. Handy, Solid-State Eletr., vol. 10, 705 (1967).
- [47] N. C. Wyeth, Solid-State Eletr., vol. 20, 629 (1977).
- [48] Donnelly & Miller, IEEE Trans. on Eletron Devices, vol. ED24, nº 2., 62 (1967).