

TESE DE DOUTORAMENTO

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

CÉLULA SOLAR SIMPLIFICADA

Campinas, 07/07/87

Anne Corinna

*Este exemplar corresponde à
redação final da tese defendida
por ANNE CORINNA GOTTBERG e*

*aprovada pela comissão
julgadora em 01/07/87.*

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Campinas, da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Eng^a Elétrica

Alberto Martins Jorge

Orientador: Prof. Dr. Alberto Martins Jorge

- 1987 -

AGRADEÇO

de coração, àqueles que, no papel de aliados e adversários valorosos, ajudaram a trazerem, até aqui, o trabalho em células solares. E a todos aqueles que ajudarão ainda.

... o Sol nasce, cada dia, para todos.

(Moteus 5, 45)

Apoio financeiro foi dado por:

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP
TELECOMUNICAÇÕES BRASILEIRAS S/A - TELEBRÁS
FINANCIADORA DE ESTUDOS E PROJETOS - FINEP

Apoio para datilografia e desenho foi dado por:

Edna Servidone, Irene Chiqueto, Maria Auxiliadora Mazotini, Maria Lúcia Costa Cardoso e Maria Paulina Juliani.

Laboratório: Fátima de Castro Peis e Nidinalva Tamácia da Silva

Computação: Daniel Roseno da Silveira

RESUMO

Inicialmente é dado um histórico das células solares de silício monocristalino. A partir de dados de energia solar, de pré-requisitos para a obtenção do efeito fotovoltaico e de considerações sobre o silício e processos atuais em microeletrônica, são estabelecidos os objetivos específicos para obtenção, caracterização e modelamento de uma célula solar simplificada. Esta é construída sobre silício P a partir de filmes de organossilicatos centrifugados à temperatura ambiente. A difusão é realizada simultaneamente para arsênio e boro, a 1050° e diversos tempos de difusão, originando homojunções fotovoltaicas tipo NPP⁺. As características essenciais são estudadas em células de $3 \times 3 \text{ mm}^2$, sem camada antirefletora e com apenas um ponto de fio de $25 \mu\text{m}$ de alumínio como contato superior. É feito um modelamento através do qual podemos visualizar em cada camada, N, de depleção e P, a distribuição de minoritários resultante de geração, difusão e recombinação, assim como a corrente externa esperada em diferentes situações de absorção de fótons. O potencial destas células solares para desenvolvimento com a adição de novos processos pode ser estudado através das distribuições de minoritários e correntes totais em diversas condições de velocidade de recombinação.

Em apêndice são dadas as bases da interação do campo eletromagnético com junções de silício formando uma célula solar e uma alternativa de modelamento para a camada N.

ABSTRACT

Initially we give a small historical development of monocrystalline silicon solar cells. Then, the photovoltaic effect, the available solar energy, the silicon material and our possibilities in microelectronic processing are studied to establish the scope of this work. Doping sources are obtained from organosilicate films deposited by centrifugation at ambient temperature. The diffusion process and parameters are studied and simultaneous diffusion of arsenium and boron at 1050° at several times is used to obtain photovoltaic homojunctions NPP⁺. Their essential characteristics are studied in cells of $3 \times 3 \text{ mm}^2$ without antireflective coating and a point of aluminum wire of $25 \mu\text{m}$ diameter as upper contact.

In chapter IV we model the devices giving means to determine in each layer, N, depletion and P, the minority carriers distribution resulting from generation, diffusion and recombination, and the external current expected in different photon absorption conditions. The potential development of these solar cells by addition of new processes can be studied through the distribution of minority carriers and total currents in several situations of recombination velocity.

In the appendices the physical basis of interaction of eletromagnetic field with matter shaped in semiconductor junctions can be found, as well as an alternative modelling for the N⁺ layers effect on the total current.

CÉLULA SOLAR SIMPLIFICADA

CONTEÚDO

Resumo

Abstract

Capítulo I - Introdução	1
I.1. Histórico	1
I.2. A energia solar	2
I.3. O efeito fotovoltaico	2
I.4. Considerações sobre o silício	3
I.5. Considerações sobre os processos de microeletrônica	4
I.6. Objetivos do trabalho	5
I.7. Referências	6
Capítulo II - Difusão	7
II.1. Células Solares . Cálculo das condições de obtenção	7
II.1.1. Primeira questão motivadora	9
II.1.2. Cálculo dos parâmetros de uma junção N ⁺ P	10
a) Espessura da camada de depleção. b) Carga espacial . c) Po- tencial de junção	10
II.1.3. Cálculo da carga difundida	13
II.1.4. Cálculo do tempo mínimo para a difusão	14
II.2. Fundamentos dos processos de difusão	15
II.2.1. Difusão a partir de fonte infinita	15
II.3. Fontes de difusão	16
II.3.1. Filme de silicato de arsênio	17
II.3.2. Filme de silicato de boro	18
II.4. Aplicação às células solares	19
II.4.1. Opção de simplificação de processo	19
II.4.2. Cálculo dos parâmetros de difusão para nossas homojunções fotovoltaicas	19
II.4.3. Cálculo das constantes de difusão para 1050 ^o C [6,7,8]	20
II.4.4. Espessura de óxido de silício necessária para a utilização ... do modelo de fonte infinita	21
II.4.5. Cálculo dos perfis de difusão de boro, arsênio e fósforo a partir de fonte infinita. Aproximações.	22

II.6. Resultados experimentais	28
II.6.1. Homogeneidade da camada difundida	31
II.7. Referências	33
 Capítulo III - Célula Solar Simplificada	 35
III.1. Introdução	35
III.2. Construção de homojunções fotovoltaicas	35
III.3. Caracterização de células	39
III.3.1. Curva de voltagem/corrente	41
III.3.2. Resposta espectral	48
III.3.3. Curva log I x voltagem	48
III.3.4. Curva de capacitância contra voltagem	51
III.4. Estudos para o aumento da eficiência	54
III.4.1. Resistência série	55
III.4.2. Resistência paralelo	55
III.4.3. Divitricificação	57
III.5. Homogeneidade de células sobre uma lâmina	59
III.6. Associação de células	59
III.7. Conclusões	60
III.8. Referências	63
 Capítulo IV - Modelamento	 64
IV.1. Objetivos	64
IV.2. Suposições	64
IV.3. Determinação da corrente devida à iluminação	65
IV.3.1. Lacunas no material n	65
IV.3.2. Elétrons no material p	65
IV.3.3. Densidade de corrente de lacunas e elétrons	67
IV.4. Distribuição de minoritários na camada N	71
IV.5. Distribuição de minoritários na camada P	76
IV.6. Geração na camada de depleção	80
IV.7. Corrente total sob luz	80

IV.8. Interpretação dos resultados	82
IV.9. Comparação com valores experimentais	83
IV.10. Conclusão	35
IV.11 . Referências	86

Apêndices

A - Sol em semicondutores	87
B - Modelamento alternativo da geração de corrente devida à camada N	104

I.1. HISTÓRICO

Apresentamos alguns momentos da história das células solares no ocidente. Contam lendas que no mosteiro de Shinga-tsê, na Índia, se estudava efeitos do sol sobre silício em tempos imemoriais. Michael Faraday (1791-1867) conseguiu compreender e controlar os efeitos essenciais do campo elétrico e magnético (Apêndice A). James Clerk Maxwell (1831-1879) sintetizou esse conhecimento em expressões matemáticas que viabilizaram sua aplicação ampla em engenharia de semicondutores e radiações eletromagnéticas.

Algumas etapas importantes são as que seguem:

- 1817 - Berzelius identifica o selênio e em 1821 prepara silício pela primeira vez;
- 1839 - Alexander Edmond Becquerel [1] obtém diferença de potencial elétrico ao iluminar um de dois eletrodos imersos em substância eletrolítica;
- 1876 - Extensos trabalhos experimentais levam G. Adams e R.E. Day a detectar efeito fotovoltaico em junções de selênio, hoje muito utilizadas como sensores de luz mesmo tendo eficiências de conversão menores que 1%;
- 1914 - K. Baedeker mostrou que materiais que mais tarde seriam chamados semicondutores impuros deviam suas características elétricas à presença de imperfeições, na forma de átomos estranhos;
- 1930 - W. Schottky e C. Wagner propuseram modelos para imperfeições móveis e carregadas na rede cristalina;
- 1954 - Paul Rappaport sugere fotocélulas de silício como fonte alternativa de energia, e no mesmo ano M. Chapin, C.S. Fuller e F.L. Pearson obtém uma junção de silício capaz de transformar 4% da radiação luminosa incidente em eletricidade;
- 1957 - As células solares são lançadas ao espaço a bordo do Vanguard I, segundo satélite norte americano, e durante 6 anos enviam sinais à terra [2];
- 1973 - A crise mundial de energia leva a incentivos para desenvolvimento de silício mono e policristalino, silício amorfo hidrogenado, e de junções com compostos das colunas II e VI da tabela periódica em forma de filmes finos de teluretos e sulfetos de cádmio e cobre. Estuda-se o arseneto de gálio que pode ser usado para células sob iluminação concentrada de mais de 100 sóis. Surge o interesse por aplicações terrestres da conversão direta de energia junto com a consciência da necessidade de minimizar os danos que a transformação de energia cau

sa ao meio ambiente. A simplificação do processamento e o uso de materiais alternativos torna-se importante para a diminuição do custo.

Paralelamente, desde o aparecimento do acumulador elétrico de Fauré em 1881, buscaram-se formas de armazenar energia por meios eletroquímicos. Em 1899 Waldemar Jungner construiu uma bateria na qual era imerso um eletrodo positivo de níquel e um negativo de ferro em hidróxido de potássio [3]. Estas baterias e as de níquel-cádmio viabilizaram hoje, 1987, o uso de células de silício para experimentos com veículos movidos pela radiação solar [4].

1.2. A ENERGIA SOLAR

O sol é o gerador de todas as formas de energia atuais com exceção da nuclear. É o processo de fusão de quatro núcleos de hidrogênio em um de hélio que origina uma perda de massa de sol de 4 milhões de toneladas por segundo na forma de $3,8 \times 10^{26}$ watts de radiação nos comprimentos de onda entre 0,22 e 3,3 μm . Desta radiação 41% estão na faixa visível entre 0,4 e 0,7 μm , 50% no infravermelho acima de 0,7 μm e 9% no ultravioleta, abaixo de 0,4 μm [9]. A atmosfera absorve parte dos 1353 w/m^2 que a alcançam. Um metro quadrado na horizontal sobre a Terra pode receber até 1 kilowatt ao meio dia. Medidas em São Paulo, latitude $22^{\circ},53'$, longitude $47^{\circ},05'$, indicam recepção da 1660 kw/hora por ano por metro quadrado, chegando a 2580 kw/hora para sol acompanhado [5]. Os países se caracterizam por suas "horas-de-sol" em que a radiação é maior que 200 watts por metro quadrado. No Brasil há perto de 4000 horas por ano, a média em outros países é de 2500. A radiação total recebida sobre a Terra corresponde, por sua vez, a mais de vinte mil vezes a demanda atual de energia [1]. Desta radiação, que chega em fótons de energias diversas, os que têm energia maior que 1,1 e V podem ser absorvidos no silício cristalino.

1.3. O EFEITO FOTOVOLTÁICO

Este efeito consiste na obtenção de diferença de potencial e corrente sob a incidência de radiação luminosa. A luz produz lacunas e elétrons livres no semicondutor. Uma junção N+P interna forma um campo capaz de acelerar portadores minoritários que atravessam a junção e fluem por uma carga em circuito externo.

No apêndice A são estudados os princípios físicos do campo eletromagnético solar, do material semicondutor preparado em junções fotovoltaicas e da interação da radiação com a célula solar gerando corrente elétrica. Nos capítulos II e III são estudados os processos e realizadas as junções e no capítulo IV é proposto um modelamento.

1.4. CONSIDERAÇÕES SOBRE O SILÍCIO

O silício foi escolhido como substrato por ser, depois do oxigênio, o material mais abundante na Terra e, como semicondutor, o mais estudado. Hoje existem lâminas de silício em quantidades comerciais com diâmetro até 15 cm, livres de deslocamentos pelos standards da ASTM e com impurezas da ordem de partes por bilhão. A impureza mais significativa é o oxigênio, vindo dos suportes de quartzo para o crescimento. Entretanto, uma dose de oxigênio pode ser útil para neutralização de outras impurezas [6]. A espessura das lâminas deve estar perto de 300 μm para boa resistência mecânica. A tendência atual é buscar diâmetros maiores com maior pureza e uniformidade na estrutura cristalina.

Há outros estudos com material policristalino em que a vida média dos portadores gerados pelo sol é menor, e com silício amorfo hidrogenado de espessura da ordem de microns, hoje amplamente aplicado para dispositivos de consumo sob luz fluorescente.

Quanto aos dopantes, a tecnologia do silício usa principalmente o boro e o fósforo, o boro por ser a impureza mais difícil de extrair no crescimento do silício. Entretanto, ambos apresentam difícil acomodação na rede, introduzindo tensões e deslocamentos. Observa-se na tabela I.1 que arsênio seria melhor que fósforo, e alumínio e galio seriam melhores que boro para ajuste na rede. A escolha de fósforo tem sido feita devido ao maior conhecimento do processo de difusão desse material, mas as deslocamentos introduzidas por esse dopante são a causa de tempo de vida curta de portadores minoritários que devem se difundir até a junção P-N. Nós utilizamos substratos com boro, mas escolhemos o arsênio como dopante da camada N+ de células solares (Capítulo III).

RAIO DAS IMPUREZAS

ÁTOMO	RAIO (nm)
(Si)	(0,1176)
P	0,1070
As	0,1180
Sb	0,1350
B	0,0910
Al	0,1250
Ga	0,1250

Tabela I.1 - Raio atômico do silício e dopantes [7].

I.5. CONSIDERAÇÕES SOBRE OS PROCESSOS DE MICROELETRÔNICA

Mais de 90% da crosta terrestre é feita de metais silicosos incluindo quartzo, o óxido que fornece o silício utilizado para dispositivos semicondutores. Após a mineração o quartzo é quebrado e fundido num forno de eletrodos de carbono à temperatura de 1700°C . O carbono atrai o oxigênio deixando silício fundido, o silício metalúrgico, ainda com impurezas demais para uso em microeletrônica. Em seguida é transformado em pó, aquecido e permeado de gás HCl em reator de leito fluidizado, resultando em silanas que, destiladas, originam a triclorosilana e o tetracloreto de silício de grau eletrônico.

Para reaver silício policristalino da triclorosilana, na qual um átomo de hidrogênio e 3 de cloro estão ligados ao silício, é usado um reator a cerca de 1000°C . Quantidades controladas de hidrogênio e triclorosilana fazem liberar HCl e depositar silício sobre uma semente na câmara. As impurezas são da ordem de ppb e podem ser avaliadas superficialmente por medidas de resistividade e com maior confiabilidade por técnicas de fotoluminescência.

O crescimento de silício monocristalino dopado é feito pelo processo Czochralski em cadinho de quartzo e pelo processo de zona flutuante, utilizando a característica de alta segregação das impurezas. No primeiro deles cerca de 60 kg são fundidos a mais de 1410°C em ambiente protetor de argônio. Com a adição de quantidades exatas de silício monocristalino altamente dopado obtêm-se variações de resistividade. Uma semente orientada é puxada à velocidade que mantenha o diâmetro constante. Deve-se minimizar impurezas advindas do cadinho de quartzo, de zonas quentes, do gás argônio, e do silício policristalino.

Este é, em resumo, o processamento para a obtenção do substrato de silício P dopado com boro que é então cortado em lâminas (com 50% de perdas) e polido. O passo seguinte, difusão de arsênio para obtenção de uma camada N^+ e, simultaneamente de boro para uma camada P^+ posterior são tratados nos próximos capítulos.

Há, hoje, crescente preocupação com o potencial explosivo e contaminante de gases utilizados para camadas de silício, as silanas, e para dopagem em difusões, a arsina, a fosfina e diborana. Silana e diborana são pirofóricos, isto é, inflamam-se a temperaturas pouco mais altas que a ambiente [8]. Arsina e fosfina têm alto nível de toxicidade (a dose máxima para exposição diária é 0,05 e 0,3 ppm respectivamente). Outro fator importante para ampla produção de células solares é o custo do uso de gases que atualmente não são reciclados.

I.6. OBJETIVOS DO TRABALHO

A finalidade deste trabalho é contribuir com idéias para a realização de células solares em processamento simplificado. Os objetivos intermediários são:

- a) compreensão do efeito de incidência de radiação eletromagnética em semicondutores capazes de absorver. (Apêndice A);
- b) introdução à história dos dispositivos fotovoltaicos, aos materiais e aos processos utilizados em microeletrônica como base para decisões de construção e estudo detalhado do processo de difusão de arsênio e boro nas condições existentes no LED, UNICAMP;
- c) proposta de uma célula solar construída em um número reduzido de passos e com opções que diminuam o custo e a periculosidade do processamento; realização, caracterização;
- d) modelamento simplificado, comparação com os experimentos e indicação de caminhos para novos estudos.

I.7. REFERÊNCIAS

- [1] Enciclopédia Americana, Grolier Incorporated, 1986.
- [2] Fernando I. Fonseca, "Célula solar de silício para aplicações espaciais" Tese de mestrado I.F.Q. de São Carlos, 1985.
- [3] Wanning C.G., "Brasil, uma história de desenvolvimento contada em 50 anos", SAB NIFE, São Paulo, 1985.
- [4] Solarmobile - Edição especial "Schweitzer Illustrierte", 1985.
- [5] Ismail, Kamal - Comunicação pessoal, UNICAMP, 1984.
- [6] Peter H. Singer, "Crystal growing trends", em Semiconductor International, agosto/1986.
- [7] Celotti G., Nobili D. and Ostojica P., I. Mat. Sci. 9, 821, 1974.
- [8] Chuck Murray, "Improving Gas Handling Safety", em Semiconductor International, agosto 1986.
- [9] Enciclopédia Britânica, Vol. 20, Solar Energy.

II - DIFUSÃO

II.1. CONDIÇÕES DE OBTENÇÃO DE CÉLULAS SOLARES

Fótons de energia maior que 1,1 eV geram pares de portadores livres no silício. Para a obtenção de corrente em um circuito externo precisamos otimizar dois fatores:

- a) a criação de um desnível de potencial interno ao silício, essencialmente formando uma junção N⁺P;
- b) a recepção dos fótons até a um comprimento de difusão da junção.

Além disso, os contatos externos devem deixar passar os fótons e receber as cargas adequadamente. Para baixo custo, os processos de construção devem ser simplificados e o uso de vácuo e altas temperaturas devem ser minimizados.

Escolhemos, para este trabalho, o processo de difusão de arsênio e boro em lâminas de silício tipo P, orientação <111> e resistividade nominal 1,5 Ωcm. As fontes de difusão foram arsênio e boro-silicatos depositados por centrifugação a partir do estado líquido. Foram realizadas difusões simultâneas no centro de uma região de 30 cm mantida à temperatura de 1050^o ± 5^oC. A principal variável experimental foi o tempo de difusão.

Teoricamente, propomos uma questão motivadora e fatores a considerar no dispositivo e na dinâmica da difusão. A apresentação neste capítulo é parte de um trabalho mais amplo em difusão para células solares e tratará da aproximação de difusão a partir de fonte infinita sem considerar retardamento por oxidação simultânea [16,17].

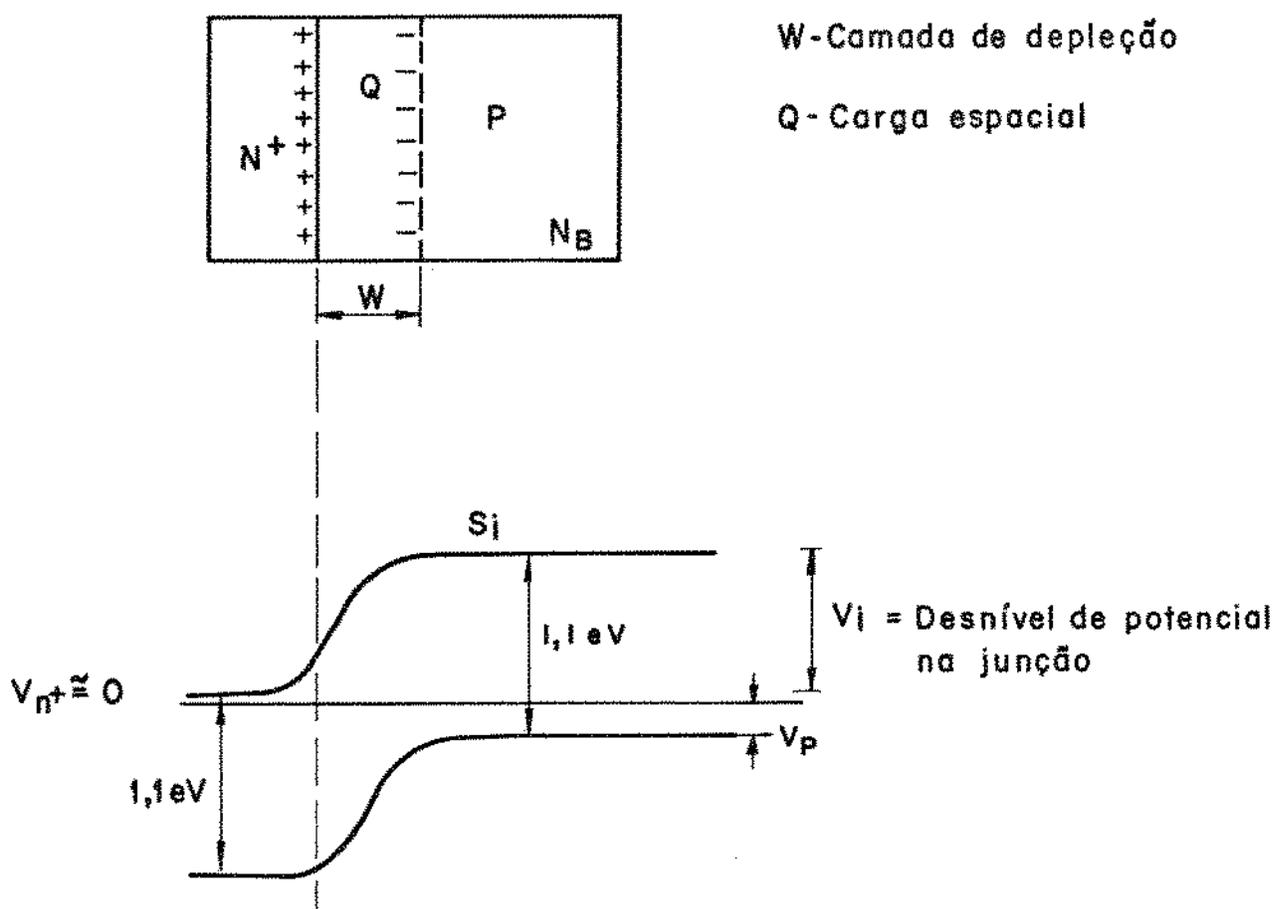
Norteamo-nos pelas seguintes suposições:

- desejamos construir células N^+P . A corrente sob luz será dada pelos minoritários que atravessem a junção;
- supondo fonte infinita, a camada superficial está no limite da solubilidade sólida;
- a camada superficial tem dopantes suficientes para ser considerada degenerada;
- buscamos um tempo mínimo para a formação de uma região N^+ quase neutra, dentro destas hipóteses. Para isso comparamos o total de portadores difundidos na região N^+ com o limite de carga espacial. O número de portadores na região N^+ deve ser muito maior que o número de portadores varridos para fora.

II.1.1. QUESTÃO MOTIVADORA

Qual será o tempo mínimo de difusão para se obter uma junção N⁺P a partir dos substratos fontes e fornos ao nosso dispor?

Os fatores a considerar estão na figura 1 e são calculados em II.1.2. com base nos conhecimentos atuais de microeletrônica [1].



$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon V_i}{qN_B}} \quad , \quad Q = qWN_B \quad , \quad V_i = \frac{E_g}{q} - V_p$$

Figura 1 - Junção N⁺P. Diagrama de Energia.

II.1.2. CÁLCULO DOS PARÂMETROS DE UMA JUNÇÃO N⁺P [1,2,3]

a) ESPESSURA DA CAMADA DE DEPLEÇÃO

Consideremos que numa junção N⁺P a região de depleção de cargas móveis está toda do lado P. A largura dessa região pode ser aproximada para [4].

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon V_i}{qN_B}} \quad (\text{II.1})$$

- W : largura da região de depleção.
 ϵ : permissividade de silício = 1.03×10^{-10} F/m
 V_i : diferença de potencial interno da junção.
 q : carga do elétron = $1,6 \times 10^{-19}$ C
 N_B : aceitadores do lado P, substrato (10^{16} /cm³ no caso de $\rho = 1,5 \Omega\text{cm}$).

Portanto,

$$W = 0,36 \sqrt{V_i} \quad \mu\text{m} \quad (\text{II.2})$$

Esta relação é válida para silício tipo P, de resistividade $\rho = 1,5 \Omega\text{cm}$.

b) CARGA ESPACIAL

Por unidade de área, temos [4];

$$Q = qWN_B \quad (\text{II.3})$$

Q : carga espacial (cm⁻²).

$$Q = 0,36 \times 10^{16} \sqrt{V_i} \text{ elétrons/m}^2 \quad (\text{II.4})$$

C) POTENCIAL DE JUNÇÃO

A diferença de potencial interna pode ser obtida a partir das dopagens dos lados P e N⁺, considerando-se que o nível de Fermi é constante através da junção em equilíbrio, e está na base da banda de condução do lado N⁺.

$$V_i = \frac{E_g}{q} - V_p \quad (\text{II.5})$$

V_p = potencial do nível de Fermi em relação à banda de valência do lado p.

E_g = banda proibida do Si = 1,1 eV

$$V_i = \frac{E_g}{q} - \frac{kT}{q} \ln \frac{N_V}{p_{po}} \quad (\text{II.6})$$

p_{po} = portadores majoritários, lado P.

N_V = número de estados, na banda de valência.

Observamos que o máximo potencial interno seria obtido com duas camadas degeneradas. Em geral não se escolhe esta situação pois o excesso de impurezas perturba a rede cristalina aumentando a recombinação de minoritários foto gerados. Como

$$p_{po} \cong N_B = 10^{16} / \text{cm}^3 = 10^{22} / \text{m}^3 \quad \text{para nossos substratos} \quad (\text{II.7})$$

temos:

$$V_i \cong \frac{E_g}{q} - \frac{kT}{q} \ln \frac{N_V}{N_B} \quad (\text{II.8})$$

O valor de N_V é dado por:

$$N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_h kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (\text{II.9})$$

$$kT = 0,026 \text{ eV}, \quad \bar{n} = 300 \text{ K}$$

$$m_h = \text{massa efetiva da lacuna} = 0,59 m_0$$

$$h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ j-sec}$$

$$N_V = 2 \left(\frac{2 \times 3.14 \times 0.59 \times 9.11 \times 10^{-31} \times 0.026 \text{ V} \times 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}}{(6.6 \times 10^{-34})^2} \right)$$

$$N_V = 1.16 \times 10^{25} / \text{m}^3$$

O potencial pode ser calculado:

$$V_i = 1.1 - 0.026 \ln 1.16 \times 10^3$$

$$V_i = 0.91 \text{ Volts}$$

Este é o valor do potencial interno da junção.

Com as expressões II.2 e II.4 caracterizamos a junção para o caso de de potencial externo igual a zero:

$$\text{Espessura da camada de depleção} = 0,25 \text{ } \mu\text{m}$$

$$\text{Carga espacial} = 0,34 \times 10^{12} \text{ elétrons/cm}^2$$

II.1.3. CÁLCULO DA CARGA DIFUNDIDA

De posse do valor da carga espacial, calculamos o número de doadores do lado N^+ necessário para que realmente seja N^+ , isto é, a carga na região de depleção seja muito menor que a introduzida pelos doadores do lado N^+ . Esta carga é |4,5|.

$$Q_{N^+} = q \int_0^{X_j} (N_D - N_A) dx \quad \text{por unidade de área} \quad (\text{II.17})$$

- N_D - concentração de doadores
- X_j - profundidade de junção
- N_A - concentração de aceitadores

Supondo que o lado N^+ foi dopado por difusão com fonte infinita (as condições para esta suposição serão dadas adiante) teremos

$$N_D = C_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (\text{II.18})$$

- C_0 - concentração superficial de arsênio - $10^{20}/\text{cm}^3$
- D - coeficiente de difusão do arsênio em silício, à temperatura; de $1050^\circ = 7 \times 10^{15} \text{ cm}^2/\text{seg.}$ |6,7|.
- t - tempo de difusão

A integral II.17 fica então como abaixo, não se considerando a carga depositada que penetra na região P:

$$Q_{N^+} = \frac{q \cdot 2C_0}{\sqrt{\pi}} \sqrt{Dt} = \frac{2 \times 10^{20} \text{ elétrons/cm}^3 \sqrt{7 \times 10^{-15}} \times \sqrt{t(\text{seg})}}{\sqrt{\pi}} \quad (\text{II.19})$$

$$Q_{N^+} = 9.4 \times 10^{12} \sqrt{t(\text{seg})} \text{ elétrons/cm}^2$$

para $N_0 = 10^{20} \text{ at/cm}^3$

Esse resultado é válido para temperatura 1050° , difusão de fonte infinita de arsênio com concentração superficial $10^{20}/\text{cm}^3$, sobre silício (111) e (100).

II.1.4. CÁLCULO DO TEMPO MÍNIMO PARA A DIFUSÃO

Comparando II.19 com II.4, impomos a condição:

$$Q_n^+ \gg Q \quad (\text{II.20})$$

e achamos o valor de t , tempo de difusão mínimo, dada uma concentração superficial N_0 (Tabela III).

N_0	$Q_n^+ \gg Q$	$t(\text{seg})$
10^{20}	$9.4 \times 10^{12} \sqrt{t} \gg 0,34 \times 10^{12}$	$t \gg 0,0013 \text{ seg}$
10^{19}	9.4×10^{11}	$t \gg 0,13 \text{ seg}$
10^{18}	9.4×10^{10}	$t \gg 13 \text{ seg}$

Tabela III - Tempo mínimo para a difusão.

Concluimos que para concentrações superficiais muito altas o tempo mínimo de difusão dentro do modelo de fonte infinita é bastante pequeno. Há outros fatores que podem modificar a realização das homojunções, sendo o principal deles de que a solubilidade sólida deve efetivamente ser atingida.

II.2. FUNDAMENTOS DOS PROCESSOS DE DIFUSÃO

Para processos de infiltração de átomos de uma substância em outra devido à diferença de concentrações, a teoria básica parte das seguintes suposições:

- cada espécie difunde independentemente das outras;
- a razão de difusão independe da concentração.

O processo de difusão obedece às leis de Fick, dadas pelas equações:

$$J = -D \frac{\partial N}{\partial x}$$

(II.21)

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2}$$

(II.22)

J = fluxo de difusão;

N = concentração de impurezas;

D = coeficiente de difusão.

O coeficiente D depende da temperatura e do tipo de impureza, dentro de certos limites de concentração. Todos os estudos de difusão são soluções destas equações diferenciais para diferentes condições de contorno e diferentes processos experimentais. A referência 1 traz detalhes de uma grande variedade de casos. O enfoque aqui será nos métodos mais usuais, nos processos sendo desenvolvidos no LED, UNICAMP, e na utilização para a construção de nossas células solares.

II.2.1. DIFUSÃO A PARTIR DE FONTE INFINITA [5,8,9]

Supondo uma concentração N_0 constante, na superfície, e con

concentração inicial N_1 no substrato, a solução das equações de difusão será:

$$N(x,t) = N_1 + (N_0 - N_1) \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (\text{II.23})$$

Para N_1 desprezível, temos:

$$N(x,t) = N_0 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (\text{II.24})$$

A função ERF está tabelada na referência [4].

Esta é a difusão típica a partir de uma fonte constante de gases e, aproximadamente, a partir de camadas adequadas de organossilicatos, ver II.4.4.

II.3. FONTES DE DIFUSÃO [4,5,8,9,10]

Para realizar uma difusão necessitamos de uma maneira de aquecer as amostras e de uma fonte de impurezas. Além disso o ambiente pode ser modificado por meio de gases ou vácuo.

A temperatura normal para difusão no silício é entre 900°C e 1300°C e para o bom controle deve ser uniforme no espaço e tempo de trabalho. O forno utilizado é Thermco, Série 201.

Para a fonte de impurezas procura-se um compromisso entre as características desejáveis de reprodutibilidade, concentração de superfície controlável até o limite de solubilidade sólida da impureza no silício, resistência mecânica, longa vida, pureza e difusão uniforme em áreas grandes. Além disso não devem se formar compostos irremovíveis na superfície da amos-

tra.

Os sistemas mais usados são:

- a) tubo fechado, semiconductor e o elemento dopante, liga ou composto;
- b) Tubo aberto, que pode usar
 - fonte depositada por centrifugação,
 - fonte pintada ou evaporada,
 - fonte de gases,
 - Vaporização de fontes líquidas,
 - Vaporização de fontes sólidas,
 - técnicas de caixa.

Para células solares é essencial a simplificação dos processos e diminuição de custo das etapas de construção. Neste trabalho optamos por fontes em forma de filmes finos depositados por centrifugação.

II.3.1. FILME DE SILICATO DE ARSÊNIO [11]

A escolha de arsênio para difusões tipo N em silício para células solares vem de seu coeficiente de difusão relativamente pequeno ($\sim 7 \times 10^{-15}$ cm²/seg) possibilitar a obtenção de difusões rasas bem controláveis. O produto centrifugado é uma solução orgânica que ao ser pirolizada produz um silicato dopado. Filmes finos deste silicato são formados sobre um substrato de silício com os equipamentos usuais de fotorresiste. Vantagens destes filmes são a simplicidade de obtenção, a pequena quantidade de uso de arsênio por lâmina como fator de segurança e a possibilidade de obtenção de resistividades de superfície variando por um fator 5 apenas com modificação da composição química do dopante ou espessura do filme aplicado. A reprodutibilidade das difusões obtidas de fontes centrifugadas e o nível de canais de difusão pode ser mantido comparável aos de outras metodologias [13].

Alguns detalhes da aplicação do filme são:

- a) Material: Accuspin, As-120, obtido da Allied Chemical Corp. Buffalo, N.Y.,
- b) Ambiente: umidade 58⁰, temperatura 22 - 24⁰ sob Ni anidro, em capela venti

lada, livre de poeira;

- c) Substratos: Silício P ou N, resistividade 1 - 10 cm, cristalinidade (111) ou (100) espessura 0.28 mm, diâmetro 2 - 4 cm.
- d) Aplicação: Líquido levado à temperatura ambiente. Spinner Headway, 0-2000 r.p.m, 20 segundos, após limpeza padronizada, com HF.
- e) Tratamento Térmico: Estufa 150°, 10 minutos.
- f) Caracterização: A espessura dos filmes, da ordem de 2000 Å, pode ser medida com um Elipsômetro e a homogeneidade observada ao microscópio ótico.
- g) Sequência: A difusão deve ser realizada imediatamente após a deposição do filme.

II.3.2. FILME DE SILICATO DE BORO [11]

Este filme é obtido da mesma forma que os filmes de silicato de arsênio, a partir da solução Accuspin 120 B, não se usando porém um tratamento térmico antes da difusão. O principal objetivo é a obtenção de uma região de campo posterior que possa refletir parte dos portadores e melhorar o contato ôhmico externo.

Os principais problemas que se apresentaram em nossos experimentos com estes filmes podem ser relacionados da forma explicitada nos parágrafos que se seguem:

- a) o calor do forno de difusão destrói a uniformidade e a estabilidade do filme de boro logo na entrada. Entretanto, camadas p difundidas em silício N para controle originaram junções de $\sim 2\mu\text{m}$. Os filmes de boro foram utilizados para a construção de homojunções fotovoltaicas NPP⁺ apesar de sua instabilidade. Uma caracterização através da medida de resistividade de folha não detetou irregularidade grande na camada difundida.
- b) após a difusão temos sobre a amostra uma camada de silicato pirolizado que é um isolante. A devitrificação da camada que contém boro resistiu aos processos usuais de remoção. Isto nos levou a procurar novas formas de remoção química ou com o auxílio de uma oxidação e a pesquisar a possibilidade de este filme atuar como camada anti-refletora.

II.4 - APLICAÇÃO À CÉLULAS SOLARES

Calculamos os parâmetros relevantes para a construção de células solares dentro dos modelos propostos tomando como base nossas homojunções fotovoltaicas N^+PP^+ construídas e caracterizadas eletricamente [12].

II.4.1. OPÇÃO DE SIMPLIFICAÇÃO DE PROCESSO

Indicamos no capítulo III os passos realizados em um trabalho cuidadoso de Velasquez [13] na obtenção de camadas de silício dopado com arsênio para circuitos integrados. Comparamos com o processamento simplificado que utilizamos para células solares.

II.4.2. CÁLCULO DOS PARÂMETROS DE DIFUSÃO PARA NOSSAS HOJUNÇÕES FOTOVOLTÁICAS

Foram construídas homojunções por difusão de arsênio e boro em silício. As fontes tem a forma de organossilicatos de concentração de impurezas $10^{20}/\text{cm}^3$ e viscosidade 25 cp, depositados por centrifugação sobre substratos de silício <111> de 1,5 $\Omega\cdot\text{cm}$, tipo P, lado polido. Para controle se utilizou substratos tipo N e substratos despolidos. O forno de difusão tem um perfil de 13 cm de temperatura constante 1050°C. É um forno de tubo aberto pelo qual passaram 1,350 litros de nitrogênio e 0,150 de oxigênio por minuto. Os tempos de difusão foram 5, 20, 30, 60, 90, 120, 180 e 630 minutos.

Para conhecer o perfil teórico das homojunções construídas calculamos os coeficientes de difusão com dados obtidos da literatura [6,7,8] para a equação

$$D = D_0 \text{Exp}(-E_0/kT) \text{ microns}^2/\text{min}$$

onde D_0 , E_0 (eV) são a difusividade e a energia de ativação.

k = constante de Boltzmann

T = temperatura em graus Kelvin.

Os valores obtidos para diversas condições estão em II.4.3. Em II.4.4 calculamos a espessura de óxido necessária para a utilização do modelo de difusão de fonte infinita e em II.4.5 determinamos os perfis para boro, arsênio e fósforo na difusão à temperatura de 1050°C.

II.4.3. CÁLCULO DAS CONSTANTES DE DIFUSÃO PARA A TEMPERATURA DE 1050° |6,7,8|

Os cálculos dos coeficientes de difusão, nas várias condições, dão os seguintes valores:

a) Boro em óxido de silício

$$D = 1.96 \times 10^6 \exp(-3.53/k \times 1323) = 6.85 \times 10^{-8} \frac{\mu^2}{\text{min}} = 1.14 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{seg}$$

b) Boro em silício, sem oxidação (111)

$$D = 3.33 \times 10^9 \exp(-3.43/k \times 1323) = 2.9 \times 10^{-4} \frac{\mu^2}{\text{min}} = 4.8 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{seg}$$

c) Boro em silício, ambiente oxidante (111)

$$D = 3.33 \times 10^9 \exp(-3.43/k \times 1323) + 1.61 \exp(-1.45/k \times 1323) = 2.9 \times 10^{-4} + 4.8 \times 10^{-6} = 4.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{seg}$$

d) Arsênio em óxido de silício

$$D = 1.05 \times 10^{10} \exp(-4.89/k \times 1323) = 2.52 \times 10^{-9} \frac{\mu^2}{\text{min}} = 4.2 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{seg}$$

e) Arsênio em silício, sem oxidação (111) e (100)

$$D = 1.44 \times 10^{11} \exp(-4.08/1.1323)$$

$$D = 4.23 \times 10^{-5} \frac{\mu^2}{\text{min}} = 7 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{seg}$$

e) Arsênio em silício, com oxidação

Igual ao anterior e igual para (111) e (100)

f) Fósforo em óxido de silício

$$D = 4.56 \times 10^7 \exp(-3,5/KT) = 2.80 \times 10^{-6} \frac{\mu^2}{\text{min}} = 4.70 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{seg}$$

g) Fósforo em silício

$$D = 2.31 \times 10^{10} \exp(-3.66/KT) = 3.70 \times 10^{-4} \mu^2/\text{min} = 6.16 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{seg}.$$

II.4.4. CÁLCULO DA ESPESSURA DE ÓXIDO DE SILÍCIO NECESSÁRIA PARA A UTILIZAÇÃO DO MODELO DE DIFUSÃO DE FONTE INFINITA

Para que a difusão a partir de filmes possa ser teoricamente aproximada a uma difusão a partir de gases de composição constante, a espessura da camada de fonte deve ser bem maior que o comprimento de difusão do átomo dopante nessa camada |9,14| ou seja:

$$e > 4\sqrt{D_1 t} \quad (II.31)$$

Na tabela 4 estão os valores das espessuras limite para boro, arsênio e fósforo, a 1050°C, nos tempos de difusão deste trabalho.

Tempo	BORO $D_1 = 6.85 \times 10^{-8} \mu^2/\text{min}$ (nm)	ARSENIO $D_1 = 2.52 \times 10^{-9} \mu^2/\text{min}$ (nm)	FÓSFORO $D_1 = 280 \times 10^{-8} \mu^2/\text{min}$ (nm)
5 min	2,3	0,45	15,0
15 min	4,0	0,78	26,0
30 min	5,7	0,11	37,0
60 min	8,1	0,15	51,8
90 min	9,9	0,19	63,0
180 min	1,4	0,27	90,0
630 min	2,6	0,50	16,8

TABELA 4 - Espessura necessária para modelo de fonte infinita.

Os filmes de boro e arsênio construídos por centrifugação podem ser controlados quanto à sua espessura através da velocidade e tempo de giro. As espessuras utilizadas estiveram entre 100 nm e 200 nm, sendo, portanto, adequadas para difusões de fontes infinitas com modificações do modelo detalhadas adiante.

Cuidados especiais devem ser tomados para a obtenção de uniformidade dos filmes: 1) evitar contaminação externa pois uma partícula de $1\mu\text{m}$ pode originar uma região irregular de cerca de $50\mu\text{m}$; 2) o líquido depositado por centrifugação deve ser levado à temperatura do substrato antes do processo para evitar evaporação e formação de bolhas e 3) deve-se deixar o filme descansar alguns minutos antes do tratamento térmico para melhor homogeneização da espessura [5]. Regiões de muito pequena espessura não satisfazem as condições da equação II.34 e originam regiões de difusão ineficiente.

II.4.5. CÁLCULO DOS PERFIS DE DIFUSÃO DE BORO, ARSÊNIO E FÓSFORO A PARTIR DE FONTE INFINITA; APROXIMAÇÕES

A expressão II.24 é válida para fontes constantes de gases com dopantes. Se a aplicarmos simplesmente ao nosso caso usando a concentração de arsênio e boro na sílica, $N_0 = 1 \times 10^{20} \text{ at/cm}^3$, e as constantes de difusão calculadas em II.4.3 temos [2]:

$$N(x,t) = N_F \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (\text{II.32})$$

onde temos: x em μm ; D em μ^2/min .

Temos ainda que:

$$\operatorname{erfc}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-a^2} da \quad (\text{II.33})$$

$$\operatorname{erfc}(y) = 1 - \operatorname{erf}(y) \quad (\text{II.34})$$

Usaremos para cálculo dos valores a seguinte aproximação [2].

$$\operatorname{erfc}(y) \cong \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{e^{-y^2}}{y}, \text{ para } y \gg 1 \quad (\text{II.35})$$

Para os vários elementos temos então:

$$\text{a) } N_{\text{arsênio}}(x,t) = 10^{20} \text{ at/cm}^3 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{0.423 \times 10^{-4} t}} \right) \quad (\text{II.36})$$

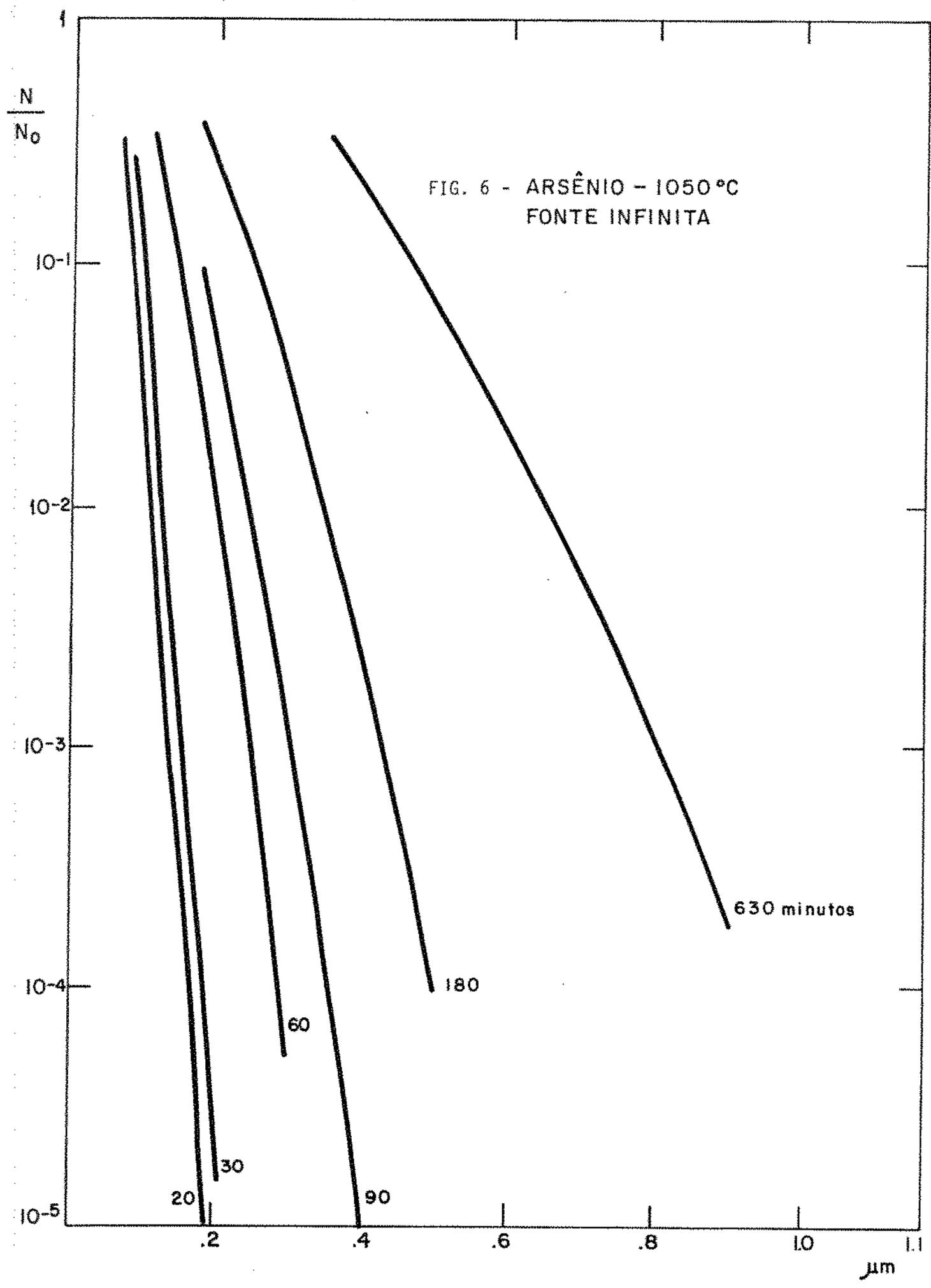
$$\text{b) } N_{\text{boro}}(x,t) = 10^{20} \text{ at/cm}^3 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{2.9 \times 10^{-4} t}} \right) \quad (\text{II.37})$$

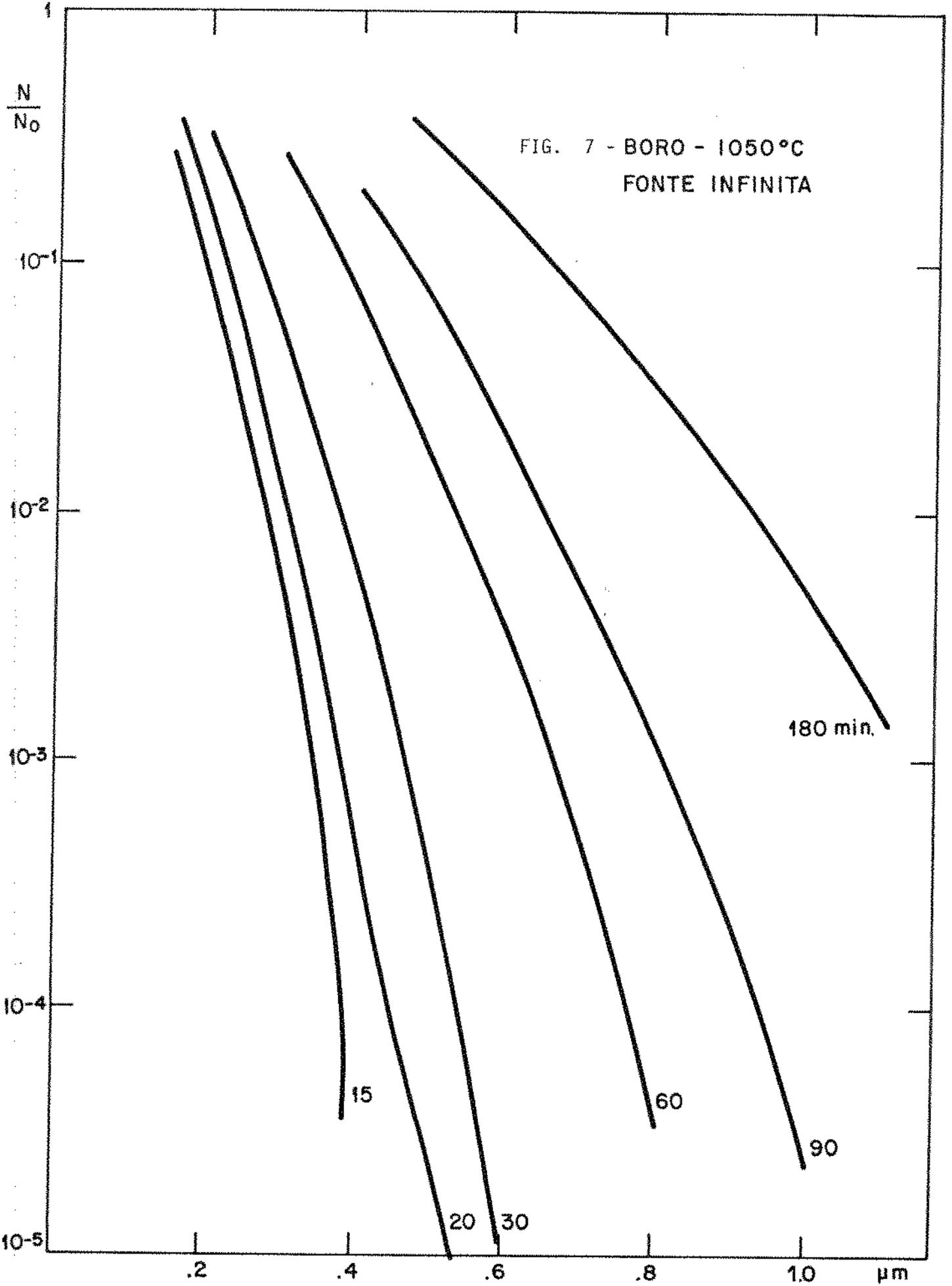
$$\text{c) } N_{\text{fósforo}}(x,t) = 10^{20} \text{ at/cm}^3 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{3.7 \times 10^{-4} t}} \right) \quad (\text{II.38})$$

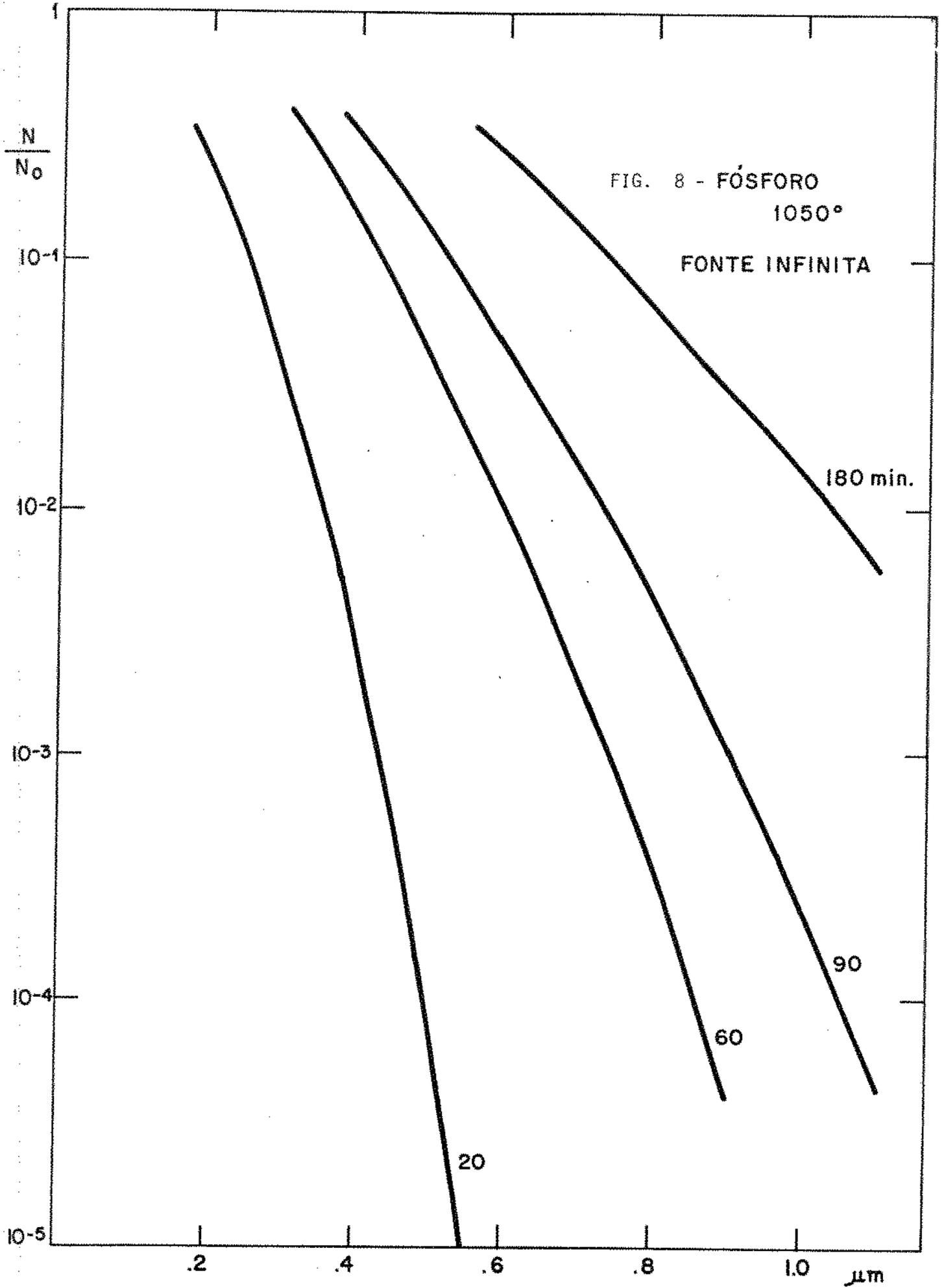
Nas figuras 6,7 e 8 encontramos os gráficos dos valores de N/N_F obtidos considerando a aproximação (II.38) para $y > 1$. Na tabela 5 estão os valores obtidos para uma das curvas calculadas. Na figura 9 são ressaltadas as difusões mais profundas.

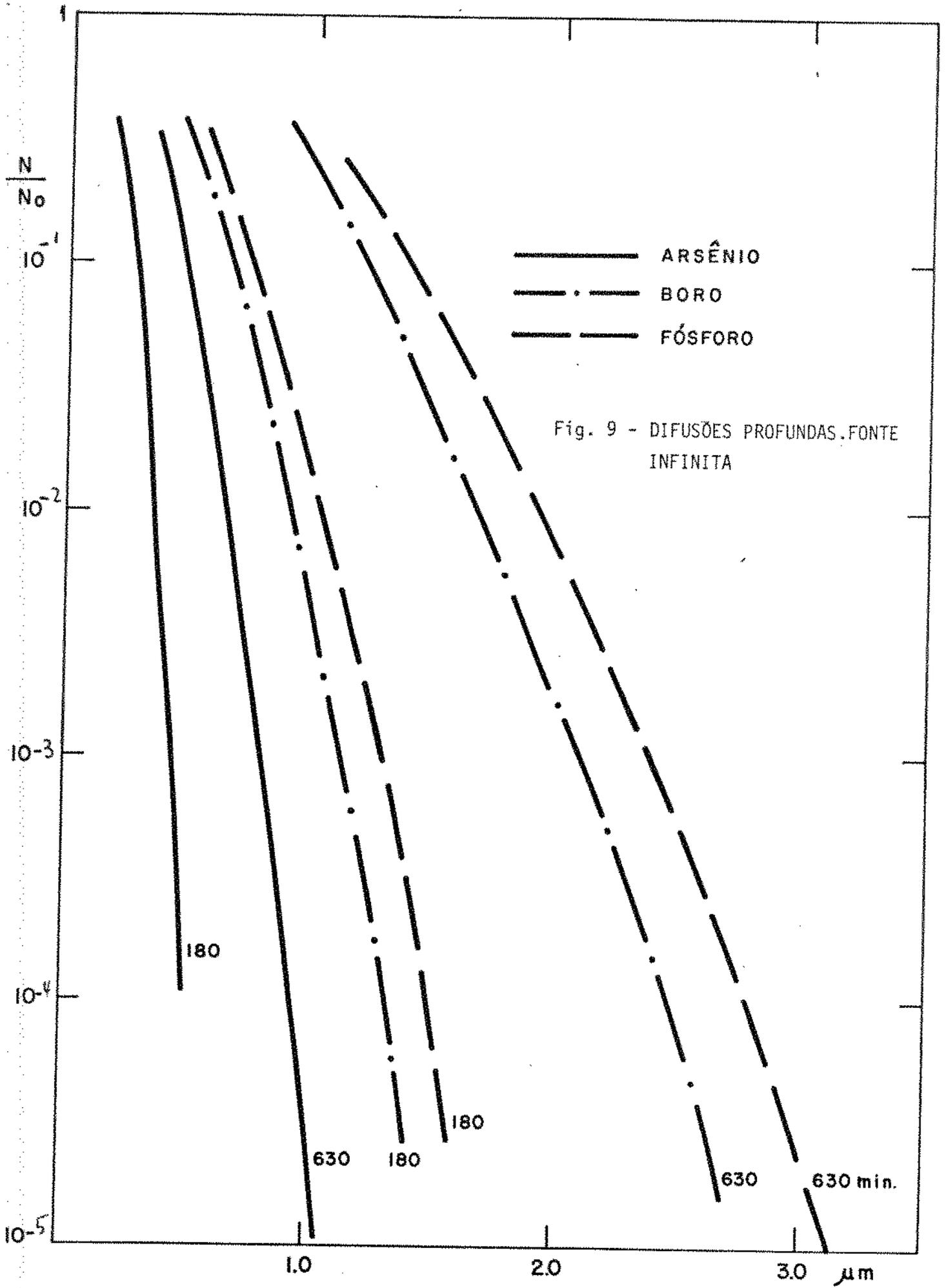
ARSÊNIO/Si	t = 20 min	$N/N_F = \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{0.423 \times 10^{-4} t}}$
x μm	$y = \frac{x(\mu\text{m})}{0,058(\mu\text{m})}$	$\frac{N}{N_F} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{e^{-y^2}}{y}$
0,058	y = 1	1.13 Aproximação não vale
0,080	1.38	0.122
0,090	1.55	5.14×10^{-2}
0,10	1.724	2.63×10^{-2}
0,15	2.58	5.44×10^{-4}
0,20	3.45	2.55×10^{-6}
0,25	4.31	2.44×10^{-9}
0,30	5.17	5.25×10^{-13}

Tabela 5 - Dados para uma das curvas da figura 6 (20 minutos).









II.6. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Alguns dados experimentais das difusões realizadas com as caracterizações mais importantes para células solares estão na tabela 7.

Em seguida são explicadas as formas de se obter esta tabela através das curvas de Irvin¹⁵.

AMOSTRA	TEMPO	R (Ω)	X_j (μm)	ρ ($\Omega\text{-cm}$)	C_0 (cm^{-3})
R 45 - 501 Polido Despolido	1050°C	4,53xV/I		R.X _j	Curva de Irvin
168 As B	5 min	131	-	-	-
162 As B	20 min	28	0.30	8.4×10^{-4}	8.0×10^{20}
107 As B	60 min	16	0.41	6.6×10^{-4}	10^{21}
163 As B	90 min	22	0.54	1.19×10^{-3}	4.0×10^{20}
110 As B	180 min	20	0.61	1.22×10^{-3}	3.5×10^{20}
169 As B	630 min	17	1.4	2.38×10^{-3}	1.3×10^{20}
21 As B	30 min	73	0.27	1.97×10^{-3}	1.5×10^{20}
20 As B	120 min	34	0.41	1.39×10^{-3}	2.5×10^{20}
142 As B	240 min	5.2	5.7	2.96×10^{-3}	1.2×10^{20}

Tabela 7: Resultados Experimentais.

A RESISTÊNCIA POR QUADRADO $R = 4.53 \times V/I$ é obtida medindo-se a diferença de potencial V em 3mm de amostra na qual se faz passar uma corrente I , num sistema de 4 pontas.

A PROFUNDIDADE DE JUNÇÃO X_j indicada foi medida diversas vezes em tempos diversos através da contagem de número de franjas deslocadas em um microscópio interferométrico. Este processo tem a limitação de resolução da ordem de 1 franja, $0,27 \mu\text{m}$.

Do produto da resistência por quadrado e da profundidade de junção, temos a resistividade média da camada dopada. Com o auxílio das CURVAS de IRVIN de resistividade contra concentração (figura 12) avaliamos a concentração superficial. Lembramos que o líquido usado para a deposição inicial de organossilicato tem a concentração indicada pela Allied Chemical, de $10^{20}/\text{cm}^3$.

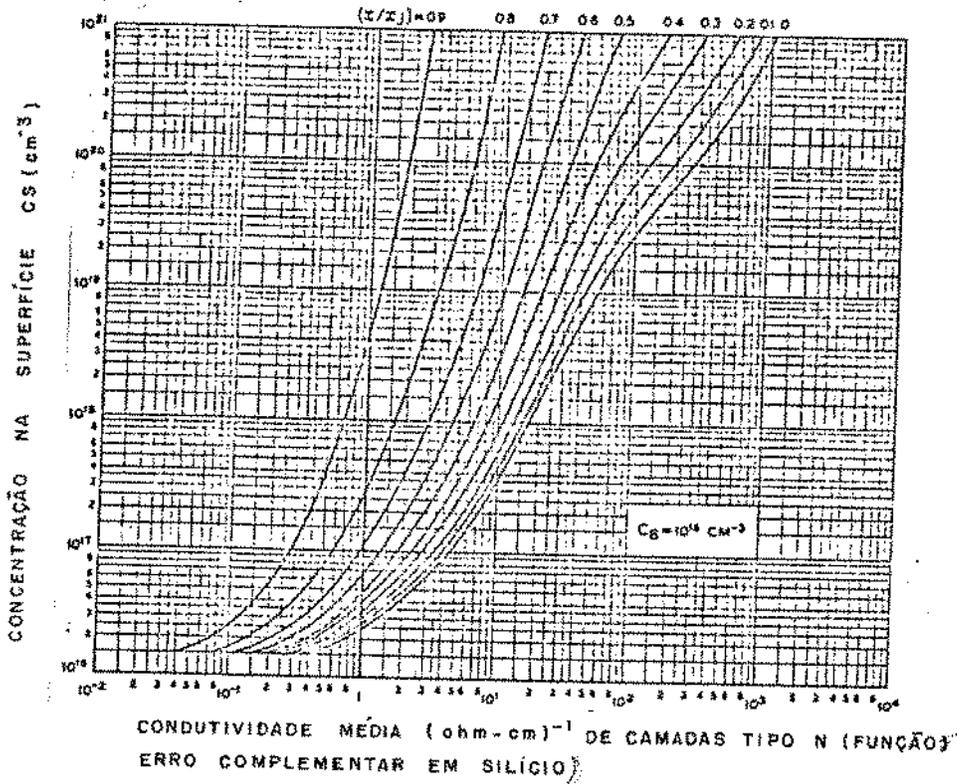
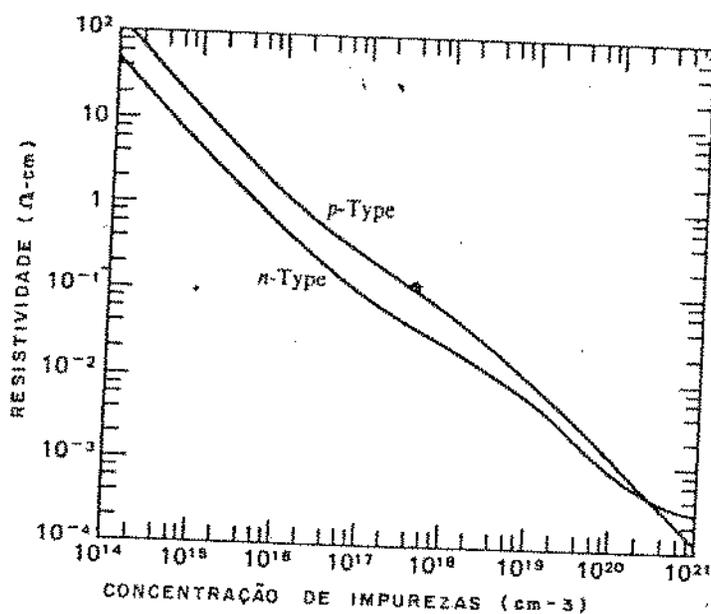
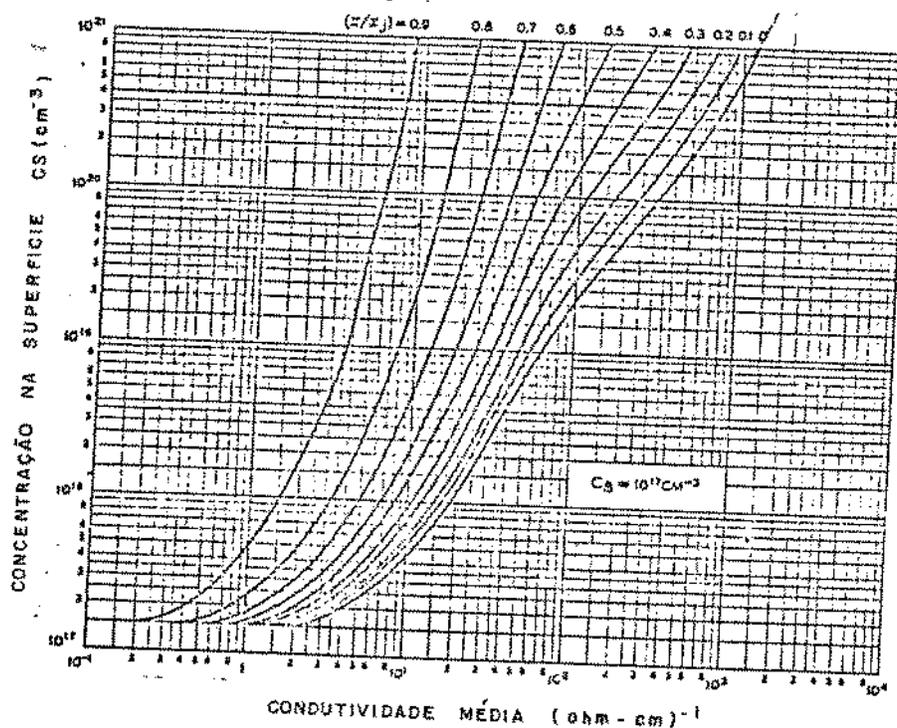


Figura 12 - Curvas de Irvin [15].

a) Concentração na superfície contra condutividade



12 b) Resistividade x concentração [15].



12 c) Concentração na superfície x condutividade [15].

II.6.1. HOMOGENEIDADE DA CAMADA DIFUNDIDA

Na tabela 8 damos os resultados de testes de homogeneidade da resistividade na camada superior dopada com arsênio.

A resistividade foi medida em locais diferentes na lâmina para difusões feitas com o líquido dopante dentro e fora de seu prazo de validade. Esta caracterização é necessária para células solares pois regiões de resistividade maior equivalem a baixa capacidade de gerar corrente em uma bateria numa associação em paralelo, e, ainda, dificultam a chegada das cargas ao contato externo. O tempo de vida dos portadores, entretanto, pode ser mais alto nessas regiões.

<u>NO ESPAÇO</u>			
<u>AMOSTRA</u>	<u>Nº DE LOCAIS</u>	<u>V/I</u>	<u>DESVIO PERCENTUAL</u>
144	20	4.50 ± 0.13	2.8 %
143	8	3.96 ± 0.17	4.3 %
142	8	5.20 ± 0.09	1.7 %
Média de Amostras de 7 difusões, 4 pontas cada			menor que 10%

Tabela 8 - Homogeneidade da camada difundida.

Na figura 13 comparamos curvas teóricas com novos pontos experimentais dentro das limitações de medida da profundidade de junção.

Das amostras obtidas escolhemos para estudo das características fotovoltaicas aquelas que tiveram difusão de 20 min apresentando resistência por quadrado 28Ω , resistividade da camada superior $8,4 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ e concentração superficial $8.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

No capítulo III focalizaremos as simplificações realizadas, os detalhes de construção do dispositivo fotovoltaico e as formas principais de caracterização de uma célula solar. No capítulo IV é feito o modelamento da distribuição de minoritários das correntes totais esperadas sob a incidência de luz.

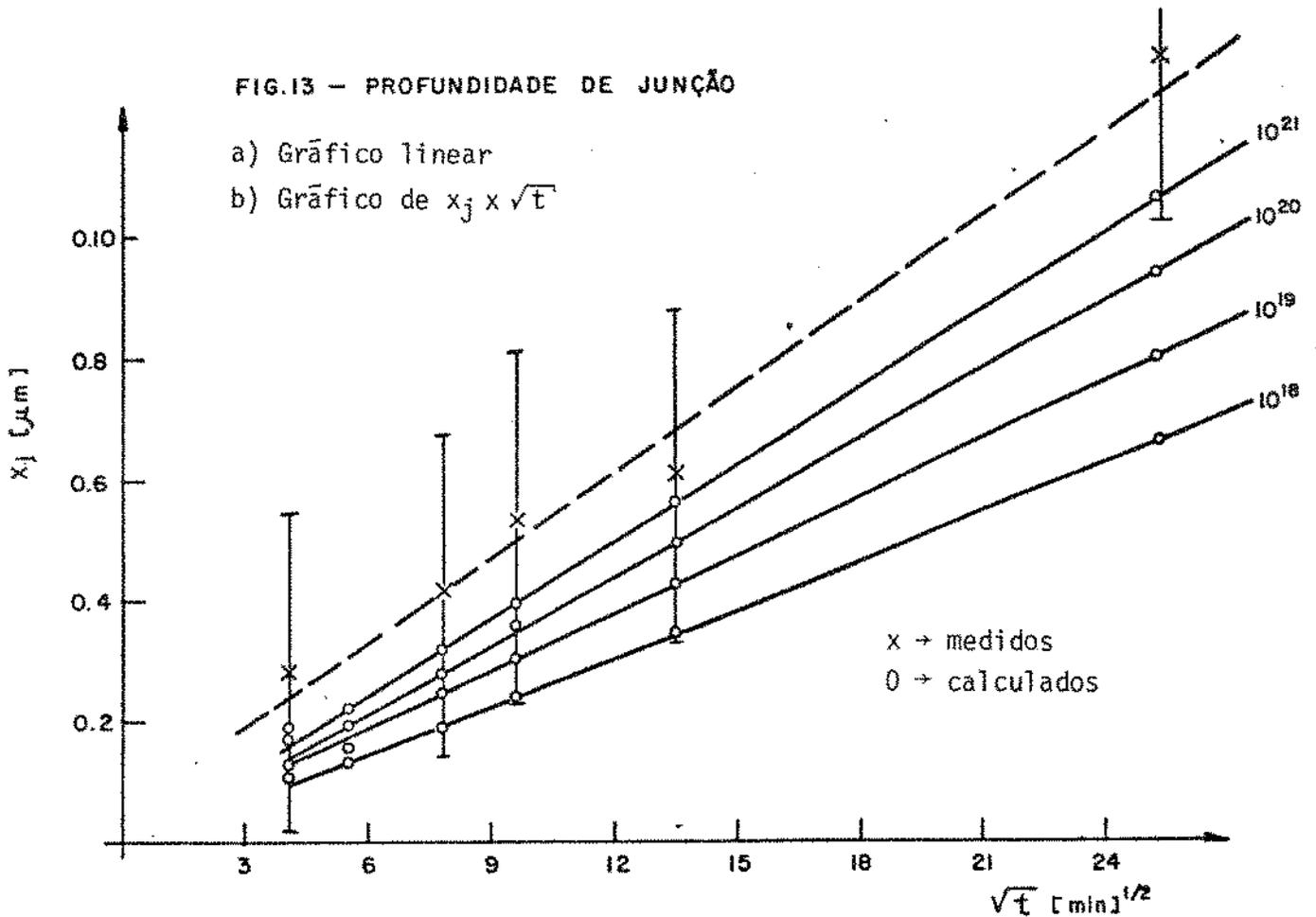
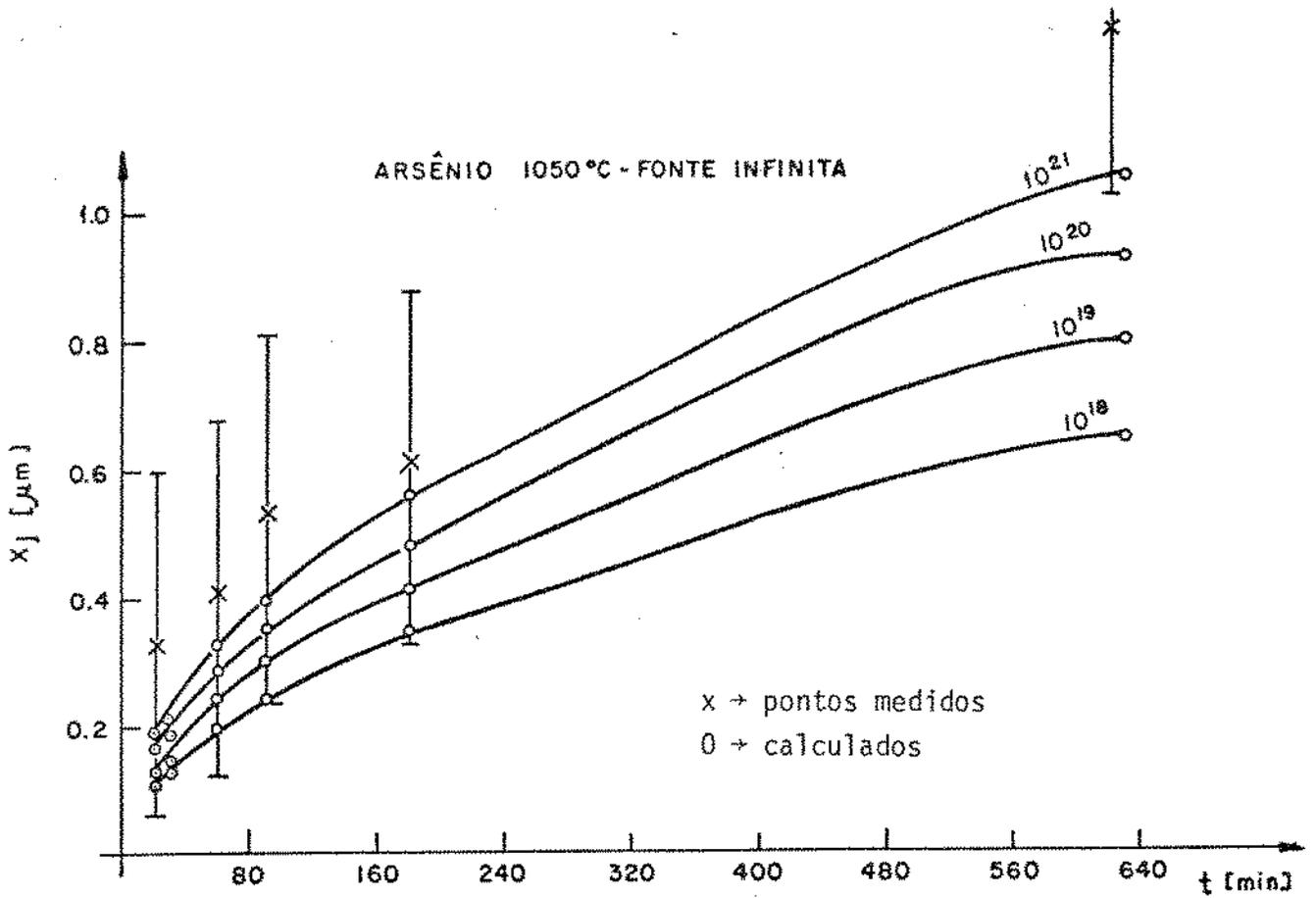


Figura 13 - Profundidade de junção.

II.7. REFERÊNCIAS

- [1] S.M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, Wiley - Interscience N.Y. 1969, p. 85.
- [2] A.S. Grove, Physics and Technology of Semiconductor Devices, John Wiley & Sons, 1967.
- [3] Kane P.F. and Larabee G.B., Characterization of Semiconductor Materials, McGraw Hill 1970.
- [4] W.R. Runyan, Silicon Semiconductor Technology, McGraw Hill 1965.
- [5] K.V. Shalimova, Física de Los Semicondutores. Editora MIR - 1975.
- [6] D.A. Antoniadis, A.G. Gonzalez, R.W. Dutton, Boron in Near-Intrinsic (100) and (111) Silicon Under Inert and Oxidizing State, J. Electrochem. Soc. Solid State, Vol. 125, nº 5, 813-819.
- [7] D.A. Antoniadis, S.E. Hansen, R.W., Dutton and A.G. Gonzales, Stanford Electronics, Lab. Tech. Rep. nº 5019, May 1977.
- [8] C.S. Fuller and J.A. Ditzenberg, Diffusion of Donor and Acceptor Elements in Silicon, J. Appl. Phys. 27, 5, pag. 544-553.
- [9] T.C. Chandler, The Properties of Silica Diffusion Sources Under Oxidizing Ambient Conditions and Their Application to Solar Cell Fabrication, J. Electrochem. Soc.: El. Science and Technology, Sept. 1977.
- [10] Jost, W., Diffusion in Solids, Liquids and Gases, Ac. Precc. N.Y. 1962.
- [11] B.H. Justice, D.F. Harnish, H.F. Jones, Diffusion Processing Arsenic Spin on Diffusion Sources, Specialty Chemical Div. Allied Chemical Corporation, Buffalo, N.Y.
- [12] Anne Corinna, Homojunções Fotovoltáicas, II Simpósio Brasileiro de Energia Solar, São Paulo, 1980.
- [13] Velasquez, M.G.G., Estudo da Camada Enterrada Obtida Através de Arseno-silicafilme. Dissertação de Mestrado em Engenharia Elétrica, EPUSP, 1977.
- [14] M.L. Barry and P. Olofsen, J. Electrochem Soc., Solid State Science and Tech., 116, 854, 1969.

- |15| J.C. Irvin, Resistivity of Bulk Silicon and of Diffused Layers in Silicon, Bell System Tech. J. Vol. 41 pp. 387-410, 1962.
- |16| E. Tannenbaum, Detailed Analysis of Thin Phosphorous Diffused Layers in p Type Silicon. Solid State Elect. P. Press, Vol. 2, pp. 123/132, 1961.
- |17| J.L. Prince and F.N. Schwettman, Diffusion of Boron from Implanted Sources Under Oxidizing Conditions, J. Electrochem. Soc. Vol. 121, n^o 5, 705-710, 1974. Solid State Electronics, Pergamon Press, Vol. 2, pp. 123/132, 1961.

III - CÉLULA SOLAR SIMPLIFICADA

III-1 - INTRODUÇÃO

Em células solares a originalidade deve se manifestar na simplicidade ou na eficiência de conversão. Buscamos ainda o aproveitamento econômico dos materiais e a diminuição do número e nível de periculosidade dos processos envolvidos. Tendo isto em vista estudamos os processos usuais em microeletrônica para a construção de junções e camadas enterradas e os parâmetros específicos e diferentes que caracterizam uma célula solar.

Este trabalho foi iniciado em julho de 1976 e recebeu, então, o apoio de idéias e materiais trazidos por Richard Louis Anderson. Na época a deposição de materiais para difusão era feita em ambiente de gases com fósforo, arsênio ou boro em tempos longos, num segundo processo de difusão. Havia diversos processos intermediários e de proteção justificados pela necessidade de se obter camadas de diversas dopagens apenas em locais determinados e pequenos da lâmina. As lâminas eram importadas, principalmente da General Diode.

Para células solares buscamos áreas homogêneas grandes, junções rasas e simultaneidade de processos. Valorizamos os processos que minimizem o perigo ao operador, o uso de matéria prima e o tempo a ser gasto. A pesquisa consta da construção de homojunções fotovoltaicas em processamento simplificado, da caracterização no Brasil e comparação no Japão, de estudos para a melhora de eficiência e do modelamento teórico.

III-2 - CONSTRUÇÃO DE HOMOJUNÇÕES FOTOVOLTÁICAS

Sobre uma lâmina de silício P ou N cristalina, com concentrações de dopantes da ordem de $10^{16}/\text{cm}^3$ podemos construir camadas N ou P com concentrações maiores, originando junções que, ao serem expostas ao sol, dêem uma voltagem maior que 0,5 volts e corrente da ordem de $30 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Estas homojunções fotovoltaicas podem ter níveis de complexidade crescente dependendo do número de junções construídas. O esquema da figura 1 mostra três tipos de dispositivos.

Para a decisão na escolha, as regiões N^+ e P^+ de dopagem muito alta, degenerada, apresentam como vantagem originar um desnível de potencial maior e como desvantagem seu alto nível de dopantes, originando centros de recombinação das cargas liberadas pela radiação. A região posterior P^+ sempre é vantajosa pois além de eventualmente poder refletir alguns portadores para a junção, serve para melhorar o contato elétrico com o metal externo. Nossa escolha

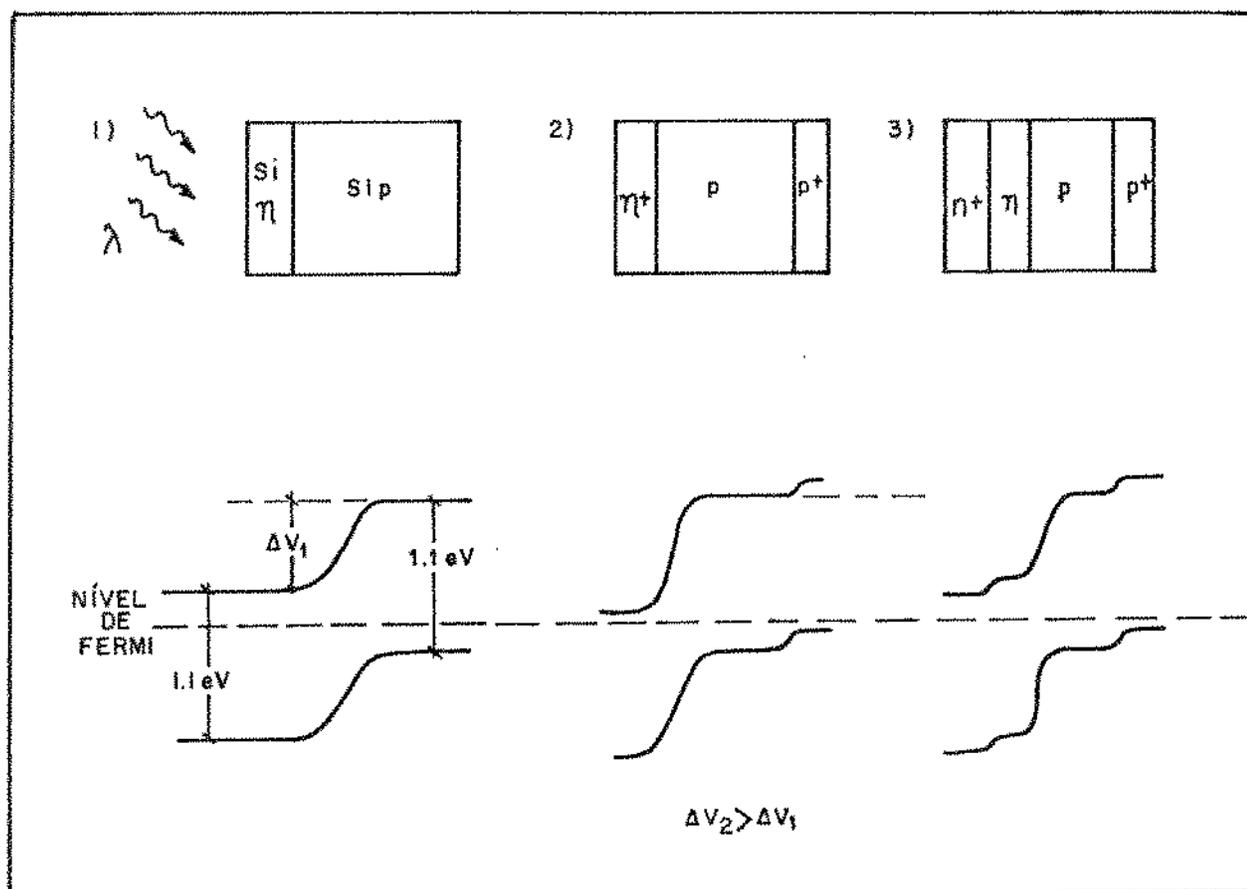


Figura 1 - Desnível de Potencial.

para este trabalho é o tipo N^+PP^+ que posteriormente será usado para uma célula solar heteroface com uma região N^+ de óxido de Índio e estanho.

Numa resenha da literatura [1] encontramos homojunções fotovoltaicas sem camadas anti-refletoras com eficiência entre 1.9 e 11%, construídas sobre silício. Entretanto os processos de construção são complexos e caros. Nosso objetivo é obter a máxima simplificação de processamento compatível com a possibilidade de modelamento dos fenômenos ocorridos.

Escolhemos construir homojunções difundidas a partir de fontes na forma de organosilicatos com arsênio ou boro por centrifugação. As principais vantagens são:

- a aplicação é simples e feita à temperatura ambiente;
- há possibilidade de se conseguir junções P e N numa só etapa de difusão;
- os filmes dopantes são sólidos, evitando o uso de gases venenosos;

- o gasto de material é minimizado;
- o filme dopante protege o substrato contra o ambiente.

Na literatura menciona-se a desvantagem de gerar alto nível de deslocamentos na rede.

Anteriormente, em um trabalho cuidadoso de obtenção de camadas enterradas por difusão a partir de filmes de organossilicatos com arsênio para composição de circuitos integrados, Velazques [4], utilizou a sequência de processos:

1) limpeza dos substratos; 2) deposição do filme por centrifugação; 3) recozimento a 200°C ; 4) densificação a 800°C , 30 min; 5) limpeza padronizada para retirada dos solventes; 6) difusão para deposição em forno de 1.100°C ; 7) devitrificação; 8) difusão para penetração a 1.200°C . Foram desta maneira conseguidas camadas bastante homogêneas e repetitivas, aplicáveis a diversos elementos de circuitos integrados. Entretanto o método exige todos esses passos a serem ainda repetidos, após uma oxidação protetora, se desejarmos obter uma difusão diferente na face oposta.

Visando dispositivos fotovoltaicos escolhemos o procedimento reduzido seguinte:

1) limpeza dos substratos de Silício P; 2) deposição de filme de arsênio por centrifugação de solução orgânica; 3) tratamento térmico; 4) deposição de filme de boro; 5) difusão simultânea para penetração de boro e arsênio em forno a 1050° ; 6) devitrificação.

Na tabela 1 comparamos a sequência de construção para dispositivos complexos N^+PP^+ com a sequência específica para as células solares desta proposta. Alguns detalhes do processamento (fig. 2 e 3) são:

- para SUBSTRATO utilizamos silício P de orientação cristalina (111) e resistividade $1,5 \Omega.\text{cm}$;

- a LIMPEZA, LED LP001, que consta de: Tricloroetileno; álcool metílico; $4\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH}$; água deionizada; $\text{HF}:\text{10H}_2\text{O}$; água D, $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$; água D, $\text{HF}:\text{10H}_2\text{O}$; água D;

- para os filmes DOPANTES usamos soluções Accuspin Bx10 e Accuspin As-120 da Allied Chemical International; a deposição foi feita em um Spinner Headway, 20 segundos, 0 - 100 rpm, a temperatura 20 - 22°C , umidade 55% sob jato de nitrogênio anidro; TRATAMENTO TÉRMICO, para o filme com arsênio 10 - 20 min, 150°C ;

- as DIFUSÕES foram feitas em forno Thermco 1050°C , em tubo de quartzo

OBJETIVO: JUNÇÃO N ⁺ / P / P ⁺	
PROCESSAMENTO NORMAL	SIMPLIFICAÇÃO PARA CELULAS SOLARES
<p>JUNÇÃO N/P</p> <ol style="list-style-type: none"> 1- LIMPEZA 2- APLICAÇÃO As₂ O₃ + Si O₂ 3- RECOZIMENTO 4- DENSIFICAÇÃO 800° 30 Min 5- LIMPEZA 6- DIFUSÃO PARA DEPOSIÇÃO 7- RETIRADA DO ÓXIDO 8- LIMPEZA 9- DIFUSÃO PARA PENETRAÇÃO 	<p>JUNÇÕES N/P/P⁺</p> <ol style="list-style-type: none"> 1- LIMPEZA 2- APLICAÇÃO As₂ O₃ + Si O₂ 3- RECOZIMENTO 4- APLICAÇÃO B₂ O₃ + Si O₂ 5- DIFUSÃO SIMULTANEA 6- DEVITRIFICAÇÃO
<p>JUNÇÃO PP⁺ LADO OPOSTO</p> <p>PROTEÇÃO DA JUNÇÃO N/P POR OXIDAÇÃO</p> <p>REPETIÇÃO DO PROCESSO ANTERIOR PARA B₂ O₃ + Si O₂</p>	

TABELA I- PROCESSO SIMPLIFICADO x TRADICIONAL

especial para este trabalho, num ambiente de 1,35 l/min de nitrogênio e 150ml/min de oxigênio. Para devitrificação imergimos em ácido fluorídrico 10% por dois minutos.

Para MONTAGEM cortamos amostras de 9 mm² em riscadora KE BS 103; fazemos o contato da face posterior sobre suporte T05 por soldagem térmica a 500°C em soldadora Unitek (8 - 148) e soldamos um fio de alumínio de 25 µm por ultra som em Soldadora Unitek na face superior.

As VARIAÇÕES deste processo, para teste, foram: 1) difusões de arsênio feitas sobre o lado não polido das lâminas P e com boro do lado polido; 2) difusões feitas apenas sobre um lado das lâminas P, sem a camada de boro; 3) difusões feitas apenas com boro sobre substrato N.

Detalhes das difusões realizadas foram dados no capítulo II deste trabalho. Aqui será dada a caracterização das qualidades fotovoltaicas dos dispositivos construídos.

III.3. CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES

Damos o nome de células solares às homojunções fotovoltaicas acrescentadas de contatos que permitam receber exteriormente uma voltagem e uma corrente, sob a radiação solar, real ou simulada.

Na simulação visa-se sempre obter uma fonte que irradie o local de teste com 100 W/cm² com luz de composição semelhante a do Sol após passagem pela atmosfera.

Simplificando, busca-se uma fonte que origine uma célula padrão a mesma corrente que ela daria ao Sol do meio dia, sem nuvens. Para nossa caracterização utilizamos a luz de um projetor que a distância de 16 cm origina uma curva VxI semelhante a de uma célula EG&G - 4, padronizada para as condições AMI, no Jet Propulsion Lab., Cal, USA. A potência desta fonte de luz foi medida com um radiômetro Eppley a aproximadamente a mesma distância dando medida de 100 ± 10 mW/cm² o que nos leva a avaliar um desvio de 10% para nossas medidas. Dentro deste desvio estiveram também contidas as medidas que fizemos no Tokyo Institute for Technology, Nippon.

Foram feitas homojunções através de difusões de 5, 20, 30, 60, 90, 120, 240 e 630 minutos. Estas, antes e após os processos e montagem, são caracterizadas quanto às suas resistividades, profundidades de junção, mecanismo de corrente e respostas espectrais para compreensão e modelamento dos fenômenos de difusão. Focalizamos aqui o comportamento fotovoltaico das homojunções obti

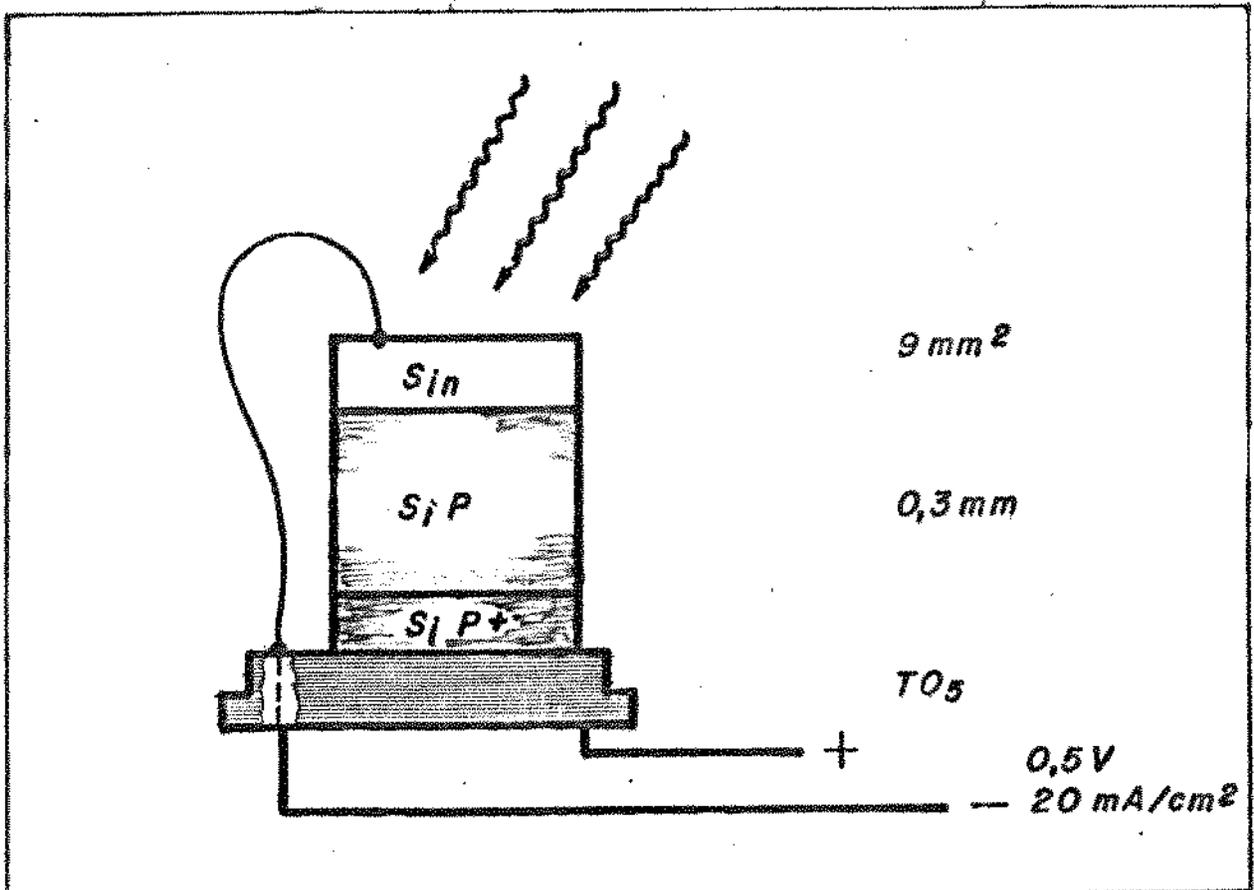


FIG.3 - Homojunções Fotovoltaicas (LED-UNICAMP)

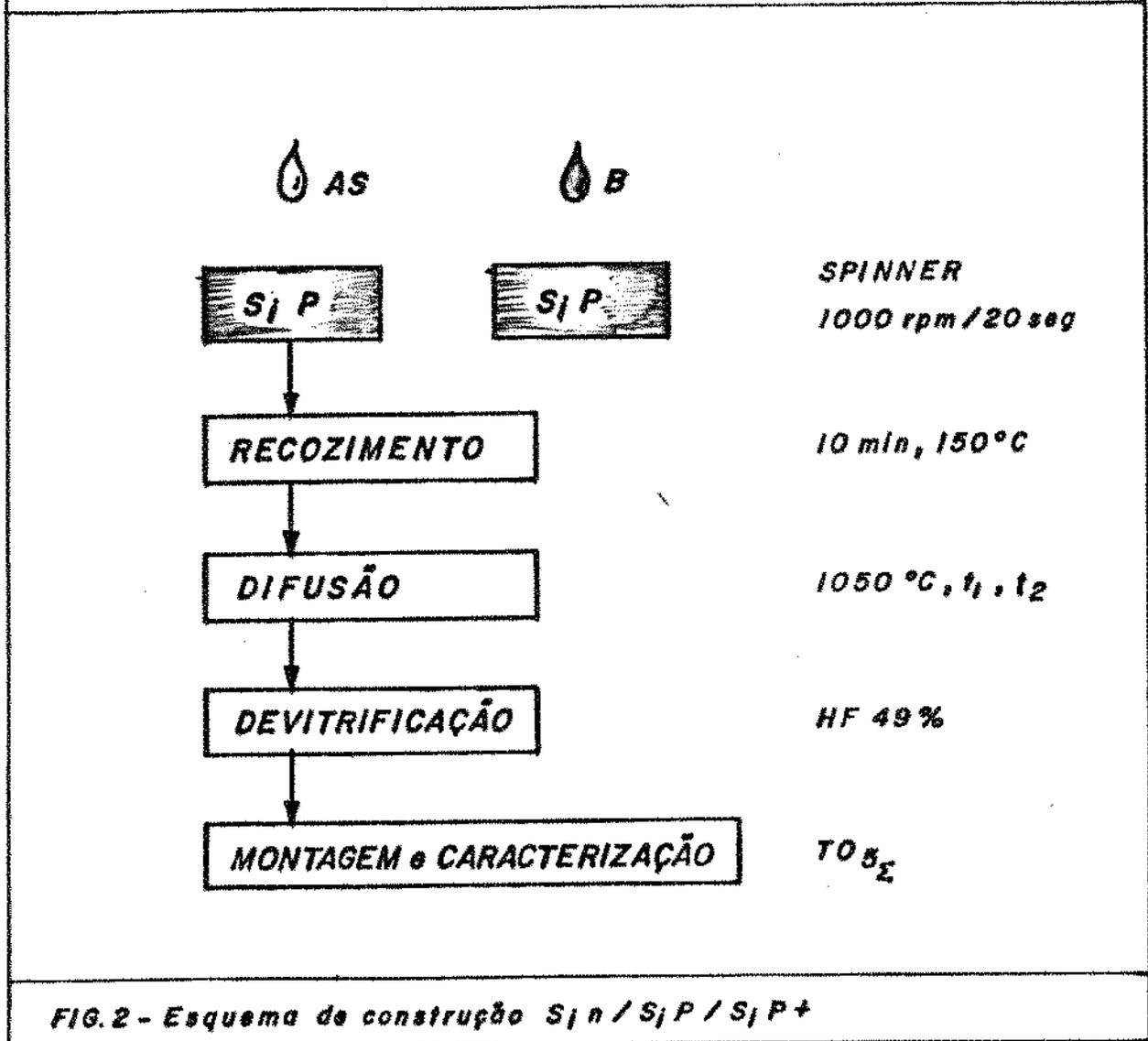


FIG.2 - Esquema de construção $\text{Si n} / \text{Si P} / \text{Si P}^+$

das, através dos conjuntos de medidas:

- corrente contra voltagem linear, a mais reveladora; dá a eficiência total da célula e indicação de como melhorá-la;
- resposta espectral: indica a capacidade da célula em transformar radiação de diversos comprimentos de onda em corrente;
- corrente contra voltagem; logarítmica, dá o fator de qualidade da junção e idéias sobre os mecanismos de corrente;
- capacitância contra voltagem: dá a largura de camada de depleção de cargas móveis, o desnível de potencial interno e auxilia no modelamento da junção.

III.3.1. CURVA DE VOLTAGEM-CORRENTE

Montadas as células de 9 mm^2 extraídas de difusões e difusões de controle de tempos diversos, instalamos a iluminação AMI e ligamos a um sistema de medidas elétricas elaborado por L.C. Kretly, fonte, eletrômetro e registrador, para a obtenção da curva V_{xI} . Um conjunto de resultados típicos que apresenta as possibilidades e problemas principais está na tabela II. A tabela III mostra resultados de algumas difusões de controle. A figura 4 dá o circuito equivalente a uma homojunção real e a figura 5 indica os parâmetros de maior interesse, voltagem de circuito aberto, a corrente de curto circuito, o fator de curva e a eficiência da célula $|1|$. As figuras 6 e 7 apresentam a curva de uma de nossas células melhores e de uma das piores devido à interferência de resistência série e resistência paralelo. Na figura 8 curva V_{xI} e os parâmetros de nossa célula melhor, computadas no Tokyo Institute for Technology. A figura 9 dá a variação dos parâmetros principais em três células.

O estudo da homogeneidade das células, encapsulamento, associações e outros também utilizam curvas V_{xI} e serão relatados adiante.

Discussão

Uma curva V_{xI} bem quadrada é sempre um prazer aos olhos de pesquisador em processos simplificados. Indica que a resistência série está razoavelmente baixa e a resistência em paralelo bastante alta. Manifesta-se num FATOR DE CURVA perto de 1. Algumas considerações seguem:

- 1) Deseja-se ALTA VOLTAGEM DE CIRCUITO ABERTO. No silício cristalino este valor é da ordem de 0,5 V sem grande variação. Uma baixa resistência em paralelo, devido a correntes por bordas ou falhas, ori

gina V_{oc} menor.

- 2) Deseja-se CORRENTE DE CURTO CIRCUITO alta. Além de variação direta com a área ao sol, esta ainda varia muito com a eficiência de conversão e mecanismos de corrente que se manifestam em resistência série alta. I_{cc} tem sido observado com valor menor que 20 mA/cm^2 e seria cerca de 32 mA/cm^2 se cada fóton incidente originasse um par de portadores.
- 3) A superfície do silício cristalino reflete 30-40% da radiação incidente, o que nos leva a aceitar bem nossas células de $\approx 6\%$ de eficiência antes de ter uma CAMADA ANTIREFLETORA quando conseguimos uma drástica simplificação dos processos. Nosso objetivo é uma célula de eficiência maior que 10%. As camadas antirefletoras e a refletância do silício aqui estudadas estão relatadas na referência [8].

A célula solar corresponde eletricamente a uma fonte de corrente acoplada a um diodo retificador e limitada por uma resistência em série e uma resistência em paralelo, podendo receber uma carga que é ótima usada no ponto de potência máxima da curva $V \times I$. A equação para a corrente numa célula real é:

$$I = I_S \left(e^{\frac{q(V - IR_S)}{nkT}} - 1 \right) + \frac{V}{R_p} - I_l \quad (\text{III.1})$$

Nesta relação define-se:

- a) I_S : corrente de saturação da junção,

$$I_S = I_0 \exp - \frac{E_g}{mKT} \approx 10^{-5} \text{ A} \quad ; \text{ onde: } E_g = \text{banda proibida} \quad (\text{III.2})$$

- b) R_S : resistência série, 1 a 40Ω ;
 c) R_p : $\approx 4.000 \Omega$.
 d) I_l : corrente fotogerada.

$$I_l = \int P(E) Q(E) dE \approx \frac{20 \text{ mA}}{\text{cm}^2} \quad (\text{III.3})$$

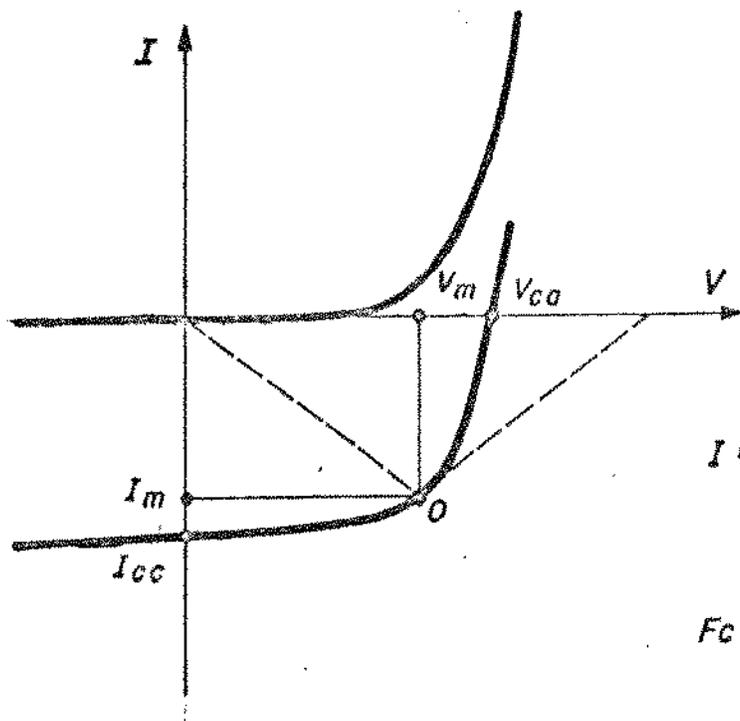
onde: (pg. 48).

AMOSTRA	DIFUSÃO	V_{CA}	I_{CC}	F_C	EFICIÊNCIA
SUBSTRATO As POLIDO B DESPOLIDO		MIN	V	mA	ÁREA 9 mm ²
168	5	-	-	-	-
162	20	0.49	1.8	0.64	6.4 %
21	30	0.33	2.4	0.31	2.3 %
107	60	0.26	1.6	0.31	-
163	90	0.16	1.3	-	-
20	120	0.5	1.9	0.43	4,6 %
110	180	0.45	1.35	0.71	4,8 %
169	630	0.47	1.6	0.61	5.1 %

TABELA II - SÉRIE DE HOMOJUNÇÕES

AMOSTRA	DIFUSÃO	V_{CA}	I_{CC}	F_C	EFICIÊNCIA
SUBSTRATO P		MIN	VOLT	mA	ÁREA 9 mm ²
164 Só As/Polido	20	0.38	1.7	0.43	3.1 %
22 As/Despol. B/Polido	30	0.42	1.7	0.47	3.7 %
108	60	0.38	1.22	0.44	2.3 %
23	120	0.51	2.0	0.52	5.9 %
111	180	0.27	1.33	0.45	-
SUBSTRATO N					
167 Só B/Polido	60	0.45	1.5	0.36	3.2 %
25 As/Polido As/Despol.	30	RESISTOR			250 Ω
24	120	RESISTOR			40 Ω

TABELA III - CONTROLE DE HOMOJUNÇÕES FOTOVOLTAICAS



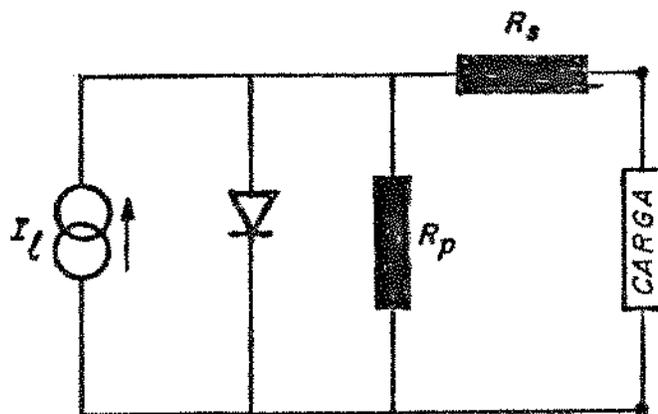
$$I = I_s \left(\frac{e_0 V}{e n k T} - 1 \right) - I_\ell$$

$$F_c = \frac{I_m V_m}{I_{cc} V_{ca}}$$

$$N = \frac{I_m V_m}{P_I}$$

(a)

FIG. 5 - Parâmetros relevantes



$$R_s \neq 0, I_{cc} \downarrow$$

$$R_p \neq \infty, V_{ca} \downarrow$$

$$I = I_s \left(e^{\frac{e_0 (V - IR_s)}{n k T}} - 1 \right) + \frac{V}{R_p} - I_\ell$$

(b)

FIG. 4 - Circuito equivalente de Homojunção real

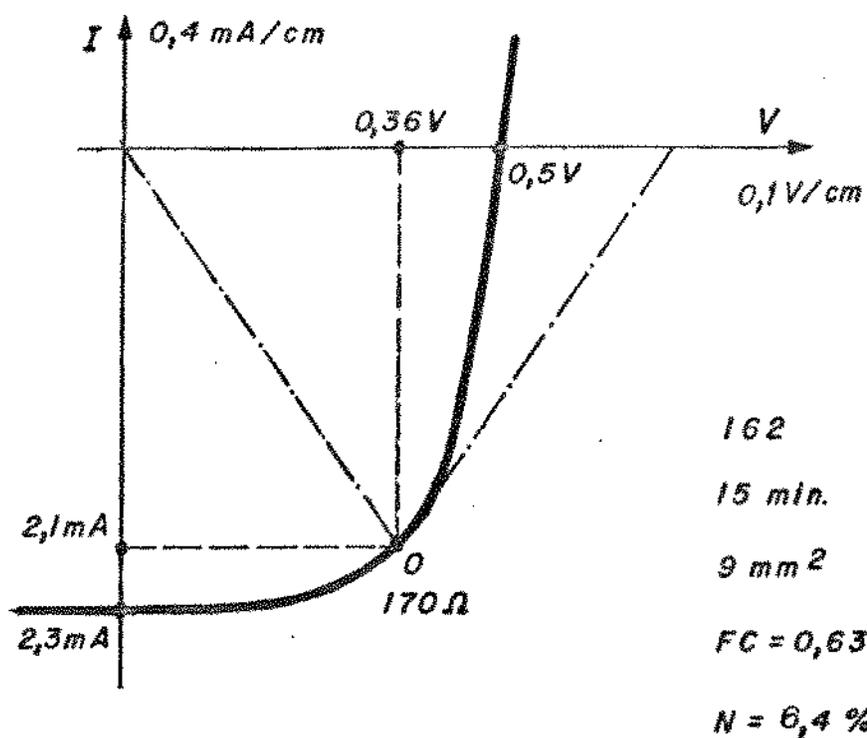


FIG.6 - Homojunção de boa qualidade.

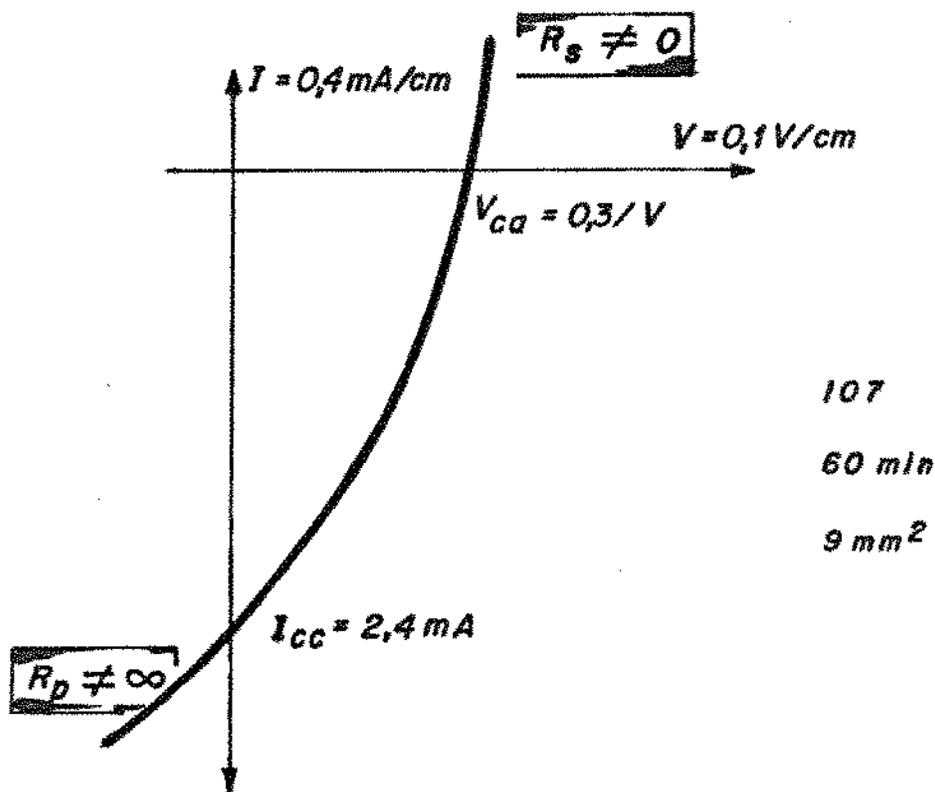


FIG.7 - Homojunção de baixa qualidade

No. 1

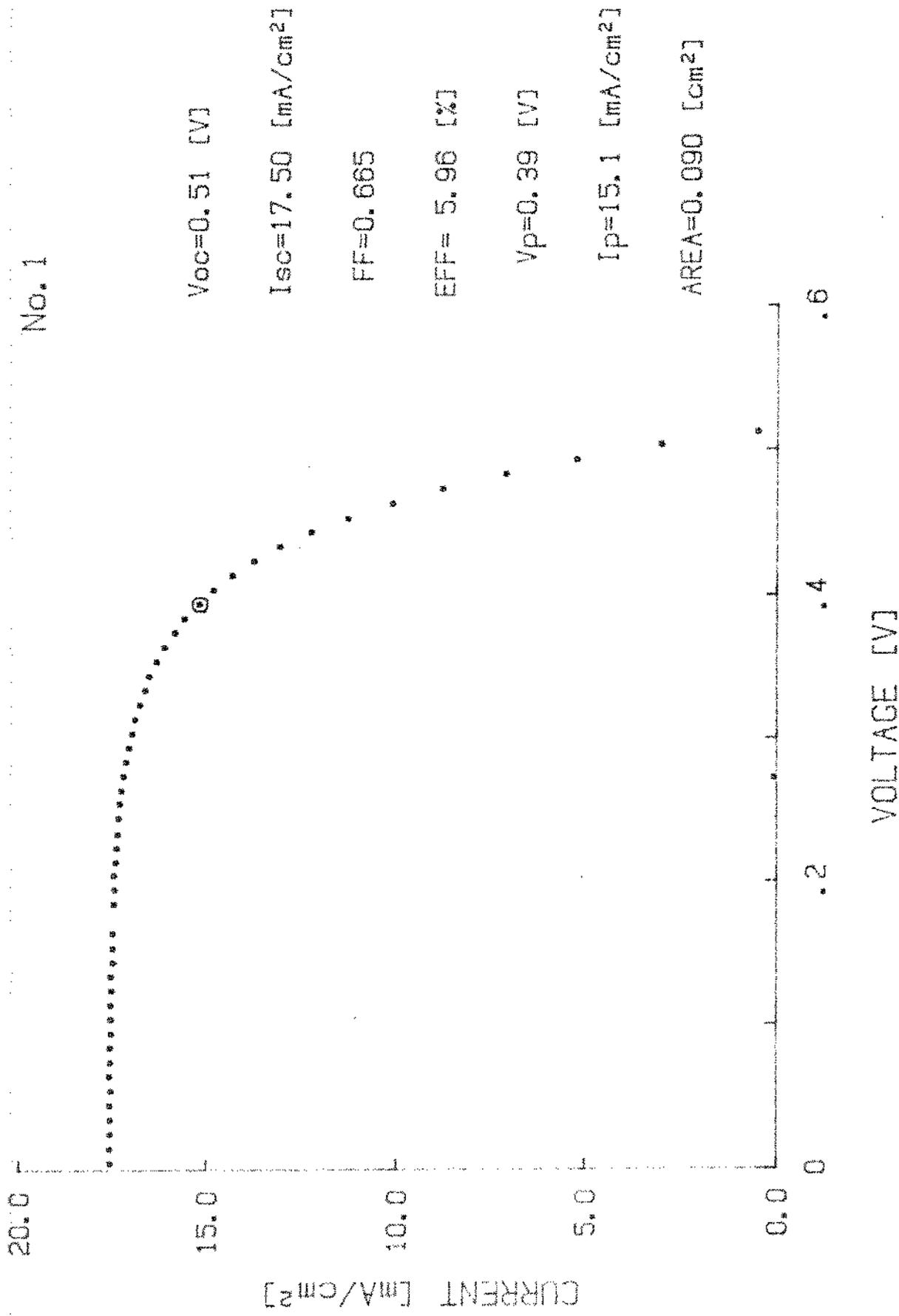


FIG 8 - Caracterização no Tokyo Institute for Technology.

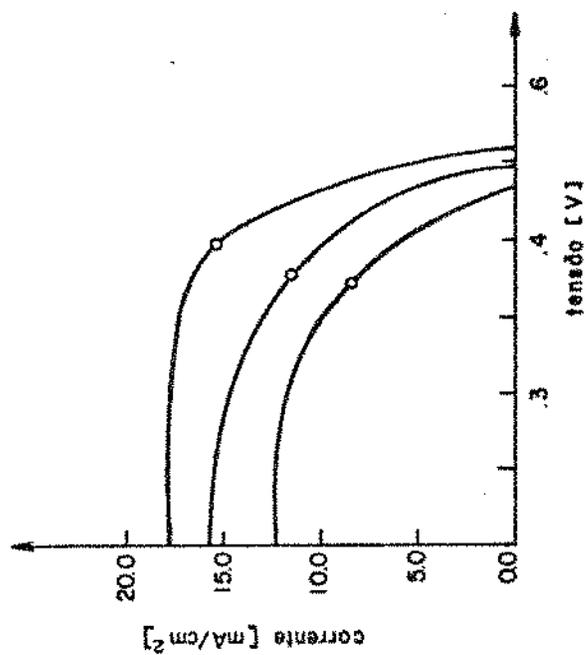
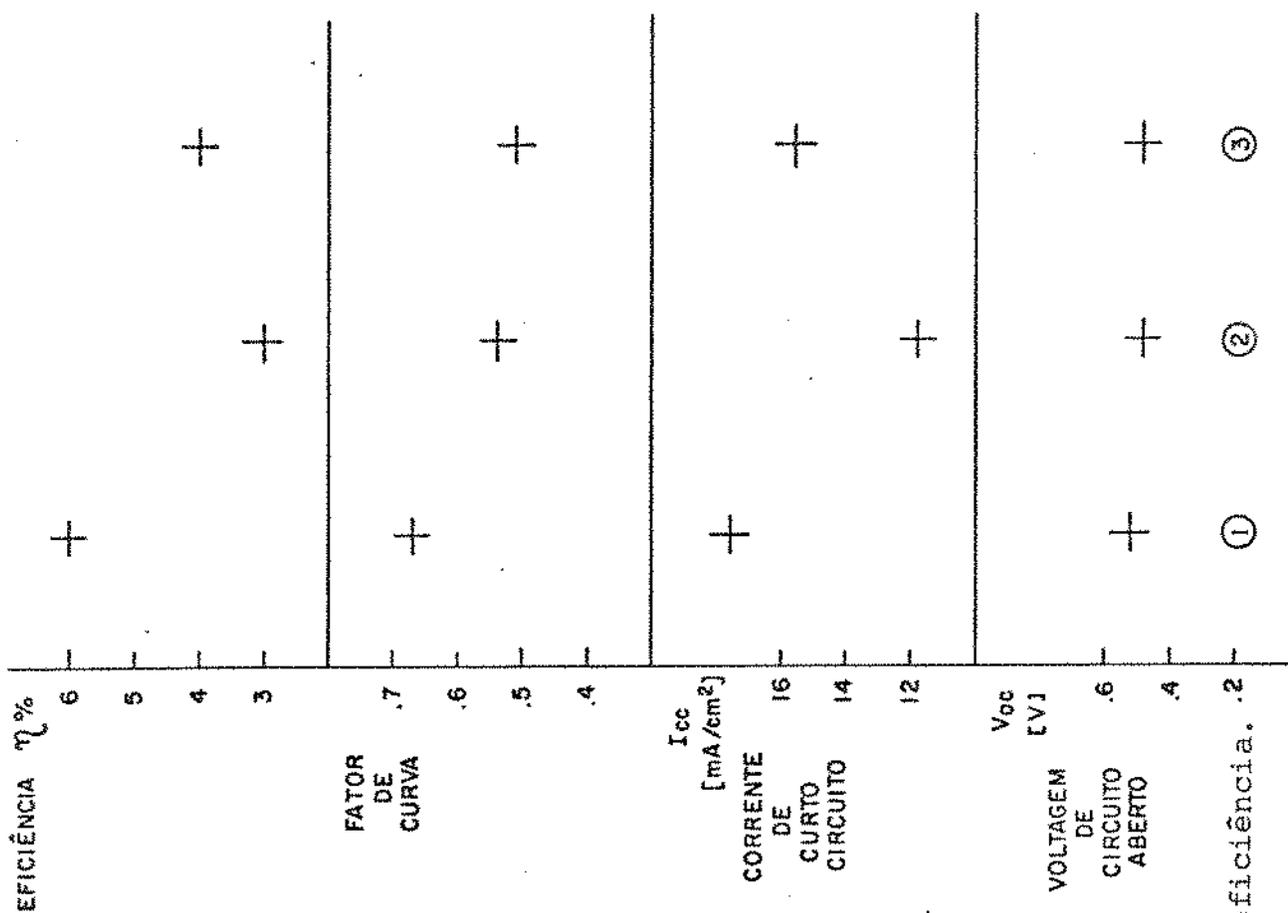


Fig. 9 - Parâmetros relevantes para eficiência. ① ② ③

$P(E)$ = densidade de fôtons por unidade de tempo e energia.

$Q(E)$ = eficiência quântica de geração, que, no caso ideal seria

$$Q = 0 \text{ para } E < E_g$$

$$Q = 1 \text{ para } E > E_g$$

Nestes valores reais a resistência sêrie é um fator mais decisivo que a resistência paralela para obtenção de altas correntes.

III.3.2. RESPOSTA ESPECTRAL

Nas curvas $V \times I$ observamos que a corrente de curto circuito varia muito entre células enquanto a voltagem de circuito aberto fica no entorno de 0,5 V no silício cristalino. A resposta espectral nos informa sobre a capacidade da célula de gerar corrente ao receber luz de diversos comprimentos de onda. Na figura 10 estão os resultados de resposta espectral chamada absoluta (feita por Sinachugrist Porponth do Tokyo Institute for Technology).

Avaliando os resultados, vemos que:

- A difusão de 120 minutos, originando uma junção de maior profundidade deu a melhor resposta espectral, não muito diferente, entretanto, da obtida para a difusão de 20 minutos, muito mais econômica. Nesta última a junção está a profundidade de $\sim 0,3 \mu\text{m}$.

- Junções mais profundas, acima de 1 micron, como a da difusão de 10,5 horas, originam diminuição substancial de resposta. Isto se explica pelo fato de ser necessário que o fôton de energia maior que 1,1 eV seja absorvido a distância menor que um comprimento de difusão da junção para que os portadores aî gerados possam ser acelerados pelo desnível de potencial e participar da corrente externa.

- No topo da figura 10 está uma correção das curvas para o caso ideal de refletância nula na superfície do silício cristalino, indicando um potencial aumento de corrente.

III.3.3. CURVA LOG I x VOLTAGEM

Conforme esclarecido por R.L. Anderson [9] a curva do Logarítmo da corrente contra a voltagem é muito fértil para o estudo do mecanismo de corrente na junção, servindo também para a avaliação da corrente de saturação e da resis

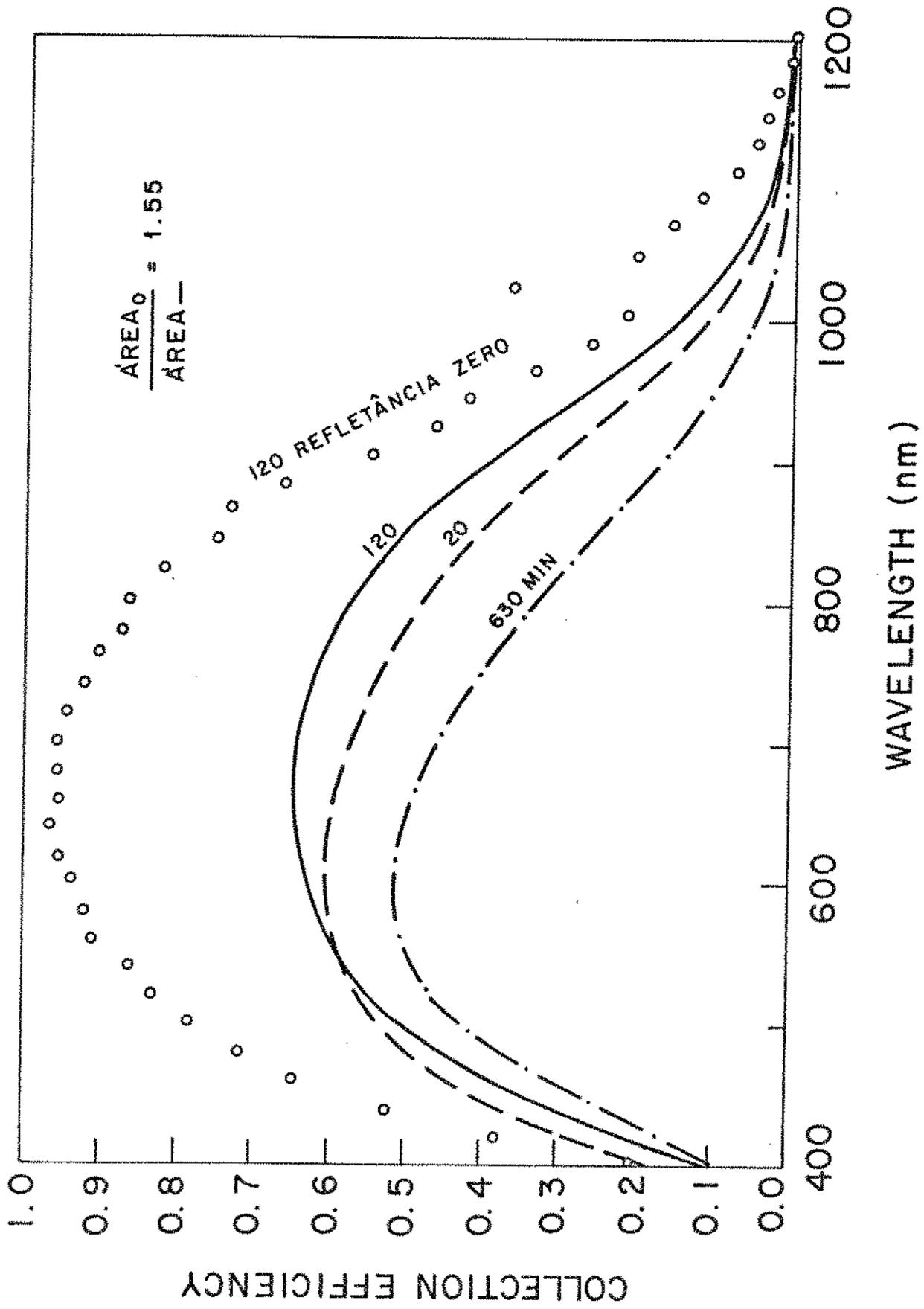


FIGURA 10 - Resposta Espectral.

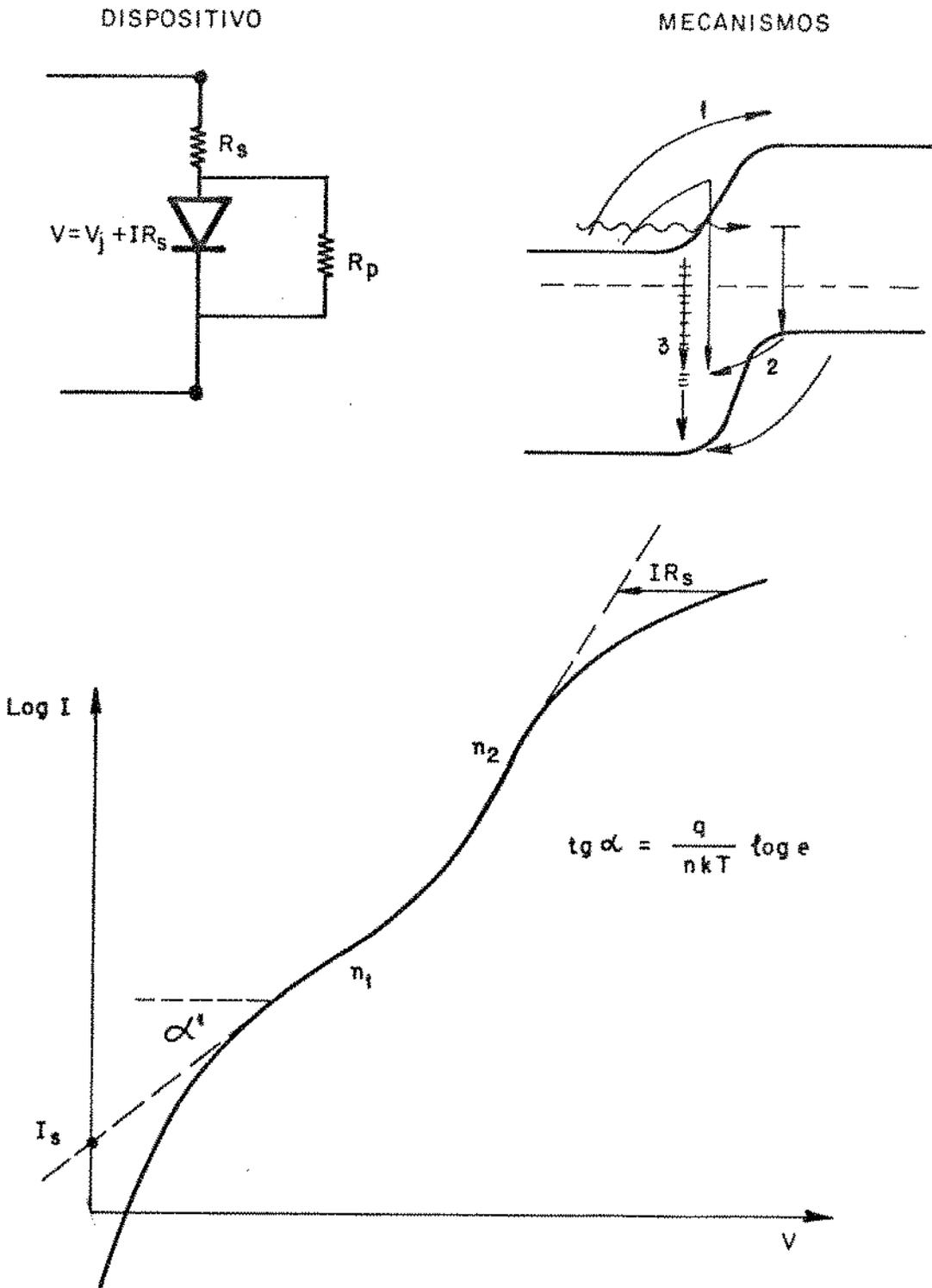


FIGURA 11 : Parâmetros em $\text{Log } I \times V$ (R.L.Anderson⁹, 1978)

tência série.

A corrente total no escuro pode ser decomposta em parcelas:

$$I_D = I_{01} \left(e^{\frac{qV}{n_1KT}} - 1 \right) + I_{02} \left(e^{\frac{qV}{n_2KT}} - 1 \right) + I_{03} \left(e^{\beta V} - 1 \right) + \frac{V}{R_{\text{paralelo}}} \quad (\text{III.4})$$

Todos contribuindo negativamente para a obtenção de corrente sob luz.

Podemos exprimir, então, a corrente total sob luz:

$$I = I_D - I_L \quad (\text{III.5})$$

Na figura 11 está esquematizado o dispositivo, o modelo de bandas e uma curva $\log I \times V$.

O número n , fator de qualidade do diodo e o valor de β determinam os mecanismos:

1 - difusão ou injeções sobre a barreira:

$$n_1 \approx 1$$

2 - recombinação dentro da barreira:

$$1 < n_2 < 2$$

3 - tunelamento: $\beta \approx 4 - 10$.

Os mecanismos 1 e 2 dependem da temperatura, o tunelamento, entretanto, independe. As diversas partes da curva $\log I \times V$ dão valores diferentes de n indicando mudanças no mecanismo de corrente predominante. Buscam-se dispositivos de $n \approx 1$ na região de operação da célula. Esta forma de caracterização ainda deve ser mais estudada em amostras específicas e temperaturas diversificadas.

III.3.4. CURVA DE CAPACITÂNCIA CONTRA VOLTAGEM

A medida de capacitância sob polarização reversa nos permite avaliar grandezas microscópicas das junções construídas. A figura 12 dá as curvas $C \times V$, $\frac{1}{C^2} \times V$ e $\frac{1}{C^3} \times V$ com informação sobre o potencial interno da junção e sobre o tipo de junção, abrupta ou linear. Da capacitância podemos avaliar a espessura da camada de depleção (W).

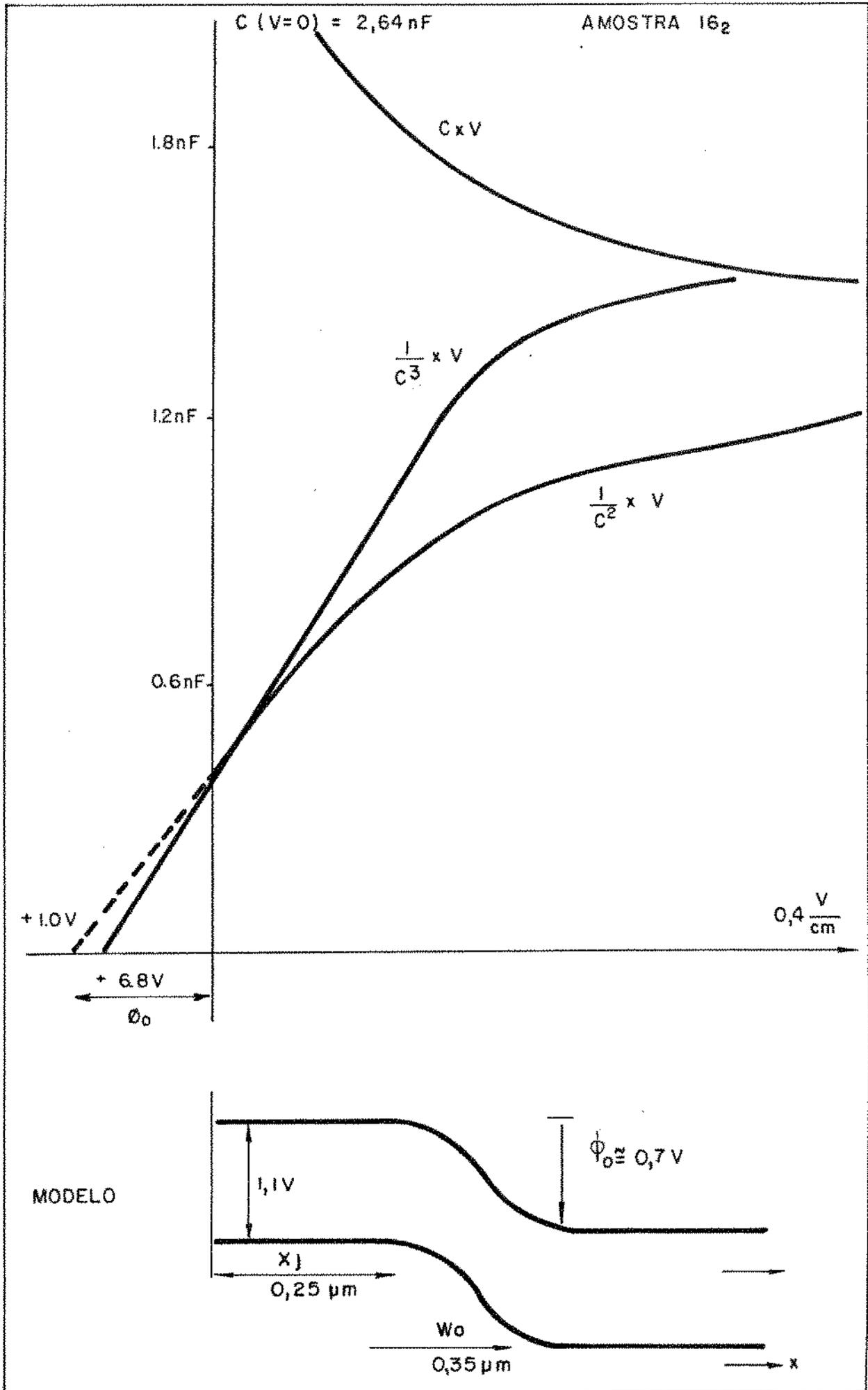


FIG. 12 Curvas de capacitância x voltagem

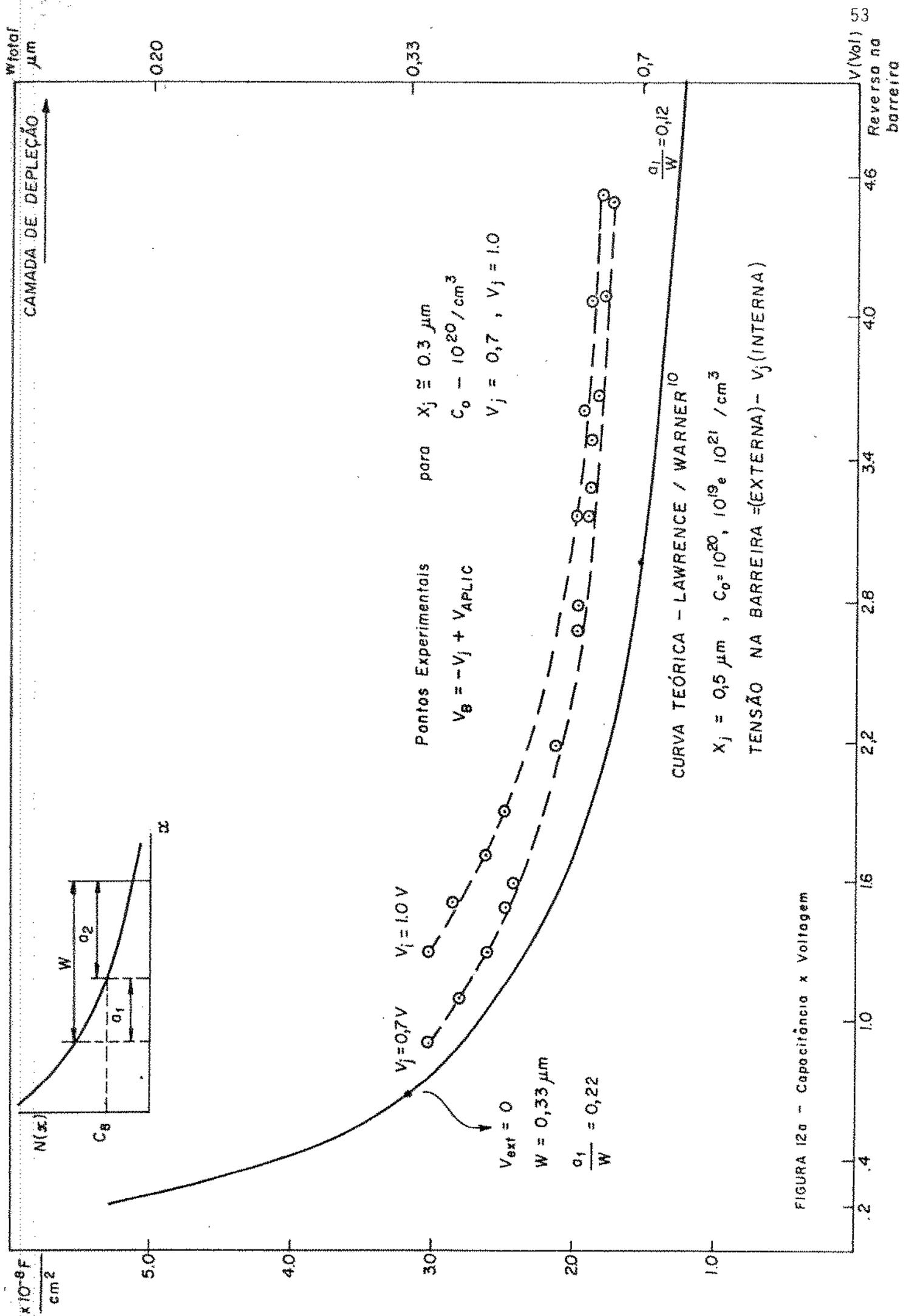


FIGURA 12a - Capacitância x Voltagem

$$W = \frac{\epsilon \text{ \AA}rea}{\text{Capacit\~{a}ncia}} ; \epsilon = \text{cte diel\~{e}trica} \quad (\text{III.6})$$

Observando as curvas $C \times (V)$ vemos que:

O gr\~{a}fico $\frac{1}{C^2} \times V$ sendo linear indica uma jun\~{c}\~{a}o aproximadamente abrupta, o que foi obtido para nossas difus\~{o}es mais rasas. Nas difus\~{o}es mais profundas s\~{a}o o gr\~{a}fico de $\frac{1}{C^3} \times V$ se apresenta linear indicando jun\~{c}\~{o}es com gradiente de dopagem mais baixo. A curva $\frac{1}{C^2}$ nos permite calcular o perfil de impurezas na camada menos dopada por:

$$\frac{d(1/C^2)}{dV} = \frac{2}{A^2 q \epsilon N_a} \quad (\text{III.7})$$

A densidade de \~{a}tomos aceitadores na regi\~{a}o P, N_a , calculada para $V \cong 0$ foi de $1,03 \times 10^{16}$ at/cm³. Para ambos os c\~{a}lculos sugere-se o cuidado de construir amostras de tamanho menor e cobertas inteiramente pela metaliza\~{c}\~{a}o de contato. As medidas de capacit\~{a}ncia n\~{a}o requerem ilumina\~{c}\~{a}o.

A aplicabilidade do modelo de jun\~{c}\~{a}o P-N linearmente dopada est\~{a} mostrada na figura 12.a onde os dados experimentais de medida de capacit\~{a}ncia s\~{a}o comparados com as curvas te\~{o}ricas de Lawrence/Warner [10] para difus\~{o}es a partir de fonte infinita.

Nessa figura temos a curva te\~{o}rica para profundidade de jun\~{c}\~{a}o $0,5/\mu\text{m}$ e concentra\~{c}\~{o}es superficiais $C_0 \cong 10^{20}/\text{cm}^3$ e extraímos duas curvas de nossos valores experimentais de capacit\~{a}ncia contra voltagem, considerando a tens\~{a}o da jun\~{c}\~{a}o como 0,7 e 1,0V. As curvas te\~{o}ricas tamb\~{e}m informam sobre a camada de deple\~{c}\~{a}o e sobre a parte desta que est\~{a} dentro da regi\~{a}o mais dopada. Conclu\~{i}mos que a jun\~{c}\~{a}o tem um desn\~{i}vel de potencial interno de $\sim 0,7$ V, a camada de deple\~{c}\~{a}o tem uma espessura de $0,35 \mu\text{m}$ quando n\~{a}o h\~{a} tens\~{a}o externa aplicada, e que cerca de 1/4 do desn\~{i}vel se encontra do lado mais dopado da jun\~{c}\~{a}o. Este m\~{e}todo n\~{a}o determina a concentra\~{c}\~{a}o superficial que foi ent\~{a}o obtida por resistividade e $\bar{n} > 10^{20}/\text{cm}^3$.

III.4 - ESTUDOS PARA O AUMENTO DA EFICI\~{E}NCIA

Algumas dificuldades no nosso trabalho d\~{a}o orienta\~{c}\~{a}o para a melhora de efici\~{e}ncia de C\~{e}lulas Solares. Mencionamos problemas e id\~{e}ias para:

- Resistência Série;
- Resistência Paralelo;
- Camada Antirrefletora;
- Devitrificação.

III.4.1. RESISTÊNCIA SÉRIE

Esta compõe-se de: a) Resistência do fio de ligação; b) Resistência entre as regiões difundidas e eletrodos; c) Resistência na região difundida N^+ ao fluxo de portadores até o contato; d) Resistência no corpo do Si P e P^+ . A resistência série global pode ser medida através do gráfico $V \times I$ sob iluminações diversas (figura 13). Nossas células de 9 mm^2 de área, soldadas em suporte T05 e tendo um fio de alumínio ligado a um ponto da superfície apresentaram resistência acima de 10Ω . Este é o principal fator de diminuição de corrente de curto-circuito e deseja-se desenvolver as técnicas de contatos para redução até cerca de 1Ω ou menos. Experimentos em um número maior de contatos não deram diminuição significativa e encontra-se na Literatura (Handy [6], Paulo Ventura [7]) que a camada difundida, necessariamente estreita e altamente dopada (contendo alta concentração de centros de recombinação) é o fator principal a considerar para o aumento de eficiência de células. Na tabela 6 estão as resistividades das camadas difundidas com arsênio obtidas da resistência de folha e da profundidade de junção estudadas em "difusão para células solares", capítulo II.

Difusão	20 min	30 min	60 min	90 min	180 min	630 min
	8.4×10^{-4}	6.6×10^{-4}	1.1×10^{-3}	1.4×10^{-3}	1.2×10^{-3}	$2.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$

Tabela 6 - Resistividade de camada dopada.

Nos próximos trabalhos faremos células maiores com camadas transparentes e condutoras e contatos externos de menor resistência por nova escolha de materiais e geometria.

III.4.2. RESISTÊNCIA PARALELO

Esta é originada por passagem de corrente pelas bordas ou por imperfeições nas camadas e é responsável pela diminuição da voltagem que se pode extrair de uma célula. Deseja-se resistência paralela muito alta embora este fa

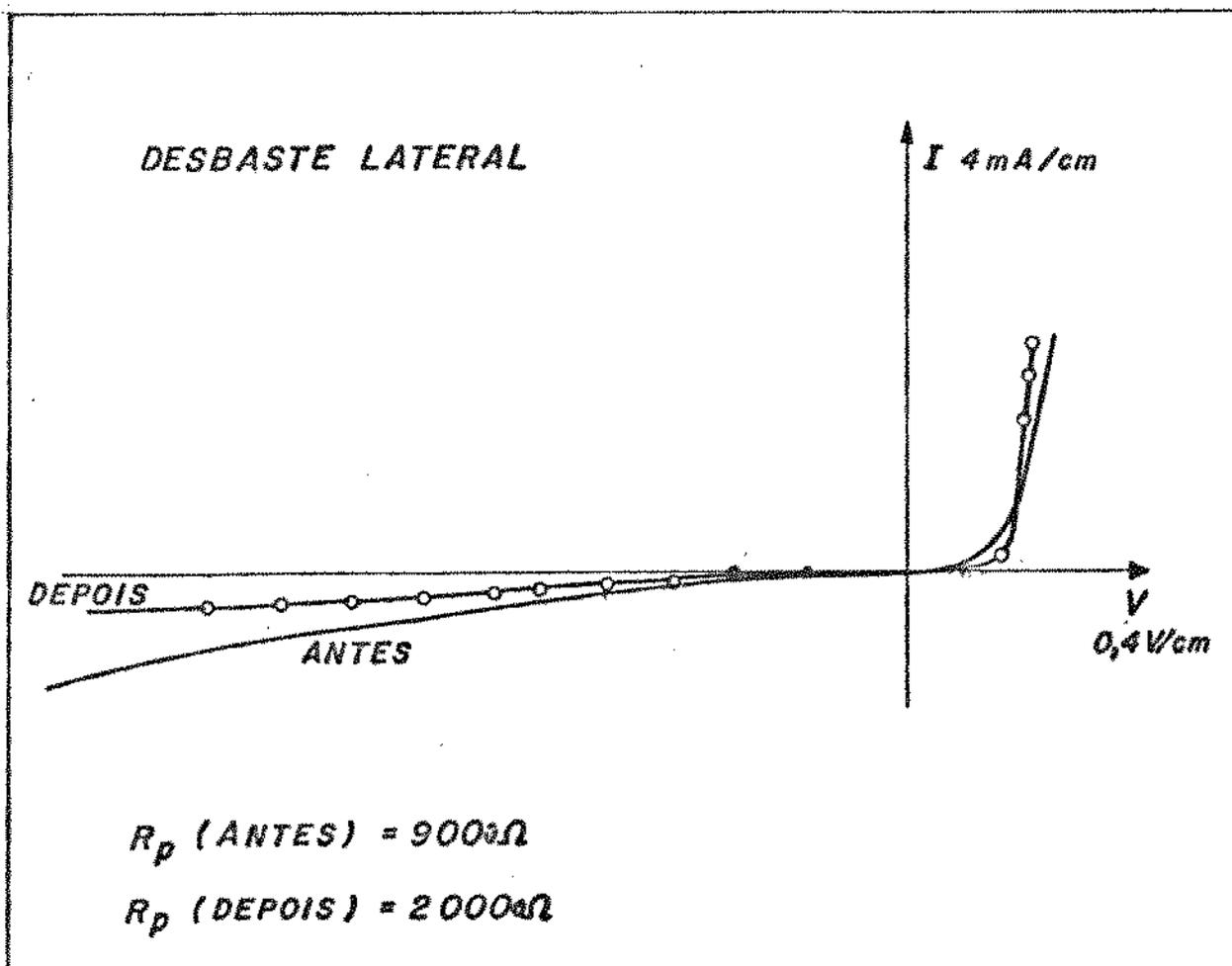


FIG. 17 - Efeitos de superfície

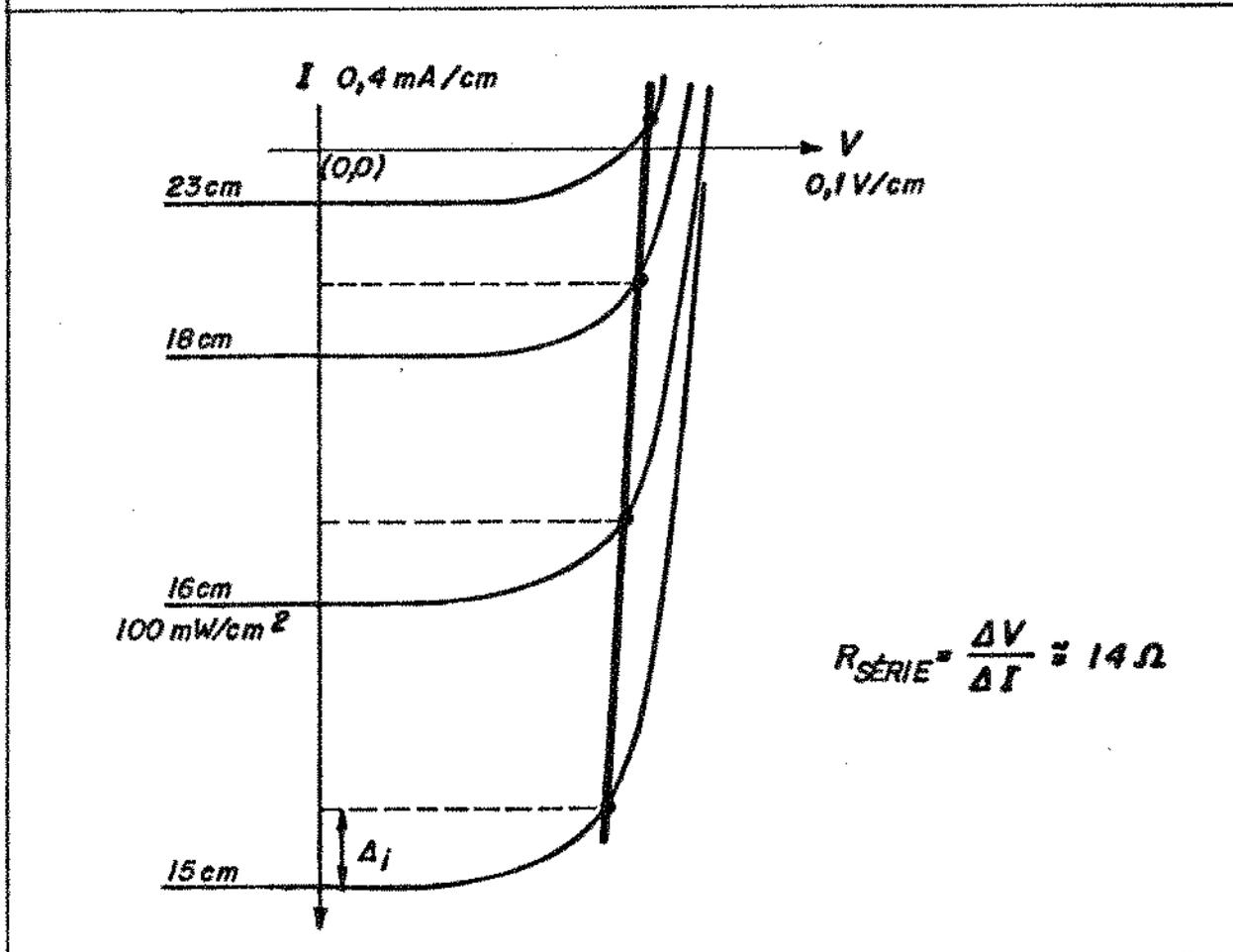


FIG. 18 - Resistência série - R_s

tor não seja tão crítico quanto a resistência série nas condições de homogeneidade de nossas células. Os valores de resistência paralelo das células situam-se entre 3×10^3 e $30 \times 10^3 \Omega$. A figura 14 indica que se pode aumentar a resistência paralelo por um desgaste lateral, neste caso feito com uma proteção de cera e imersão em 15 partes HNO_3 , 5 partes CH_3COOH e 2 partes HF. O desgaste é de cerca de 8 μm por minuto. Nossas camadas outrossim não apresentam poros e tem uma homogeneidade de resistividade (cap. II) entre 2 e 10%.

Observamos que a resistência paralelo aumenta de 9000 Ω para 20000 Ω com o tratamento de bordas lembrando que esta deve ser o maior possível para a obtenção de alta voltagem de circuito aberto. Ao mesmo tempo a resistência série diminuiu, o que pode contribuir para obtenção de mais corrente de curto circuito.

A CAMADA ANTI-REFLETORA, estudada em detalhe no trabalho sobre filmes finos para células solares [8] pode diminuir a refletância e perda de radiação incidente em mais de 30%. Uma camada ideal, seria de um material transparente e condutor de espessura otimizada para impedir a refletância.

Estão sendo estudados filmes de 800 \AA de In_2O_3 e SnO_2 sobre vidro e silício no LED/UNICAMP [8,11,12,13].

III.4.3. DEVITRIFICAÇÃO

Ao propormos uma redução drástica dos processos de microeletrônica para a simplificação de células solares antecipamos a possibilidade de termos de voltar atrás em alguma parte. O passo que se mostrou mais difícil de sustentar foi a devitrificação única e posterior difusão simultânea. Esta no processo normal é feita depois de uma difusão e antes de uma outra difusão para penetração.

Diversas amostras não soltaram facilmente suas camadas vitrificadas, em HF 5%, principalmente as camadas de boro silicato, e em casos da devitrificação não ter sido feita imediatamente após a difusão. Deve-se utilizar devitrificação imediata em 10% HF.

A importância da devitrificação está no fato deste arsenosilício filme ser um isolante que ficaria entre a homojunção fotovoltaica e o contato externo. Para contatos embutidos na camada interessa-nos a possibilidade de evitar a devitrificação e obter maior eficiência em células simples onde a camada já seria antirrefletora e protetora. Os dados estão na figura 15 indicando que para o comprimento λ de 600 nm o filme diminuirá a refletância do silício de 38% para 22%. A passivação da superfície também pode ser estudada [14].

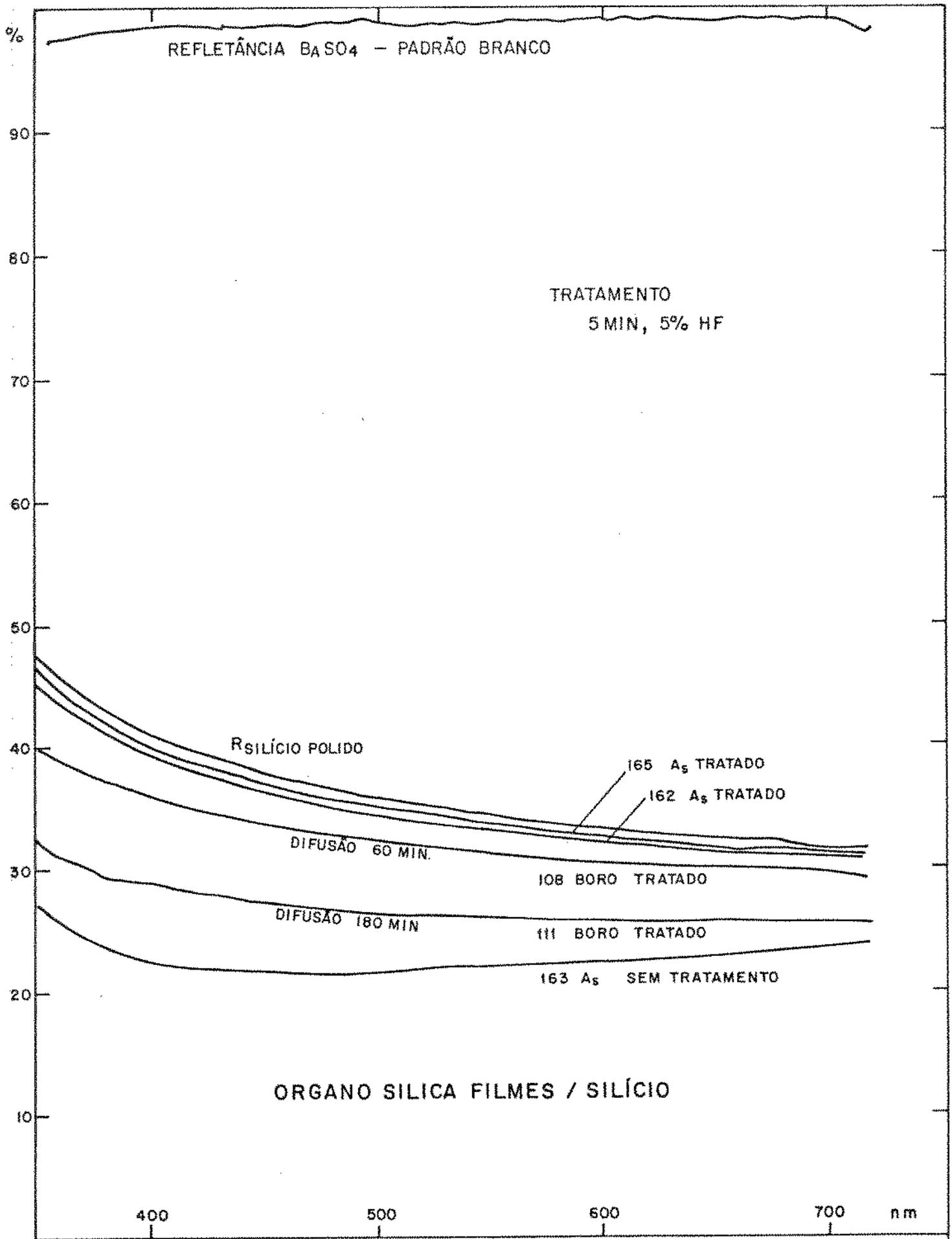


FIG. 15

ORGANO SILICA FILMES / SILÍCIO . DEVITRIFICAÇÃO

III.5. HOMOGENEIDADE DE CÉLULAS SOBRE UMA LÂMINA

Para determinar a homogeneidade sobre uma lâmina cortamos 7 células e montamos em cabeçotes $T0_5$, dando o resultado na figura 16. A voltagem variou num intervalo de 50 mV, a corrente dentro de 0,7 mA.

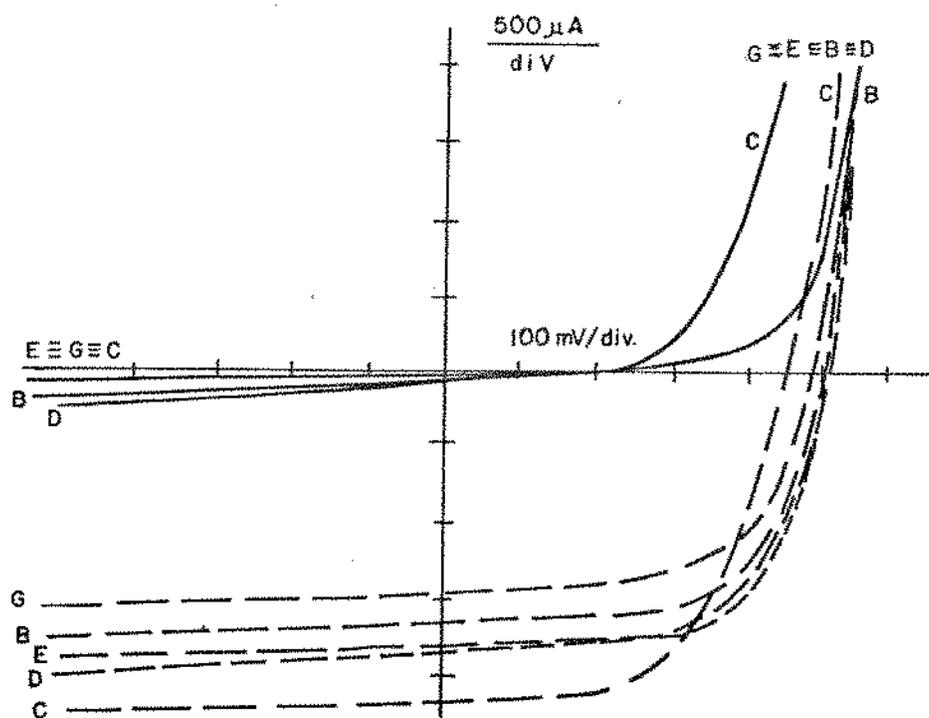


Figura 16 - Homogeneidade sobre uma lâmina.

III.6. ASSOCIAÇÃO DE CÉLULAS

Este é o processo usual para aumento de recepção da radiação dando módulos de corrente e voltagem adequada. Na figura 17 damos valores e curvas para associação em série, quando as voltagens se somam perfeitamente, e em paralelo quando se somam as correntes.

SÉRIE

	V_{OC}	I_{CC}
B	0,484	1 mA
D	0,52 V	1.9 mA
(B+D)	1. Volt	1,3 mA

PARALELO

	V_{OC}	I_{CC}
B	0,48	1 mA
D	0,52	1.8
(B+D)	0,52	3.2 mA

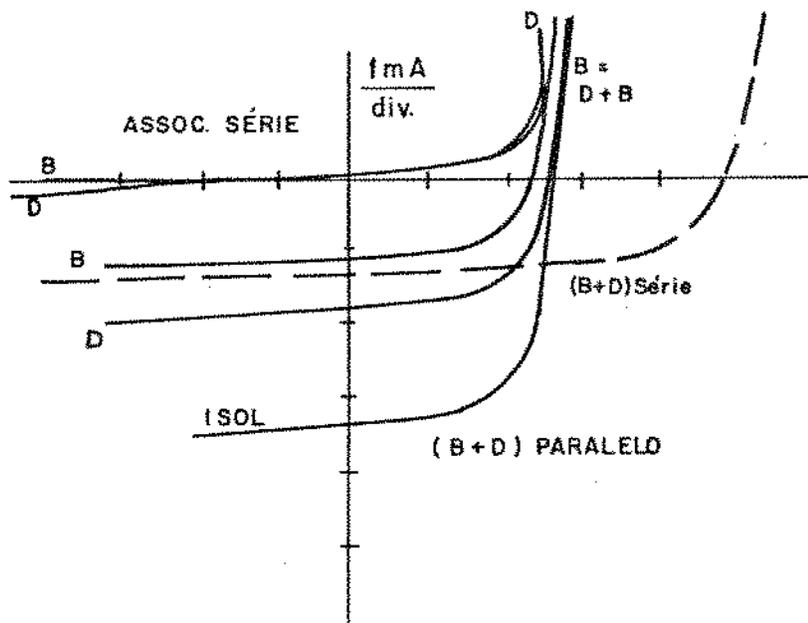


Figura 17 - Associação de Células Solares.

III.7. CONCLUSÕES

1. O material dopante, arsênio, deu bons resultados na construção de homojunções fotovoltaicas por seu baixo coeficiente de difusão ($D = 2,5 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{seg}$) ter originado junções suficientemente rasas. O comprimento de difusão variou até $0,6 \mu\text{m}$. O arsênio tem volume atômico semelhante ao do silício (13,1 compa-

rando com 12,1 do silício e 17,0 do fósforo) mantendo melhor a qualidade cristalográfica do substrato de silício após a difusão.

2. A região Si P⁺ é introduzida por originar um campo na região posterior do substrato, que irá agir como uma barreira refletora para portadores minoritários, diminuindo grandemente a recombinação na região posterior do substrato. A existência da junção Si P⁺ Si P pode, em condições favoráveis de espessura, ser responsável por cerca de 2% da eficiência dos dispositivos fotovoltaicos. A existência de uma região fortemente dopada também contribui para a facilidade de soldagem da homojunção ao suporte.

3. De uma maneira geral as simplificações propostas revelaram-se aceitáveis para a construção de homojunções base de células solares. Encontramos porém, certa dificuldade de devitrificação após difusão, principalmente na camada P⁺ que contém boro. Isto origina uma fina camada isolante, não homogênea, que pode diminuir a eficiência fotovoltaica e que, por outro lado, pode ter efeito de camada antirrefletora.

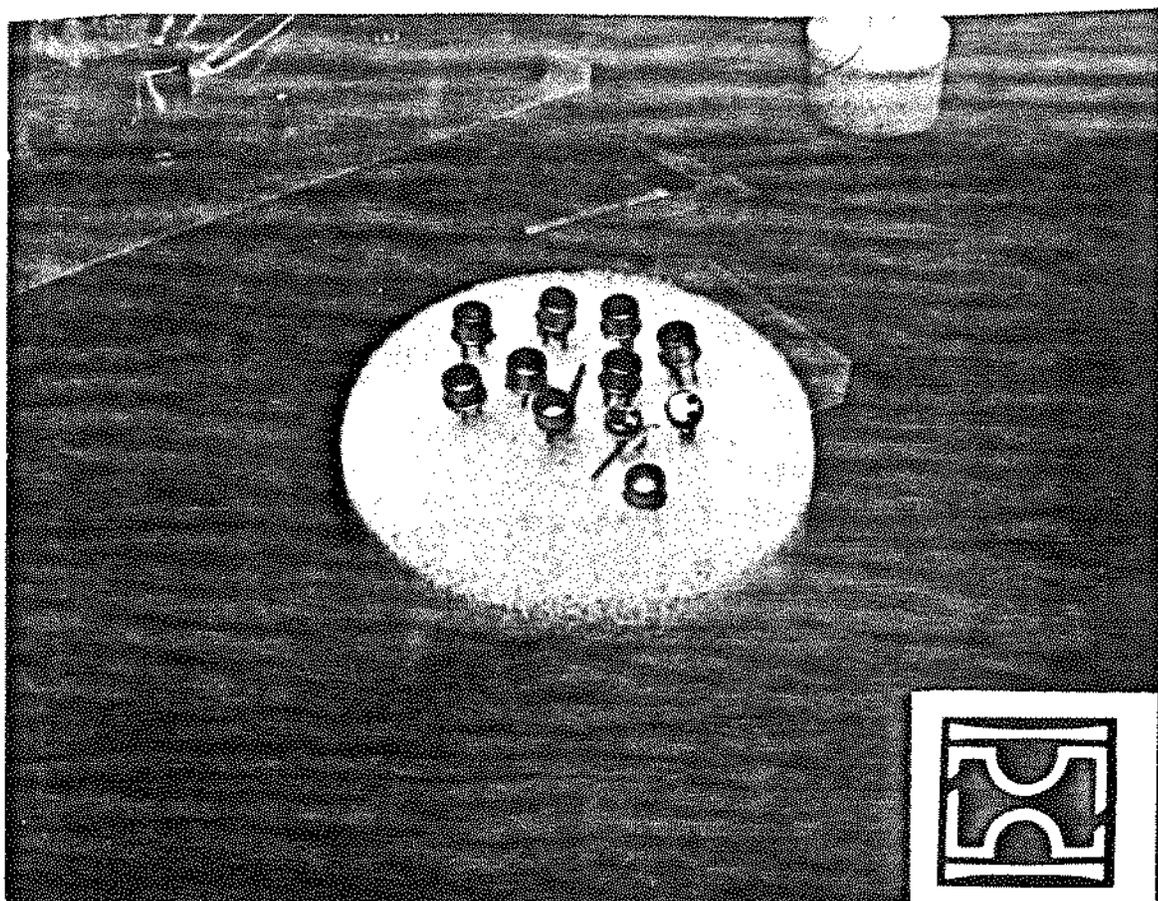
4. As homojunções melhores apresentaram eficiência de transformação de radiação luminosa em potência elétrica de 6,4%, voltagem de circuito aberto 0,5 V densidade de corrente de curto circuito 22 mA/cm², fator de curva 0,64 e resistência série 14 Ω. Estes valores comparam-se com os de outras homojunções sem camadas antirrefletoras relatados na literatura (1) embora a resistência série de nossas homojunções ainda esteja muito alta. O processo de construção é muito mais simples que os tradicionais envolvendo apenas uma difusão simultânea de boro e arsênio durante 20 minutos em forno de 1050°C.

5. Nos trabalhos futuros pretendemos obter células solares de eficiência melhor que 10%, resistência série menor que 1 Ω, área grande e custo mínimo. Para isto precisamos melhorar as homojunções base através de testes adequados para espessura, resistividade, tipos de cristalinidade, tempos e processos de deposição e devitrificação otimizados. A resistência série deve ser diminuída e a eficiência de captação da radiação solar deve ser aumentada, levando-nos à pesquisa de camadas superiores de óxido de índio e estanho que integrarão uma célula solar heteroface.

6. No modelamento teórico compreendemos a relevância dos coeficientes de absorção de luz e das velocidades de recombinação nas superfícies, obtendo dados para comparar com o desempenho atual e para projetar novas células solares (cap. IV).



LABORATÓRIO DE ELETRÔNICA E DISPOSITIVOS



III.8. REFERÊNCIAS

1. Bucher E., "Solar Cell Materials and Their Basic Parameters", Appl. Phys. 17,1 - 25 (1978) resenha bibliográfica.
2. Anne Corinna, "Homojunções Fotovoltáicas", II Simpósio Brasileiro de Energia Solar, São Paulo, Brasil 1981.
3. Justice B.H. Harnis DF., Jones H.F., "Diffusion of Arsenic from Spin on Diffusion Souries Especiality", Chemical Div. Allied Chem. Corp. Buffalo N.Y.
4. Velasquez M.C.G., "Estudos da Camada Enterrada Obtida através de Arsenosílica Filme ", Mestrado EPUSP - Brasil 1977.
5. Kretly L.C., "Medidas Elétricas", Tese de Mestrado LED/FEC/ UNICAMP, Brasil 1982.
6. Handy, R.J., "Theoretical Analysis of the Series Resistance of a Solar Cell", Solid State Electronics, Vol. 10, pp. 765-775.
7. P.V.Santos, "Heterojunções Fotovoltáicas de SnO_2/Si ", Mestrado, UNICAMP, Brasil 1982.
8. Anne Corinna - "Filmes Finos de In_2O_3 para Células Solares" 7º Congresso de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência - TELEBRÁS - 1986.
9. Anderson, R.L., série de relatórios na Universidade de Syracuse e comunicações pessoais.
10. H. Lawrence, R.M. Warner Jr., Bell System Tech. Journal, Vol. 39, pg. 389-404. March 1960.
11. Mammana, Alaide P., E.S. Braga, P.V. Santos, Anderson, R.L., "Obtenção de Filmes Finos a Partir de Fumos para Aplicações Fotovoltáicas", SEMISH, 1980.
12. Joseph Greene - Coordinated Laboratory, Univ. of Illinois, U.S.A., Comunicações pessoais, curso e construção de filmes finos de In_2O_3 .
13. Hung, Jin Yen, "Heterojunções de Óxido de Índio e Silício"- Tese de Mestrado - LED/UNICAMP, 1982.
14. Ajeet R-hatgi, P. Rai Chondhury -"An Approach Toward 20 Percent - Efficient Silicon Solar Cells", IEEE - El. Dev. Vol. Ed. 33, nº 01, Jan. 1986.

IV - MODELAMENTO

Visando conhecer o desempenho teórico das células solares realizadas, partimos dos objetivos que se afiguram mais relevantes e de suposições que envolvem alguma simplificação de modelamento.

IV.1. OBJETIVOS

1. Conhecer a distribuição de minoritários gerados por radiação solar em uma célula N/P.
2. Conhecer o valor da corrente que atravessa a junção devida a minoritários gerados nas camadas N de depleção e P.
3. Conhecer as vantagens de adição de camadas anti refletoras, regiões posteriores P^+ e contatos ôhmicos através de seu efeito na taxa de recombinação na superfície.
4. Conhecer o desempenho teórico da célula solar para diversas situações de absorção de luz de comprimento de onda λ .
5. Estabelecer as equações gerais para outros estudos.
6. Comparar com os dados experimentais verificando a correção das medidas e dos parâmetros.

IV.2. SUPOSIÇÕES

1. As dopagens, tempo de vida e mobilidade em cada camada N ou P são constantes, portanto só há campo na camada de depleção $|1|$.
2. A junção é abrupta, a camada de depleção pouco espessa, portanto os portadores minoritários aí gerados chegam à junção antes de se recombinar.
3. O número de fótons incidentes por cm^2 por segundo após a reflexão é $\phi(\lambda)$. A absorção de um fóton gera um par elétron lacuna.
4. A equação de continuidade de minoritários gerados e sujeitos à difusão e recombinação dará a base para o estudo e as condições de contorno serão obtidas da absorção da energia pelo cristal e das velocidades de recombinação nas superfícies.

O trabalho teórico consiste na determinação da correta distribuição de minoritários gerados nas camadas P e N e na geração de pares na camada de depleção, sob incidência de luz. Os parâmetros físicos de cada camada são os coeficientes de difusão D , o tempo de vida τ , e, conseqüentemente, o comprimento de difusão L dos minoritários:

$$L = \sqrt{D\tau}$$

A corrente de curto circuito sob luz é obtida a partir da distribuição de minoritários.

IV.3. DETERMINAÇÃO DA CORRENTE DEVIDA À ILUMINAÇÃO

Cada fóton de energia maior que 1.1 eV absorvido por um átomo de silício libera um elétron e uma lacuna. Estes podem se recombinar ou difundir até a região de desnível de potencial. Este desnível origina um campo que é uma barreira para majoritários mas é acelerador para minoritários (elétrons na camada P e lacunas na camada N (apêndice A)). O efeito externo é que a iluminação produz uma corrente formada por minoritários gerados na célula toda que, se não recombinados, atravessam a junção. Portanto conhecendo a distribuição de minoritários em excesso $\Delta n(x)$ para uma taxa de geração G podemos calcular a densidade de corrente de difusão devida à inhomogeneidade de minoritários nas camadas N⁺ e P. Para a camada de depleção consideramos que não há recombinação, devido ao forte campo interno, e que cada fóton absorvido origina uma carga de um elétron para o circuito externo (IV.6).

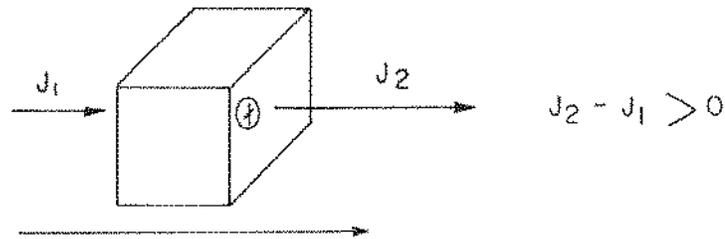
Para obter a distribuição de minoritários em excesso aplicamos a equação de continuidade aos portadores de carga, caracterizando assim os processos que acontecem em um elemento de volume, ou seja:

$$\text{GERAÇÃO} - \text{RECOMBINAÇÃO} \pm \text{DIVERGENTE DA CORRENTE} = 0$$

A polaridade considerada para a divergência de corrente vai depender do tipo de portador, conforme mostrado em IV.3, 1 e 2.

IV.3.1. LACUNAS NO MATERIAL N

Definimos a direção positiva da corrente como a direção x .



Se a corrente de lacunas aumenta na direção x o elemento de volume fornece portadores para o exterior. Portanto:

$$G_p - \frac{(P_N - P_{N0})}{\tau_p} - \frac{1}{q} \frac{dJ_p}{dx} = 0 \quad (\text{IV.1})$$

onde: G_p - geração de lacunas

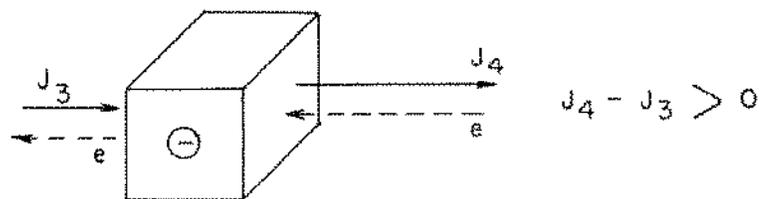
P_N, P_{N0} - lacunas sob luz e no escuro

τ_p - tempo de vida das lacunas no material N.

J_p - densidade de corrente de lacunas (IV.3.3).

IV.3.2. ELÉTRONS NO MATERIAL P

Se a corrente positiva aumenta na direção x , o fluxo de elétrons para dentro do elemento de volume é maior que o fluxo para fora. A geração somada a esse fluxo deverá ser equilibrada pela recombinação.



$$G_n - \frac{(n_p - n_{p0})}{\tau_n} + \frac{1}{q} \frac{dJ_n}{dx} = 0 \quad (\text{IV.2})$$

onde: G_n - geração de elétrons

n_p, n_{p0} - elétrons no material P sob luz e no escuro

τ_n - tempo de vida dos elétrons no material P.

J_n - densidade de corrente de elétrons (IV.3.3).

Em seguida damos as expressões gerais da densidade de corrente J_p e J_n com suas componentes de deriva e de difusão.

IV.3.3. DENSIDADE DE CORRENTE DE LACUNAS E ELÉTRONS

Na camada N temos:

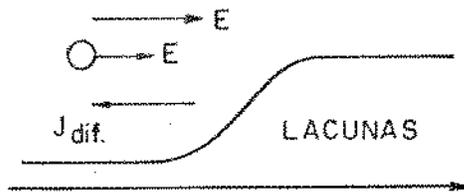
$$J_p = q \mu_p p_N E - q D_p \frac{dp_N}{dx} \quad (IV.3)$$

p_N - densidade de lacunas

E - campo elétrico

μ_p - mobilidade de lacunas,

D_p - coeficiente de difusão p em N.



Na camada P temos:

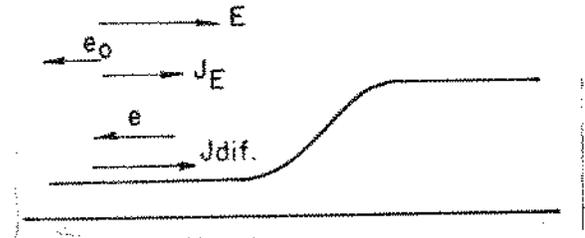
$$J_n = q \mu_n n_p E + q D_n \frac{dn_p}{dx} \quad (VI.4)$$

μ_n - mobilidade de elétrons

n_p - densidade de elétrons

E - campo elétrico

D_n - coeficiente de difusão n em P.



A componente devida ao campo é desprezada dentro das camadas N e P, tomadas como de dopagem constante neste modelo. Estas expressões simplificadas nos dão meios de encontrar a distribuição de minoritários nas camadas N e P.

O cálculo numérico pode ser feito para diferentes coeficientes de absorção α e velocidades de recombinação superficial S correspondendo às situações físicas diversas.

Dentro de nosso modelo cada fóton absorvido na camada de depleção vai originar corrente de um elétron para o circuito externo.

A densidade de corrente de difusão devida à inhomogeneidade de distribuição de minoritários Δm nas camadas N e P é obtida de

$$J = \pm q D \frac{d(\Delta m)}{dx} \quad (IV.5)$$

onde $\Delta n(x)$ é o excesso de minoritários que é gerado quando há incidência de luz de energia suficiente em condições determinadas de absorção α e velocidade de recombinação S . Esta corrente, acrescida de uma componente devida à geração na camada de depleção será a corrente de curto circuito máxima que pode ser obtida da célula sob luz.

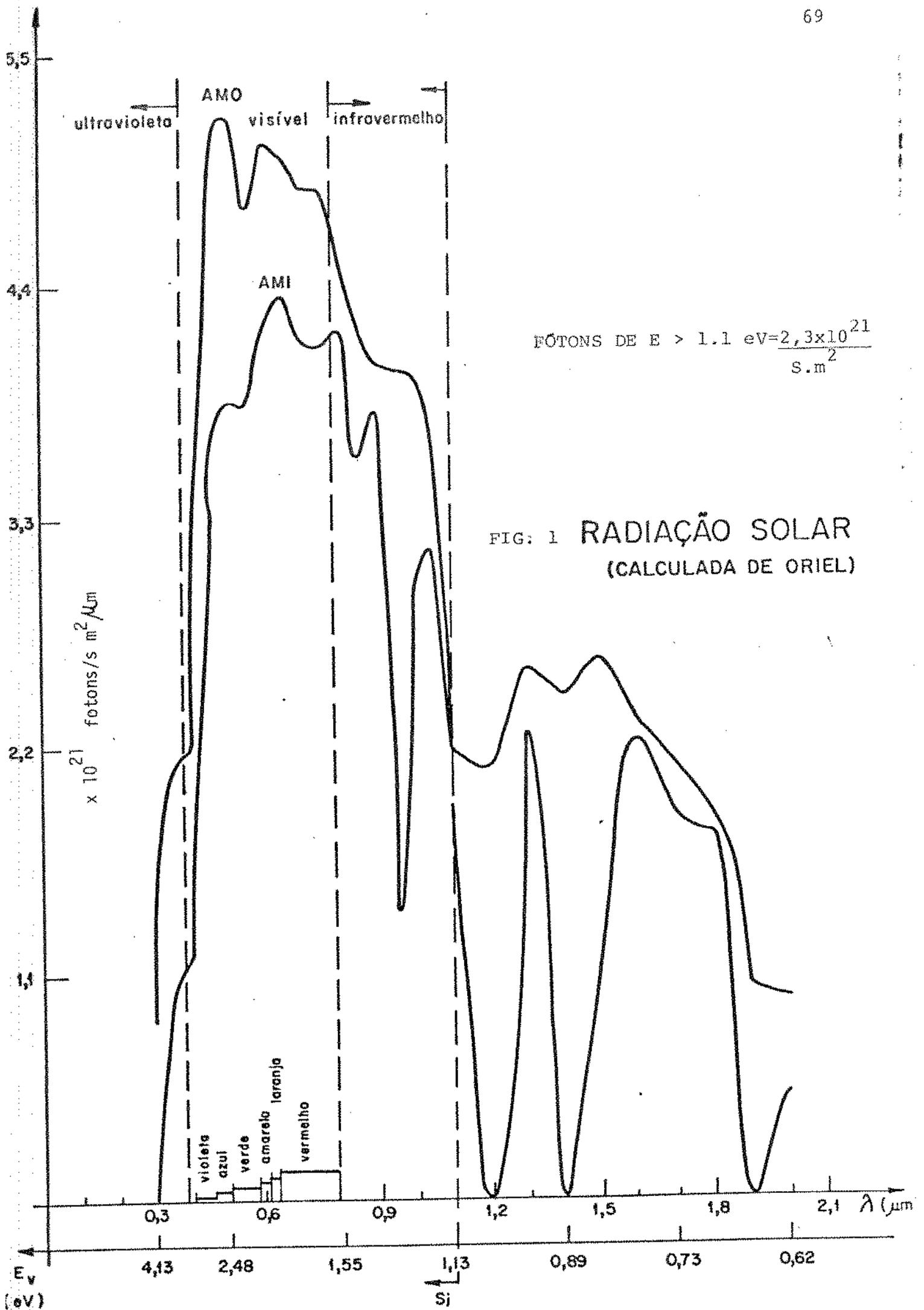
A geração de pares de portadores é suposta igual à razão de absorção de fótons. O número de fótons solares que chega através da atmosfera em condições AM1 é calculado na figura 1, a partir de dados de Oriel [4] para energia recebida por segundo, por m^2 por μm do espectro solar entre 0,6 e 4.2 eV.

A integração da área sob a curva para fótons de energia maior que 1.13 eV dá o fluxo de fótons úteis para a geração de pares:

$$F_{\text{útil}} = 2.3 \times 10^{21} \text{ fótons/S.m}^2$$

Entre 35% e 47% desses fótons são refletidos em uma lâmina de silício polido, conforme mostrado na figura 15, capítulo III.

Outras formas de perda de energia [2] estão esquematizadas na figura 2 e vão nortear nossa interpretação dos resultados teóricos deste modelamento. O total anual de energia solar recebida em Campinas, Brasil, Lat. 23° , Long. 47° é 1660 KW/hora/ m^2 , ou 2580 KW/hora/ m^2 para sol acompanhado [5].



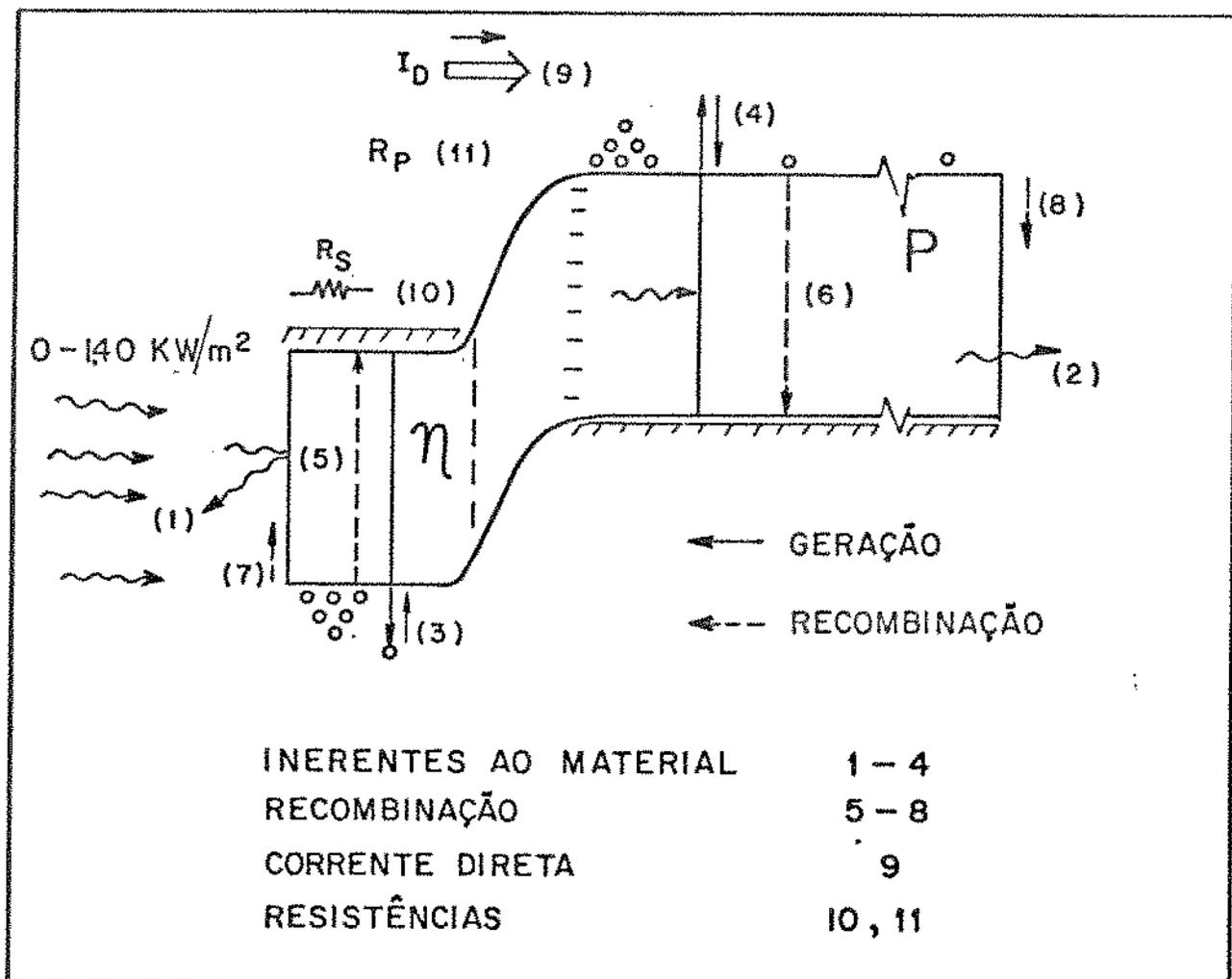
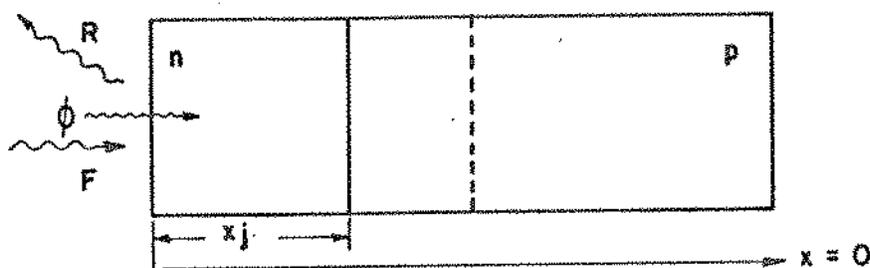


FIGURA 2 - PERDAS DE ENERGIA²

Em seguida calculamos a efetiva distribuição de minoritários em excesso a partir do exposto em IV.3. 1, 2 e 3.

IV.4. DISTRIBUIÇÃO DE MINORITÁRIOS NA CAMADA N

Consideramos uma radiação luminosa de incidência ϕ após a reflexão e velocidade de recombinação S na superfície atingindo a camada N do dispositivo N^+P abaixo:



Colocamos o valor da corrente (IV-3 com $E = 0$) na equação que expressa a continuidade (IV.1) e obtemos:

$$G_p - \frac{\Delta_p}{\tau_p} + D_p \frac{d^2 \Delta_p}{dx^2} = 0 \quad (\text{IV.6})$$

onde: $\Delta_p = P_N - P_{NO}$ (excesso de lacunas)

$G_p = \alpha \phi \exp -\alpha x$ (para incidência ϕ/seg)

Estudamos a equação:

$$D_p \frac{d^2 (\Delta_p)}{dx^2} + \alpha \phi \exp -\alpha x - \frac{\Delta_p}{\tau_p} = 0 \quad (\text{IV.7})$$

com as condições de contorno seguintes:

1) devido à velocidade de recombinação na superfície, S

$$\text{em } x = 0: D_p \frac{d\Delta_p}{dx} = S\Delta_p(x)$$

2) devido ao campo interno em $x = x_j$:

em $x = x_j$: $\Delta_p = 0$.

A solução e um exemplo esquemático seguem

$$\Delta_p(x) = A \cosh\left(\frac{x}{L_p}\right) + B \sinh\left(\frac{x}{L_p}\right) - \frac{\alpha \phi \tau}{\alpha^2 L_p^2 - 1} \cdot e^{-\alpha x}$$

(IV.8)

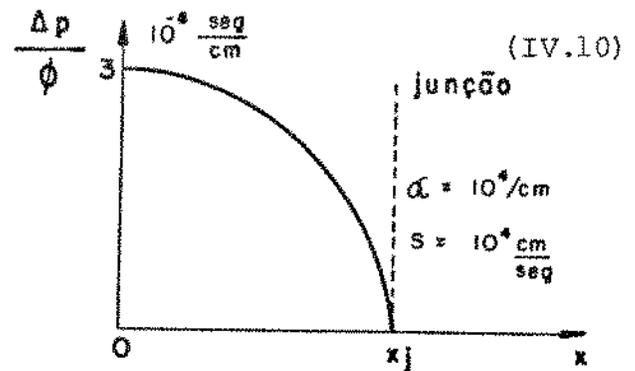
Na solução os valores de A e B são:

$$A = \frac{\frac{\alpha \phi \tau}{\alpha^2 L_p^2 - 1} \left[\left(\frac{S L_p}{D_p} + L_p \alpha \sinh\left(\frac{x_j}{L_p}\right) + \exp(-\alpha x_j) \right) \right]}{\cosh\left(\frac{x_j}{L_p}\right) + \frac{S L_p}{D_p} \sinh\left(\frac{x_j}{L_p}\right)}$$

(IV.9)

$$B = \frac{S L_p}{D_p} \left[A - \frac{\alpha \phi \tau_p}{\alpha^2 L_p^2 - 1} \right] - \frac{L_p \alpha^2 \phi \tau_p}{\alpha^2 L_p^2 - 1}$$

Para: $\tau_p = .4 \times 10^{-6} \text{ seg}^2$
 $D_p = 1.3 \text{ cm}^2/\text{seg}$
 $L_p = 7.2 \times 10^{-4} \text{ cm}$
 $\alpha = 10^4/\text{cm} \text{ (} 10^2 - 10^6 \text{)}$
 $S = 10^4 \text{ cm/seg (} 10^2 - 10^6 \text{)}$



(IV.10)

Esquema para um dos valores.

obtemos os resultados expressos nas figuras 3 e 4 e na tabela 1.

Na figura 3 mostramos o coeficiente de absorção do silício [6] e as distribuições de minoritários para o caso de velocidade de recombinação $S = 10^4 \text{ cm/seg}$ em diferentes condições de absorção. Estão presentes nesta camada principalmente os minoritários gerados por fôtons de alta energia.

Na figura 4 damos o resultado do cálculo numérico da distribuição de minoritários focalizando para cada condição de absorção o efeito da velocidade de recombinação na superfície.

Das derivadas das curvas em x_j e em $x = 0$ (Eq. IV.5) extraímos as correntes indicadas na tabela 1.

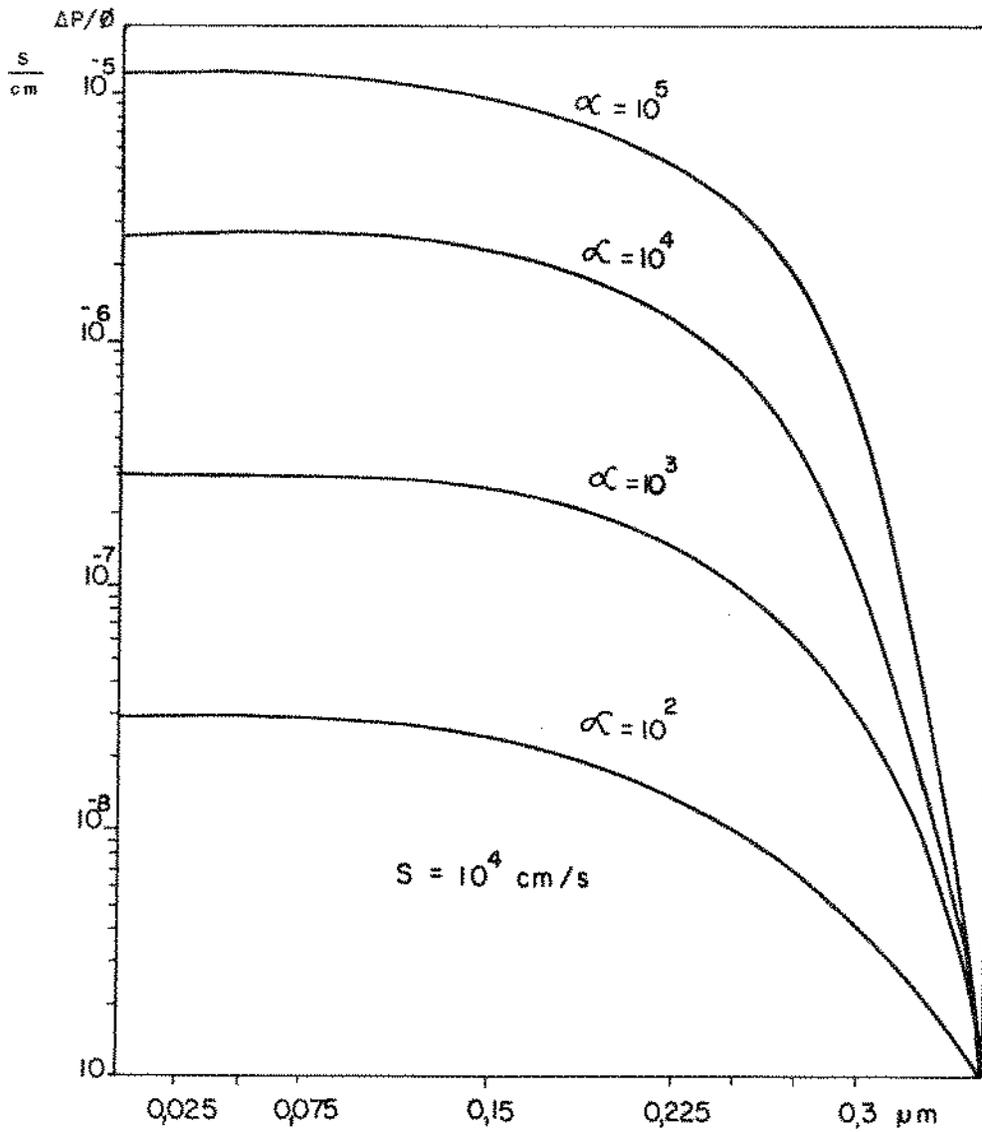
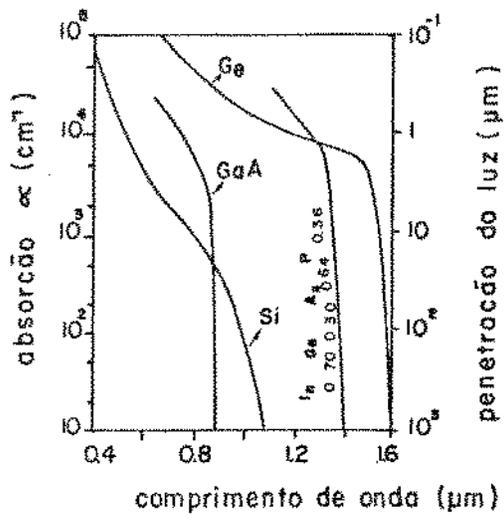


FIGURA 3 - LACUNAS NA CAMADA N - ABSORÇÃO

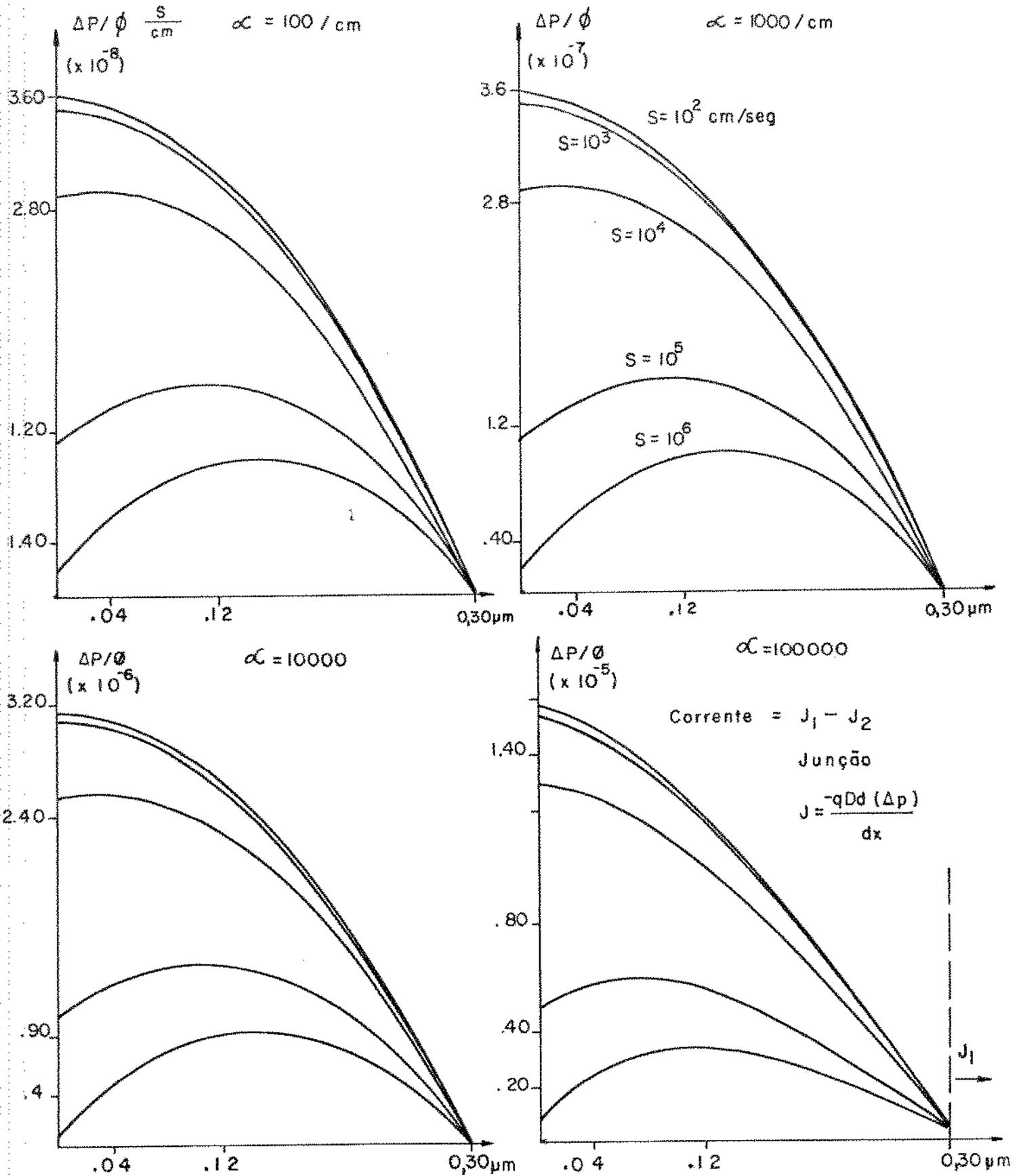


FIGURA 4 - LACUNAS NA CAMADA N — VELOCIDADE DE RECOMBINAÇÃO

TABELA 1
DENSIDADES DE CORRENTE DEVIDAS À CAMADA N

		VELOCIDADE DE RECOMBINAÇÃO NA SUPERFÍCIE				
		S cm/s 10^2	10^3	10^4	10^5	10^6
A B S O R Ç A O	α cm ⁻¹					
	10^2	0,07mA/cm ²	0,068	0,059	0,022	0,00062
	10^3	0,71	0,68	0,55	0,19	0,0002
	10^4	6,2mA/cm ²	6,1	5,0	1,8	0,037
	10^5	25,4	25,1	18,6	1,8	+ -5,6

Usamos na tabela 1 os dados a seguir:

$$J = J_{0,3\mu\text{m}} + J_{0,0\mu\text{m}} = -qD_p \frac{\partial \Delta p}{\partial x} \left. \begin{array}{l} x = 0,3\mu\text{m} \\ x = 0 \end{array} \right\}$$

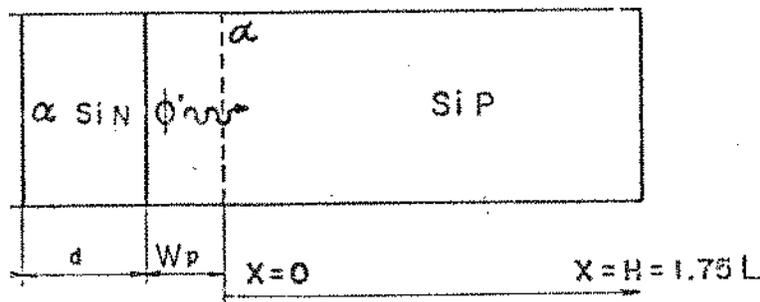
$$\text{Para } \phi = (1 - 0,35) 2,3 \times 10^{21} \text{ fotons/seg.m}^2$$

$$c \text{ (} D_p = 1,3 \text{ cm}^2/\text{seg):}$$

$$J = \frac{-31\text{mA}}{\text{cm}^2} \left[\frac{\partial R_{(x=0,3\mu\text{m})}}{\partial x} - \frac{\partial R_{(x=0)}}{\partial x} \right]$$

IV.5. DISTRIBUIÇÃO DE MINORITÁRIOS NA CAMADA P

Para a camada P consideramos incidência $\phi'(\lambda)$, que são os fótons restantes após absorção parcial nas camadas anteriores, a camada N⁺ e a camada de depleção. Consideramos também uma velocidade de recombinação S na superfície posterior. O esquema da camada em estudo é o seguinte:



$$\text{onde: } \phi' = \phi(\lambda) \exp[-\alpha(d + W)] \quad (\text{IV.11})$$

Pela condição de continuidade (conforme IV.3)

e colocando a expressão da corrente para campo igual a zero, (IV.4) em (IV.2) obtemos:

$$D_n \frac{\partial^2 \Delta_n}{\partial x^2} - \frac{\Delta_n}{\tau_n} + \phi' \alpha \exp(-\alpha x) = 0 \quad (\text{IV.12})$$

Incluimos as condições de contorno seguintes [6]:

$$\begin{aligned} & \text{- em } x = 0 \rightarrow \Delta_n = 0 \text{ (não há minoritários devido ao campo)} \\ & \text{- em } x = H \rightarrow \begin{cases} \Delta_n = 0, \text{ para } S > 10^5 \text{ cm/seg} \\ D_n \frac{\partial \Delta_n}{\partial x} = -S \Delta_n \text{ para } S < 10^5 \text{ cm/seg} \end{cases} \end{aligned}$$

A solução de IV.12 fica:

$$\Delta_n(x) = C \cosh \frac{x}{L_n} + F \sinh \frac{x}{L_n} - \frac{\alpha \tau_n \phi' \exp(-\alpha x)}{\alpha^2 L_n^2 - 1} \quad (\text{IV.13})$$

onde:

$$C = \frac{\alpha \tau \phi'}{\alpha^2 L_n^2 - 1}$$

$$F = \frac{-C \left[\frac{D_n}{L_n} \sinh \frac{H}{L_n} + S \cosh \frac{H}{L} \right] + \left[S - D_n \alpha \right] \frac{\alpha \tau \phi' \exp(-\alpha H)}{\alpha^2 L_n^2 - 1}}{\frac{D_n}{L_n} \cosh \frac{H}{L_n} + S \sinh \frac{H}{L_n}}$$

Para os valores [6] seguintes:

$$D_n = 27 \text{ cm}^2/\text{seg}$$

$$L_n = 1,64 \times 10^{-2} \text{ cm}$$

$$\tau = 10 \times 10^{-6} \text{ seg}$$

$$\alpha \text{ entre } 10^2 \text{ e } 10^5/\text{cm}$$

$$S \text{ entre } 10^2 \text{ e } 10^6 \text{ cm/seg}$$

damos na figura 5 as distribuições de minoritários em excesso em condições diversas de absorção e recombinação na superfície. A tabela 2 dá as correntes devidas à camada P e o número de fótons que chegam até essa camada.

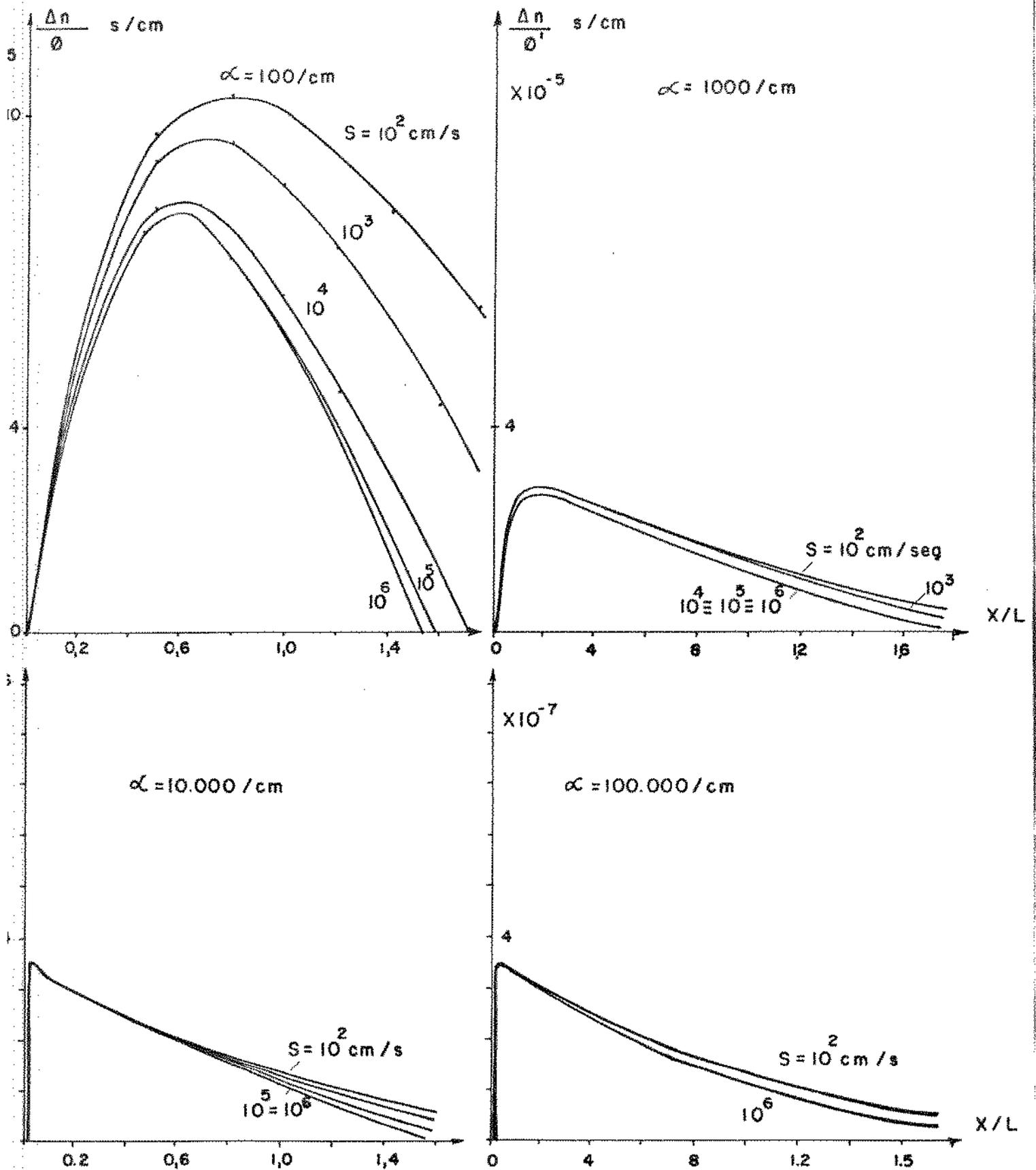


FIGURA 5 - ELETRONS NA CAMADA P

TABELA 2
DENSIDADES DE CORRENTE DEVIDAS À CAMADA P

		VELOCIDADE DE RECOMBINAÇÃO DE SUPERFÍCIE				
		10^2 cm/seg	10^3	10^4	10^5	10^6
A B S O R Ç Ã O	10^2 /cm	12 mA/cm ²	10	7.7	6.5	6.5
	10^3	17	17	17	17	17
	10^4	3	3	3	3	3
	10^5	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002

$$J = -q D_n \frac{\partial \Delta_n}{\partial x}$$

$$D = 27 \text{ cm}^2/\text{seg}$$

$$J = J_{0,6 \text{ } \mu\text{m}} + J_{287 \text{ } \mu\text{m}}$$

$$\phi = 1,5 \times 10^{17} \text{ fotons/cm}^2$$

$$\phi'(\alpha=10^2) = 1,49 \times 10^{17}$$

$$\phi'(\alpha=10^3) = 1,41 \times 10^{17}$$

$$\phi'(\alpha=10^4) = 0,823 \times 10^{17}$$

$$\phi'(\alpha=10^5) = 0,004 \times 10^{17}$$

IV.6. GERAÇÃO NA CAMADA DE DEPLEÇÃO

A diminuição de fótons por absorção na matéria depende do número de fótons existentes e da espessura dx . Temos que:

$$d\phi = -\alpha\phi dx \quad (\text{IV.12})$$

O total remanescente após absorção numa espessura l será:

$$\phi_1 = \phi_0 e^{-\alpha l} \quad (\text{IV.13})$$

Se chegam ϕ_1 após absorção em x_j e saem ϕ_2 da camada de depleção temos que o número de fótons absorvidos nessa camada é:

$$K = \phi_0 e^{-\alpha x_j} - \phi_0 e^{-\alpha(x_j + W)} \quad (\text{IV.14})$$

Cada fóton absorvido origina uma carga de um elétron, que acelerada pelo campo interno vai contribuir para a corrente:

$$J_{\text{depleção}} = -q\phi e^{-\alpha x_j} (1 - e^{-\alpha W}) \quad (\text{IV.15})$$

A figura 6 e a tabela 3 dão a absorção e corrente para uma camada de depleção de $0,3 \mu\text{m}$ para diversos coeficientes de absorção.

IV.7. CORRENTE TOTAL SOB LUZ

Para a obtenção da corrente fotogerada, I_L , (I_{CC} para resistência série zero) derivamos as distribuições de minoritários nos extremos das camadas N e P, calculamos o número de fótons com energia superior a $1,1 \text{ eV}$ que incidem sobre a amostra (figura 1) e acrescentamos a corrente gerada na camada de depleção. Dentro da interpretação dos resultados é dado um esquema mostrando a soma das parcelas de corrente originadas nas três camadas e as eventuais perdas por recombinação na superfície.

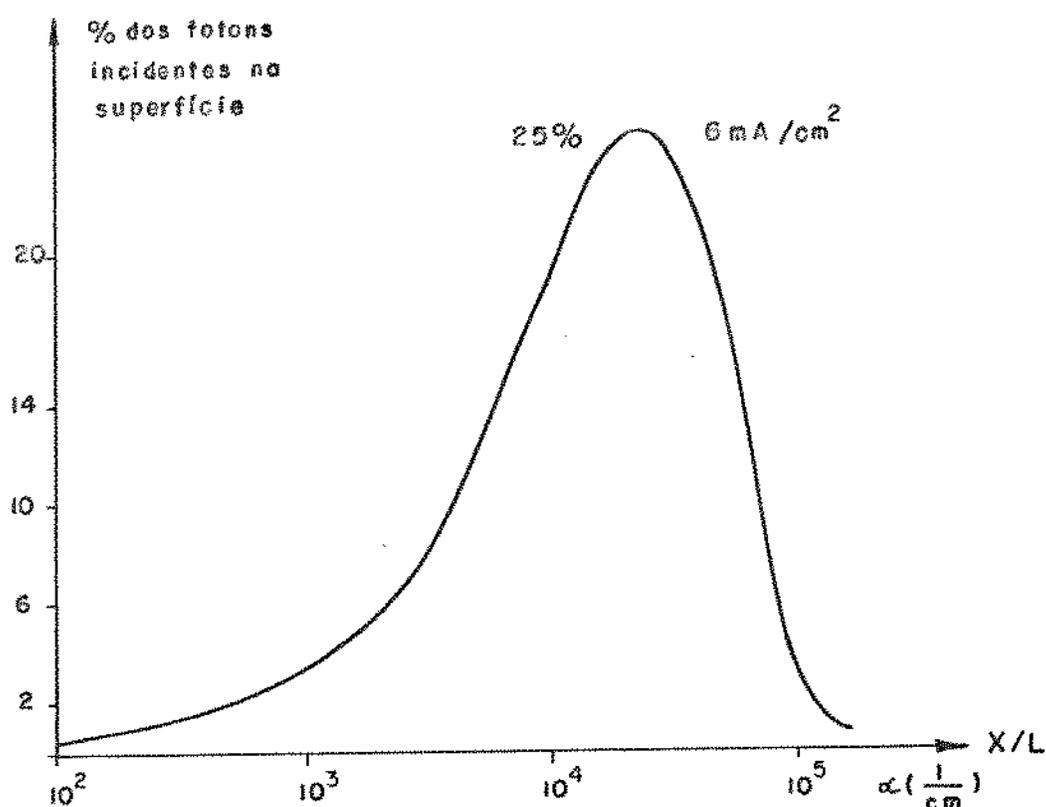


Figura 6 - Absorção na camada de depleção.

Coeficiente de Absorção	$\frac{J}{\phi q} = e^{-\alpha x} j (1 - e^{-\alpha \omega})$	J mA/cm ²
10 ²	0,003	0,072
10 ³	0.032	0.77
3.2x10 ³	0.082	2.0
6.30x10 ³	0.143	3.4
10 ⁴	0.192	4.6
2.5x10 ⁴	0.249	6.0
3.2x10 ⁴	0.237	5.7
5.0x10 ⁴	0.173	4.2
7.9x10 ⁴	0.083	2.0
10 ⁵	0.047	1.1
7.6x10 ⁵	0.009	0.22

TABELA 3
CAMADA DE DEPLEÇÃO

IV.8 - INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

Foram estudados os efeitos do coeficiente de absorção para as camadas N^+ , de depleção e P, e o efeito da recombinação na superfície para as camadas N^+ e P. Os resultados das figuras 3, 4, 5, e 6 nos permitem visualizar densidades de portadores minoritários em excesso em cada ponto de cada camada, sob incidência de fótons de energia maior que 1,1 eV. Na figura 7 é mostrada a célula toda com as cinco componentes de corrente consideradas neste modelamento. Os valores das correntes calculadas para as diversas possibilidades de absorção e recombinação estão nas tabelas 1, 2 e 3. Estas correntes relacionadas com a voltagem de circuito aberto, da ordem de 0,5 V no silício, e com as perdas devidas à resistência série e paralelo, indicam o desempenho teórico total da célula solar simplificada. Observa-se ainda o seguinte:

1) Os fótons de alta energia, perto do ultra violeta, tem coeficiente de absorção $10^5/\text{cm}$ e são absorvidos 99,6% nas camadas n e de depleção.

A velocidade de recombinação na superfície é decisiva neste caso podendo anular toda a corrente útil que atravessa a junção (figuras 3, 4 e 6).

2) Os fótons de baixa energia, comprimento de onda da ordem de $1\mu\text{m}$ tem coeficiente de absorção $10^2/\text{cm}$; mais de 99% deles atingem a camada P gerando uma corrente de 12 mA/cm^2 para baixa velocidade de recombinação, metade da qual se perde se há uma camada morta posterior de velocidade de recombinação maior que 10^5 cm/seg . O máximo de corrente gerada na camada P é de 17 mA/cm^2 para o caso de todos os fótons terem coeficiente de absorção 10^3 serem fótons de $0,8\mu\text{m}$. Neste caso, porém, só 5% dos portadores serão gerados nas camadas N e de depleção.

3) A camada de depleção origina 25% da corrente no caso de absorção de $\alpha = 2,5 \times 10^4$, 5% para $\alpha = 10^5$ e 0,3% para $\alpha = 10^2$. Para células solares a camada de depleção seria o lugar ideal de geração de portadores. Para estendê-la poderíamos usar material de base menos dopado, equilibrando sempre com o aumento da resistência do corpo da célula.

IV.9. COMPARAÇÃO COM VALORES EXPERIMENTAIS

Construímos as homojunções fotovoltaicas seguintes, (Cap.III) Silício <111>, P, dopado com arsênio e boro em processamento simplificado. Os resultados foram:

$$I_{cc} = 17,5 \text{ mA/cm}^2, \quad V_{oc} = 0,52 \text{ V}, \quad FF = 0,67 \quad EFF = 6,4\%$$

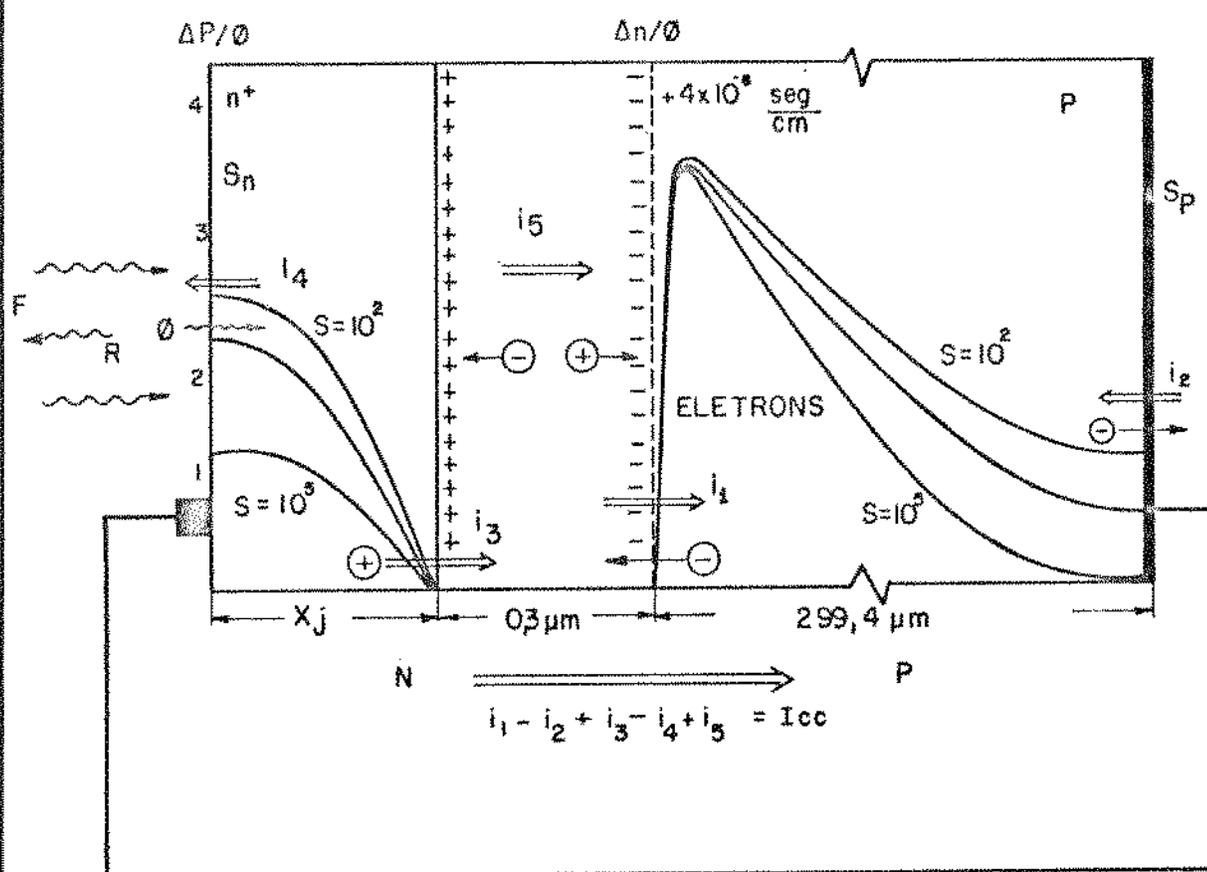
Denominamos homojunções fotovoltaicas pois não tem ainda camadas antirefletoras nem otimização da resistência série que é de 14Ω para um fio de alumínio soldado por ultra-som sobre o silício. De dados de resposta espectral e cálculos para resistência zero, como supõe este modelamento, confiamos ter uma base para células simplificadas de eficiência comparável às de estruturas muito mais complexas.

Comparamos $I_{total} = 17,5 \text{ A/cm}^2$, $R_S = 14\Omega$, com dados teóricos, supondo $R_S = 0$. A tabela 4 dá a corrente de curto-circuito calculada neste modelamento para algumas condições possíveis de absorção e recombinação na superfície.

$\alpha = 10^3$ S posterior qualquer S anterior entre 10^2 e 10^5 $J = 17,8$ a $18,5 \text{ mA/cm}^2$	$\alpha = 10^4$ $S_a = 10^2$ (passivado) $S_p =$ qualquer $J = 13,8 \text{ mA/cm}^2$
$\alpha = 10^5$ <hr/> $S = 10^2, 10^3$ (passivado) $J = 26,5 \text{ mA/cm}^2$	α (metade 10^3 , metade 10^4) $S_a = 10^4$ S_p qualquer $J = 15,5 \text{ mA/cm}^2$
$S_a = 10^5$ S_p qualquer $J = 2,9 \text{ mA/cm}^2$	

Tabela 4 - Resultados para fótons de energias discretas.

MINORITÁRIOS GERADOS E CORRENTES SOB LUZ.



I_{cc} total, teórico, para $R_s = 0$

$$\alpha = 10^4/\text{cm}, S_n = S_p = 10^4 \text{ cm/seg}, 9 \text{ mm}^2$$

CAMADA n \implies 0,5 mA

DEPLEÇÃO \implies 0,4 mA

CAMADA p \implies 0,3 mA

Figura 7 - Resultados Teóricos.

IV.10. CONCLUSÃO

O modelamento foi empreendido com o objetivo de projetarmos células solares conhecendo o significado físico da incidência de luz sobre nossas junções N^+P P^+ simplificadas e a consequente geração de uma corrente no exterior. O modelamento revelou-se uma ferramenta útil também para a pesquisa em engenharia de células solares pois identificou a influência de parâmetros e maneiras de operá-los, tais como a camada de depleção por dopagem adequada e a velocidade de recombinação por campos posteriores, refletores e passivação de superfícies.⁹

Como sequência propomos o estudo detalhado da voltagem de circuito aberto nestas células, a inclusão dos conhecimentos sobre filmes finos condutores e antirefletos^{7, 8} e o projeto e realização de uma célula solar heteroface em nosso laboratório, LED/UNICAMP, Brasil, integrando diversos trabalhos.

IV.11 - REFERÊNCIAS

1. K.Takahashi, "General Solutions of Photoelectric Effects in Semiconductor Junctions", Inst. J. Elect., Vol. 26, nº 3, pp 253-261. 1969.
2. H.Takakura, "Optimum Design of Heteroface Solar Cells", Tese de Doutorado, Osaka University, Faculty of Engineering Science, Toyonara, Osaka, 1979.
3. Anne Corinna, "Homojunções Fotovoltáicas", II Simpósio Brasileiro de Energia Solar, São Paulo, 1980.
4. Oriel Corporation, Solar Simulation, P.O. Box 1395, Stanford CT 06902.
5. Kamal, CESP/Energia Solar, Engenharia Elétrica, UNICAMP, 13100 - Campinas, SP., 1983.
6. Hovel, J.J., "Semiconductor and Semimetals", Vol. II, Solar Cells, Ac.Pres., 1975.
7. Anne Corinna, "Filmes Finos de In_2O_3 para Células Solares", VII Congresso da Sociedade Brasileira de Vácuo, julho 1986.
8. Mammana, Alaide P., E.S.Braga, P.V.Santos, Anderson, R.L, "Obtenção de Filmes Finos a partir de Fumos para Aplicações Fotovoltáicas", VII SEMISH, 1980.
9. Ajeet Rohatgi and P.Rai Choudhury, "An Approach Toward 20% Efficient Silicon Solar Cells", IEEE Electron Device, Vol. Ed. 33, No. 1, January 1986.

APÊNDICE A

SOL EM SEMICONDUTORES

Dificuldades e tragédias que vêm com o fim de velhas formas de vida sempre inspiram a nós, frágeis humanos, uma séria busca do que é novo, do que é melhor. Assim é agora. Assim é no início de um novo ciclo do Sol. Assim é no campo de energia.

A energia solar está convidada. Deve vir e deve trazer movimento e calor e eletricidade. E deve trazer isto limpo e simples e logo.

O trabalho é transformar luz em movimento. Movimento controlado de elétrons dá energia elétrica. Se o movimento é originado pelo Sol é eletricidade solar.

Semicondutores são materiais que bem construídos e combinados podem receber raios de sol e dar potência para nossas máquinas calculadoras hoje e nossas casas em vinte anos.

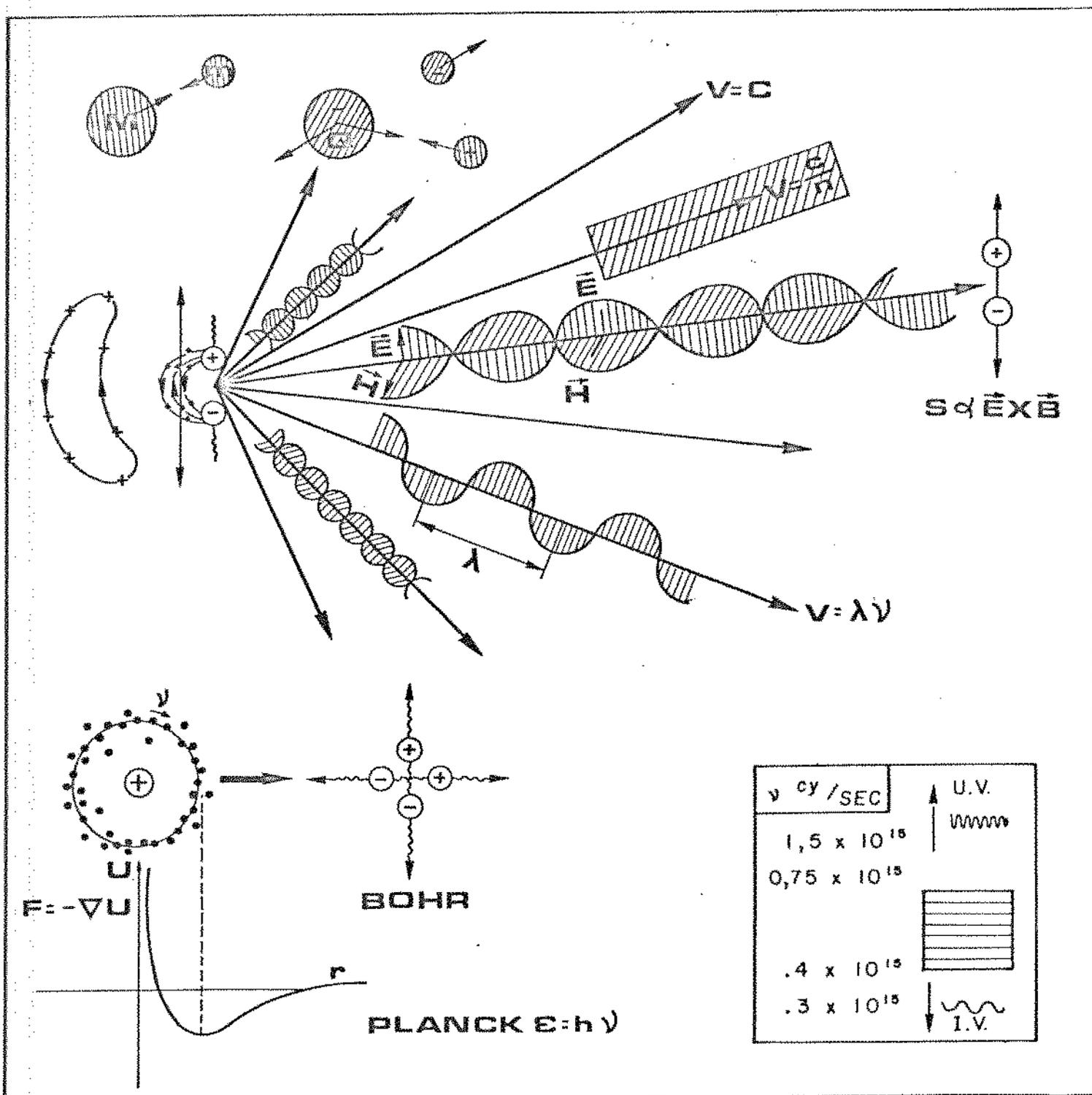
Aqui procuramos entender como a interação do campo eletromagnético solar com junções de silício semicondutor pode gerar movimento controlado de elétrons. Estudamos o campo, estudamos a matéria, estudamos a interação.

O CAMPO - (PRANCHA I)

Ao final do século 19 já se conhecia o campo gravitacional, o campo elétrico e o campo magnético com detalhe suficiente para prever assuntos como as órbitas de planetas em torno do Sol e para enviar mensagens telegráficas à longa distância.

O campo gravitacional, sempre atrativo e ligado a uma propriedade considerada imutável e intuitiva, a massa dos corpos, ficara determinado por Isaac Newton (Principia, 1687) como proporcional à massa que o origina e inversamente proporcional ao quadrado da distância. Assim um corpo de massa m à distância R de outro de massa M sofrerá certamente uma força $F = G Mm/R^2$ onde G é uma constante e a mesma em qualquer local do universo. A massa originou uma perturbação do espaço, indicada pelo vetor campo, à qual outras massas são sensíveis.

O campo elétrico, relacionado com uma grandeza bem mais misteriosa, a carga, obedece a uma lei de força semelhante (Charles Coulomb, sec. 18) também inversamente proporcional ao quadrado da distância entre dois corpos carregados mas com a diferença de as forças serem atrativas ou repulsivas já que as cargas podem ser negativas ou positivas. A perturbação do espaço devida à existência de uma carga Q em repouso é expressa pelo vetor campo elétrico E representando a força que uma carga de prova sofrerá à distância R de Q . Se além do trivial existir a carga elétrica estiver em movimento, originará ainda no espaço outro campo, o magnético H , essencialmente dependente da velocidade das cargas. Num trabalho analítico dos mais belos já feitos, James Clerk Maxwell (1831-1879), tendo por base os experimentos de Michael Faraday (1791-1867), unificou esses dois campos em um campo eletromagnético determinado por uma série de equações nas quais a perturbação do espaço pela existência e movimento de cargas não é instantânea mas se propaga como onda com dada velocidade. Ressaltou a teoria que esta velocidade é exatamente a velocidade da luz. Será a luz vi-



PRANCHA I - O CAMPO.

visível uma radiação eletromagnética?

A luz nos interessa pois queremos transformá-la em energia elétrica. Vamos estudar os resultados da teoria eletromagnética por meio de um sistema tão simples quanto importante, o dipolo oscilante.

Duas cargas iguais em módulo e de sinal contrário, vibrando em torno de um ponto entre elas, originam um campo eletromagnético variável que se propaga no espaço vazio com velocidade c levando uma energia proporcional a $E \times H$, e que à semelhança de uma onda pode levar à vibração outros dipolos encontrados em seu caminho. A frequência da onda é a frequência de vibração do dipolo e seu comprimento de onda é c dividido pela frequência, c sendo a velocidade da luz no vácuo. Num meio material a velocidade cai para c/n onde n é o índice de refração, dependente do meio e da frequência da radiação.

Conforme sua frequência as ondas recebem nomes diversos, como ondas de rádio, microondas, raios X, ultravioleta e infravermelho, formando um completo espectro eletromagnético. O olho humano especializou-se em receber e processar ondas de frequências da ordem de 10^{15} vibrações por segundo, que são as que nos chegam em maior quantidade vindas do sol através da atmosfera. Essas ondas são denominadas luz visível. E à elas principalmente, devemos adaptar a resposta de semicondutores adequados à transformação de luz em eletricidade na superfície da terra.

A teoria de Maxwell não foi facilmente entendida em seu tempo e só recebeu definitiva comprovação experimental após sua morte, quando Heinrich Hertz produziu e detetou ondas de rádio pela primeira vez. Entretanto, a teoria tinha capacidade para esclarecer casos mais complexos como o de uma carga negativa girando em torno de carga positiva, estudando-os por meio de sistemas de dipolos oscilantes. A frequência da onda emitida, nesse caso, seria a frequência de circulação da carga negativa.

Terminava nesse estado da arte o século passado. Começa

vam as dúvidas sobre a validade da física clássica para explicar os fenômenos atômicos. A teoria eletromagnética levaria a idéia de elétrons girando em torno do núcleo emitindo energia e portanto, diminuindo a sua órbita e passando a emitir em outras frequências até colapsar sobre o núcleo.

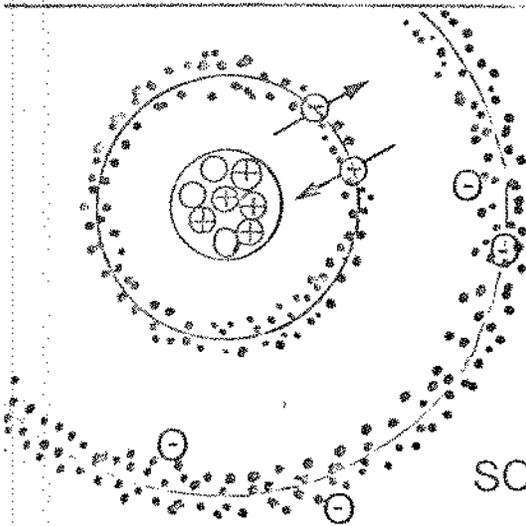
Um avanço fundamental foi dado em 1900 quando Max Planck introduziu a constante h dentro da restrição de que qualquer radiação de frequência ν só poderia conter sua energia em pacotes de valor $h\nu$. Niels Bohr e Arnold Sommerfeld buscaram explicar os eventos atômicos quantizando certas grandezas e supondo órbitas estáveis, a emissão de energia só acontecendo na passagem de uma órbita a outra. Esse foi o início da chamada mecânica quântica antiga que teve sucesso na explicação de espectro descontínuo de absorção de energia do átomo de hidrogênio. Essa teoria entretanto era incompleta, principalmente por não considerar a incerteza intrínseca que existe na determinação simultânea de uma posição e uma quantidade de movimento. Uma nova mecânica quântica teve de ser elaborada no século XX. Foi então possível a visualização do quadro completo que confirmou a seguinte idéia básica:

$$E = h\nu$$

é a energia da radiação eletromagnética originada em processos internos ao Sol, emitida com frequências distribuídas no espectro todo, e que após absorção parcial na atmosfera, chega à terra como luz e calor. Este é o campo que irá interagir com a matéria e cuja energia pretendemos utilizar por meio de conversão direta em fotocélulas de materiais semicondutores.

A MATÉRIA (PRANCHA II)

O átomo foi imaginado por Ernst Rutherford como um núcleo de carga positiva rodeado de elétrons negativos e Bohr lhes



$$\Psi_{n,\ell,m,m_s}$$

$$n = 1, 2, \dots$$

$$\ell = 0, 1, \dots (n-1)$$

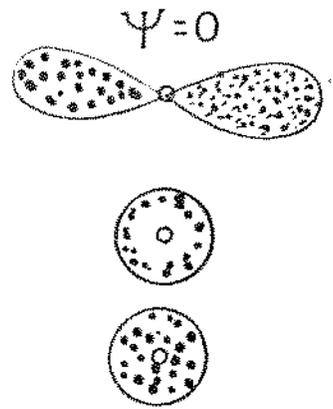
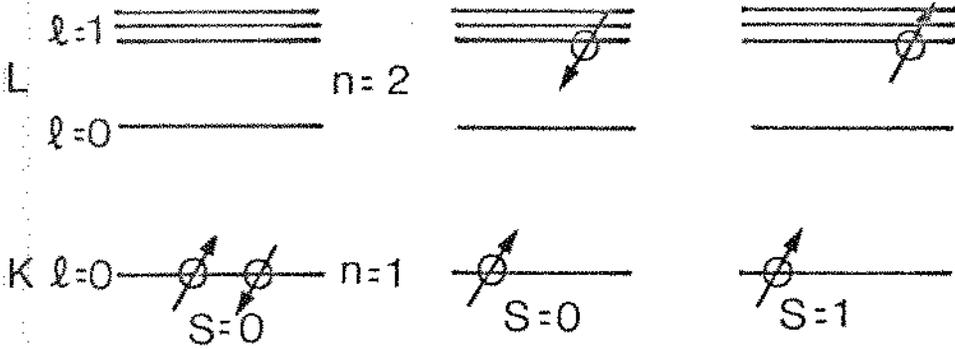
$$m = -\ell, \dots, +\ell$$

$$m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$$

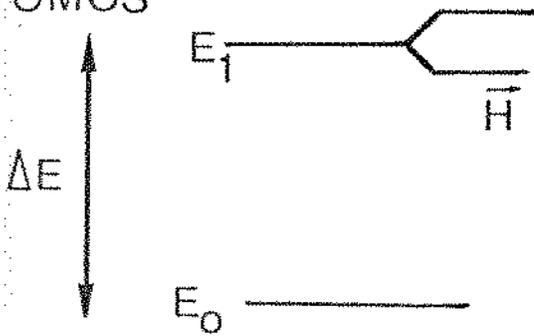
PAULI !

SCHRÖEDINGER $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + V(r)\Psi = E\Psi$

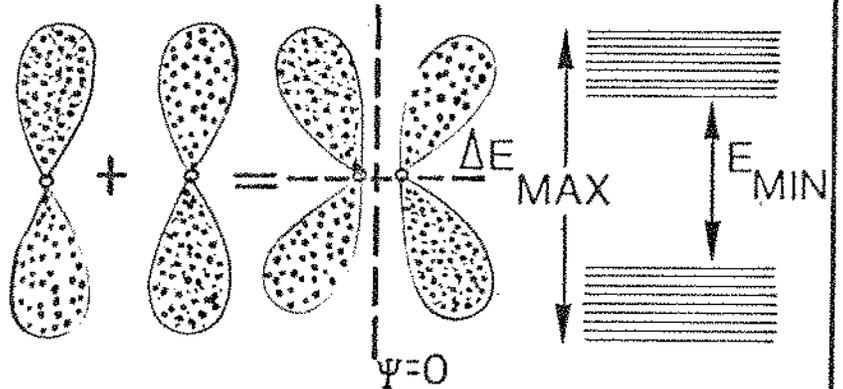
ELETRONS, He



ÁTOMOS



MOLECULAS



havia dado órbitas definidas. Este quadro porém não é mais aceito nos dias de hoje por ter explicado muito imperfeitamente os dados experimentais ao nível atômico.

a) Elétrons

Dentro da mecânica quântica atual (De Broglie, Werner Heisenberg, Erwin Schroedinger) para cada elétron pode ser determinada uma função de onda ψ que vai dar um mapa da probabilidade de o elétron ser encontrado em qualquer posição. ψ vai depender dos campos que agem sobre o elétron e deve ser solução da equação de Schroedinger do sistema que, para uma partícula em movimento num campo de força conservativo, é:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi$$

ou, para a condição de energia total E e energia potencial V

$$E\psi = - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi$$

Esta equação, por seu lado só terá solução para valores discretos de E , energia total, se $(E - V) > 0$.

Esta é a base da teoria quântica da matéria e seus principais resultados práticos são: 1) os elétrons são encontrados em estados de energia discreta e 2) não há órbitas definidas mas regiões de diversas densidades de probabilidade de se encontrar o elétron.

A função de onda ψ de cada elétron é expressa em termos de 4 números quânticos n , ℓ , m_ℓ e m_s cada qual tendo um significado físico específico. As forças eletrostáticas entre o elétron e sua vizinhança originam os estados de energia básica E_n ($n = 1, 2, \dots$); n é o número quântico total ou número de camada. Dentro de uma camada pode haver elétrons com movimento orbital assimétrico originando interação magnética com outras cargas em movimento. Esta interação é especificada pelo número quântico azimutal, ℓ , com $\ell = 0, 1, \dots, n-1$. Num campo magnético externo haverá ainda interação dependente da orientação orbital

em relação ao campo, decompondo o estado l em $2l + 1$ estados com especificação $m_l = -l, \dots, 0, \dots, l$. Para uma visão completa precisamos considerar que o elétron tem momento magnético próprio correspondendo a dois estados quânticos, que originam o quarto número $m_s + 1/2$ ou $m_s = -1/2$.

b) Os átomos

Para acompanhar os passos da natureza na alocação de elétrons em torno do núcleo precisamos considerar ainda o princípio de exclusão de Pauli que não permite haver mais de um elétron com o mesmo conjunto de quatro números quânticos. Com isto, e dando, como a natureza dá, preferência a estados de energia mais baixa, podemos construir um esquema para qualquer átomo. Ilustramos com o hélio e o sódio.

O átomo de Hélio tem 2 elétrons. Se construirmos os níveis possíveis de energia só estará ocupada a primeira camada no estado fundamental do átomo. Em estados excitados há duas configurações possíveis, simpleto e tripleto dependendo do emparelhamento do momento magnético próprio do elétron, e isto se reflete nas características de tempo de vida e reatância do material no estado. Observa-se que as funções de onda dos elétrons para os estados de $l \neq 0$ apresentam assimetria esférica.

O átomo de sódio (Na) tem 11 prótons e 11 elétrons, estes distribuídos em três camadas (Tabela 1).

O elétron de valência solitário na última camada é o responsável pelas principais características químicas e elétricas do sódio.

Cada estado de energia do átomo como um todo corresponde a uma dada configuração dos elétrons. Estes estados se separam em sub estados se o átomo é colocado dentro de um campo magnético. Se um dos elétrons mudar para um nível de energia mais alta por ter recebido um quantum de energia possível ΔE , o átomo

	Números n, L, m_l, m_s	Elétrons na camada	Nome
camada K ($n = 1$)	1 0 0 $1/2, -1/2$	2	$1 s^2$
camada L ($n = 2$)	2 0 0 $1/2, -1/2$ 2 1 -1 $1/2, -1/2$ 0 $1/2, -1/2$ 1 $1/2, -1/2$	8	$2 s^2$ $2 p^6$
camada M ($n = 3$)	3 0 0 $1/2$	1	$3 s$
<hr/>		<hr/> 11 elétrons	<hr/>

mo passará para um estado excitado. Poderá depois voltar ao estado fundamental emitindo um quantum de mesma energia ΔE .

c) As moléculas

Nas moléculas os elétrons combinam seus níveis de energia de várias formas e há ainda diversificação dos modos de vibração e rotação do conjunto de núcleos. Isto origina um número grande de estados de energia possíveis, praticamente faixas contínuas capazes de receber excitação por energias de muitos valores ΔE . Na organização dos níveis possíveis podem aparecer faixas de energia sem nível isolado, as bandas proibidas, que são características do material e do seu estado de agregação.

SEMICONDUCTORES (PRANCHA III)

Os níveis de energia e particularmente a separação entre as faixas nos informam sobre a liberdade de movimentação dos elétrons no material, ou seja, se é um condutor, um isolante ou um semiconductor. Nos metais a faixa de condução, composta de níveis ocupáveis pode se sobrepor a faixa de valência onde estão os elétrons dando boa condutividade ao material. Para isolantes há uma banda larga, proibida, que precisa ser atravessada para haver condução (≥ 5 eV). Nos semicondutores puros existe também uma banda proibida, porém bem mais estreita (~ 1 eV).

Pode-se visualizar que se os elétrons receberem energia, térmica por exemplo, poderão passar a banda de condução do semiconductor aumentando sua condutividade. Estatisticamente, à 0 K todos os elétrons se encontram com energia abaixo de um certo nível E_f característico do material, e com o aumento da temperatura aparecerá uma concentração de elétrons em energias possíveis e mais altas. Nos semicondutores puros ou intrínsecos cada elétron que sobe para a faixa de condução deixa uma ausência, ou lacuna, na faixa de valência.

A probabilidade de se encontrar um elétron com dada energia E depende então da temperatura T e foi expressa por Enrico Fermi como:

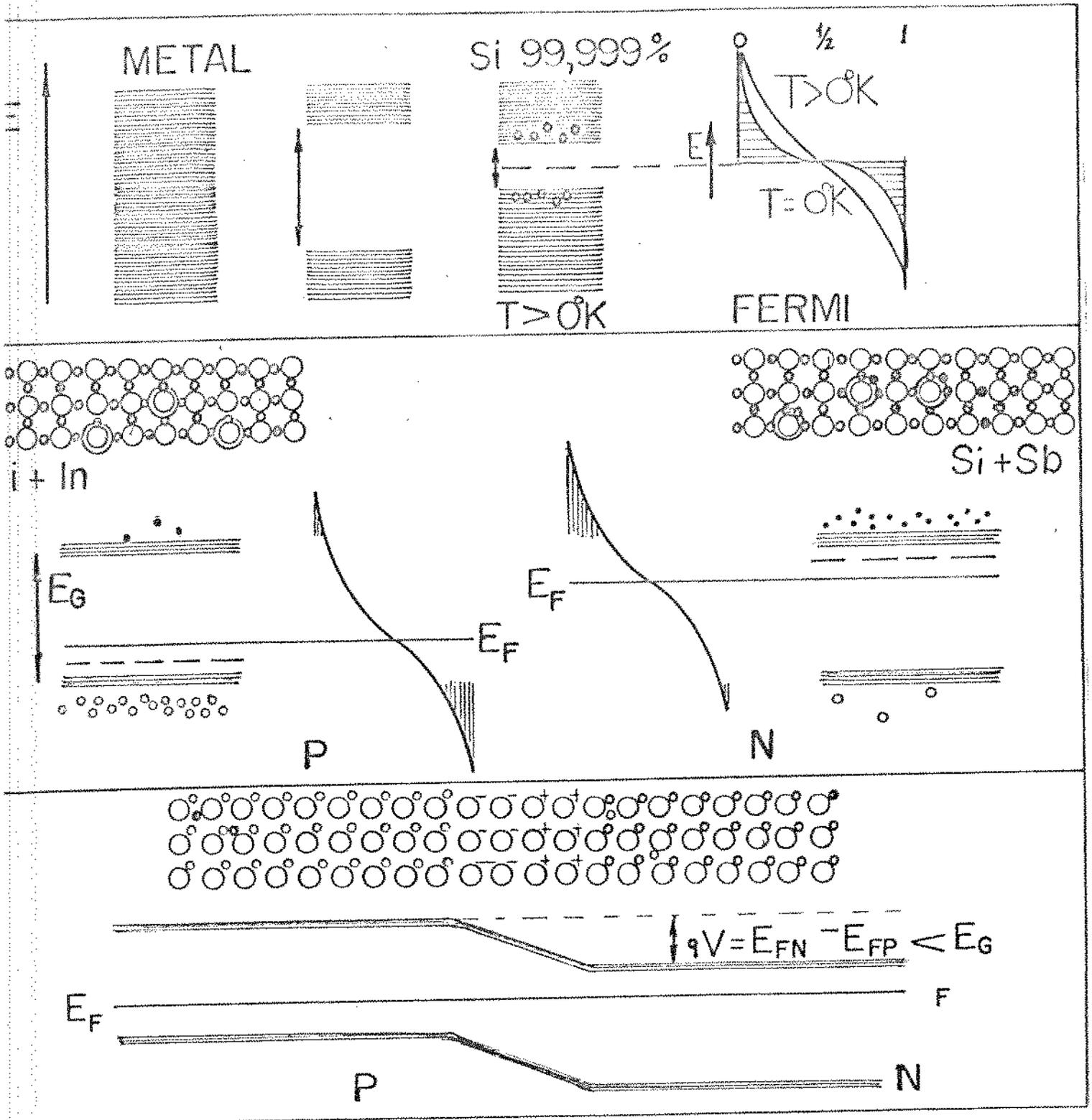
$$P(E) = \frac{1}{1 + \exp((E - E_f)/kT)}$$

$k =$ constante de Boltzmann
 $kT = 26$ mV
 $q(\text{elétron}) \approx 300^\circ\text{K}$

Esta probabilidade possibilita calcular a concentração de elétrons na banda de condução e de lacunas na banda de valência, pois a densidade de estados $S(E)$ é uma característica do material, e temos:

$$\text{Número de elétrons} = \int_{E_{\text{Condução}}}^{\infty} S(E) \cdot P(E) dE$$

Estas considerações representam a base física teórica



PRANCHA III - SEMICONDUTORES

para a construção de semicondutores que são puros ou aos quais foram acrescentadas quantidades controladas de impurezas formam os semicondutores do tipo P, positivo, ou do tipo N, negativo. A presença simultânea de ambos os tipos pode originar o especial efeito de criar um campo elétrico interno numa lâmina do semicondutor. Vamos estudar isto em detalhe.

Nos semicondutores intrínsecos, como o silício puro, o nível de Fermi está aproximadamente no centro da banda proibida e da sobreposição de regiões com probabilidade diferente de zero e densidade de estados diferentes de zero obteremos o número de elétrons na faixa de condução e o número, igual, de lacunas na banda de valência.

Imaginemos agora silício dopado com Índio. O Índio se encaixa bem na estrutura cristalina do silício mas tem apenas 3 elétrons de valência enquanto o silício tem 4. O cristal embora continue neutro globalmente por o Índio ter carga positiva igual a negativa, terá um excesso de lacunas na rede aumentando sua condutividade. O excesso de lacunas traz o nível de Fermi do centro da zona proibida para mais perto da banda da valência. A concentração de lacunas pode ser calculada de dados de condutividade e dopagem. O material obtido é denominado semicondutor P (positivo) assim como o Si^+B , hoje muito utilizado.

Analogamente, antimônio (Sb) em Silício origina um semicondutor N pois Sb tem um elétron a mais na camada de valência. Para cada átomo de Sb que substitui um de Si temos um elétron relativamente mais livre em níveis de energia perto da banda de condução, elevando o nível de Fermi, ou seja, dando maior probabilidade de se encontrar elétrons na banda de condução que lacunas na banda de valência.

Dopando um semicondutor podemos, pois, mudar muito suas características, desde isolante até metal. Mas o fenômeno realmente fascinante acontece na junção de um semicondutor N e um semicondutor P (esta pode ser construída, por exemplo, dopando

se fortemente N uma lâmina de silício dopada levemente P. Na junção um material neutro mas com excesso de elétrons que, à temperatura ambiente, estão livres, está em contato com outro material neutro com excesso de lacunas livres. Na interface, por diferença de concentração, elétrons livres vão difundir para fora da região N deixando uma carga positiva. Igualmente as lacunas fluem para fora da região P deixando uma carga negativa. Por outro lado esta carga origina um campo que leva elétrons da região P de volta para a região N compondo uma corrente de deriva igual a corrente de difusão de elétrons. Analogamente com as lacunas do lado N. Em torno da junção forma-se uma região depletada das cargas móveis. Esta barreira é semelhante a um capacitor de placas paralelas.

Temos então uma situação equilibrada: material neutro N - cargas fixas P - camada de depleção de cargas móveis - cargas fixas N - material neutro P.

Este conjunto contém um campo interno que impede o movimento de mais portadores majoritários. Portadores majoritários são elétrons do lado N ou lacunas do lado P. Para estes o campo é uma barreira. Mas, se conseguirmos produzir portadores minoritários, ou seja, elétrons livres na região P, estes podem difundir para a junção e ser acelerados pelo campo!

O sol será capaz de nos providenciar estes portadores minoritários?

O valor do potencial interno pode ser obtido considerando que o nível de Fermi, ponto de energia em média menor que a de metade dos elétrons, deve ser um e o mesmo para ambos os materiais na junção. Dentro do corpo do material o nível de Fermi se aproxima da banda de condução no material N e da banda de valência no material P devido a localização do excesso de portadores majoritários. A mudança de nível entre um e outro lado da junção dá o potencial interno V ,

$$qV = E_{E_{FN}} - E_{E_{FP}} < E_{EG}$$

Dopagem muito alta poderia levar qV a um valor perto da banda proibida mas traz como desvantagem a criação de um grande número de centros de recombinação que absorvem portadores impedindo que estes atinjam a junção e o circuito externo.

Eis a principal idéia:

- construir uma junção semicondutora com boa escolha de concentração de impurezas para obter uma alta diferença de potencial interna e pequena perturbação da rede cristalina dos semicondutores. A junção acrescida de contatos externos adequados é um diodo semicondutor.

Para obtermos uma célula solar temos de adaptar os detalhes da construção a uma adequada absorção da radiação incidente.

INTERAÇÃO : CAMPO SOLAR - JUNÇÃO SEMICONDUCTORA (PRANCHA IV)

O potencial interno, estudado através de comparação de níveis de Fermi, aparece sempre que temos uma inhomogeneidade na distribuição de cargas.

A equação básica da teoria eletromagnética nos mostra isso:

$$\text{div Grad } V = - \frac{\rho}{\epsilon} \quad (\text{Poisson})$$

onde ϵ é a constante dielétrica do semicondutor e ρ é a densidade de cargas no ponto.

Para uma junção semicondutora:

$$\rho = q(p-n + N_d^+ - N_a^-)$$

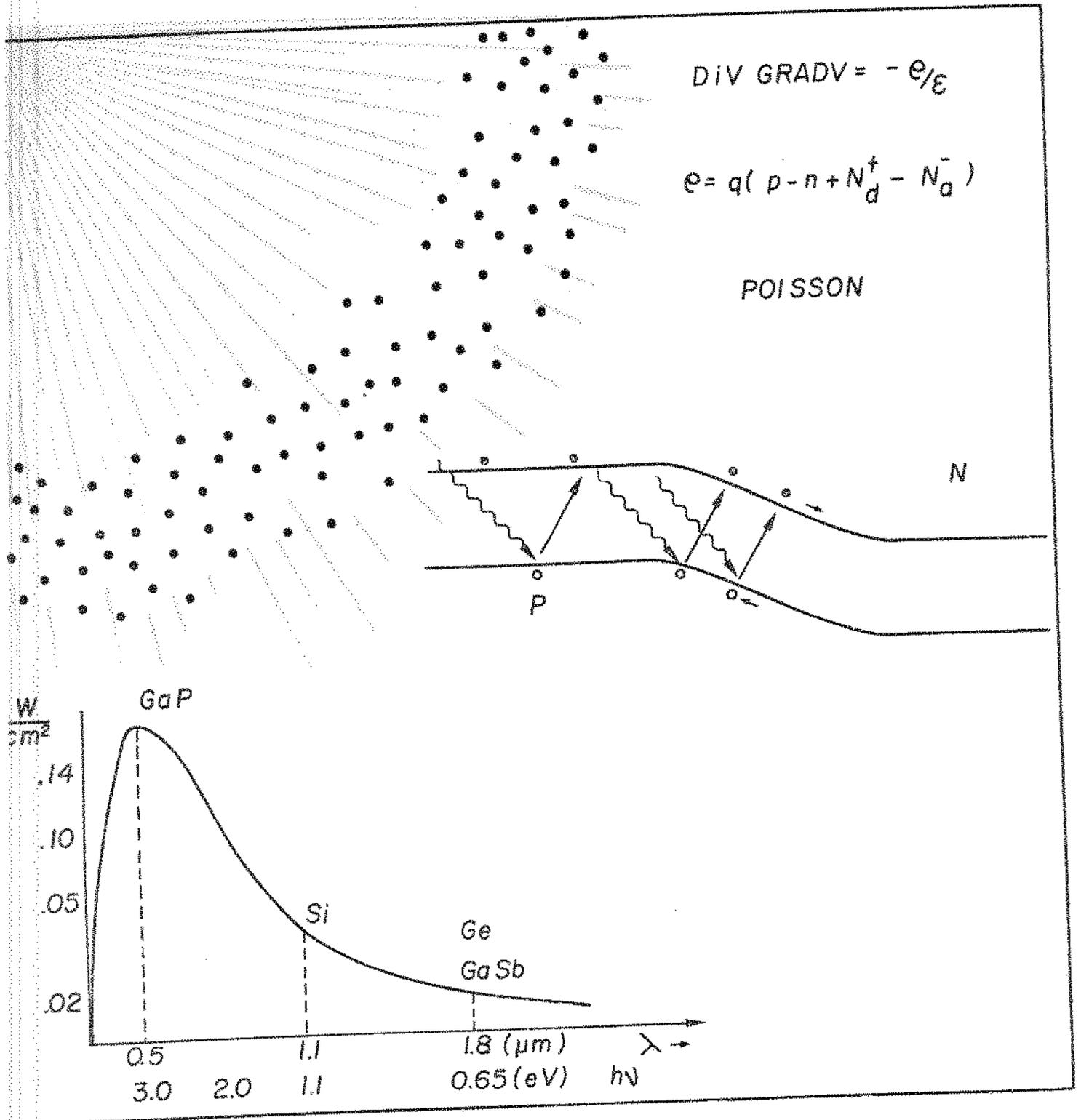
q = carga do elétron

p = concentração de lacunas

n = concentração de elétrons

N_d^+ = concentração de impurezas doadoras de elétrons ionizadas

N_a^- = concentração de impurezas aceitadoras de elétrons, ionizadas



PRANCHA IV - SOL EM SEMICONDUTORES

A densidade de cargas é diferente em cada local originando o desnível de potencial interno. No escuro haverá uma barreira evitando que elétrons da região N e lacunas da região P atravessem a junção.

Elétrons livres da região P poderiam ser acelerados para a junção mas esses são poucos pois a região p é positivamente dopada. A única maneira de se obter corrente no escuro é submeter a junção a uma polarização direta que possa reduzir ou vencer a barreira de potencial retardadora.

Para células solares queremos substituir a polarização pela radiação solar sozinha. O Sol realmente é bem adequado para interagir com alguns semicondutores como o silício, germânio e arseneto de gálio. Estudamos o silício porque, vindo da areia e da sílica, ele é depois do oxigênio, o elemento mais abundante na superfície da terra e como semicondutor é o mais conhecido.

Os raios solares que chegam a nós através da atmosfera são compostos de fótons de energias até ≤ 4 eV. Silício absorve fortemente os fótons de energia maior que 1.1 eV e é transparente a fótons de energia menor. Cada fóton absorvido no silício consegue libertar um elétron levando-o da banda de valência à banda de condução. Este é um processo geral no silício e acontece extensamente nas regiões dopadas, não dopadas e nas camadas de depleção. Cada elétron liberado origina também uma lacuna livre. Elétrons na região P e lacunas na região N são portadores minoritários e se difundem para a junção, onde podem ser acelerados pelo campo interno.

Um fóton libera um elétron na região P, o elétron difunde para a junção, é acelerado pelo campo e, se não for recombinado na região N pode atingir um circuito externo originando uma corrente. A lacuna criada origina corrente na mesma direção. Sol - junção de semicondutores - corrente. Uma célula solar! Um dispositivo que tem potência para transformar energia solar radiante em corrente elétrica. Luz em movimento. No entendimento integral de células solares temos muita fé para um futuro melhor.

LEITURA ADICIONAL

- Angrist S.W. - Direct Energy Conversion
Allyn and Bacon Inc. - Boston - 1974
- Anne Corinna - "Células solares" e "Homojunções
Fotovoltaicas" - II Simpósio Brasileiro de Energia
Solar - 1980
C.P. 6061 - UNICAMP - 13100 - Campinas - SP - Brasil
- Beiser, A. - Basic Concepts of Physics
Addison - Wesley Publishing Co., Inc. - 1963
- Beiser, A. - Perspectives of Modern Physics -
Mc Graw Hill - 1969
- Hovel H.I. - Semiconductors and Semimetals
Solar Cells - Academic Press - 1975
Physics of Radiation and Matter
- Loferski, J.J. - An Introduction to the Physics of
Solar Cells - em "Solar Cells - Outlook for Improved
Efficiency" - Nat. Acad. of Sciences - 1972
- Palz, Wolfgang - Solar Electricity Butterworths -
Unesco - 1978
- Backus, C.E. (ED.) "Solar Cells", IEEE Selected Reprint
Series 1976.
- Fonash, S.I. - "Solar Cell Devices Physics", Academic
Press 1981.

APÊNDICE B

Modelamento Alternativo da Geração de Corrente Devida à Camada N.

No capítulo IV calculamos a corrente devida à camada N considerando a geração, difusão e recombinação em cada ponto e o fluxo de portadores minoritários que atravessam a junção.

No capítulo III havíamos obtido o perfil teórico de dopagem na camada N.

Observamos que este é bastante abrupto para as difusões de 20 minutos e 0,3 μm de espessura que estamos estudando.

Propomos estudar neste apêndice, uma simplificação alternativa de modelamento considerando que todos os fótons absorvidos na camada N geram um portador minoritário e todos estes chegam à junção devido a um campo interno da ordem de 10^4 V/cm. Este dado é obtido considerando-se nula a soma da corrente de difusão e de deriva na região N.

O cálculo dentro do novo modelo é o seguinte:

ϕ = fótons de energia maior que 1.1 e V chegam à superfície após reflexão.

$\phi' = \phi e^{-\alpha d}$ remanescem após espessura d.

$\phi - \phi' = \phi(1 - e^{-\alpha d})$ são absorvidos.

Portanto, a corrente de minoritários que atravessa a junção, supondo-se eficiência quântica 1 será:

$$J = q\phi(1 - e^{-\alpha d})$$

Esta corrente variará com o coeficiente de absorção do silício e, se consideramos 35% de reflexão e espessura 0,3 μm para a camada N, temos:

$$J = 1,6 \times 10^{-19} \frac{\text{cou}}{\text{ség}} \times 2,3 \times 0,65 \times 10^{21} (1 - e^{-\alpha \times 0,3 \times 10^{-4} \text{cm}})$$

para:

$$\alpha = 10^2 \quad J = 0,072 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$$

$$\alpha = 10^3 \quad J = 0,71 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$$

$$\alpha' = 10^4 \qquad J = 6,0 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$$

$$\alpha = 10^5 \qquad J = 23 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$$

Verificamos na Tabela 1 do capítulo IV que estes valores correspondem aos obtidos com o modelamento anterior para velocidades de recombinação iguais a 10^2 e 10^3 cm/seg e diferem progressivamente para velocidades de recombinação 10^4 , 10^5 , 10^6 cm/seg.

Velocidade de recombinação baixa é uma condição física possível com o acréscimo de processos de passivação de superfícies. O modelamento, nesse caso, constaria simplesmente de se considerar todos os fótons absorvidos na camada superior e na camada de depleção como geradores de uma carga eletrônica capaz de ser acelerada na homojunção fotovoltaica. Para a camada posterior o cálculo seguiria a linha desenvolvida no capítulo IV.

PERSPECTIVAS

SIMPLIFICAÇÃO, SOFISTICAÇÃO, APLICAÇÃO

VEMOS AS POSSIBILIDADES DE TRABALHO FUTURO EM CÉLULAS SOLARES EM TRÊS ÁREAS:

SIMPLIFICAÇÃO: ESTA SERÁ CONTINUADA LEVANDO A NOVAS CÉLULAS E A APRIMORAÇÃO DE UM CURSO EM ENGENHARIA DE CÉLULAS SOLARES, SENDO OFERECIDO DESDE 1985 NA UNICAMP.

SOFISTICAÇÃO: NOSSO LABORATÓRIO ESTÁ ADQUIRINDO CAPACITAÇÃO PARA O ESTUDO DE CÉLULAS SOLARES PARA RADIAÇÃO CONCENTRADA.

APLICAÇÃO: O FUTURO DEPENDE DA DEMANDA. PROPOSTA DE CÉLULAS SOLARES PARA PRODUTIVIDADE NO BRASIL.

AUTORA

Anne Corinna, nascida em 14 de novembro de 1936 em Hamburgo, Alemanha. No Brasil desde 1939, na Eubiose desde 1954, brasileira desde 1962.

Inspirada por Ubberto Rohden

- "na nova era deslizaremos tranquilamente sobre os lagos em barcos e a energia virá de painéis de células solares"
Caetano de Campos, SP, 1954.

Estudos de Física na USP até 1962, mestrado. em Física na Cal. State, Los Angeles, em 1970. Trabalho no Instituto de Física da USP até 1976.

Pesquisa em células solares na Engenharia Elétrica da UNICAMP desde 1 de julho de 1976. Colaboração no Tókyo Institute for Technology, Nippon 1983.

Sempre com determinação e prazer, graças à Deus.

Dedico este trabalho a alguns de meus mestres:

Henrique José de Souza Helena Jefferson de Souza
Claus e Martha Gottberg
Shiguo e Renate Watanabe
Ubberto Rohden
Antonio Castanho Ferreira
Rudolf Steiner
Ernest e Amélia Hamburger
Hélio Vasconcelos Fagundes
Carlos Ignácio e Alaide Mammana
Adelino José Pereira
Yvonne Santos da Costa
Ted Bradbury Charles C. Coleman
Marina Silveira Daniel R. da Silveira
Richard Louis Anderson Hideyuki Takakura
Mihail Melnikoff Vitor Baranauskas
Romildo de Todelo José Antonio S. Senna
Luiz Carlos Kretly Yukio Ishikawa
Ivan Chambouleyron Neelkant G. Dhere
Alberto Martins Jorge
Oséas Valente de Avilez Filho
Kiyoshi Takahashi Makoto Konagai
Takashi Inoue Susumu Kobayashi
Aylton Akira Shinoda Antonio Carlos Pizzo
Rodrigo Rhett Gottberg
Homero Gottberg Fagundes Heitor Gottberg Fagundes
Geraldo Ivan Nunes de Oliveira

Anne Carolina Gottberg