

PAULO VENTURA SANTOS

Engenheiro Elétrico, modalidade Eletrônica

Universidade de Brasília, 1979.

HETEROJUNÇÕES FOTOVOLTÁICAS DE SnO_2/Si

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

Orientadora: Profa. Dra. Alaíde P. Mammann

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA
ABRIL - 1982

Sa59h

4497/BC

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

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

Aos meus pais.

AGRADECIMENTOS:

- à Profa. Alaide, pela orientação, pelo apoio e pela oportunidade de realização deste trabalho;
- à equipe do LED, pela dedicação em todos os momentos;
- ao Camargo, Bob, Luis Fernando, Luis Otávio e Sindi, pelo incentivo que me deram nestes dois últimos anos;
- à Irene e Lúcia, pela dedicação e paciência na composição deste trabalho;
- à Maria Aparecida, Yu Jin Yen e Paulo Motisuke, do INPE-São José dos Campos, SP, pelas medidas de resposta espectral.
- e à todos que colaboraram.

ÍNDICE

INTRODUÇÃO	0.1
CAPÍTULO I - Heterojunções Fotovoltáicas de SnO_2/Si	1.1
1.1. Fundamentos da Conversão Fotovoltáica	1.1
1.1.1. A Geração de Portadores e o Espectro Solar	1.1
1.1.2. A Coleção de Portadores em Células Solares de Homojunção	1.4
1.1.3. Parâmetros de Células Solares	1.5
1.2. Células Solares de Heterojunção	1.7
1.3. Propriedades Elétricas de Heterojunções de Óxidos Semicondutores sobre Substratos Semicondutores	1.12
1.3.1. Transporte de Corrente em Heterojunções	1.12
1.4. Heterojunções Fotovoltáicas de SnO_2/Si	1.21
1.4.1. Propriedades Elétricas e Ópticas dos Filmes Finos de SnO_2	1.21
1.4.2. Características das Heterojunções Fotovoltáicas de SnO_2/Si	1.22
REFERÊNCIAS	1.25
CAPÍTULO II - Procedimentos Experimentais	2.1
2.1. Sistema de Deposição de Filmes Finos de SnO_2	2.1
2.2. Construção das Amostras	2.3
2.2.1. Amostras de Filmes sobre Substratos de Vidro ou Quartzo	2.3
2.2.2. Amostras de Heterojunção	2.3
2.3. Procedimentos Experimentais de Caracterização dos Filmes e Heterojunções	2.8
2.3.1. Determinação da Composição dos Filmes	2.8
2.3.2. Determinação da Espessura dos Filmes	2.8
2.3.3. Determinação da Transmittância Óptica dos Filmes	2.9
2.3.4. Determinação do Tipo de Condutividade e da Resistividade	2.10
2.3.5. Determinação das Características I x V das Heterojunções	2.10
2.3.6. Determinação da Capacitância Incremental na Região Reversa	2.11
2.3.7. Determinação da Resposta Espectral	2.12
REFERÊNCIAS	2.15
CAPÍTULO III - Propriedades dos Filmes Finos de SnO_2	3.1
3.1. Medidas de Espessura	3.1
3.2. Condições de Deposição dos Filmes de SnO_2	3.1
3.3. Composição e Estrutura dos Filmes de SnO_2	3.3
3.4. Propriedades Elétricas	3.5
3.5. Propriedades Ópticas	3.7

CAPÍTULO IV - Propriedades das Heterojunções de SnO_2/Si	4.1
4.1. Condições de Deposição dos Filmes de SnO_2	4.1
4.2. Características I x V	4.2
4.3. Características log I x V	4.10
4.4. Características C x V	4.15
4.5. Instabilidades nas Características I x V	4.20
4.6. Resposta Espectral	4.23
REFERÊNCIAS	4.25
CAPÍTULO V - Análise dos Resultados	5.1
5.1. Filmes Finos de SnO_2	5.1
5.2. Heterojunções de SnO_2/Si	5.2
5.3. Conclusões	5.13
REFERÊNCIAS	5.16

RESUMO

Investigamos, neste trabalho, os filmes finos transparentes e condutores de dióxido de estanho (SnO_2), formados pela oxidação de vapores ricos em tetracloreto de estanho sobre a superfície aquecida (300°C a 450°C) de substratos de vidro e quartzo; e as heterojunções fotovoltaicas obtidas pela deposição destes filmes sobre substratos monocristalinos de silício. Estudamos a resistividade, a transmitância óptica e o índice de refração dos filmes em função da temperatura dos substratos durante a deposição e da concentração de antimônio introduzida como dopante, com o objetivo de diminuir a resistividade. Tais investigações permitiram determinar as condições de deposição para obtenção de filmes com baixa resistividade e alta transmitância óptica, para o emprego em heterojunções.

As heterojunções de SnO_2/Si foram construídas sobre silício tipos n e p, com diferentes resistividades. Mediram-se as características $I \times V$ com e sem iluminação, as características $\log I \times V$ em função da temperatura e as características $C \times V$ para diferentes frequências do sinal de medida. As melhores células solares foram do tipo $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$, que apresentaram sob condições AM1 densidade de corrente de curto-circuito em torno de 30 mA/cm^2 , tensão de circuito aberto superior a 400 mV , eficiência de 6% e boa resposta espectral, especialmente para comprimentos de onda curtos. O principal mecanismo de condução de corrente direta identificado nestas heterojunções foram os processos de recombinação e tunelamento em múltiplas etapas, através de estados na banda proibida do silício. Em altas correntes diretas surgem efeitos de resistência série, que atribuímos à presença de camadas isolantes de óxido de silício na interface SnO_2/Si . Nas heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-p}$, por outro lado, observamos forte supressão de fotocorrente e nelas a eficiência sob condições AM1 é inferior a 0,1%. O comportamento da corrente com a temperatura nestas heterojunções é semelhante ao observado em dispositivos metal-isolante-semicondutor com alta densidade de estados de interface.

INTRODUÇÃO

A conversão direta da energia solar em eletricidade por meio de células solares se apresenta como uma opção interessante na busca de fontes alternativas de energia. Partindo de uma fonte energética renovável, a produção de eletricidade por células solares caracteriza-se pelo seu caráter não poluente, pela possibilidade de geração de energia próximo aos centros de consumo e pela facilidade de manutenção das instalações fotovoltaicas.

Os altos custos envolvidos na confecção das células solares, entretanto, tem limitado a ampla utilização de energia elétrica fotogerada. Tais custos provêm do alto preço de obtenção da principal matéria prima empregada, normalmente o silício com alto grau de pureza, e da complexidade dos processos de confecção, que em geral envolvem etapas em altas temperaturas, alto vácuo e utiliza materiais com alto grau de pureza. Por este motivo, os esforços envidados no sentido de viabilizar a utilização maciça de eletricidade fotogerada em aplicações terrestres tem sido voltados para a busca de novos materiais fotovoltaicos e para a simplificação dos processos de construção das células.

As células solares de heterojunção de filmes finos de óxidos semicondutores transparentes sobre substratos semicondutores representam um esforço nestes dois sentidos. Tais células utilizam um material não convencional como parte ativa da sua estrutura, qual seja o filme fino de óxido semicondutor, e sua confecção exige normalmente menos etapas do que os processos de fabricação de células solares convencionais de silício. Além disso, os filmes de óxidos semicondutores transparentes podem ser depositados sobre os substratos à temperaturas moderadas (normalmente inferiores a 500°C), de modo que a confecção destas células pode prescindir de processos a altas temperaturas, como é o caso da difusão.

Neste trabalho investigamos as heterojunções fotovoltaicas de filmes finos de óxido semicondutor de estanho (SnO_2) sobre silício monocristalino, obtidas pela oxidação de vapores ricos em tetracloreto de estanho sobre a superfície dos substratos aquecidos. O estudo foi dividido em duas etapas. Inicialmente estudamos os filmes finos de SnO_2 , procurando determinar suas propriedades elétricas e ópticas em função das condições de deposição. Tais resultados foram utilizados para determinar as condições de deposição para os filmes de SnO_2 empregados nas heterojunções. Em seguida investigamos as propriedades das heterojunções de SnO_2/Si , procurando determinar o desempenho sob iluminação e os mecanismos de condução de corrente nestes dispositivos. Como a região ativa destas células se localiza na interface entre dois materiais distintos, os mecanismos de condução de corrente nestes dispositivos são mais complexos do que os presentes em células de homojunção e dependem fortemente das propriedades da interface, que são ainda pouco conhecidas.

Este trabalho está organizado em cinco capítulos. No primeiro capítulo apresentamos uma rápida revisão dos fundamentos da conversão fotovoltaica e situamos as células solares de heterojunção de óxidos semicondutores sobre substratos semicondutores, dentre as quais se encontram as heterojunções de SnO_2/Si . Neste capítulo nos

tramos também os diagramas de bandas de energia propostos para estes dispositivos e discutimos os principais mecanismos apresentados na literatura para explicar a condução de corrente.

O capítulo II trata dos procedimentos experimentais empregados para a confecção dos filmes finos de SnO_2 e das heterojunções de SnO_2/Si . Aí, descrevemos também as técnicas de caracterização dos filmes e das heterojunções construídas. Os resultados experimentais obtidos para os filmes de SnO_2 e para as heterojunções de SnO_2/Si apresentados nos capítulos III e IV, respectivamente. No capítulo V estes resultados são analisados e comparados com os modelos apresentados no capítulo I. As principais conclusões deste trabalho são também listados neste capítulo.

CAPÍTULO I

HETEROJUNÇÕES FOTOVOLTÁICAS DE SnO_2/Si

Neste trabalho investigaremos as propriedades de heterojunções de óxido de estanho sobre silício destacando aquelas relacionadas às aplicações fotovoltaicas. Estes dispositivos pertencem a uma classe mais ampla de heterojunções, quais sejam as estruturas de óxido semicondutor transparente sobre substrato semicondutor.

Neste capítulo efetuamos uma revisão dos princípios de conversão de energia em células solares. Baseando-nos em células de homojunção, definimos seus principais parâmetros e os relacionamos às propriedades dos materiais. Em seguida, apresentamos as heterojunções de óxido semicondutor sobre substrato semicondutor e destacamos suas vantagens potenciais em relação às homojunções. Incluímos neste ponto, uma discussão sobre os principais mecanismos de condução de corrente neste tipo de heterojunção. Finalmente, fazemos uma revisão das propriedades dos filmes finos de SnO_2 e de suas heterojunções com silício.

1.1. Fundamentos da Conversão Fotovoltáica

A conversão de luz em eletricidade em células solares depende de duas condições:

- a) Geração de portadores de carga, por ação da radiação incidente;
- b) Coleta dos portadores fotogerados, para que circulem por um circuito externo.

1.1.1. A Geração de Portadores e o Espectro Solar

A geração de portadores por absorção de luz em semicondutores decorre da sua estrutura de bandas de energia (fig.1.1). Os semicondutores possuem uma banda de valência, com quase todos os estados ocupados, e uma banda de condução com poucos elétrons, separadas por uma faixa sem estados, denominada banda proibida (E_g). Tanto os elétrons de banda de condução quanto os estados não ocupados na banda de valência, chamados "lacunas", são portadores de carga, sendo os primeiros negativos e os últimos positivos. A população dos portadores em cada banda é determinada pela posição do nível de energia de Fermi (E_f) que, em semicondutores não degenerados, se encontra dentro da banda proibida. Quanto mais próximo estiver E_f de uma das bandas de energia, maior será a concentração de portadores nesta banda em relação à outra. Mediante a introdução de dopantes nos semicondutores podemos alterar a posição do nível de Fermi e assim obter materiais cujos portadores majoritários (em maior número) sejam os elétrons (materiais tipo n) ou as lacunas (materiais tipo p).

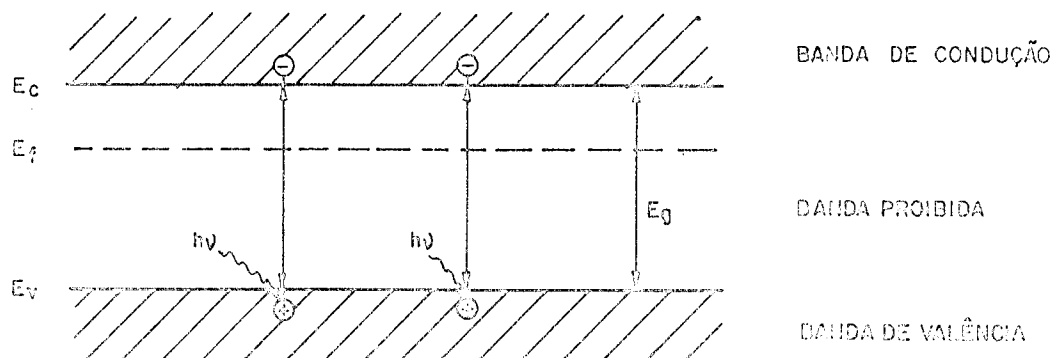


Figura 1.1 - Diagrama de bandas de energia para um material semicondutor não degenerado.

Os elétrons da banda de valência podem ser excitados para a banda de condução ao absorverem fótons com energia superior a E_g . Ao mesmo tempo, uma lacuna é criada na banda de valência (fig.1.1). São estes os portadores disponíveis para geração de eletricidade e, para tanto, devem ser separados antes que se recombinaem.

Face ao caráter quântico da absorção de luz em semicondutores, é importante conhecermos a distribuição energética dos fótons na radiação incidente. Esta distribuição e a banda proibida do semicondutor determinam o número total de fótons que podem ser absorvidos. Além disso, como o coeficiente de absorção intrínseca (α) dos semicondutores [1] varia com a energia dos fótons, esta distribuição energética permite também determinar em que regiões dentro do semicondutor ocorre a absorção. Em geral, o coeficiente de absorção aumenta com a energia dos fótons. Assim, os fótons de alta energia são absorvidos mais próximos à superfície do semicondutor que os fótons de baixa energia, que conseguem penetrar mais no material. Estes fótons mais energéticos são os principais responsáveis pela geração de portadores nas proximidades da superfície do semicondutor.

Em aplicações terrestres de células solares deve-se considerar o espectro

solar tal como é recebido na superfície da Terra. Este difere do espectro original emitido pelo Sol (semelhante ao de um corpo negro a 6000 K [2]) devido à absorção seletiva por gases atmosféricos e ao espalhamento pelo ar. Uma vez que estas condições são particulares a cada local e variam com a hora e a época do ano, distribuições espectrais para condições médias foram padronizadas para possibilitar a comparação de resultados experimentais. Entre estas distribuições encontra-se o espectro padrão AM1, representativo das condições aproximadas em um local ao nível do mar quando o Sol se encontra no zênite (fig.1.2). A potência total recebida por unidade de área, nestas condições, é de 92 mW/m^2 e as irregularidades presentes no espectro da fig.1.2 resultam da interação da radiação solar com a atmosfera. O nitrogênio, o oxigênio e o ozônio absorvem os comprimentos de onda curtos enquanto o dióxido de carbono e o vapor d'água absorvem boa parte do espectro na região infravermelha [2].

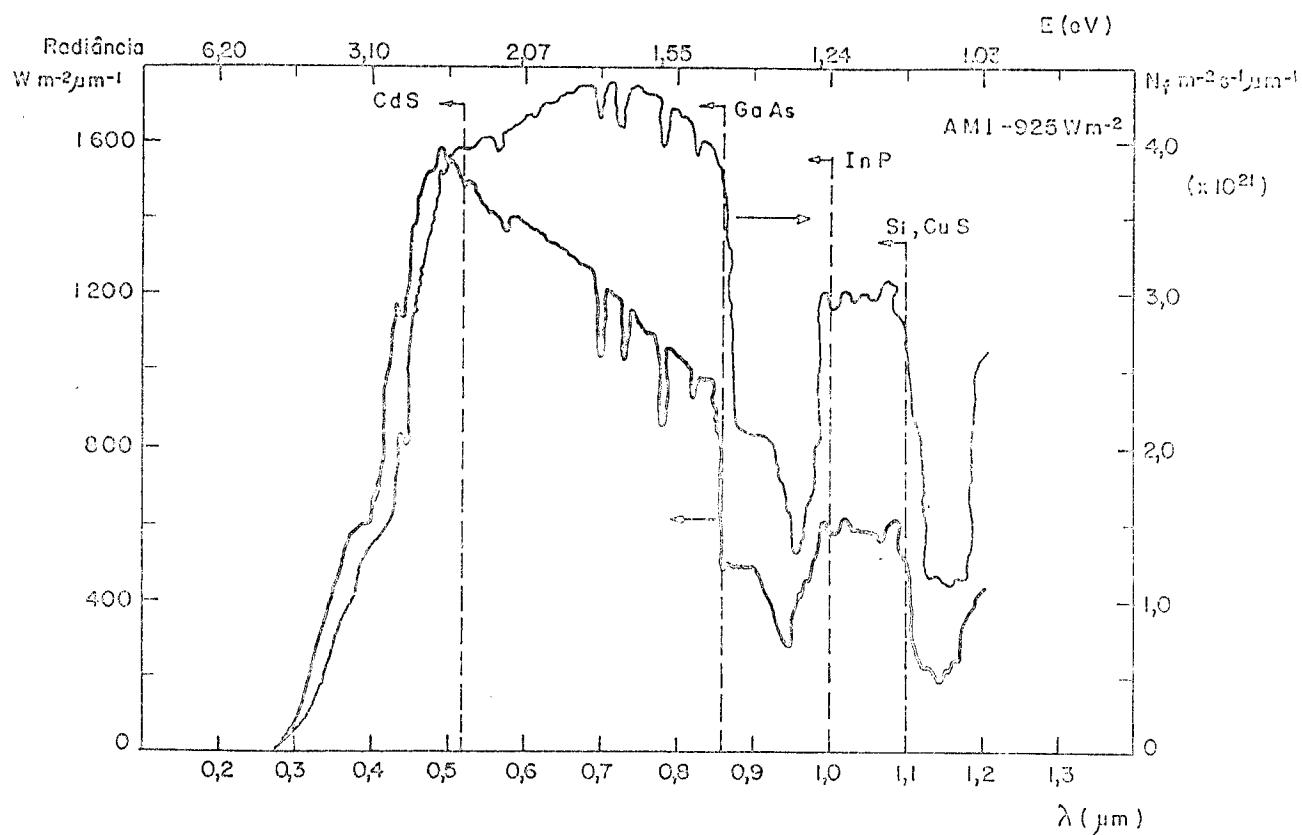


Figura 1.2 - Espectro Solar AM1 [2] representado pela densidade espectral de potência por unidade de área (radiação espectral) e pelo número de fótons incidentes por unidade de tempo, por unidade de superfície e por intervalo de comprimento de onda. São mostrados também os comprimentos de onda correspondentes à banda proibida de diversos semicondutores empregados em células solares.

1.1.2. A Coleção de Portadores em Células Solares de Heterojunção

A separação dos portadores fotogerados em células solares é efetuada por um campo elétrico localizado dentro do semicondutor. Ilustramos este fenômeno baseando-nos nas células solares de heterojunção de silício, que se constituem nos dispositivos atualmente mais empregados para este fim.

Estas células consistem normalmente de um substrato pouco dopado de silício tipo p sobre o qual é formada uma fina camada de condutividade n, normalmente por difusão (fig. 1.3). Contatos metálicos para a coleção de corrente são aplicados aos dois lados do dispositivo. A face esquerda da célula, sobre a qual a luz incide, possui um contato em forma de grade metálica e é normalmente recoberta por uma camada antirefletora.

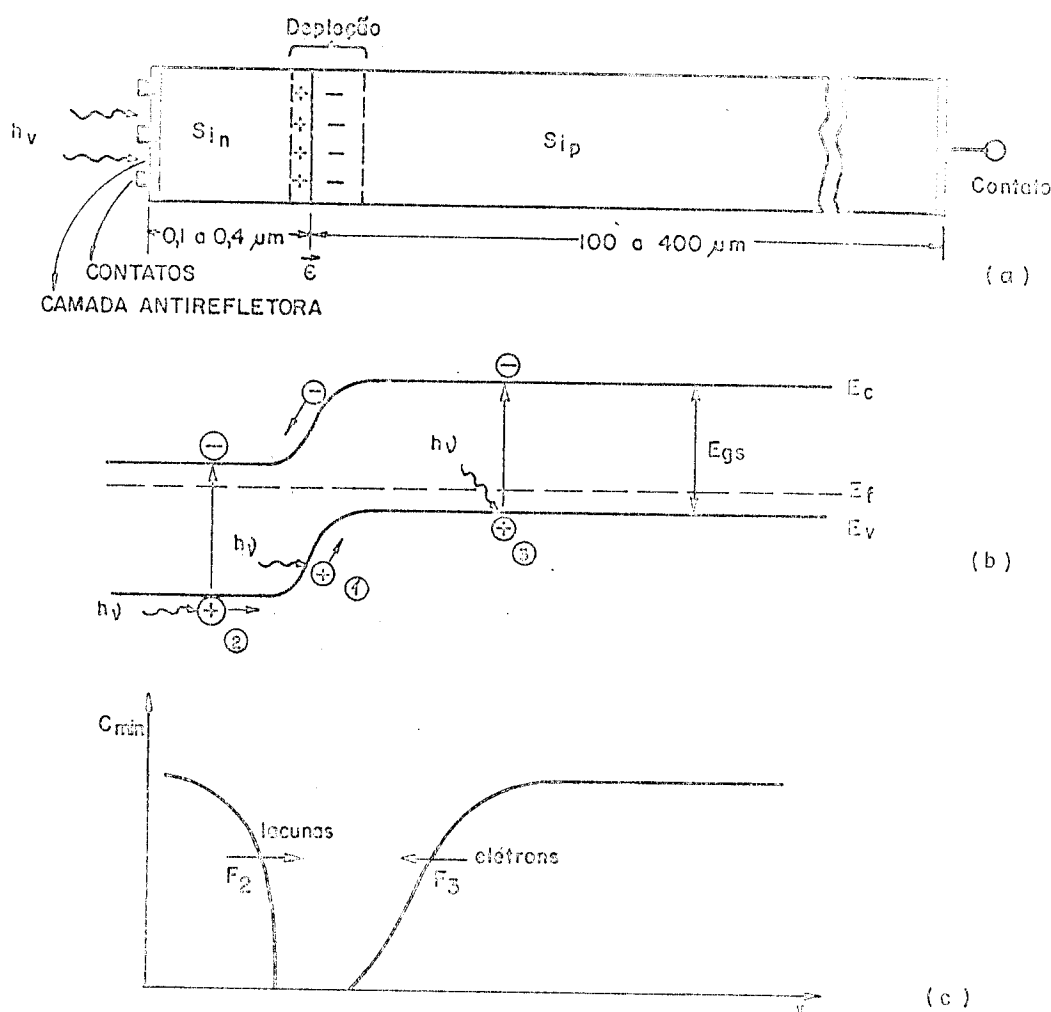


Figura 1.3- Célula solar de heterojunção n-p (a) Seção transversal, (b) Diagrama de bandas, (c) Concentração de portadores minoritários fotogerados (C_{min}) ao longo do material, em condições de curto-circuito.

O diagrama de bandas de energia (fig.1.3b) revela em torno da junção uma região de depleção com cargas elétricas espacialmente distribuídas e com intenso campo elétrico, e duas regiões quase-neutras. Sob condições de curto-circuito, a concentração de portadores minoritários nas bordas da região de depleção é praticamente nula, pois estes portadores são acelerados pelo campo para o lado oposto da junção.

A incidência de luz aumenta a taxa de geração de portadores ao longo do material. Os portadores gerados na região de depleção (por exemplo, o par (1) na fig. 1.3b) são separados pelo campo elétrico e contribuem para a fotocorrente com uma parcela que representaremos pelo fluxo F_1 . Nas regiões quase neutras, a geração produz grande aumento na concentração de portadores minoritários em relação a concentração no escuro (exemplo, pares (2) e (3) na fig.1.3b. Próximo a região de depleção estabelece-se um gradiente na concentração destes portadores, provocado pelo campo elétrico. Os portadores minoritários difundem até a borda da região de depleção, de onde são acelerados pelo campo para o lado oposto da junção (fluxos F_2 e F_3). A fotocorrente, sob condições de curto circuito, é dada pela soma das contribuições dos três fluxos mencionados acima.

1.1.3. Parâmetros de Células Solares

Até este ponto vimos como uma célula pode converter a radiação luminosa incidente em corrente elétrica. Para caracterizá-la como conversor de energia é necessário conhecermos a relação entre as correntes e tensões em seus terminais. Esta é obtida subtraindo-se a fotocorrente J_{cc} da corrente de escuro $J_{esc}(V)$ da junção p-n, de modo que:

$$J(V) = J_{esc}(V) - J_{cc} = J_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{mkT}\right) - 1 \right] - J_{cc} \quad (1.1)$$

onde:

$J(V)$: densidade de corrente na célula em função de tensão V aplicada.

J_0 : densidade de corrente de saturação da junção p-n;

q : carga eletrônica;

k : constante de Boltzmann;

T : temperatura absoluta;

m : fator de qualidade da junção. Depende do mecanismo de condução de corrente e normalmente varia entre 1 e 2 para junções p-n de silício.

A representação gráfica de (1.1) é mostrada na fig.1.4. A célula atua como geradora no quarto quadrante, onde o produto $J \times V$ é negativo. Os parâmetros mais importantes das células solares são:

- Corrente de curto-circuito J_{cc} : corresponde à corrente que circula quando a tensão entre os terminais da célula é nula. Depende da radiação incidente e da resposta espectral da célula, definida como a razão entre a corrente gerada e o número total de fótons incidentes por unidade de tempo e por intervalo de comprimento de onda λ .

Otimiza-se a resposta espectral das células utilizando-se substratos pouco dopados, para os quais é grande o comprimento de difusão dos portadores minoritários. Deve-se também reduzir a espessura da camada superior, para que a absorção ocorra principalmente no substrato. Desta forma,

minimizam-se os efeitos de recombinações na superfície bem como ao longo da camada superior, geralmente muito dopada. Este efeito de absorção na camada superior diminui a resposta espectral das células de homojunção para comprimentos de onda curtos, os quais como vimos anteriormente são absorvidos próximos à superfície do semiconductor. Em geral a superfície que recebe luz nas células é revestida com uma camada antirefletora, para diminuir as perdas por reflexão.

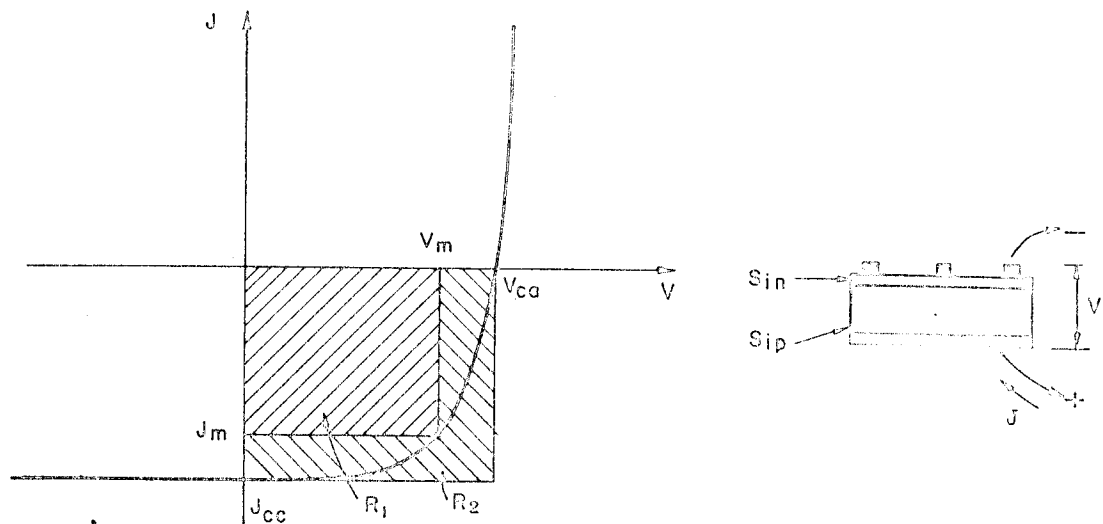


Figura 1.4 - Característica $J \times V$ de célula solar sob iluminação mostrando (a) corrente de curto circuito J_{cc} ; (b) tensão de circuito aberto V_{ca} ; (c) ponto de máxima potência (V_m , J_m).

- Tensão de circuito aberto, V_{ca} : a tensão em circuito aberto pode ser obtida de (1.1) fazendo-se $J = 0$.

$$V_{ca} = mkT \ln \left(\frac{J_{cc}}{J_0} + 1 \right) \quad (1.2)$$

Para um dado J_{cc} , e numa dada temperatura, V_{ca} é função de J_0 e de m . Ambos, J_0 e m , decorrem do mecanismo de condução de corrente e em geral o melhor a fazer para aumentar V_{ca} é diminuir J_0 , aumentando-se a barreira

de potencial na junção p-n. Na prática isto é conseguido empregando-se camadas superiores bem dopadas (fig.1.3).

- Fator de forma, FF, da curva $J \times V$: é a relação entre a potência máxima disponível por unidade de área ($J_m \cdot V_m$) e o produto ($J_{cc} \cdot V_{ca}$), correspondentes às áreas dos retângulos R_1 e R_2 (fig.1.4). Este fator é útil para detectar efeitos de resistência série das células, que tendem a diminuir o produto ($J_m \cdot V_m$). As principais contribuições para esta resistência provêm dos contatos e da resistência da camada superior.
- Eficiência, η : é a razão entre o produto $J_m \cdot V_m$ e a potência total incidente por unidade de área da célula. Depende da distribuição espectral da iluminação sendo que normalmente para aplicações terrestres utilizam-se os espectros AM1 e AM2.

1.2. Células Solares de Heterojunções

A barreira de energia necessária à coleção de portadores numa célula pode ser formada pela junção entre dois semicondutores distintos ou entre um semicondutor e um metal, desde que os materiais sejam convenientemente escolhidos. Atribuiremos a estas junções a designação geral de heterojunções [3].

Neste trabalho estamos interessados em heterojunções fotovoltaicas de óxidos semicondutores transparentes sobre substratos semicondutores (fig.1.5). Estes óxidos podem ser obtidos em filmes finos com baixas resistividades, normalmente degenerados. Entre eles, destacam-se os óxidos de estanho (SnO_2), índio (In_2O_3), óxidos mistos de índio e estanho (ITO) e o óxido de zinco (ZnO) [4,5,6], todos de condutividade n.

Estas células solares apresentam algumas vantagens potenciais sobre as células de homojunção. Como o óxido semicondutor é transparente, a radiação é absorvida no substrato, evitando-se assim as perdas por recombinação na superfície e na camada superior que ocorrem nas células de heterojunção. Também a resposta para comprimentos de onda curtos é melhor neste caso, uma vez que estes comprimentos passam a ser absorvidos no substrato, próximo à região de depleção. A transparência dos filmes permite fazê-los suficientemente espessos para se reduzir sua resistência de folha sem contudo afetar a resposta espectral das células. Simultaneamente, o filme de óxido diminui as perdas por reflexão pois o índice de refração destes materiais é adequado à confecção de camadas antirrefletoras sobre os substratos semicondutores normalmente empregados como o silício e o arseneto de gálio. Para tanto, basta que a espessura dos filmes seja convenientemente escolhida.

Os processos empregados na deposição destes filmes são normalmente de baixo custo e não envolvem altas temperaturas, que além do mais podem deteriorar a qualidade dos substratos. Além disso, tais filmes podem ser facilmente depositados sobre substratos amorfos ou policristalinos, onde os processos de difusão apresentam sérias dificuldades [1].

A configuração de bandas de energia das heterojunções, quando não há armazenamento de cargas na interface, pode ser calculada [3,7] se conhecermos a posição do nível de Fermi (E_F), a constante dielétrica (ϵ), a banda proibida (E_g) e a eletroafi-

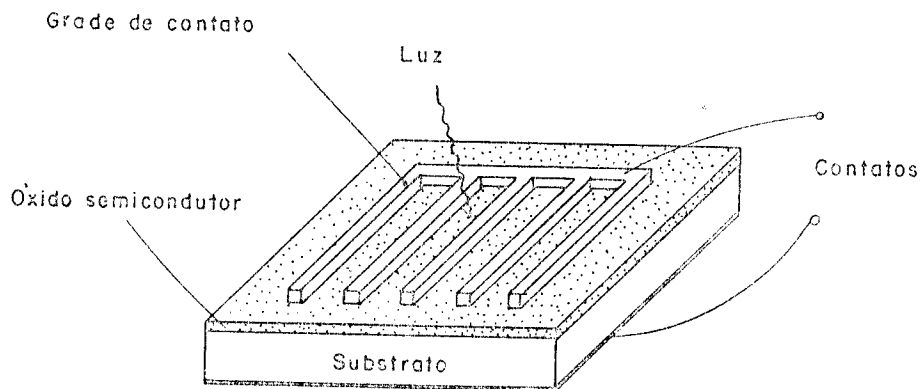


Figura 1.5- Estrutura de célula solar de heterojunção empregando filmes finos de óxidos semicondutores transparentes sobre substratos semicondutores.

nidade (χ) de cada material. A eletroanifidade é definida como a energia necessária para se extrair do semicondutor um elétron localizado no fundo de sua banda de condução.

Na fig.1.6 são mostrados diagramas de bandas de energia para heterojunções isótipas n-n e heterojunções heterótipas n-p de óxidos semicondutores sobre substratos semicondutores, cujas propriedades são indicadas pelos índices o e s respectivamente. Nesta figura, os materiais empregados têm propriedades tais que há um encurvamento das bandas de amplitude qV_d e uma região de depleção na superfície do semicondutor. As heterojunções resultantes são retificadoras e o sentido de condução é mostrado pelos diodos na fig. 1.6. O encurvamento de bandas se restringe praticamente ao substrato semicondutor, pois a concentração de portadores majoritários no óxido é muito maior que a concentração de portadores majoritários no substrato. Se desprezamos o efeito da força imagem [8] e na ausência de cargas armazenadas em estados na banda proibida na interface entre os dois materiais, o encurvamento das bandas é dado, nas heterojunções isótipas (fig. 1.6a), por:

$$qV_d = \chi_o - \chi_s + \delta_n \quad (1.3)$$

e nas heterojunções heterôtipas n-p (fig. 1.6b) por:

$$q V_d = \chi_s - \chi_o + E_{gs} - \delta_p \quad (1.4)$$

onde δ_n e δ_p são a separação entre a banda de portadores majoritários e o nível de Fermi para o silício tipo n e p, respectivamente. Nestas expressões as grandezas χ_s , χ_o , E_{gs} , δ_n e δ_p são todas positivas. Para que haja retificação é necessário que V_d seja positivo nas expressões 1.3 e 1.4, de modo que a superfície do semiconductor esteja depletida de portadores majoritários. Quando isto não ocorre, forma-se na superfície do semiconductor uma região de acumulação sem características de retificação e as heterojunções não têm propriedades fotovoltaicas. Neste trabalho discutiremos apenas heterojunções isótipas n-n e heterojunções heterôtipas n-p com características retificadoras, as quais possuem diagramas de bandas semelhantes aos da fig. 1.6.

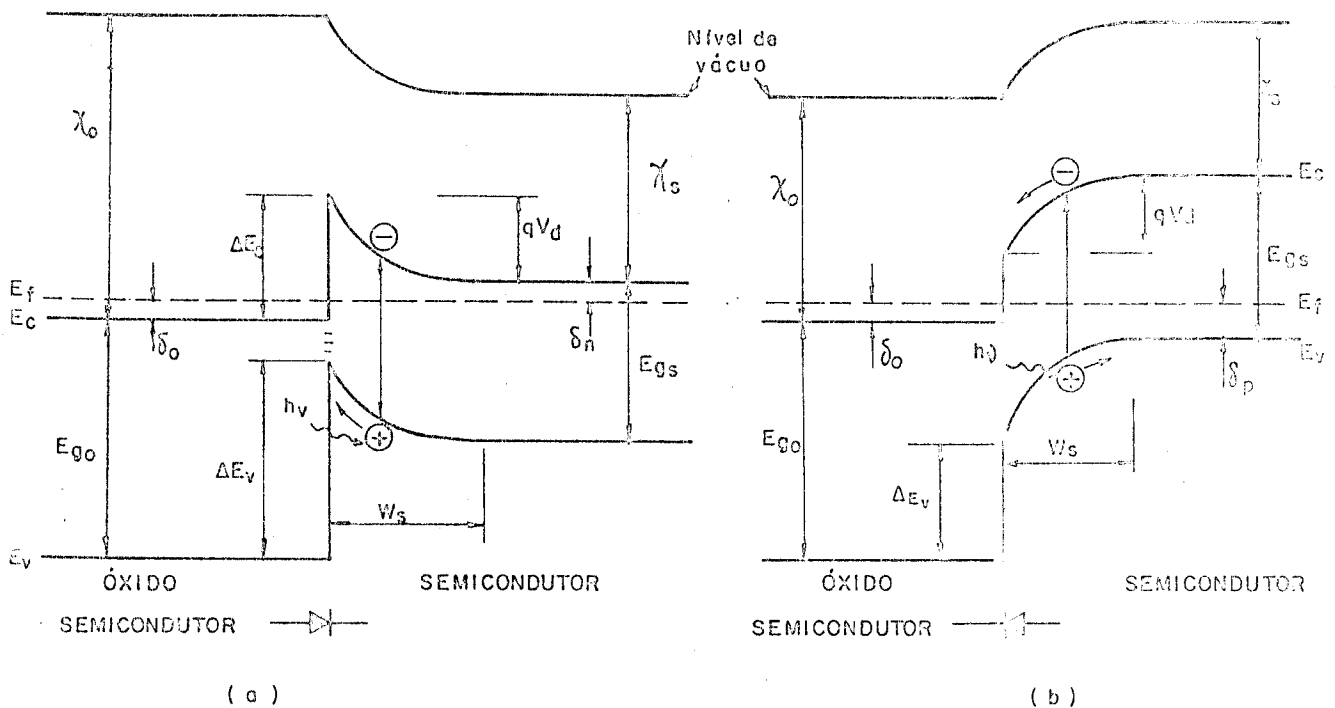


Figura 1.6 - Diagrama de bandas de energia para heterojunções de óxidos semicondutores degenerados e substratos semicondutores. (a) Heterojunção isótipa n-n, e (b) Heterojunção heterótipa n-p.

Algumas relações importantes ligadas aos diagramas de bandas de energia da fig.1.6 são [3,7]:

$$\Delta E_C = \chi_O - \chi_S \quad (1.5)$$

$$\Delta E_V = (\chi_O - \chi_S) + (E_{gO} - E_{gS}) \quad (1.6)$$

$$W_S (V) = \left[\frac{2\epsilon_S (V_d - V)}{q N_S} \right]^{1/2} \quad (1.7)$$

$$C (V) = \frac{\epsilon_S A}{W_S (V)} = \left[\frac{q N_S A^2}{2 (V_d - V)} \right]^{1/2} \quad (1.8)$$

em que V é a tensão aplicada, $W_S (V)$ é a largura da região de depleção no semiconductor, N_S é a densidade de portadores majoritários no semiconductor e $C (V)$ é a capacitância incremental da heterojunção de área total A . A expressão (1.8) é particularmente importante pois permite determinar N_S e V_d a partir de medidas de capacitância em função da tensão.

Em aplicações fotovoltaicas, uma das propriedades mais importantes do óxido semiconductor é sua eletroafinidade. Ela determina a tensão de difusão V_d e consequentemente a tensão de circuito aberto. Na escolha de um par de materiais para que se possa obter elevados valores de eficiência η , deve-se optar por óxidos semicondutores com alta eletroafinidade para substratos tipo n e óxidos com baixa eletroafinidade para substratos p (ver (1.3) e (1.4)). A tabela 1.1 lista propriedades de alguns semicondutores e óxidos semicondutores [6] e a tabela 1.2 traz algumas combinações que podem ser empregadas em células solares [4]. Poucas das combinações listadas foram estudadas e o conhecimento das propriedades dos óxidos semicondutores é ainda restrito. Dentre as que foram estudadas, os melhores valores de eficiência têm sido obtidos com células ITO/Si-p ($\eta = 14\%$ em AM1 [4]), $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ (12,3%, AM1,5 [9]), ITO/InP-p (14,4%, AM2 [5]), $\text{ZnO}/\text{CdTe-p}$ (8,8%, AM1,5 [5]) e ITO/Si-n (13%, AM1 [5]).

TABELA I.1

PROPRIEDADES DE SEMICONDUTORES PARA APLICAÇÕES FOTOVOLTAICAS [6]

	SEMICONDUTORES	ESTRUTURA CRISTALINA	COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	BANDA PROIBIDA A 300K (eV)	ELETOAFINIDADE (eV)
SUBSTRATO	Si	Diamante	2,3	1,12	4,05
	Ge	Diamante	5,8	0,66	4,0
	GaAs	Zincoblenda	5,9	1,43	4,07
	InP	Zincoblenda	4,5	1,34	4,4
	CdTe	Zincoblenda	5,9	1,44	4,3
ÓXIDO TRANSPARENTE	In ₂ O ₃	Cúbica	10,2	-3,0	4,3 - 4,4
	SnO ₂	Tetragonal	4,0	-3,5	4,8 - 4,9
	ITO (90%In ₂ O ₃ , 10%SnO ₂)	Cúbica	-10,2	-3,65	4,1 - 4,5
	ZnO	Hexagonal	7,2	-3,2	4,2
	CdO	Cúbica	-	-2,7	4,47 (Estimativa)
	Tl ₂ O ₃	Cúbica	-	-2,3	4,21 (Estimativa)
	Bi ₂ O ₃	Cúbica	-	-2,9	4,52 (Estimativa)

TABELA I.2

POSSÍVEIS PARES ÓXIDO SEMICONDUTOR/SEMICONDUTOR PARA CÉLULAS SOLARES [4]

SEMICONDUTOR	TIPO DE CONDUTIVIDADE	ESCOLHA POSSÍVEL PARA O ÓXIDO SEMICONDUTOR
Si	n	SnO ₂
	p	ZnO, ITO
Ge	n	SnO ₂
	p	ZnO, ITO, In ₂ O ₃
InP	n	SnO ₂
	p	ZnO, ITO
GaAs	n	SnO ₂
	p	ZnO, ITO
CdTe	n	SnO ₂
	p	ZnO, ITO

1.3. Propriedades Elétricas de Heterojunções de Óxidos Semicondutores sobre Substratos Semicondutores

Revisaremos nesta seção os principais mecanismos de condução em heterojunções de óxidos semicondutores sobre substratos semicondutores. Limitar-nos-emos, como na seção anterior, apenas às heterojunções isótipas n-n e heterótipas n-p onde a região de depleção está praticamente toda no semicondutor. Assumiremos, no restante do capítulo, que as heterojunções discutidas apresentam esta característica e que as bandas proibidas dos óxidos semicondutores nelas empregados são muito maiores que as dos semicondutores. Os diagramas de bandas de energia destas heterojunções são do tipo mostrado na fig. 1.6.

Nas heterojunções que estamos discutindo, a luz pode ser absorvida na região de depleção do semicondutor e em sua região quase neutra. Se todos os pares gerados na região de depleção forem separados pelo campo elétrico antes de se recombinarem e se todos os portadores minoritários gerados na região quase neutra do substrato forem acelerados pelo campo elétrico até o óxido semicondutor, ao atingirem a região de depleção, a corrente devido à luz será:

$$J_L = q \int_{\text{em todo o espectro}} d\lambda I(\lambda) \left\{ [1 - \exp(-\alpha(\lambda)W_g)] + \exp(-\alpha(\lambda)W_g) / [1 + 1/(\alpha(\lambda)L)] \right\} \quad (1.9)$$

onde $I(\lambda)$ é a intensidade da radiação por comprimento de onda, $\alpha(\lambda)$ é o coeficiente de absorção do semicondutor no comprimento de onda λ e L é o comprimento de difusão dos portadores minoritários no substrato, suposto, para a validade de (1.9), muito menor que a espessura do substrato.

A fotocorrente J_L é a corrente máxima que uma célula pode fornecer em condições de curto-circuito. Em sua expressão (1.9), a primeira parcela entre colchetes no integrando corresponde à contribuição dos fótons gerados na região de depleção. A segunda parcela entre colchetes é a contribuição dos pares gerados na região quase neutra do substrato semicondutor e que difundiram até a região de depleção. Esta parcela depende do comprimento de difusão L dos portadores minoritários, que é a distância média que estes portadores podem se difundir antes de se recombinarem.

A expressão (1.9) não leva em conta os mecanismos de transporte dos portadores minoritários entre a região de depleção do semicondutor e o óxido semicondutor. Nas heterojunções heterótipas n-p os elétrons fotogerados são injetados diretamente no óxido semicondutor, como indica a fig. 6b. Nas heterojunções isótipas n-n, entretanto, a descontinuidade ΔE_v na banda de valência (fig. 1.6a) impede que as lacunas fotogeradas sejam injetadas na banda de valência do óxido. Neste caso, o transporte é realizado por recombinação com elétrons do óxido semicondutor através de centros presentes na banda proibida, junto a interface.

1.3.1. Transporte de Corrente em Heterojunções

Ao contrário das homojunções, onde o modelo de Shockley [7] explica a maioria dos fenômenos de transporte de corrente, para as heterojunções não há um modelo único para os mecanismos de condução. Tal se explica por serem as propriedades de trans

porte em homojunções geralmente dominadas por fenômenos que ocorrem nas regiões quase-neutras enquanto que nas heterojunções têm grande importância os fenômenos interfaciais. Estes dependem tanto dos materiais quanto dos processos de obtenção da heterojunção.

O modelo básico de transporte de corrente em heterojunções foi proposto por Anderson [7] e é baseado em mecanismos combinados de difusão no semiconductor e de emissão de portadores sobre a barreira de potencial da junção. Nas heterojunções isótipas n-n a emissão termiônica de portadores majoritários (elétrons) é geralmente o mecanismo limitante e determina a relação corrente-tensão nestes dispositivos. O caminho de condução de corrente é assinalado pelo número (1) na fig. 1.7a. A relação entre correntes e tensões, semelhante a de uma barreira Schottky (metal-semiconductor), é expressa por [7,8]:

$$J = \gamma A^* T^2 \exp\left(-\frac{\Delta E_c - \delta_o}{kT}\right) \left[\exp \frac{qV}{kT} - 1\right] \quad (1.10)$$

onde $A^* = 4\pi q m^* k^2 / h^3$ é a constante efetiva de Richardson para o semiconductor, m^* é a massa efetiva dos elétrons no semiconductor, h é a constante de Planck e γ é a fração dos portadores com energia suficiente para transpor a barreira e que efetivamente o fazem.

Segundo o mesmo modelo, a condução de corrente nas heterojunções heterótipas n-p se processa por injeção de elétrons (caminho (2) na fig. 1.7b) e de lacunas ((2') na fig. 1.7b) sobre as respectivas barreiras de potencial. A injeção de lacunas é fortemente limitada pela descontinuidade ΔE_v na banda de valência e a corrente é determinada pelo fluxo de elétrons. Neste caso, ao contrário do que ocorre nas heterojunções isótipas n-n, a corrente é geralmente limitada pela difusão dos elétrons nas regiões quase-neutras do semiconductor, onde são portadores minoritários [9]. A relação entre correntes e tensões neste caso é expressa por:

$$J = \gamma q n_{po} \left(\frac{L}{\tau}\right) \exp\left(\frac{qV}{kT} - 1\right) \quad (1.11a)$$

onde n_{po} é a concentração de elétrons no substrato [8], proporcional a:

$$n_{po} \propto \exp\left(-\frac{E_{gs}}{kT}\right) \quad (1.11b)$$

e τ é o tempo de vida dos portadores minoritários (no caso, elétrons) no substrato.

Em ambos os tipos de heterojunções deve-se acrescentar à corrente total, a contribuição dos mecanismos térmicos de geração e recombinação na região de depleção do semiconductor. Tais mecanismos são indicados por (3) nas figuras 1.7a e 1.7b e fornecem relações de corrente e tensão expressas por [10,11]:

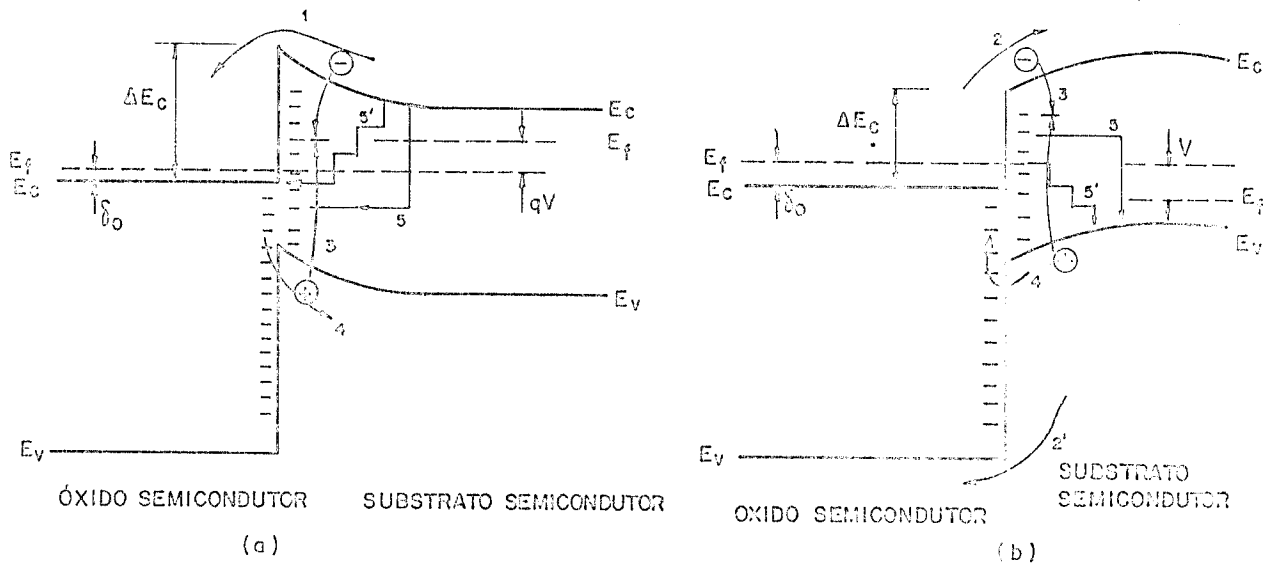


Figura 1.7- Mecanismos de condução de corrente em heterojunções de óxidos semicondutores sobre substratos semicondutores (a) isótípos n-n e (b) heterótípos n-p. Os números se referem a: 1. Injeção de portadores majoritários sobre a barreira; 2. e 2'. Injeção de portadores minoritários sobre a barreira; 3. Mecanismos de geração e recombinação na região de depleção; 4. Injeção sobre a barreira envolvendo estados na interface; 5 e 5'. Mecanismos combinados de recombinação e tunelamento através de estados de interface.

$$J = \frac{qn_i W}{\tau} \left[\exp \frac{qV}{2kT} - 1 \right] \quad (1.12a)$$

onde

$$n_i \propto T^{3/2} \exp \left(- \frac{E_{gs}}{kT} \right) \quad (1.12b)$$

é a concentração intrínseca de portadores no semicondutor.

Embora o diagrama de bandas (fig.1.6) e os modelos apresentados até aqui sejam os pontos de partida para o estudo de heterojunções, ambos não consideram os fenô-

menos que ocorrem na interface dos materiais [12]. Nela ocorre a transição entre duas redes cristalinas em geral distintas e com parâmetros diferentes (ver tabela I.1). Muitas das ligações químicas ficam incompletas na interface, o que equivale, em termos quânticos, à introdução de níveis de energia dentro da banda proibida. Além disso, as diferenças nas redes cristalinas provocam tensões na região interfacial, gerando defeitos cristalinos nesta região e nas áreas adjacentes [13]. O efeito das tensões na rede cristalina é agravado pelos processos térmicos normalmente envolvidos na fabricação dos dispositivos, face às diferenças no coeficiente de expansão térmica dos dois materiais (tabela I.1). Designaremos por estados de interface os níveis de energia introduzidos na banda proibida pelos defeitos nas redes cristalinas e pelas ligações incompletas criados na interface entre os dois materiais, pelas razões acima.

Os efeitos dos estados de interface dependem de sua quantidade e de sua distribuição na banda proibida. Estes estados podem armazenar cargas elétricas e assim alterar o perfil de bandas de energia da heterojunção [14]. Como consequência, o encurvamento nas bandas de energia na superfície do semiconductor, qV_d , geralmente é menor do que o valor dado pelas expressões 1.3 e 1.4, calculado a partir da eletroafinidade, da largura das bandas proibidas e da posição do nível de Fermi nos dois materiais. Além disso, os estados de interface agem como centros de recombinação, reduzindo o tempo de vida dos portadores minoritários (τ) e portanto aumentando as correntes de geração e recombinação na região de depleção (eq. 1.12).

Os estados de interface possibilitam novos caminhos para o transporte de portadores na heterojunção. As lacunas emitidas a partir do semiconductor, em heterojunções heterótipas n-p, podem se recombinar com elétrons do óxido através destes estados na sua banda proibida (caminho ④ na fig. 1.7b). Este mecanismo dá origem a correntes geralmente muito superiores às de injeção de minoritários (eq. 1.11), dominando a condução em muitas heterojunções heterótipas. Vale neste caso a eq. 1.13, semelhante a eq. 1.10 para heterojunções-isótipas.

$$J = \gamma A * T^2 \exp \left(- \frac{E_{gs} - \Delta E_c}{kT} \right) \left[\exp \left(\frac{qV}{kT} \right) - 1 \right] \quad (1.13)$$

Em heterojunções isotípicas n-n, os estados de interface tornam possível a injeção de portadores minoritários (lacunas) no semiconductor (caminho ④ na fig. 1.7a). A corrente resultante deste mecanismo é, em geral, muito inferior a corrente de elétrons emitidos sobre a barreira de potencial (caminho ① na fig. 1.7a).

Os modelos apresentados até aqui para as heterojunções prevêm forte dependência da relação corrente-tensão com a temperatura, o que não tem sido constatado experimentalmente em muitos tipos de heterojunções. Na tentativa de explicar estas discrepâncias, buscaram-se modelos envolvendo mecanismos de tunelamento de portadores através da barreira de potencial. Tais mecanismos são essencialmente não térmicos, pois não dependem da emissão térmica de portadores sobre a barreira de potencial.

O tunelamento de portadores através de uma barreira de potencial depende fortemente da largura e da amplitude da barreira. O tunelamento direto através da barreira formada na região de depleção do semiconductor é muito limitada, face à lar -

gura relativamente grande da barreira. A presença de estados na banda proibida do semicondutor, no entanto, torna possível mecanismos combinados de recombinação e tunelamento [15,16]. Os portadores majoritários num dos materiais podem ocupar estes estados e tunelar até o outro material. Este processo pode ocorrer em uma única etapa como mostram os caminhos (5) na fig. 1.7, ou em múltiplas etapas de recombinação e tunelamento (caminhos (5')) na fig. 1.7. A relação prevista entre correntes e tensões neste caso é expressa por [16,17]:

$$J = K N_t \exp \left[- Y (V_d - V) \right] \quad (1.14a)$$

onde

$$Y = \frac{8\pi}{3h} \left(\frac{m^* \epsilon_s S}{N_s} \right)^{1/2} \quad (1.14b)$$

Nestas expressões, K é uma constante, N_t é a densidade de estados na banda proibida do semicondutor e S é a fração de energia perdida pelo portador em cada etapa de recombinação e tunelamento. Pode-se mostrar que V_d varia linearmente com a temperatura na faixa de 77 a 500 K [17], podendo a expressão ser reescrita como [18]:

$$J = K' N_t \exp YV \cdot \exp BV \quad (1.15)$$

onde k' , A e B são constantes. Na região reversa, mecanismos semelhantes prevêm uma relação entre correntes e tensões da forma [15,16]:

$$J = K'' N_t V \exp \left[- \beta (V_d - V)^{-1/2} \right] \quad (1.16)$$

Nesta expressão K'' é uma constante e β é um parâmetro que depende do número de etapas de tunelamento.

Muitas estruturas de óxido semicondutor e de substrato semicondutor apresentam na interface uma camada isolante ultra fina, em geral de espessura inferior a 5,0 nm. Esta camada é normalmente constituída por um óxido isolante do material do substrato, obtido por oxidação térmica de sua superfície. Tal oxidação pode ocorrer durante o processo de confecção das heterojunções ou resultar da oxidação proposital dos substratos. Esta camada pode também ser obtida por deposição de um filme isolante sobre o substrato semicondutor. As estruturas contendo a camada isolante são denominadas SIS (semicondutor-isolante-semicondutor) e apresentam propriedades semelhantes as dos dispositivos MIS (metal-isolante-semicondutor) [3,19,20,21]..

Estruturas de bandas de energia de junções óxido semicondutor-isolante-

substrato semiconductor tipo n são mostrados na fig. 1.8. Diagramas de bandas semelhantes podem ser construídos para heterojunções empregando substratos do tipo p, para os quais a discussão seguinte também se aplica, com ligeiras modificações.

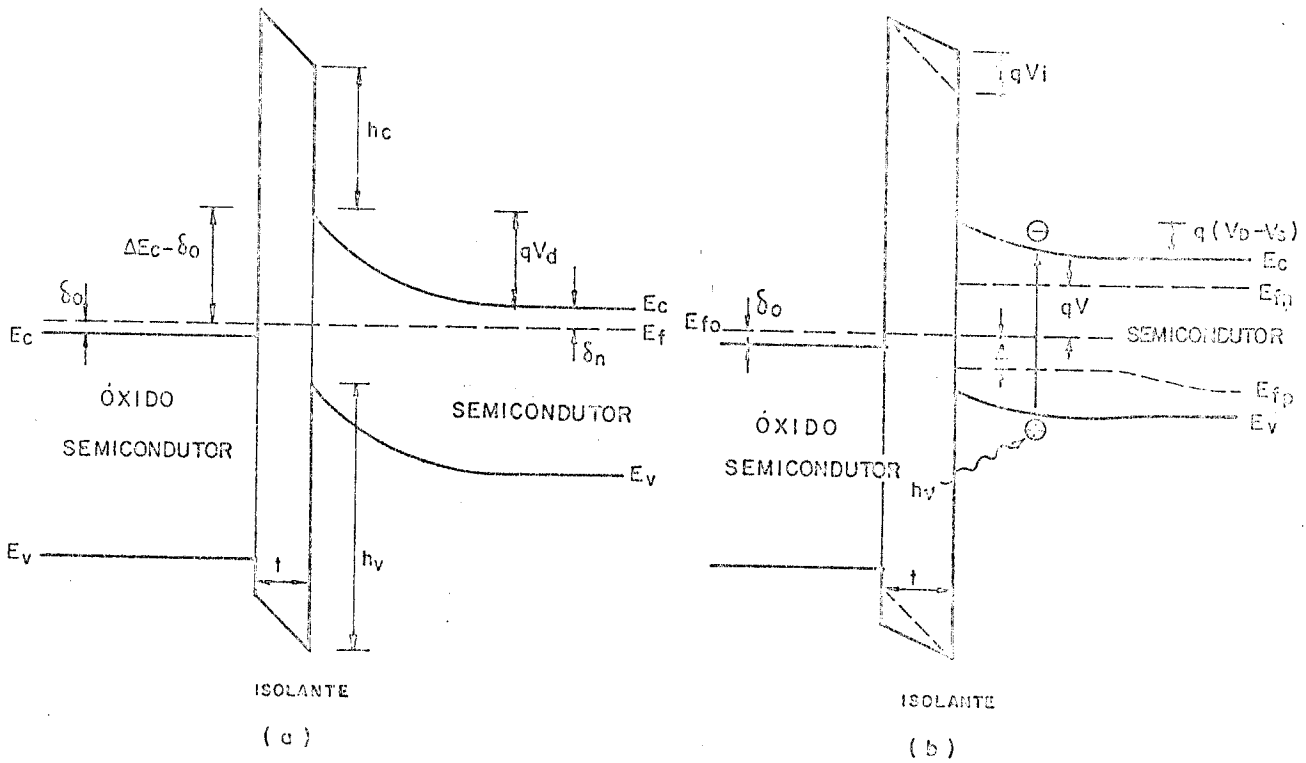


Figura 1.8 - Diagrama de bandas de energia para heterojunções SIS em equilíbrio (a) e sob iluminação (b).

A camada isolante, de espessura t , é suficientemente fina para que os portadores possam atravessá-la por tunelamento. São possíveis, entretanto, outros mecanismos de condução de corrente através desta camada [19], os quais não serão discutidos neste trabalho. Na figura 1.8, h_c e h_v são as barreiras impostas pela camada isolante a elétrons e lacunas, respectivamente, e são determinadas pela eletroafinidade do isolante e do substrato semiconductor. Sob iluminação (fig. 1.8b) a tensão V entre os terminais da célula se divide numa parcela aplicada a região de depleção do substrato ($V_s = V/m$) e noutra aplicada à camada isolante ($V_i = (1 - 1/m)V$). O parâmetro m (eq. 1.17b) depende da espessura t da camada isolante, de sua constante dielétrica, (ϵ_i) e da densidade de estados por unidade de área na banda proibida do silício D_s , na interface SnO_2/Si .

Na fig. 1.8b são mostradas as posições dos níveis de quasi-Fermi para elétrons (E_{fn}) e lacunas (E_{fp}) no semiconductor e no óxido (E_{fo}). Os níveis E_{fo} e E_{fp} são separados na superfície por Δ . Este parâmetro determina a corrente de tunelamento de lacunas através do isolante, pois controla a densidade de lacunas na superfície do semiconductor [23]. Pode-se demonstrar que se não houver recombinação de portadores na região de depleção do semiconductor, a corrente que circula na heterojunção da fig. 1.8b sob iluminação vale [23]:

$$J = -J_L + q p_{no} \left(\frac{L}{\tau} \right) \left[\exp \left(\frac{\Delta}{kT} \right) \exp \left(\frac{qV}{mkT} \right) - 1 \right] + A^* T^2 \exp \left(- \frac{\Delta E_c - \epsilon_o}{kT} \right) - (h_c t)^{1/2} \left[\exp \left(\frac{qV}{mkT} \right) - 1 \right] \quad (1.17a)$$

ou

$$J = J_L + J_h(V) + J_e(V)$$

onde

$$m = 1 + \frac{t}{\epsilon_i} \left(\frac{\epsilon_s}{W_s} + q D_s \right) \quad (1.17b)$$

onde J_L é a fotocorrente definida pela eq. 1.9, p_{no} é concentração de lacunas no substrato, J_h é a corrente de difusão de portadores minoritários (lacunas) no semiconductor e J_e é a corrente de portadores majoritários (elétrons) emitidos sobre a barreira de potencial. O fator $\exp \left[- (h_c t)^{1/2} \right]$ representa a redução na corrente de portadores majoritários imposto pelo tunelamento através da camada isolante. O efeito da camada isolante sobre o fluxo de lacunas é expresso pelo fator $\exp (\Delta/kT)$. A espessura da camada isolante pode ser dimensionada suficientemente fina de maneira que o parâmetro A seja pequeno para não aumentar J_h e ainda assim possibilite considerável redução na corrente de portadores majoritários J_e . Nestas condições, a corrente de escuro $J_h(V) + J_e(V)$ é consideravelmente reduzida enquanto a corrente de curto-circuito, dada por:

$$J_{cc} = -J_L + J_h(0) = -J_L + q p_{no} \left(\frac{L}{\tau} \right) \left[\exp \left(\frac{\Delta}{kT} \right) - 1 \right] \quad (1.18)$$

é aproximadamente igual a J_L . Como resultado, a tensão de circuito aberto V_{ca} da célula, que deve satisfazer:

$$J_e(V_{ca}) + J_h(V_{ca}) = J_L \quad (1.19)$$

é aumentada e com isso também a eficiência da célula aumenta.

Pode-se observar a partir da eq. 1.17 que se $J_h \gg J_e$, a relação entre a corrente e a tensão na célula dada por:

$$J = -J_L + q p_{no} \left(\frac{L}{r} \right) \left[e^{-\frac{A}{kT}} e^{\frac{qV}{mkT}} - 1 \right] \quad (1.20)$$

é semelhante à de uma homojunção p-n (eq. 1.1), se $A=0$. Nestas condições a superfície do substrato tipo n, com alta concentração de lacunas, se comporta como uma região p e a junção óxido semiconductor-isolante-substrato semiconductor atua como um contato injetor de lacunas no substrato.

Outro efeito benéfico da presença da camada isolante é a redução da densidade de estados interfaciais que normalmente ocorre com a sua introdução. Esta redução diminui a quantidade de cargas armazenadas na interface, as quais em geral diminuem o encurvamento das bandas qV_d na superfície do semiconductor. Além disso, o menor número de estados de interface reduz as correntes de recombinação de portadores fotogerados na região de depleção.

A camada isolante em heterojunções SIS pode conter cargas fixas armazenadas em seu interior, as quais alteram o potencial na superfície do semiconductor. Em heterojunções SIS sobre substratos tipo n, cargas negativas na camada isolante contribuem para inverter a superfície do semiconductor, aumentando a tensão de difusão V_d e melhorando as características de retificação dos dispositivos. Cargas positivas, por outro lado, são indesejáveis em dispositivos sobre substratos tipo n pois agem no sentido de reduzir o encurvamento de bandas na superfície do substrato. Nas heterojunções sobre substrato tipo p, cargas positivas presentes no isolante tem efeito benéfico sobre as características de retificação, enquanto as cargas negativas são indesejáveis [22].

A espessura da camada isolante é crítica para o bom funcionamento de células solares SIS. Se for muito espessa, a corrente de portadores minoritários será limitada pelo tunelamento através do isolante não mais pela difusão no substrato semiconductor. Nestas condições, os portadores fotogerados não poderão atravessá-la e se difundirão para o corpo do substrato ou se recombinarão com elétrons na interface, provocando em ambos os casos, supressão da fotocorrente [24]. Este efeito é semelhante ao de uma resistência interna em série com a célula. Se por outro lado, for muito fina, não limitará a corrente de portadores majoritários. Além disso, camadas isolantes muito finas podem apresentar defeitos e descontinuidades, e assim não contribuir para a redução da densidade de estados próximos à superfície do semiconductor.

A capacitância incremental (C) na região reversa em heterojunções SIS depende da densidade de estados de interface e dos mecanismos de controle da ocupação destes estados por portadores. Quando a camada isolante é suficientemente fina para permitir fácil comunicação entre estes estados de interface e o óxido semiconductor, a ocupação dos estados de interface é determinada pelo nível de Fermi no metal. Nestas circunstâncias, pode-se mostrar que [22]:

$$\frac{dC^{-2}}{dV} = \frac{2}{q\epsilon_s N_s \Lambda^2} \quad (1.21a)$$

e que as curvas $1/C^2 \times V$ interceptam o eixo das tensões para uma tensão V_c dada por:

$$V_c = V_d + \frac{V_1^{1/2} V_d^{1/2}}{1 + 0} + \frac{1}{4} \frac{V_1}{(1 + 0)^2} \quad (1.21b)$$

onde

$$0 = q D_s \frac{t}{\epsilon_i} \quad (1.21c)$$

e

$$V_1 = 2q \epsilon_s N_s \frac{t^2}{\epsilon_i} \quad (1.21d)$$

Nestas expressões D_s é a densidade superficial de estados interfaciais por unidade de energia na banda do semiconductor, ϵ_i é a constante dielétrica da camada isolante e V_c é a tensão obtida a partir da extrapolação da curva $C^{-2} \times V$ até o eixo das tensões. Observe-se que V_c é superior ao valor V_d da tensão de difusão e depende de D_s . A concentração de portadores calculada a partir da curva $C^{-2} \times V$, entretanto, não depende de D_s .

Quando a camada isolante é suficientemente espessa para impedir a comunicação dos estados de interface com o óxido semiconductor, a ocupação destes estados é determinada pelos níveis de Fermi para elétrons e lacunas no semiconductor. Neste caso [22]:

$$\frac{dC^{-2}}{dV} = \frac{2(1 + 0)}{q\epsilon_s N_s \Lambda^2} \quad (1.22a)$$

e

$$V_c = (1 + 0)V_d + V_1^{1/2} V_d^{1/2} + \frac{1}{4} \frac{V_1}{1 + 0} \quad (1.22b)$$

A inclinação das curvas $C^{-2} \times V$ é função de D_s e é menor que o valor dado pela eq. 1.21a. O valor de V_c , neste caso, é também superior a V_d .

Nas estruturas SIS normalmente há dependência da capacitância e da condutância incrementais na região reversa com a frequência do sinal de medida [5], justamente por existir um tempo finito de carga e de descarga dos estados localizados na interface entre o substrato semicondutor e o isolante.

Nas heterojunções SIS com grande densidade de estados na interface entre o substrato semicondutor e o isolante, os portadores na interface podem ser capturados por estes estados e posteriormente tunelar através da barreira do isolante para o óxido semicondutor. Este mecanismo de condução pode contribuir com correntes superiores às de emissão termiônica e de injeção, se a densidade de estados for alta. O modelamento dos processos de condução de corrente nestas estruturas é complexo e as relações entre corrente e tensão podem diferir consideravelmente da eq. 1.17 [25].

1.4. Heterojunções Fotovoltáicas de SnO_2/Si

1.4.1. Propriedades Elétricas e Ópticas dos Filmes Finos de SnO_2

Filmes finos de dióxido de estanho podem ser obtidos na forma de semicondutor tipo n degenerado, com estrutura policristalina ou amorfa. Suas propriedades elétricas e ópticas dependem do particular processo de obtenção e buscaremos descrever aqui suas características gerais.

O diagrama de bandas de energia proposto por Arai [26] para estes filmes é mostrado na fig.1.9. O valor da banda proibida é de aproximadamente 3,8 eV e o nível de Fermi de encontra ligeiramente acima da banda de condução [26,27]. A função de trabalho foi estimada em 4,85 eV a partir de medidas de fotoemissão [28] e de capacitância em heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ [29]. Este valor depende fortemente da estequiometria na superfície do filme [28]. A eletroafinidade, neste óxido, difere da função de trabalho apenas pela pequena energia que separa o nível de Fermi do fundo da banda de condução.

Os filmes são transparentes para comprimentos de onda entre 400 e 1200 nm. Em comprimento de onda superiores há absorção por portadores livres e nos inferiores a 400 nm ocorre absorção intrínseca [30]. Na faixa transparente, o índice de refração se situa entre 1,6 e 2 [27].

De acordo com as propriedades elétricas, os filmes finos de óxidos de estanho foram classificados em três categorias [26]: os de monóxido de estanho (SnO), os de dióxido de estanho (SnO_2) não condutores e os de dióxido de estanho condutores. Os mecanismos responsáveis pela condutividade destes últimos, com os quais lidaremos, não são bem conhecidos. Acredita-se [26,31] que esta resulte da deficiência de oxigênio e da incorporação de substâncias, como o cloro, presentes nos compostos utilizados nos processos de obtenção. Suspeita-se também de diferenças estruturais entre os filmes não-condutores e condutores [26,32]. Estes últimos têm sido obtidos com resistividades em torno de $10^{-3} \Omega\text{cm}$, com concentrações de portadores da ordem de 10^{19}m^{-3} e com valores de mobilidade Hall da ordem de $10 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, para os diferentes métodos de obtenção utilizados [26,27].

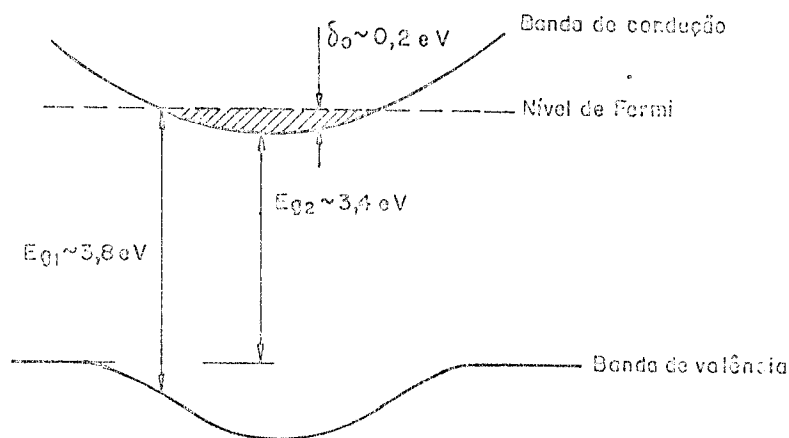


Figura 1.9 - Diagrama de bandas de energia para filmes finos de SnO_2 [26]. E_{g1} é a energia para transição direta, E_{g2} a mínima separação entre bandas e δ_0 a separação entre o nível de Fermi e o fundo da banda de condução.

A resistividade dos filmes de SnO_2 pode ser reduzida mediante a introdução de dopantes entre os quais o antimônio. Como o cloro, o antimônio transforma o SnO_2 em um semiconductor controlado por valência [31], isto é, os íons de antimônio são incorporados à rede sem gerar defeitos cristalinos. A introdução de antimônio altera também as propriedades ópticas dos filmes.

Além da utilização em heterojunções, as características destes filmes os tornam atraentes para aplicações em eletrodos, resistores transparentes e películas em tirefletoras.

1.4.2. Características das Heterojunções Fotovoltáicas de SnO_2/Si

Perfis de bandas de energia para heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ e de $\text{SnO}_2/\text{Si-p}$ são mostrados na fig. 1.10. O sentido de condução direta, em cada caso, é indicado pelos diodos.

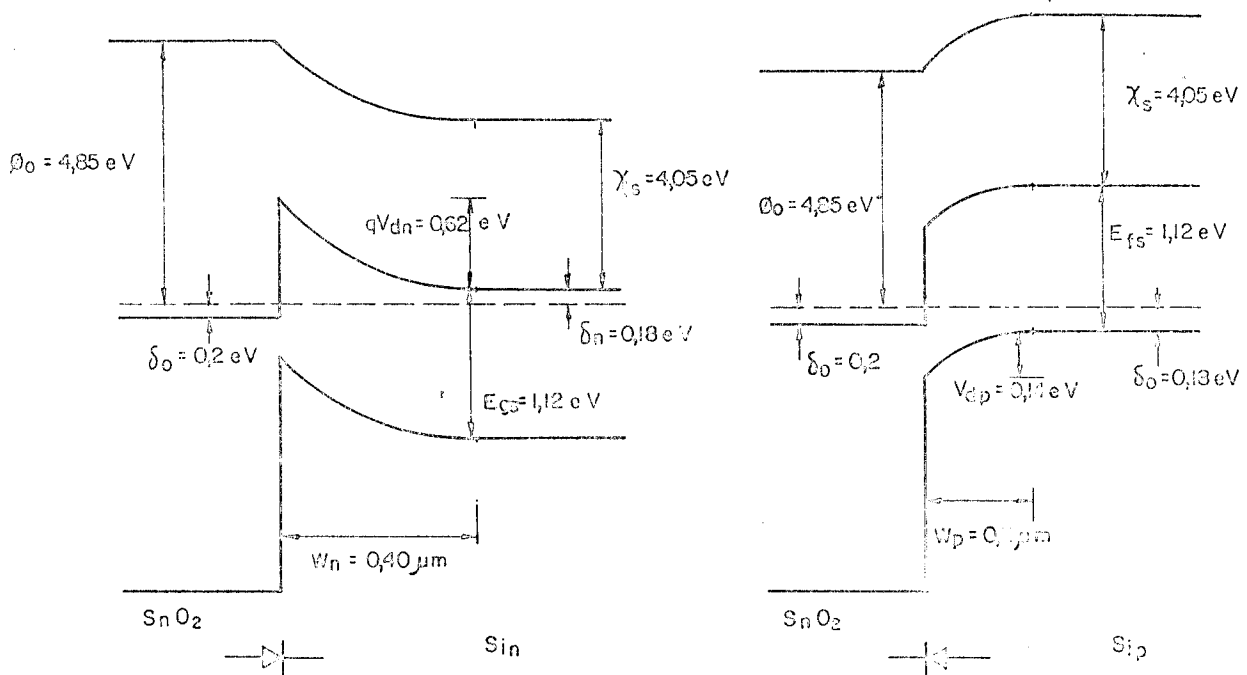


Figura 1.10 - Perfis de bandas de energia para heterojunções (a) $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ e (b) $\text{SnO}_2/\text{Si-p}$. Os valores foram calculados para silício com resistividade de $1,0 \, \Omega \cdot \text{cm}$. ($N_D = 5,1 \times 10^{15} \, \text{cm}^{-3}$ e $N_A = 1,5 \times 10^{16} \, \text{cm}^{-3}$).

Na construção dos diagramas de bandas de energia, não foram considerados os efeitos dos estados interfaciais resultantes do descasamento de redes dos dois materiais (tabela 1.1). A formação de uma camada interfacial de SiO_2 por oxidação do silício é termodinamicamente favorecida, uma vez que a mudança na energia livre de Gibbs na reação [33]:



é negativa, valendo:

$$\Delta E = -73 \, \text{kcal/mol}$$

Este valor, entretanto, não permite avaliar a velocidade com a qual a reação se processa. A presença de uma camada interfacial de óxido de silício, formado durante os processos térmicos de confecção das células ou mesmo após sua fabricação, tem sido sugerida por diversos autores [33,24,38] para explicar as propriedades elétricas destes dispositivos.

Em aplicações fotovoltaicas apenas os dispositivos sobre silício n são viáveis, pois o pequeno encurvamento de bandas nas heterojunções $\text{SnO}_2/\text{Si-p}$ implica em valores baixos de tensão de circuito aberto. Os melhores resultados de eficiência de conversão de energia em condições AM1 são da ordem de 12% [9] e foram obtidos em dispositivos sobre substratos n. A alta eficiência nestes dispositivos foi atribuída à presença de uma camada isolante de óxido de silício na interface $\text{SnO}_2 - \text{Si}$. Estes valores, entretanto, estão longe do limite teórico de eficiência de dispositivos $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$, estimado em 20%, em condições AM1 [35].

Os principais mecanismos de condução presentes nestas heterojunções são: a emissão termiônica sobre a barreira de potencial, que é normalmente o mecanismo dominante [28,29,36,37,38], a condução por processos de geração e recombinação na região de depleção (eq. 1.12) e o tunelamento por estados de interface [29,39]. Nos dispositivos com camada interfacial isolante, tornam-se importantes os processos de injeção de portadores minoritários [9,38], face à limitação ao fluxo de majoritários imposta por esta camada.

REFERENCIAS

- [1] H.S. Novel, "Solar Cells", in Semiconductor and Semimetals, vol. 11, ed. por R.K. Willardson e A.C. Beer, Academic Press, 1975.
- [2] "Solar Simulator Catalog", Oriel Corporation, Stamford, Conn., USA, 1978.
- [3] A.C. Milnes, D.L. Feucht, "Heterojunctions and Metal-Semiconductor Junctions", Academic Press, Inc., New York, 1972.
- [4] J. Shewchun, D. Burk, M.B. Spitzer, "MIS and SIS Solar Cells", IEEE Trans. on Electron Devices ED-27, 4, 705 (1980).
- [5] R. Singh, M.A. Green, K. Rajkanan, "Review of Conductor-Insulator-Semiconductor (CIS) Solar Cells", comunicação privada.
- [6] R. Singh, K. Rajkanan, D.E. Brodie, J.H. Morgan, "Optimization of Oxide-Semiconductor/Base-Semiconductor Solar Cells", IEEE Trans. on Electron Devices ED-27, 4, 656 (1980).
- [7] R.L. Anderson, "Experiments on Ge-GaAs Heterojunctions", Solid State Electronics 5, 341 (1962).
- [8] S.M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", John Wiley & Sons, 1969.
- [9] S.J. Fonash, "General Formulation of the Current-Voltage Characteristic of a p-n Heterojunction Solar Cell", J. Appl. Phys. 51 (4), 2315 (1980).
- [10] C.T. Sah, R. Noyce, W. Shockley, "Carrier Generation and Recombination in p-n Junctions and p-n Junction Characteristics", Proc. IRE 45, 1228 (1957).
- [11] A.S. Grove, "Physics and Technology of Semiconductor Devices", John Wiley & Sons, New York, 1967.
- [12] A.L. Fahrenbruch, J. Aranovich, "Heterojunction Phenomena and Interfacial Defects in Photovoltaic Converters", in Topics in Applied Physics, vol. 31, "Solar Energy Converters", Ed. B.O. Seraphin, Springer Verlag, 1979.
- [13] W.G. Oldham, A.G. Milnes, "Interface States in Abrupt Semiconductor Heterojunctions", Solid State Electronics 7, 153 (1964).
- [14] J.P. Mc Kelvey, "Solid State and Semiconductor Physics", Harper & Row, New York, 1966.
- [15] A.R. Riben, D.L. Feucht, "nGe - pGaAs Heterojunctions", Solid State Electronics 9, 1055 (1966).
- [16] A.R. Riben, D.L. Feucht, "Electrical Transport in nGe - pGaAs Heterojunctions", Int. J. Electronics, 20, 583 (1966).
- [17] B.L. Sharma, R.K. Purohit, "Semiconductor Heterojunctions", Pergamon Press, 1974.
- [18] S. Ashok, P.P. Sharma, S.J. Fonash, "Spray-Deposited ITO-Silicon SIS Heterojunction Solar Cells", IEEE Trans. Electron Devices, vol. ED-27, 725 (1980).
- [19] D.L. Pulfrey, "MIS Solar Cells: A Review", IEEE Trans. on Electron Devices ED-25, 11, 1308 (1978).

- [20] J. Shewchun, J. Dubow, A. Myszkowsky, R. Singh, "The Operation of the semiconductor-insulator-semiconductor (SIS) Solar Cells: Theory", J. Appl. Phys. 49 (2), 855 (1978).
- [21] J. Shewchun, J. Dubow, C.W. Wilmsen, R. Singh, D. Burk, J.F. Wager, "The Operation of the Semiconductor-Insulator-Semiconductor Solar Cells: Experiment", J. Appl. Phys. 50 (4), 2832 (1979).
- [22] H.C. Card, E. H. Rhoderick, "Studies of Tunnel MOS Diodes. I. Interface Effects in Silicon Schottky Diodes", J. Phys. D: Appl. Phys. 4, 1589 (1971).
- [23] L.C. Olsen, "Model Calculation for Metal-Insulator-Semiconductor Solar Cells", Solid State Electronics 20, 741 (1977).
- [24] R.L. Anderson, "Photocurrent Suppression in Heterojunction Solar Cells", Appl. Phys. Lett. 27, 691 (1975).
- [25] J. Shewchun, M.A. Green, "Temperature Dependence of Current Flows in Nondegenerate MIS Tunnel Diodes", J. Appl. Phys. 46, 5179 (1975).
- [26] T. Arai, "The Study of the Optical Properties of Conducting Tin Oxide Films and their Interpretation in Terms of a Tentative Band Scheme", J. Phys. Soc. Japan 15, 916 (1960).
- [27] E. Shanthi, V. Dutta, A. Banerjee, K.L. Chopra, "Electrical and Optical Properties of Undoped and Antimony-doped Tin Oxide Films", J. Appl. Phys. 51 (12), 6243 (1980).
- [28] T. Feng, C. Fishman, A. Ghosh, "Barrier Heights and Interfacial Effects in SnO_2/Si Solar Cells", Proc. IEEE Photovoltaic Specialist Conf. (1978).
- [29] S. Franz, G. Kent, R.L. Anderson, "Heterojunction Solar Cells of SnO_2/Si ", J. Electronic Mat. 6, 107 (1977).
- [30] K. Ishiguro, T. Sasaki, T. Arai, I. Imai, "Optical and Electrical Properties of Tin Oxide Films", J. Phys. Soc. Japan 13, 296 (1958).
- [31] C.A. Vicent, "The Nature of Semiconductivity in Polycrystalline Tin Oxide", J. Electrochem. Soc. 119, 515 (1972).
- [32] T. Feng, A. Ghosh, C. Fishman, "Structure, Photovoltaic Properties, and Angle of Incidence Correlations of Electron-Bem-Deposited $\text{SnO}_2/\text{n-Si}$ Solar Cells", J. Appl. Phys. 50, 8070 (1979).
- [33] R.L. Anderson, "Heterojunction Solar Cells", Report. NSF/RANN/SE/AER76 - 04168/PR/76/4.
- [34] J.P. Filliard, J.C. Manifacier, " SnO_2 Semiconductor Heterojunction. Electrical Properties of a Particular MOS Structure", Japan J. Appl. Phys. 9, 1012 (1970).
- [35] A. Ghosh, C. Fishman, T. Feng, "Theoretical Efficiency of SnO_2/Si Solar Cells", J. Appl. Phys. 50, 3454 (1979).
- [36] K. Kajiyama, Y. Furukawa, "Electrical and Optical Properties of SnO_2 -Si Heterojunctions", Japan J. Appl. Phys. 6, 905 (1967).
- [37] H. Kato, J. Fujimoto, T. Kanda, A. Yoshida, T. Arizumi, " SnO_2 -Si Photosensitive Diodes", Phys. Stat. Sol. (a) 32, 255 (1975).

- [38] A. Ghosh, C. Fishman, T. Feng, "SnO₂/Si Solar Cells - Heterostructure or Schottky-Barrier or MIS - Type Devices", J. Appl. Phys. 49, (6), 3490 (1978).
- [39] T. Nagamoto, M. Endo, O. Omoto, "Fabrication and Characterization of SnO₂/n-Si Solar Cells", Jpn. J. Appl. Phys. 18, 1103 (1979).

CAPÍTULO II

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

O objetivo deste capítulo é descrever as técnicas experimentais empregadas na construção e no estudo das propriedades dos filmes finos de SnO_2 e das heterojunções obtidas pela deposição destes filmes sobre silício.

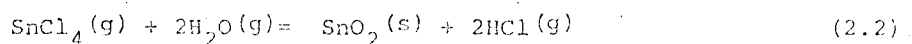
O capítulo está dividido em três partes. Na primeira parte apresentamos uma rápida resenha dos principais processos de deposição de filmes finos de SnO_2 utilizados na construção de heterojunções destes filmes sobre silício. Situamos entre estes processos o método de deposição de filmes por nós empregado e descrevemos o sistema de deposição construído para este fim. Na segunda parte, apresentamos os procedimentos seguidos para a confecção de amostras de filmes sobre vidro e quartzo e descrevemos as etapas envolvidas na construção das heterojunções de SnO_2/Si . A parte final do capítulo trata das técnicas de medidas utilizadas na determinação das propriedades dos filmes e das heterojunções de SnO_2/Si .

2.1. Sistema de Deposição de Filmes Finos de SnO_2

Filmes finos de SnO_2 podem ser obtidos pela maioria dos processos convencionais de deposição de filmes finos. Entre os processos mais empregados em aplicações fotovoltaicas, destacamos:

- deposição química a partir de vapor, em suas diversas variações [1,2,3,4];
- evaporação de SnO_2 [5,6];
- evaporação de estanho, seguida de oxidação [7];
- atomização ("spraying") [8,9,10].

Neste trabalho utilizamos, para a deposição dos filmes finos de SnO_2 , um processo de deposição química a partir de vapor, baseado na oxidação do tetracloreto de estanho (SnCl_4) [11]. A oxidação pode ser direta ou por intermédio de vapor d'água, mediante as reações:



Neste processo, os vapores de SnCl_4 são obtidos pela calefação de uma solução contendo SnCl_4 e a oxidação destes vapores ocorre sobre a superfície aquecida dos substratos.

O sistema empregado para a deposição dos filmes é mostrado na figura 2.1. O sistema de controle de gases fornece uma mistura de oxigênio e nitrogênio, cuja composição é controlada pelas válvulas de pressão e pelos rotâmetros indicados na figura 2.1 como 1 e 2, respectivamente. Esta mistura é introduzida na câmara de calefação de quartzo (3), cuja temperatura na superfície exterior é estabelecida por um controlador eletrônico de temperatura (5) acoplado a um sensor de termopar de cromel-alumel. A solução (4) contendo tetracloreto de estanho é gotejada no interior desta câmara e vapores são formados por calefação. O fluxo de nitrogênio e oxigênio transporta estes vapores até os substratos, mantidos a temperaturas entre 300°C e 460°C , em cujas superfícies ocorre a reação de deposição.

Os substratos são dispostos sobre uma placa de aço inox (6) aquecida resistivamente. Mede-se a temperatura na superfície dos substratos com um termopar plano (9).

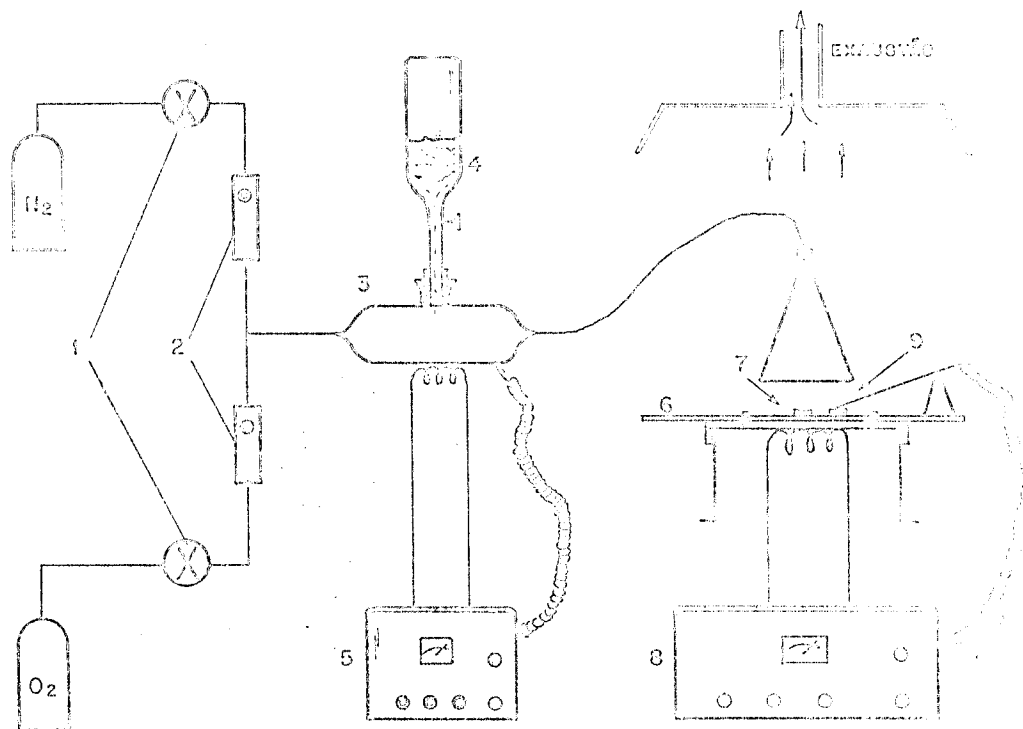


Figura 2.1 - Sistema de deposição de filmes finos de SnO_2 .

- 1) Válvulas de pressão; 2) rotâmetros, 3) Câmara de calefação, 4) gotejador, 5) controlador de temperatura da câmara de calefação, 6) placa quente, 7) substrato; 8) controlador de temperatura da placa quente, 9) termopar plano.

cromel-alumel em contato com a superfície de um substrato de controle (9), idêntico aos demais. O mesmo termopar atua como sensor para o controlador eletrônico de temperatura (8), que permite o controle dentro de $\pm 3^{\circ}\text{C}$, na faixa de -300°C a 500°C . Na área útil de deposição da placa quente, a diferença de temperatura entre dois pontos quaisquer é inferior a 5°C .

O processo descrito permite também obter filmes dopados com antimônio, mediante a introdução de tricloreto de antimônio (SbCl_3) na solução fonte de SnCl_4 .

2.2. Construção das Amostras

2.2.1. Amostras de Filmes sobre Substratos de Vidro ou Quartzo

Para a caracterização das propriedades dos filmes de SnO_2 e de sua dependência com as condições de deposição, os filmes foram crescidos sobre lâminas de vidro do tipo comumente utilizado em microscopia óptica. Amostras de filmes foram também depositadas sobre lâminas de quartzo, para o estudo da transmitância óptica destes filmes na região ultravioleta, onde o vidro não é transparente.

Na limpeza que antecede a deposição dos filmes, os substratos foram desengordurados em tricloetileno e metanol, e em seguida imersos em solução aquecida de água oxigenada (H_2O_2), hidróxido de amônia (NH_4OH) e água de-ionizada, na proporção de 1:1:5 em volume. A limpeza se completa com banho em água de-ionizada e secagem com jato de nitrogênio.

A solução empregada nas deposições foi obtida dissolvendo-se $0,4 \text{ g/cm}^3$ de tetracloreto de estanho hidratado ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em uma solução aquecida de ácido acético e anidrido acético na proporção de 4:1 em volume. Após o resfriamento, o volume da solução foi dobrado mediante a introdução de metanol. Para a obtenção de filmes dopados introduziu-se na solução tricloreto de antimônio, em concentrações variadas.

2.2.2. Amostras de Heterojunções

A sequência de etapas de confecção das heterojunções de filmes de SnO_2 sobre silício é mostrada na figura 2.2. Empregamos substratos de silício monocristalino polidos, tipos n e p, com orientação cristalográfica $\langle 100 \rangle$ e resistividades entre 0,01 e $10 \Omega \cdot \text{cm}$. Antes do processamento medimos a resistividade e o tipo de condutividade de cada substrato.

A limpeza dos substratos inclui procedimentos semelhantes aos empregados na confecção de dispositivos MOS. Os substratos foram mergulhados, sucessivamente, em soluções aquecidas de (i) ácido sulfúrico (H_2SO_4) e água oxigenada (H_2O_2), na proporção de 4:1 em volume; (ii) hidróxido de amônia (NH_4OH), água oxigenada (H_2O_2) e água de-ionizada (H_2O), na proporção de 1:1:5 em volume; e de (iii) ácido clorídrico (HCl), água oxigenada (H_2O_2) e água de-ionizada, também na proporção de 1:1:5 em volume. Após cada etapa de limpeza os substratos foram lavados em água de-ionizada, imersos em solução de ácido fluorídrico a 10% e novamente lavados em água de-ionizada. Durante o processo de limpeza empregaram-se reagentes de grau eletrônico. Após a limpeza os substratos foram secos em jato de nitrogênio.

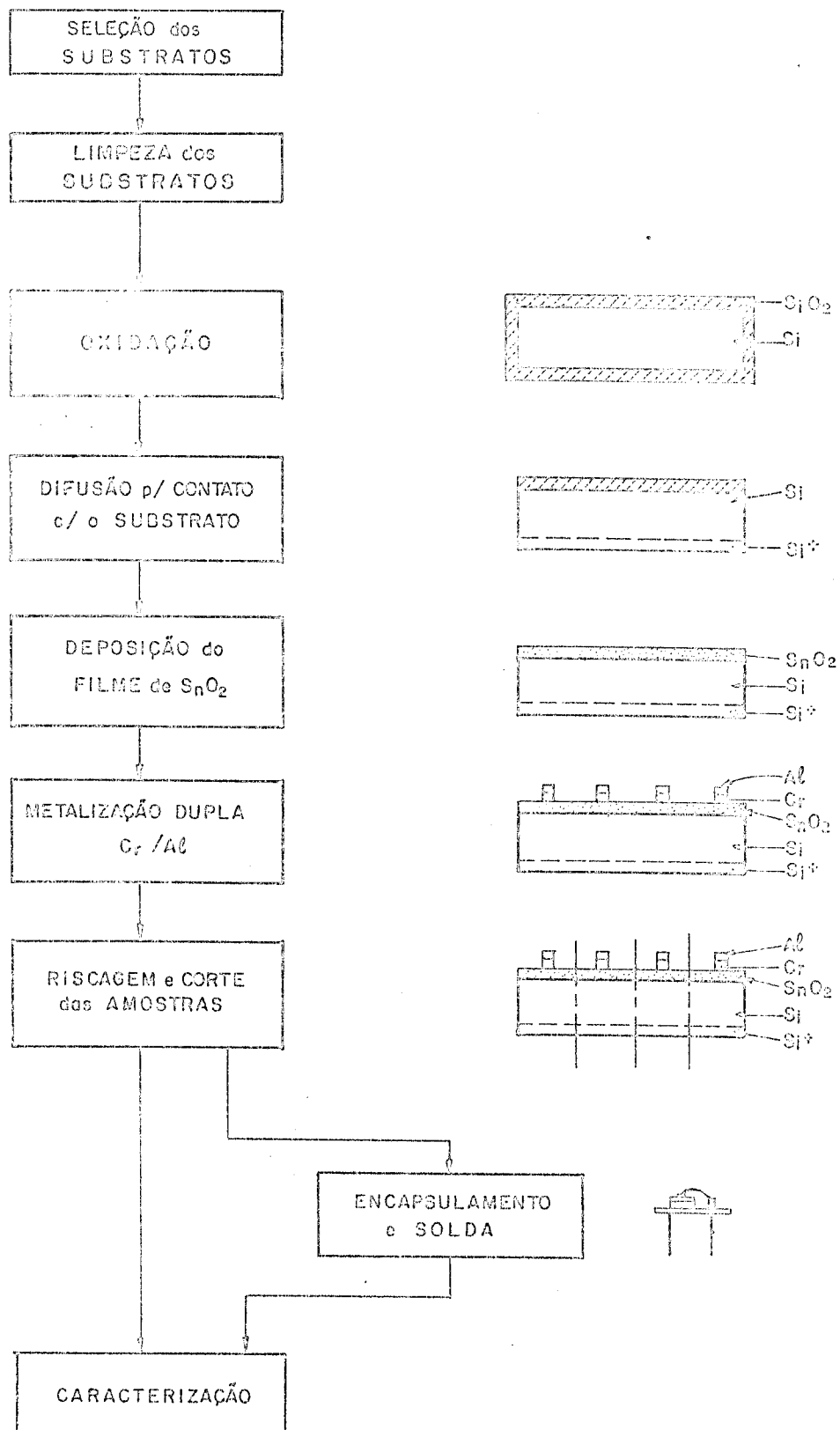


Figura 2.2 - Etapas de construção das heterojunções de SnO₂/Si.

As lâminas de silício limpas foram oxidadas piroliticamente a 1083°C para formação de uma camada de dióxido de silício (SiO_2) de aproximadamente $1,0\text{ }\mu\text{m}$ em sua superfície. Protegendo-se a face polida das lâminas com fotoresiste, removeu-se quimicamente o SiO_2 da superfície posterior (não polida) atacando-o com ácido fluorídrico a 10%. Sobre esta face, difundiu-se uma camada fortemente dopada de mesma condutividade do substrato, para posterior formação de contato ôhmico. Na difusão, depositou-se boro nas lâminas p, a partir de fonte sólida a 960°C , por 60 minutos, e nos substratos tipo n depositou-se fósforo a 1100°C , por 40 minutos, a partir de fonte gasosa de POCl_3 .

Em seguida, removeu-se a camada de SiO_2 que recobria as lâminas atacando-as com ácido fluorídrico a 10%, e procedeu-se imediatamente à deposição do filme fino de SnO_2 sobre sua face polida.

A solução fonte de tetracloreto de estanho utilizado na deposição dos filmes sobre silício foi preparada de acordo com os procedimentos delineados na seção 2.2.1. Adicionou-se à solução tricloreto de antimônio como dopante, com o objetivo de diminuir a resistividade dos filmes. A quantidade de tricloreto de antimônio adicionada e a temperatura de deposição dos filmes de SnO_2 foram determinados a partir dos resultados experimentais de resistividade e de transmitância óptica dos filmes depositados sobre substratos de vidro.

A espessura do filme de SnO_2 foi escolhida de modo a se explorar suas propriedades antirefletoras. Para iluminação monocromática normal à superfície, a condição de mínima reflexão da radiação incidente ocorre para espessuras d iguais a múltiplos ímpares de $\frac{\lambda}{4 n_o}$ [12], isto é:

$$d = \frac{(2\ell + 1)\lambda}{4 n_o} \quad \ell = 0, 1, 2 \dots \quad (2.3)$$

onde n_o é o índice de refração do filme de SnO_2 e λ é o comprimento de onda da luz.

A expressão anterior só garante reflexão mínima para um dado comprimento de onda λ . Durante a deposição do filme de SnO_2 sobre silício, esta expressão vai sendo satisfeita para valores diferentes de λ , a medida que a espessura do filme aumenta. Como resultado, observam-se alterações nas cores do substrato durante a deposição. Determinamos, de maneira aproximada, a espessura adequada do filme, pela minimização da reflexão, observada quando a cor do substrato se torna mais escura sob iluminação ambiental. Esta condição se repete para valores diferentes de espessura, embora a refletância total seja diferente para cada mínimo [12]. Pode-se, assim, escolher um valor de espessura suficientemente alto para garantir uma pequena resistência de folha do filme de SnO_2 e ao mesmo tempo uma pequena refletância da célula.

A grade de contatos metálicos sobre o filme de SnO_2 foi obtida por evaporação através de máscara metálica, em duas etapas: evaporação térmica de um filme de 50 nm de cromo e evaporação por canhão eletrônico de um filme de $1,0\text{ }\mu\text{m}$ de alumínio. A finalidade da camada de cromo é impedir a oxidação do alumínio na interface com o dióxido

do de estanho, o que resultaria no aumento da resistência de contato.

A máscara metálica empregada para definir os contatos sobre o filme de SnO_2 foi confeccionada em chapa de aço para mola, de 100 μm de espessura. O padrão de contatos foi definido fotolitograficamente sobre a chapa, empregando-se fotoresiste (Kodak 747), e as áreas expostas foram atacadas com um "spray" de percloroeto de ferro, até a perfuração da chapa. A configuração das grades de contato sobre as amostras é mostrada na figura 2.3(a). Após a metalização, as lâminas foram riscadas com ponta de diamante e cortadas seguindo-se a configuração da figura 2.3(b). As células resultantes, mostradas na figura 2.4, têm áreas de $2,5 \times 2,5 \text{ mm}^2$ (fig. 2.4a) e $5,0 \times 5,0 \text{ mm}^2$ (fig. 2.4b) e $10,0 \times 10,0 \text{ mm}^2$ (fig. 2.4c).

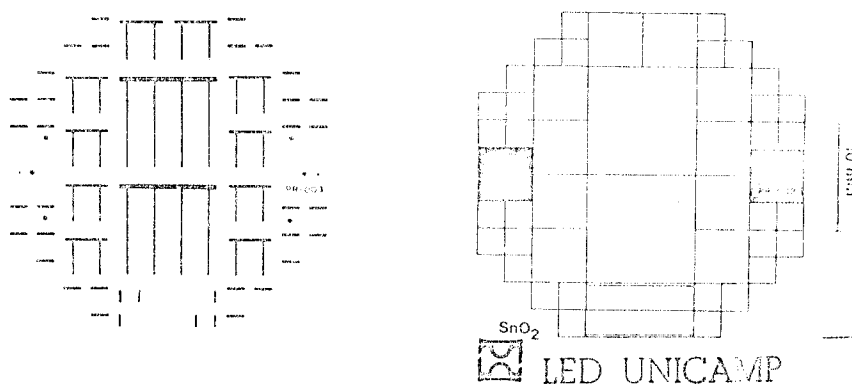


Figura 2.3 - (a) Configuração das grades de contato definida por máscara metálica sobre o filme de SnO_2 e (b) Separação das amostras de heterojunções nas lâminas de silício, por corte.

Confeccionamos três tipos de amostras para serem submetidas aos procedimentos de caracterização. O primeiro deles foram células não encapsuladas, do tipo mostrado na figura 2.4. Estas amostras foram identificadas pela letra N, presente em seus rótulos de identificação.

O segundo tipo de amostras, denominadas tipo E, foram células com diâmetros de $2,5 \times 2,5 \text{ mm}^2$, montadas em suporte TO-5 (figura 2.5). Estes suportes são recobertos com um filme de ouro e os substratos foram soldados sobre eles por termocompres

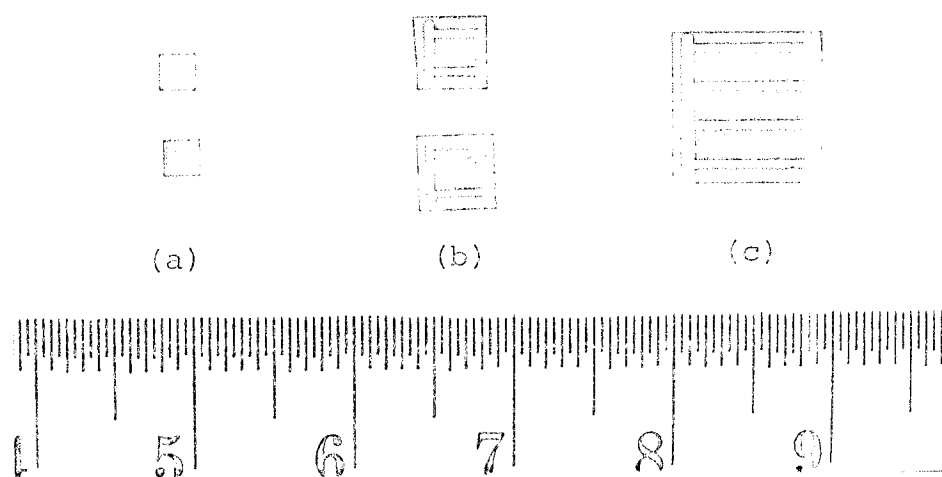


Figura 2.4 - Células solares de heterojunções SnO_2/Si com áreas:
 a) de $2,5 \times 2,5 \text{ mm}^2$;
 b) $5,0 \times 5,0 \text{ mm}^2$;
 c) $10,0 \times 10,0 \text{ mm}^2$.

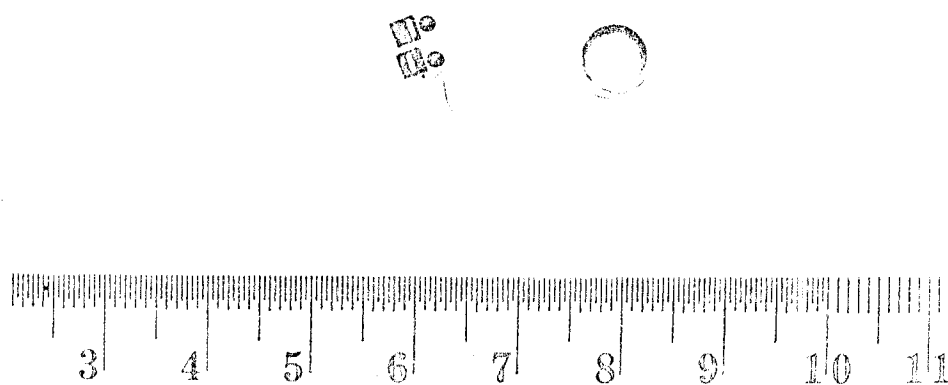


Figura 2.5 - Amostras encapsuladas tipo E. Em cada suporte TO-5 foram encapsuladas duas amostras de heterojunção.

são a aproximadamente 450°C. Fios de alumínio de 30 µm foram soldados por ultrassom ao terminal do suporte e ao contato de alumínio sobre o filme de SnO₂.

No terceiro tipo de amostras (tipo M), a metalização recobre praticamente toda a superfície do filme de SnO₂. Estas amostras são de pequenas dimensões (normalmente da ordem de 1,00 x 1,00 mm²) e foram montadas em suportes TO-5 da mesma forma que as amostras tipo E. As amostras M foram construídas para auxiliar na caracterização das propriedades das heterojunções SnO₂/Si, uma vez que nelas não há contribuição à resistência série devido ao transporte lateral de corrente no filme de SnO₂.

2.3. Procedimentos Experimentais de Caracterização dos Filmes e Heterojunções

2.3.1. Determinação da Composição dos Filmes

A topografia da superfície de filmes depositados sobre substratos de silício foi observada num microscópio eletrônico de varredura (modelo Cambridge). Uma microsonda eletrônica associada ao microscópio permitiu a microanálise qualitativa da composição dos filmes através de análise da energia da radiação X característica emitida pelos elementos químicos presentes no filme, quando bombardeados pelo feixe eletrônico (técnica EDAX). O equipamento utilizado na microanálise da composição permite detectar a presença de elementos químicos com número atômico superior a 12, presentes em frações atômicas superiores a 10⁻⁴.

2.3.2. Determinação da Espessura dos Filmes

Medimos a espessura de filmes de SnO₂ depositados sobre substratos de vidro, quartzo e silício, empregando as técnicas seguintes:

- Elipsometria [13]. Esta técnica, empregada por nós para medir a espessura dos filmes depositados sobre silício, baseia-se na determinação do desvio na fase de um feixe plano polarizado de luz monocromática, ao refletir sobre um substrato recoberto por um filme transparente. Pode-se medir, por elipsometria, tanto a espessura d quanto o índice de refração n do filme. A espessura d é dada por:

$$d = d_e + (l - 1) d_p \quad l = 1, 2, 3 \dots \quad (2.4)$$

onde d_e é espessura medida no elipsômetro, d_p é uma constante que depende do índice de refração, do ângulo de incidência e do comprimento de onda da incidente; e l é a ordem de espessura do filme. Estimamos esta ordem observando as mudanças na cor do substrato com a espessura do filme de SnO₂ e comparando-as com uma tabela de cores em função da espessura para

filmes de nitreto de silício (Si_3N_4) depositados sobre silício [14]. O índice de refração do Si_3N_4 é próximo do índice do SnO_2 , e as cores observadas sobre silício recoberto com estes filmes, para uma dada iluminação, só dependem do índice de refração do filme.

As medidas de elipsometria foram efetuadas num elipsômetro Gaertner 11, com luz de comprimento de onda de 6328 Å e ângulo de incidência de 70° em relação à normal ao substrato.

- Perfilometria. Esta técnica baseia-se na determinação da altura de um degrau entre a superfície do filme e a superfície do substrato, obtido pela remoção de parte do filme depositado. Mede-se a altura do degrau detectando-se as variações de posição de uma agulha que se desloca sobre o mesmo. Para obter o degrau, protegemos parte da superfície do filme com fotoresiste polimerizado (fotoresiste AZ-1300 Shipley Company) e removemos quimicamente o filme das áreas não protegidas, atacando-o com hidrogênio nascente produzido na reação de ácido clorídrico com zinco em pó.

As medidas de espessura foram realizadas em filmes depositados sobre vidro e sobre silício, empregando-se o perfilômetro "Talystep" modelo Taylor-Hobson 112-1037 MS.

- Ondulações na curva de transmitância óptica em funções do comprimento de onda. Pode-se determinar a espessura e o índice de refração de filmes finos crescidos sobre substratos transparentes a partir das ondulações na curva de transmitância óptica, resultantes da variação da reflexão no sistema filme-substrato com o comprimento de onda. Na interpretação dos resultados de transmitância óptica para obtenção da espessura e do índice de refração, seguimos o procedimento definido na referência [15]. Este procedimento exige o conhecimento do índice de refração n_T dos substratos transparentes. Determinamos n_T medindo a transmitância de luz TR através destes substratos (sem filme depositado). Sendo a absorptância desprezível, os valores de TR são menores que 1 devido as reflexões nas duas faces do substrato e n_T pode ser calculado a partir da expressão:

$$n_T = \frac{1 + (1 - TR)^{1/4}}{1 - (1 - TR)^{1/4}} \quad (2.5)$$

O equipamento empregado para medir a transmitância óptica em função do comprimento de onda é descrito na seção 2.3.3.

2.3.3. Determinação da Transmitância Óptica dos Filmes

A transmitância óptica em função do comprimento de onda de filmes depositados sobre substratos transparentes foi medida empregando-se um espectrofotômetro de duplo feixe (Zeiss modelo DMR-21), operando na faixa de 185 nm a 2.500 nm.

2.3.4. Determinação do Tipo de Condutividade e da Resistividade

O tipo de condutividade do filme de óxido semicondutor de estanho foi determinado pelo método da "ponta quente", onde se mede a polaridade da tensão entre dois pontos da superfície, mantidos em temperaturas diferentes.

A resistência de folha dos filmes, dada pela razão entre sua resistividade e espessura, foi medida empregando-se um miliohmímetro Keithley 503 acoplado a um sistema de quatro pontas colineares igualmente espaçadas (duas pontas para injeção de corrente e duas pontas para medida de tensão). Em amostras de pequenas dimensões os contatos de corrente e de tensão foram realizados com agulhas de tungstênio dispostas nos vértices de áreas quadradas dos filmes, definidas fotolitograficamente sobre os substratos (método de Van der Pawn). Em ambos os casos, a resistência de folha R é expressa por:

$$R = 4,53 R_m \quad (2.6)$$

onde R_m é a relação entre tensões e correntes fornecida pelo miliohmímetro. A resistividade foi determinada multiplicando-se a resistência de folha pela espessura do filme. As medidas de resistividade foram efetuadas nos filmes depositados sobre os substratos isolantes.

2.3.5. Determinação das Características I x V das Heterojunções

O arranjo experimental empregado para medir as características I x V (corrente-tensão) nos terminais das heterojunções é mostrado na figura 2.6. Suas partes essenciais são um gerador de tensão em rampa com valores entre -10 V e +10 V e período ajustável, e um conversor de corrente em tensão com ganho entre 0,1 μ A/V e 100 mA/V [16]. Os dois instrumentos são conectados a um registrador XY (HP 7035 B) para se obter a representação gráfica da característica I x V. Curvas do logaritmo da corrente em função da tensão aplicada aos terminais da heterojunção (log I x V) foram obtidas introduzindo-se um conversor logarítmico de tensões (HP7562A) entre o conversor de corrente-tensão e o registrador XY.

Nas medidas em baixas temperaturas, as amostras foram colocadas em um criostato de nitrogênio líquido [16], cuja temperatura pode ser controlada eletronicamente na faixa de 0°C e - 196°C.

Para medir as características I x V sob iluminação, usamos o arranjo da figura 2.4 e iluminamos as amostras com lâmpada de tungstênio ELH, de 300W. Esta lâmpada apresenta características espectrais próximas ao espectro solar AM1. Calibramos a intensidade da iluminação utilizando uma célula solar EGC - Padrão D1, da qual conhecemos a corrente de curto-circuito sob condições AM1 de iluminação. A distância entre a lâmpada ELH e esta célula padrão foi ajustada de maneira a se obter uma corrente de curto circuito igual à fornecida por esta em condições AM1.

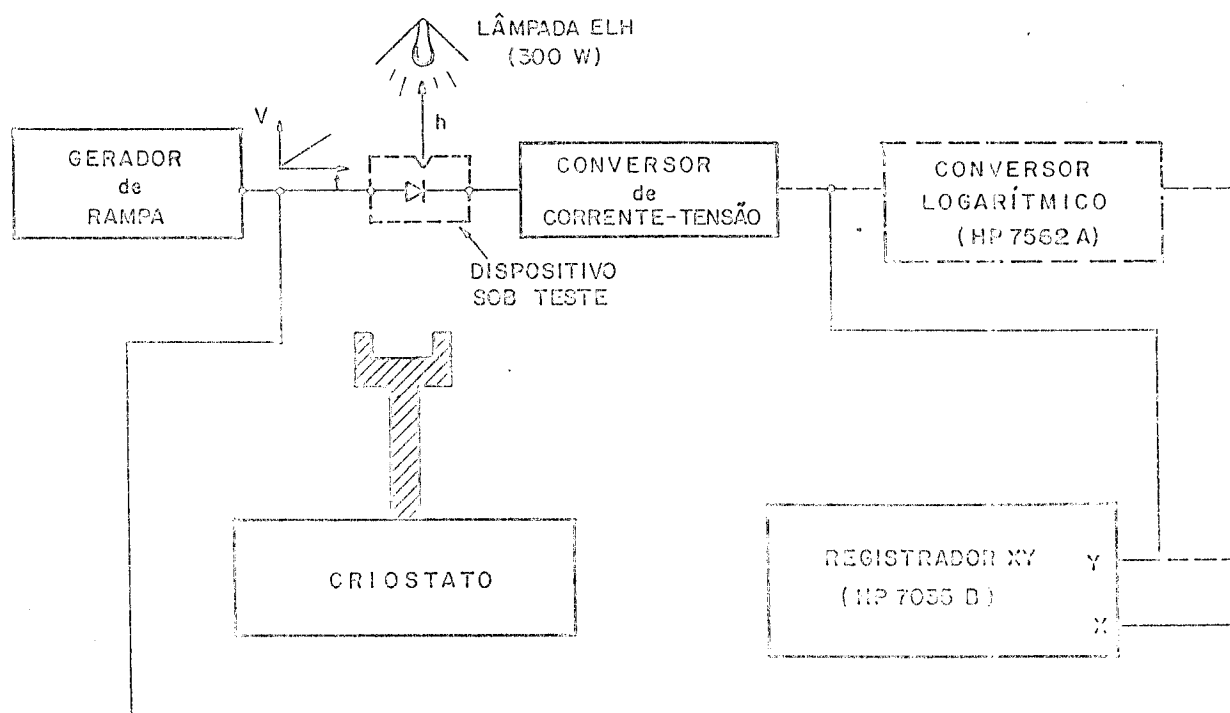


Figura 2.6 - Arranjo experimental para medição da relação entre correntes e tensões nas heterojunções.

2.3.6. Determinação da Capacitância Incremental na Região Reversa

A capacitância incremental, em função da tensão reversa aplicada aos terminais das heterojunções, foi medida na frequência de 1,0 MHz empregando-se um medidor de capacitância Boonton, modelo 72 B.

Na faixa de 1 KHz a 10 KHz medimos a capacitância incremental em função da tensão reversa utilizando o arranjo da figura 2.7. Um sinal senoidal de tensão com amplitude v_i da ordem de 10 mV e frequência f é somado a uma rampa lenta de polarização reversa ($\sim 2V$ por minuto) e aplicado aos terminais do dispositivo a ser medido. O conversor de corrente-tensão fornece em sua saída uma tensão proporcional à corrente através da heterojunção. O amplificador "lock-in" mede a amplitude v_o da componente desta tensão adiantada de 90° em relação à tensão v_i . A capacitância incremental do dispositivo é dada por:

$$C(V) = \frac{R v_o(V)}{2\pi f v_i} \quad (2.7)$$

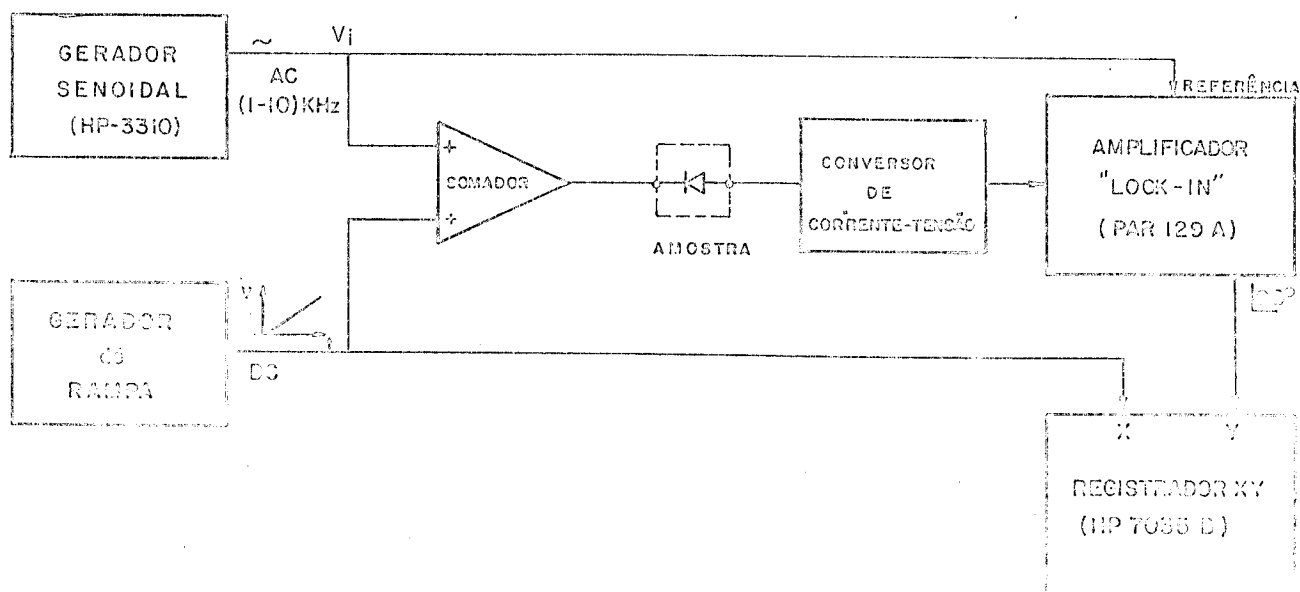


Figura 2.7 - Arranjo experimental empregado para medir a capacitância incremental nas frequências de 1 KHz a 10 KHz, em função da polarização reversa.

onde R é a relação entre a tensão na saída e a corrente na entrada do conversor de corrente-tensão e V é a tensão reversa aplicada.

2.3.7. Determinação da Resposta Espectral

A montagem experimental empregada para medir a corrente de curto-circuito em função do comprimento de onda da luz incidente sobre as células é mostrada na fig. 2.8. Nesta montagem, a luz emitida por uma lâmpada de tungstênio é monocromatizada pelo monocromador (Monospek 1000), com grade de difração de 1200 linhas por milímetro. A intensidade relativa da luz monocromática na saída do monocromador é medida por um radiômetro de resposta plana ("Electrically Calibrated Precision Radiometer - Laser Precision Corp."). Este radiômetro inclui, além da unidade RS 3940 (ver fig. 2.8), um detector de titanato de lítio, um "chopper" e seu controle e um amplificador "lock-in" (EGG-PARC 124 A).

Uma fração do feixe luminoso à saída do monocromador é desviada por um separador de feixes para a célula sob medida. A corrente gerada pela célula provoca uma queda de tensão no resistor de 50 Ω , que é suficientemente pequeno para que a corrente que o atravessa seja aproximadamente igual à corrente de curto-circuito. A tensão sobre o resistor é amplificada sincronamente pelo amplificador "lock-in" (PAR-181A) e dividida pelo sinal proporcional à intensidade luminosa, presente na saída do "lock-in" (EGG-PARC 124 A). O resultado é plotado no registrador $X \times t$ (HP 7101 BM), durante a

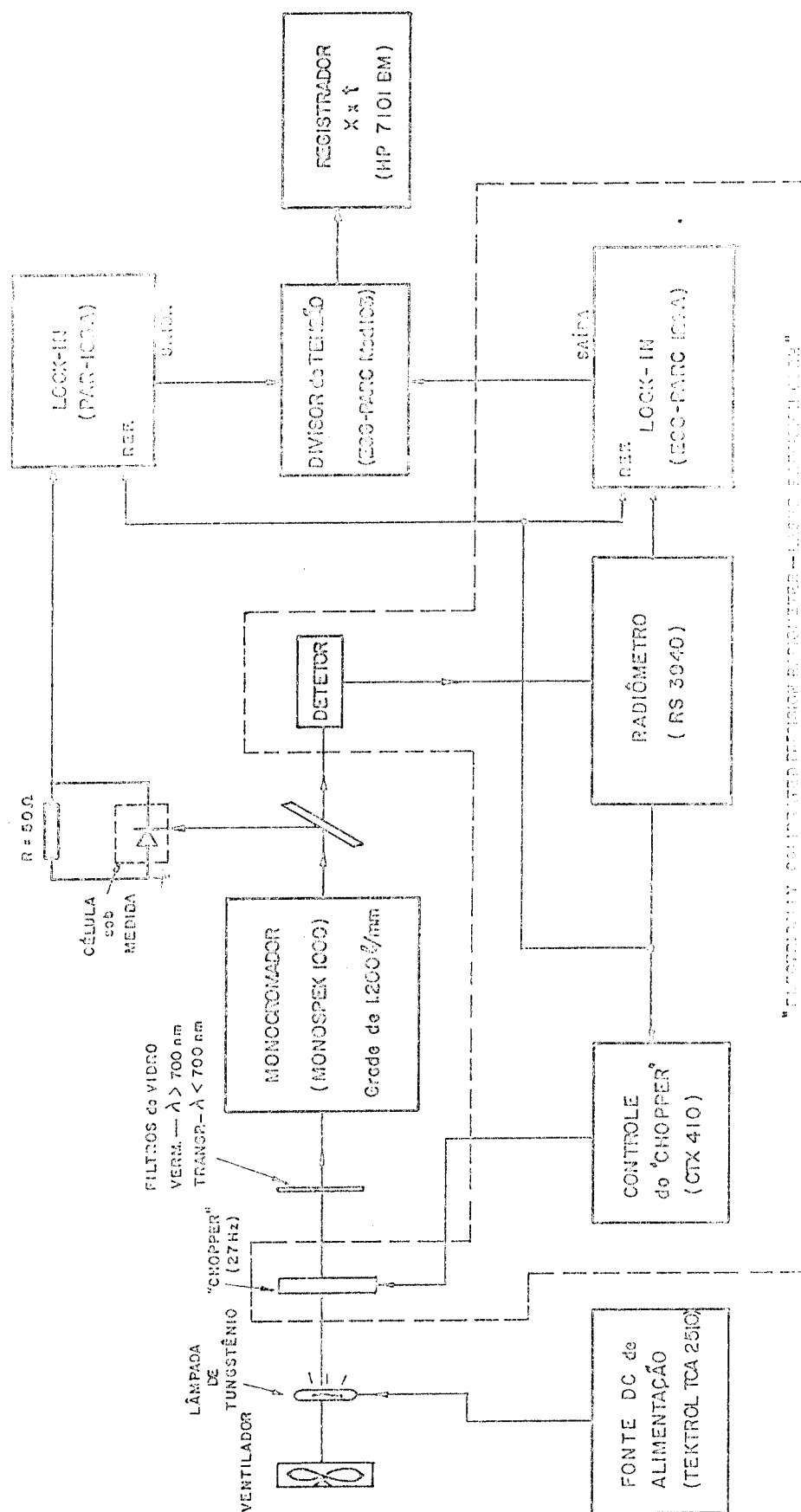


Figura 2.3 - Arranjo experimental para medida da corrente fotografada em função do comprimento de onda da radiação incidente.

varredura linear com o tempo do comprimento de onda, realizada pelo monocromador. Desse modo, obtém-se diretamente a corrente na célula em função do comprimento de onda da radiação, para uma potência incidente corrigida constante.

As medidas da corrente na célula em função do comprimento de onda da luz incidente foram realizadas em duas etapas. Para comprimentos de onda superiores a 700 nm introduzimos um filtro vermelho para cortar os comprimentos de onda inferiores a 600 nm e evitar efeitos de segunda ordem na saída do monocromador. Nos comprimentos de onda menores que 700 nm, para se manter as mesmas perdas por reflexão, o filtro vermelho de vidro foi substituído por um filtro de vidro transparente para comprimentos de onda superiores a 330 nm.

A resposta espectral de uma célula, como vimos no capítulo I, é a razão entre a corrente fotogerada e o número de fótons incidentes por unidade de tempo. Para obtê-la a partir do espectro da corrente fotogerada, com potência incidente constante, multiplicamos estas últimas curvas ponto a ponto pelo fator hc/λ , que é a relação entre a potência e o número de fótons incidentes por unidade de tempo (h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz). As curvas de resposta espectral relativa assim obtidas foram posteriormente normalizadas em relação ao seu valor máximo.

REFERÊNCIAS

- [1] J.P.Filliard & J.C.Manifacier, "SnO₂ - Semiconductor Heterojunction, Electrical Properties of a Particular MOS Structure", Japan. J. Appl. Phys. 9, 1012 (1970).
- [2] K.Kajiyama & Y.Furukawa, "Electrical and Optical Properties of SnO₂-Si Heterojunctions", Japan. J. Appl. Phys. 6, 905 (1967).
- [3] J.A.Aboaf, V.C.Marcotte & N.J.Chou, "Chemical Composition and Electrical Properties of Tin Oxide Prepared by Vapor Deposition", J. Electrochem Soc. 120, 701 (1973).
- [4] R.N. Ghoshtagore, "Mechanism of CVD Thin Film SnO₂ Formation", J. Electrochem. Soc. 125, 110 (1978).
- [5] T.Feng, A.K.Ghosh & C.Fishman, "Angle-of-Incidence Effects in Electron-Beam-Deposited SnO₂/Si Solar Cells", Appl. Phys. Lett. 34, 128 (1979).
- [6] S. Franz, G.Kent & R.L.Anderson, "Heterojunction Solar Cells of SnO₂/Si", J. Electronic Mat. 6, 107 (1977).
- [7] T.Nishino & H.Hamakawa, "Electrical and Optical Properties of Si-SnO₂ Heterojunctions", Japan. J. Appl. Phys. 9, 1085 (1970).
- [8] T. Feng. A.K. Ghosh, C. Fishman, "Spray-Deposited High-Efficiency SnO₂/n-Si solar Cells", Appl. Phys. Lett. 35, 266 (1979).
- [9] H.Kato, A.Yoshida & T.Arizumi, "A Simple Fabrication Method of SnO₂-Si Solar Cells", Japan. J. Appl. Phys. 15, 1819 (1976).
- [10] T.Nagamoto, M.Endo & O.Omoto, "Fabrication and Characterization of SnO₂/n-Si Solar Cells", Japan. J. Appl. Phys. 18, 1103 (1979).
- [11] P.V. Santos, E.S. Braga, A.P.Mammaña & C.I.Z.Mammaña, "Propriedades Ópticas e Elétricas de Filmes Finos de SnO₂ Obtidos por Decomposição de Vapores", Anais do 7º Seminário Integrado de Software e Hardware, Florianópolis, SC, 1981.
- [12] Jamieson, McFee, Plass, Grube & Richards, "I.R. Physics and Engineering", Mc. Graw-Hill, 1963.
- [13] D.E. Aspnes, "Spectroscopic Ellipsometry of Solids", in Optical Properties of Solids, edited by B.O. Seraphin, NorthHolland Publishing Co, Amsterdam, 1976.
- [14] S.M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", John Wiley & Sons, 1969.
- [15] J.C. Manifacier, J.Gasiot & J.P.Fillard, "A Simple Method for the Determination of the Optical Constants n, k and the Thickness of a Weakly Absorbing Thin Film", Journal of Physics E 9, 1002 (1976).

- [16] L.C. Kretly, "Medidas Elétricas em Dispositivos Semiconductors", Tese de Mestrado, UNICAMP, 1978 .

CAPÍTULO III

PROPRIEDADES DOS FILMES FINOS DE SnO_2

Descrevemos, neste capítulo, as propriedades dos filmes de óxido de estanho obtidos com o processo de deposição descrito no capítulo anterior. Estudamos a resistividade, a transmitância óptica e o índice de refração dos filmes, e investigamos como influem nestas propriedades a temperatura de deposição e a introdução de antimônio como dopante. Estudamos também a estrutura dos filmes e analisamos qualitativamente sua composição.

3.1. Medidas de Espessura

Os filmes finos de SnO_2 depositados sobre substratos transparentes, cujas propriedades são descritas neste capítulo, tiveram sua espessura medida por dois métodos, conforme descrevemos no capítulo II: por perfilometria e a partir das ondulações na curva de transmitância óptica. As medidas de perfilometria fornecem um perfil do degrau formado sobre o filme (como, por exemplo, o da figura 3.3) e para determinar a espessura; medimos a altura do degrau entre a superfície do filme e a do substrato. Estas superfícies não são perfeitamente planas e apresentam rugosidades, o que dificulta a determinação da altura do degrau e introduz erros na medida de espessura. Analisando vários perfis de degraus medidos por perfilometria verificamos ser possível determinar a amplitude do degrau dentro de aproximadamente 10 nm. Uma vez que a maioria dos filmes depositados têm espessuras superiores a 200 nm, os erros nas medidas de espessura por perfilometria apresentam erros inferiores a 5%.

Nas medidas de espessura a partir das ondulações nas curvas de transmitância óptica, estimamos os erros seguindo o procedimento descrito na ref. 15 do capítulo II. Os erros assim calculados se situam entre 10% e 15%. Este procedimento de medida é inadequado para filmes muito finos (espessuras inferiores a 300 nm), pois nestes casos as ondulações nas curvas de transmitância são poucas e não são bem definidas.

3.2. Condições de Deposição dos Filmes de SnO_2

Na deposição dos filmes de SnO_2 , pelo método descrito no capítulo 2, fixamos a temperatura da superfície externa da câmara de calefação em $220^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ (ver figura 2.1). O fluxo total de nitrogênio e oxigênio e a taxa de gotas da solução fonte de tetracloreto de estanho na câmara de calefação foram mantidos em 1,0 litro por minuto (0,5 l/min. de O_2 e 0,5 l/min. de N_2) e a 20 gotas por minuto, o que corresponde a um consumo de $0,3 \text{ cm}^3$ de solução por minuto. Na escolha de tais valores procuramos eq

tabelecer um compromisso entre a taxa de gotas da solução dentro da câmara de calefação e a taxa de arrastamento pelo fluxo gasoso dos vapores formados, nesta câmara, de forma a evitar a condensação dos vapores antes de atingirem os substratos.

A câmara de deposição (figura 2.1), onde são aquecidos os substratos, não se mostrou adequada para a obtenção de filmes de espessura uniforme. Attribuímos este fato à distribuição não uniforme dos vapores ricos em estanho dentro desta câmara, e para garantir uniformidade nos filmes depositados a placa quente contendo os substratos foi movimentada durante o processo de deposição. A figura 3.1 mostra o comportamento da espessura de filmes crescidos sobre substratos de vidro, em função do tempo de deposição para diferentes temperaturas dos substratos. Observa-se que a espessura varia linearmente com o tempo de deposição, o que foi observado também para filmes crescidos sobre silício. Esta dependência da taxa de crescimento com a temperatura indica que o processo de deposição é limitado pela reação química na superfície dos substratos, para o fluxo gasoso de 1,0 l/min.

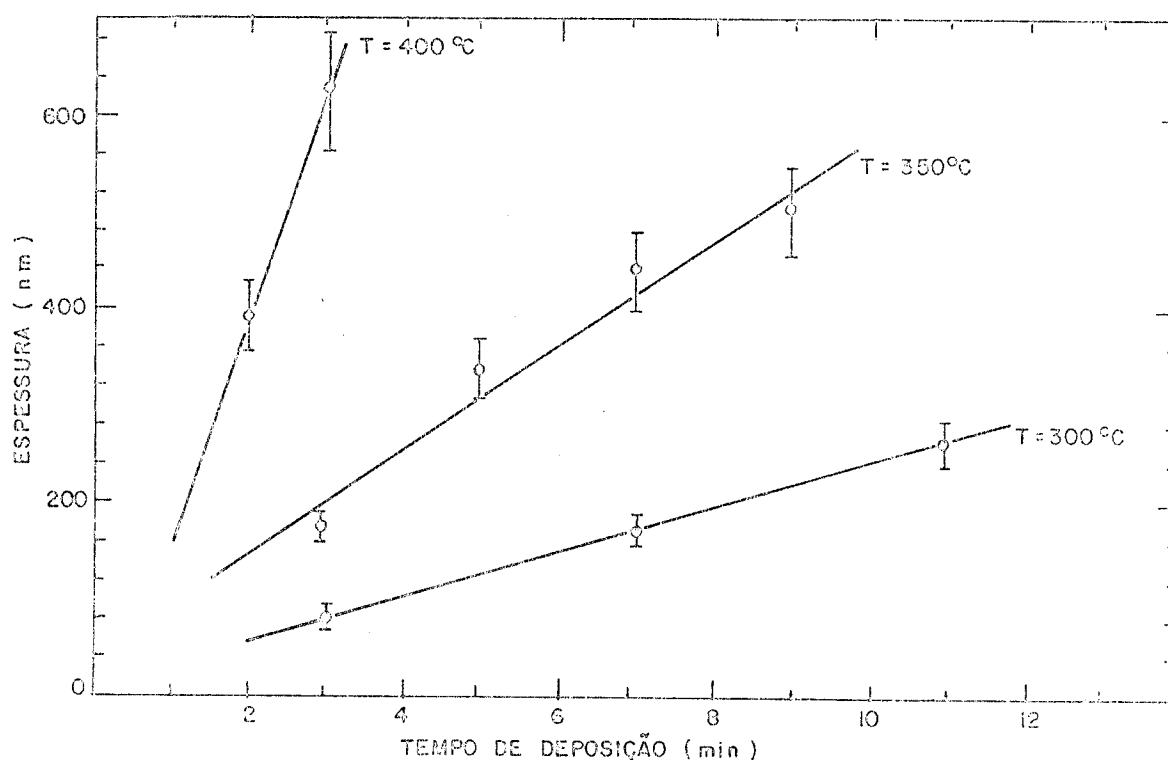


Figura 3.1 - Espessura de filmes de SnO₂ sobre substratos de vidro, em função do tempo de deposição em diferentes temperaturas.

A tabela III.1 mostra o efeito da pressão parcial de oxigênio na mistura gasosa sobre a taxa de crescimento de filmes sobre vidro. Não observamos alterações nítidas na taxa de crescimento quando eliminamos o oxigênio do fluxo gasoso, e aumentamos o fluxo de nitrogênio para manter o fluxo total em 1,0 l/min.

TABELA III.1 - Efeito da Composição do Fluxo de Gases sobre a Taxa de Crescimento e sobre a Resistividade de Filmes Depositados sobre Vidro.

AMOSTRA	TEMPERATURA °C	TEMPO (min)	FLUXO (CM ³ /MIN.)		TAXA DE CRES- CIMENTO (nm/min)	RESISTIVIDADE m Ω -cm
			O ₂	N ₂		
LV32	350	5	500	500	67 $\pm$ 7	4,0 $\pm$ 0,4
LV35	350	5	0	1000	67 $\pm$ 7	3,8 $\pm$ 0,4
LV37	405	2	500	500	196 $\pm$ 20	2,8 $\pm$ 0,3
LU39	405	2	0	1000	182 $\pm$ 18	3,0 $\pm$ 0,3

3.3. Composição e Estrutura dos Filmes de SnO₂

Os filmes finos de SnO₂, obtidos pelo processo de deposição a partir de vapores descrito na seção 2.1, são homogêneos e aderentes aos diferentes substratos empregados (vidro, quartzo e silício).

A superfície de filmes depositados sobre silício, observada ao microscópio eletrônico de varredura (fig. 3.2), é uniforme e com granulações inferiores a 10 nm. Em algumas regiões aparecem partículas de aproximadamente 1 μ m, com densidade superficial inferior a 5 partículas por cm². A planicidade da superfície de filmes depositados sobre silício polido pode ser observada nas medidas de perfilometria, como ilustrado na figura 3.3. A espessura do filme mostrado nesta figura, calculada a partir da altura do degrau, é de 320 nm.

A análise qualitativa da composição de filmes depositados sobre silício, realizada com microsonda eletrônica, revelou a presença de traços de cloro, além do estanho, do silício do substrato e do antimônio, no caso de filmes dopados. É bom lembrar que este método não permite detectar a presença de elementos de número atômico inferior a 12. A análise das partículas que aparecem sobre o filme revelou serem estas ricas em estanho.

A análise da superfície dos filmes por espectrometria de elétrons (ESCA) não mostrou a presença de outros óxidos de estanho, além do SnO₂.

Medidas de difração de raios X pelo método de pó revelaram serem os filmes policristalinos de estrutura tetragonal, em toda a faixa de temperaturas de obtenção entre 300°C e 420°C. Os filmes depositados sobre substratos amorfos apresentam uma orientação preferencial na direção (200) e o tamanho médio dos grãos em filmes com espessura de aproximadamente 100 nm está entre 7,0 e 15 nm. Estes valores de tamanho médio de grão coincidem com as dimensões das granulações observadas ao microscópio eletrônico de varredura.

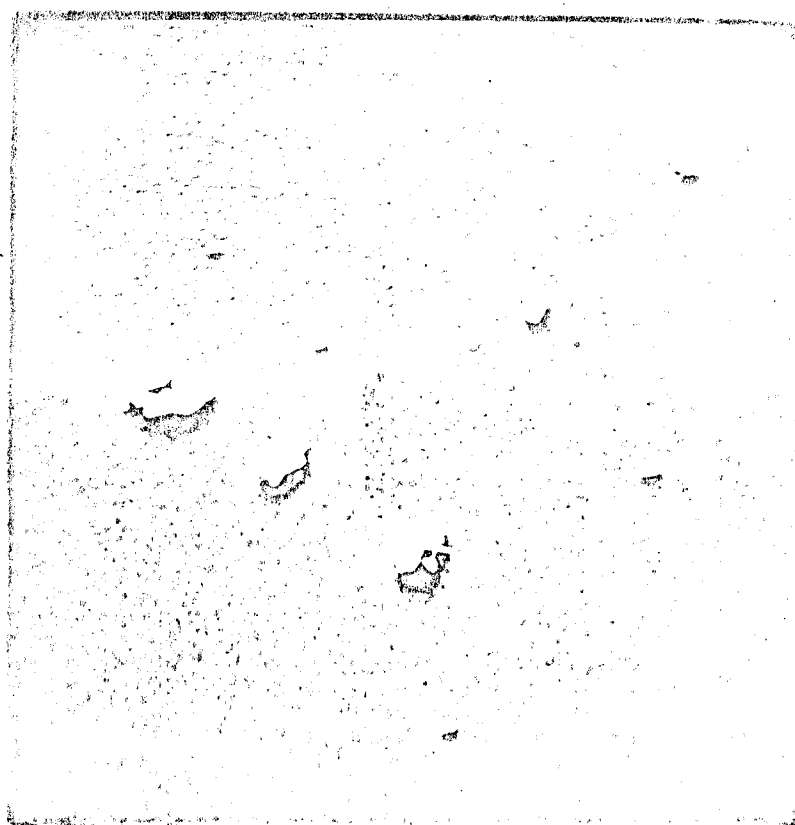


Figura 3.2 - Fotomicrografia da superfície de filme de óxido de estanho depositado sobre silício (100) à temperatura de 340°C , obtida no microscópio de varredura com aumento de 5000X.

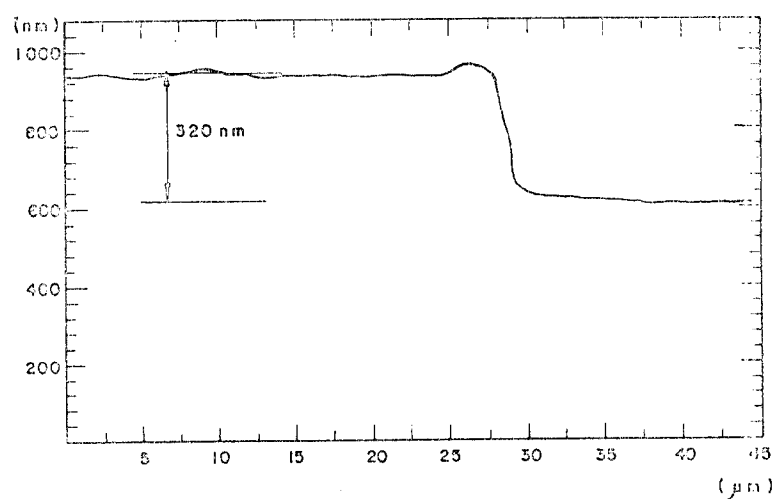


Figura 3.3 - Perfil de um degrau sobre a superfície de um filme de SnO_2 depositado sobre silício.

3.4. Propriedades Elétricas

Os filmes de SnO_2 estudados são condutores e de condutividade tipo n. Verificamos, como mostra a tabela III.2 que a resistividade destes filmes não depende da pressão parcial de oxigênio no fluxo gasoso.

Investigamos a influência da temperatura dos substratos, durante a deposição, sobre a resistividade dos filmes. Os resultados para filmes depositados sobre vidro são mostrados na figura 3.4. A resistividade dos filmes diminui com a temperatura de deposição na faixa entre 300°C e 350°C , aumenta para temperaturas superiores a 400°C e passa pelos valores mínimos, entre 2,0 e $3,0\text{ m}\Omega\text{-cm}$, nas temperaturas de deposição entre 350°C e 400°C .

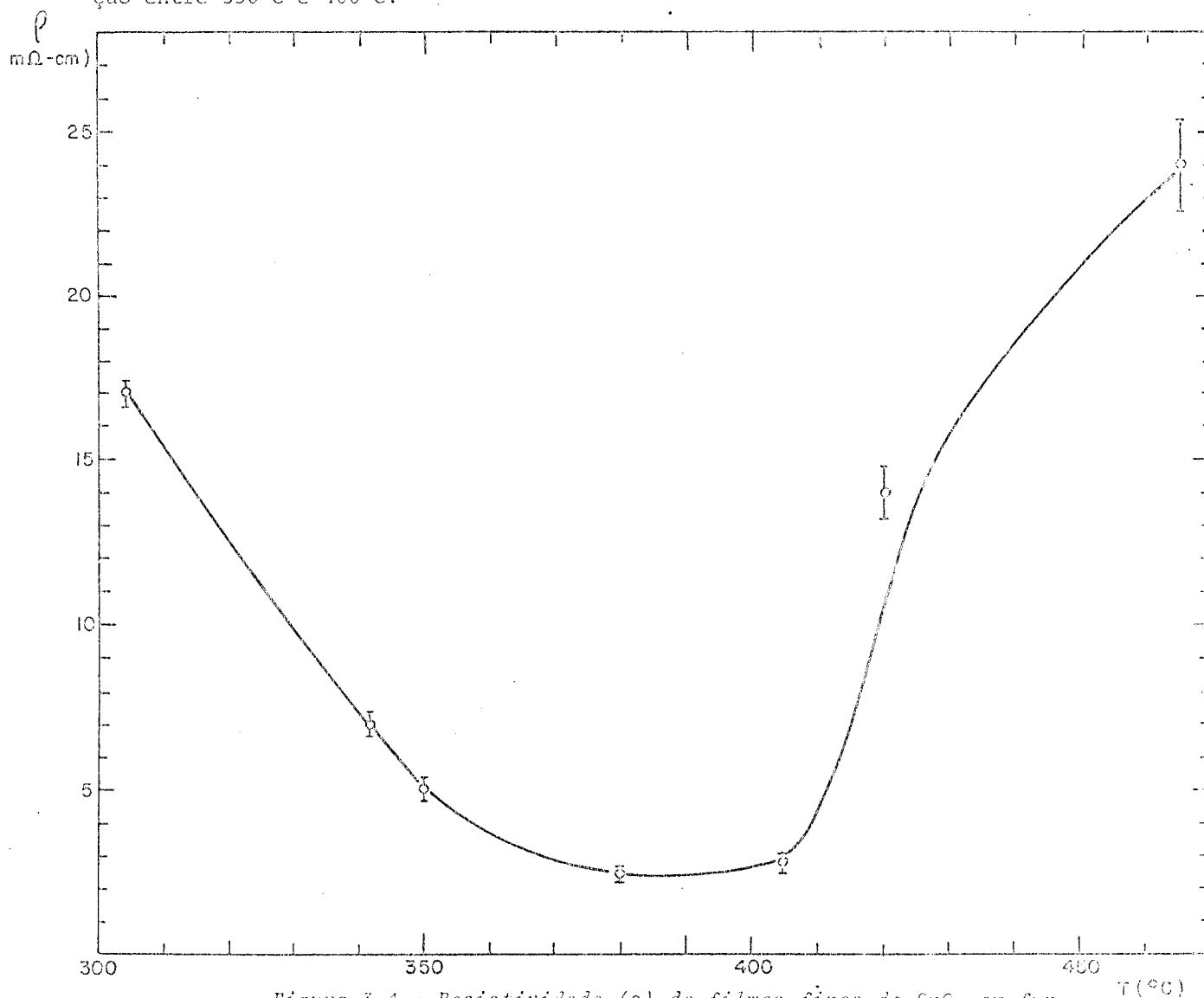


Figura 3.4 - Resistividade (ρ) de filmes finos de SnO_2 em função da temperatura de deposição. Os resultados são para filmes depositados sobre vidro.

Apresentamos na figura 3.5, os resultados da resistividade de filmes de SnO_2 em função da concentração de SbCl_3 na solução de deposição, para temperatura de deposição de 315 e 420°C. Observa-se, comparando-se as figuras 3.4 e 3.5, que a resistividade diminui com a adição deste dopante. Quando se aumenta a concentração molar de SbCl_3 em relação ao SnCl_4 na faixa entre 0,01 m/o e 0,1 m/o, a resistividade diminui rapidamente. Para concentrações entre 0,1 m/o e 1 m/o, a resistividade decresce mais lentamente com a concentração de antimônio. Nesta faixa, os valores de resistividade são da ordem de 2 mΩ.cm para ambas as temperaturas de deposição ensaiadas.

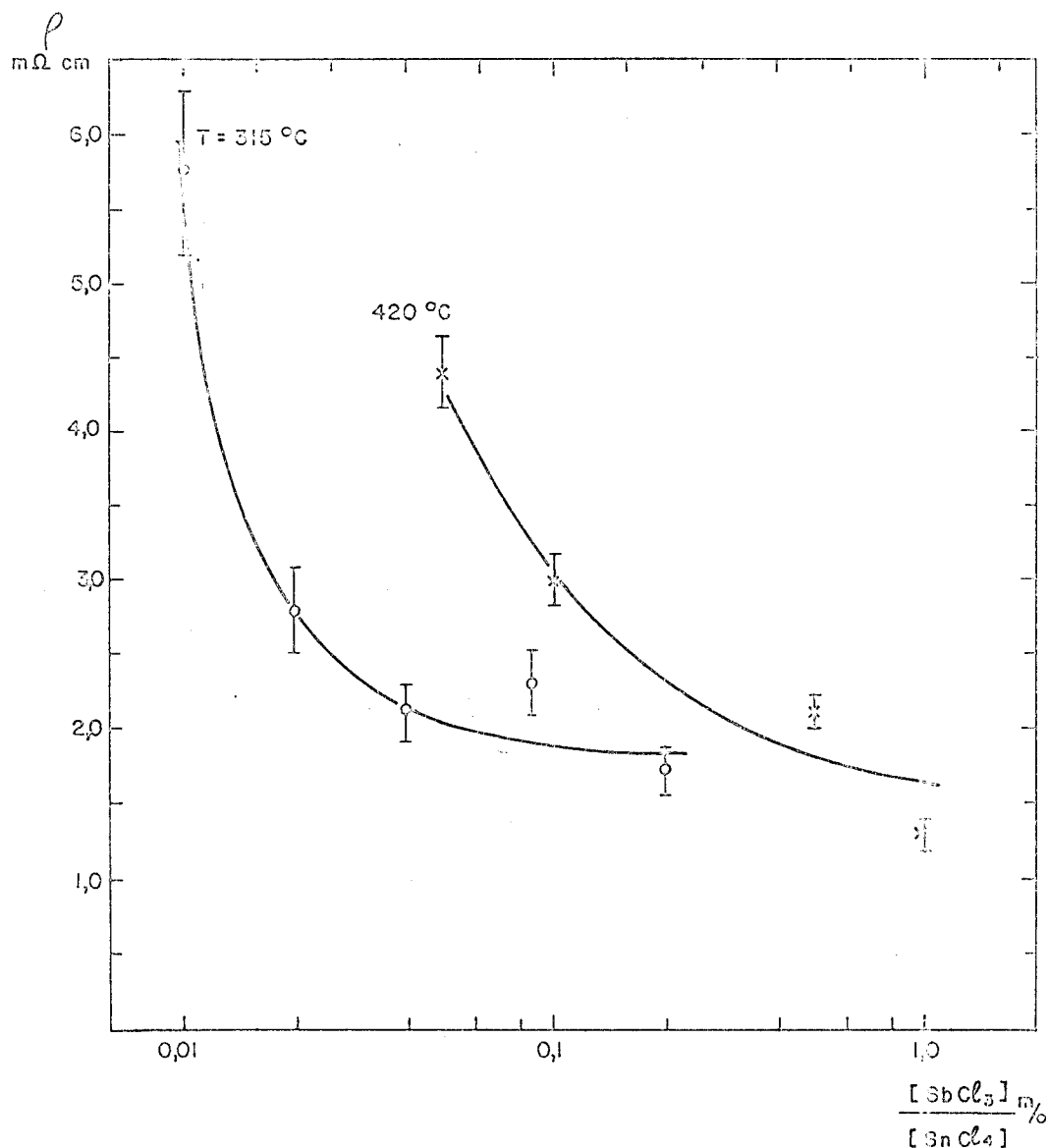


Figura 3.5 - Resistividade de filmes finos de SnO_2 em função da concentração molar de SbCl_3 em relação ao SnCl_4 na solução de deposição.

3.5. Propriedades Ópticas

A figura 3.6 mostra a transmitância óptica em função do comprimento de onda de um filme de SnO_2 com 260 nm, depositado sobre substrato de vidro. Na figura 3.6 não foram realizadas correções para as reflexões nas interfaces ar-filme, filme-vidro e vidro-ar. Os filmes depositados sobre vidro são transparentes com transmitância óptica superior a 80% na faixa de comprimentos de onda entre 400 nm e 1500 nm. Pode-se observar na figura 3.6 as ondulações resultantes da interferência dos feixes de luz refletidos na superfície do filme e na interface filme-vidro.

Nos comprimentos de onda inferiores a 400 nm a transmitância óptica diminui devido a absorção intrínseca pelo filme, cuja banda proibida, como vimos no capítulo I, é de aproximadamente 3,8 eV (que corresponde a $\lambda \approx 330$ nm). Os resultados de

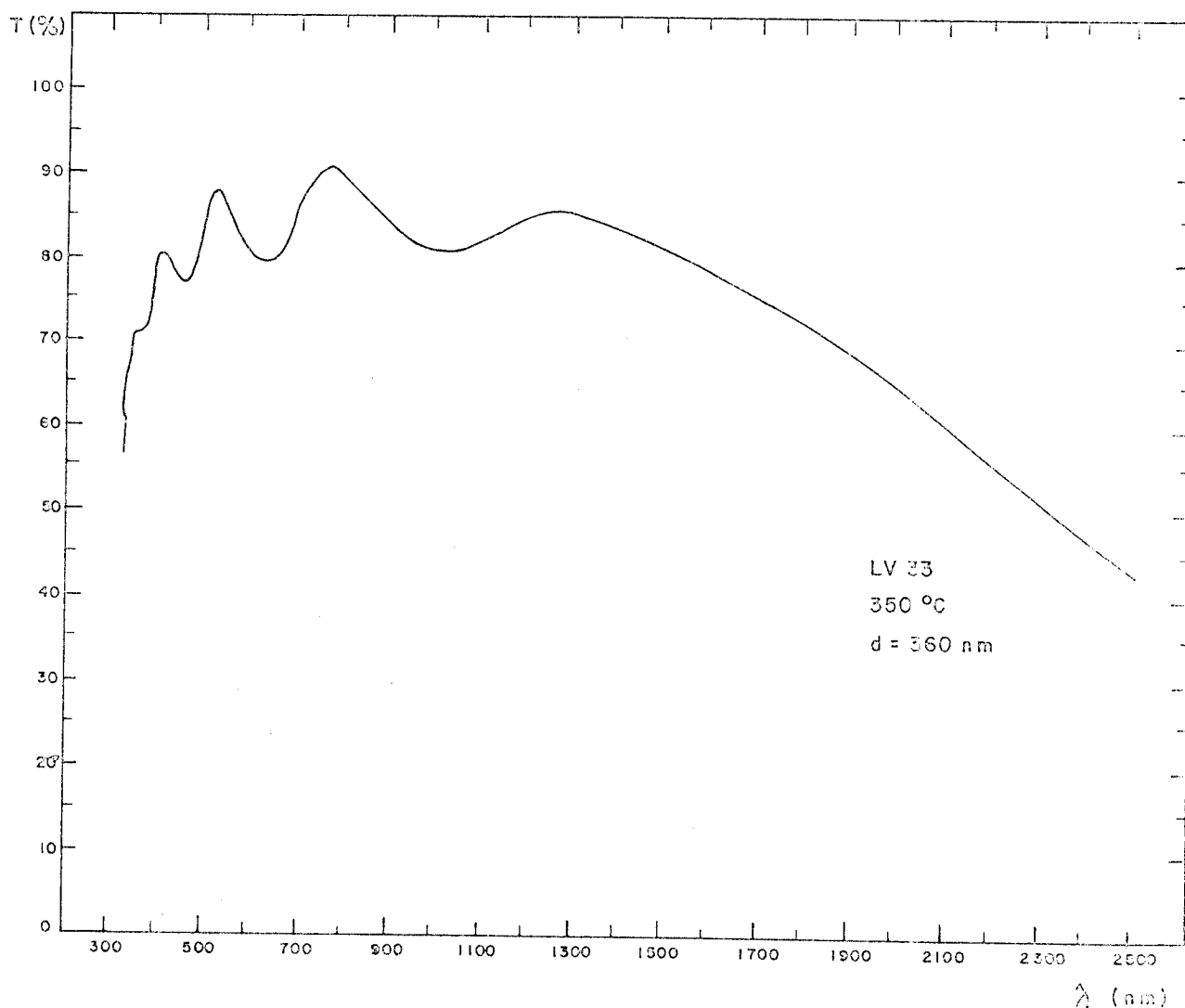


Figura 3.6 - Transmitância Óptica de um filme fino de SnO_2 depositado sobre vidro.

transmitância da figura 3.6 nesta faixa, são mascarados pelo substrato de vidro, que absorve a radiação com $\lambda < 330$ nm. Nos comprimentos de onda superiores a 1500 nm a diminuição na transmitância óptica é atribuída à absorção por portadores livres seguida de recombinação. Deve-se esperar, para estes comprimentos de onda, aumento na reflexão de luz pelo filme. Neste trabalho, entretanto, não estudamos a refletância dos filmes de SnO_2 .

A figura 3.7 compara curvas de transmitância óptica de filmes de SnO_2 depositados sobre substrato de vidro a diferentes temperaturas. Para comprimentos de onda superiores a 1500 nm a transmitância óptica é menor para as temperaturas mais altas de deposição, na faixa de 300°C a 400°C . Na faixa visível a transmitância é aproximadamente a mesma neste intervalo de temperaturas de deposição.

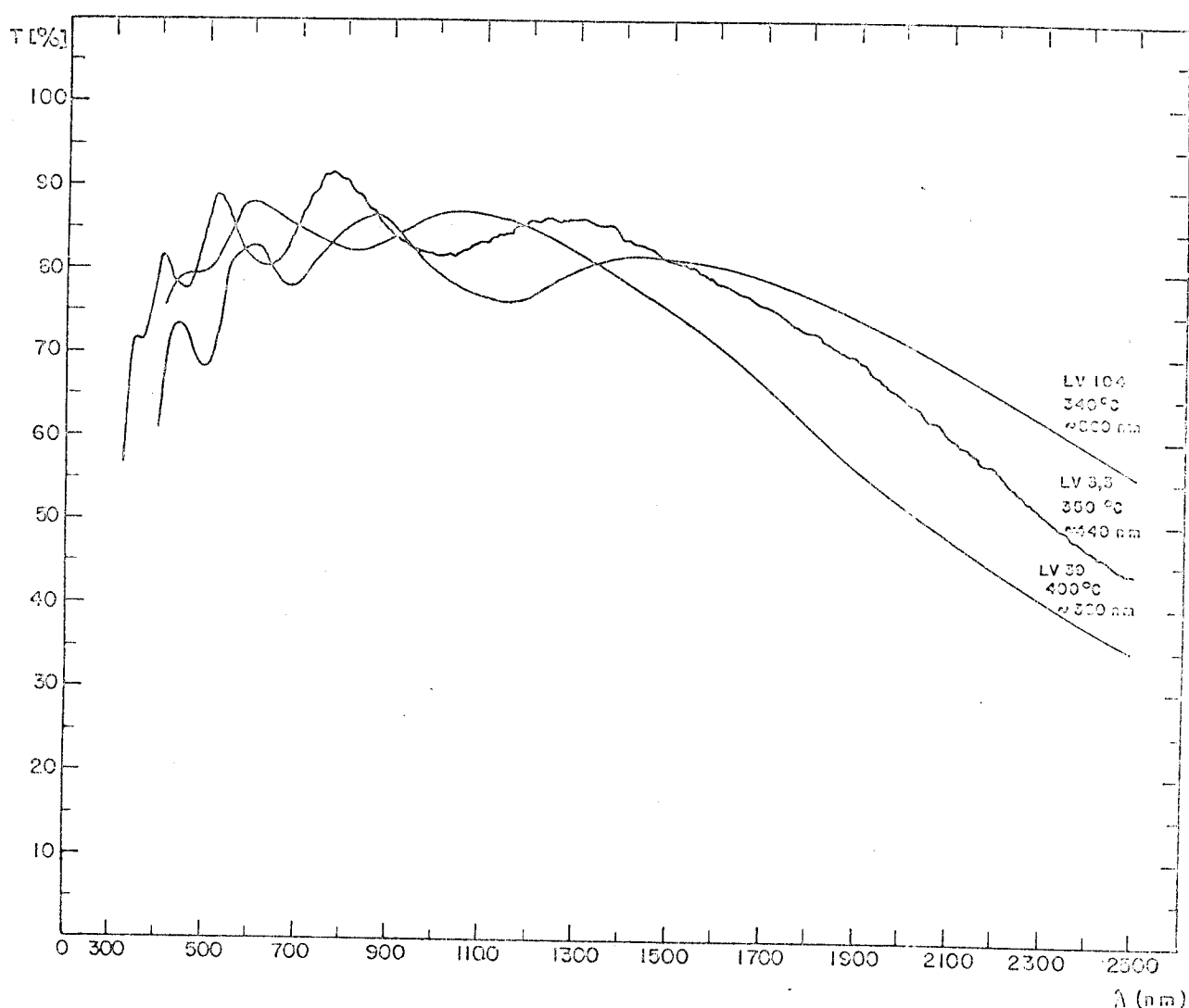


Figura 3.7 - Transmitância óptica de filmes de SnO_2 depositados sobre vidro, para várias temperaturas de deposição.

O comportamento da transmitância óptica de filmes dopados com antimônio é mostrado na figura 3.8 para filmes depositados a 420°C . Há uma progressiva diminuição na transmitância dos filmes na região infravermelha com a adição deste dopante. Em concentrações molares de SbCl_3 superiores a 0,5 m/o a transmitância óptica na região visível é consideravelmente reduzida.

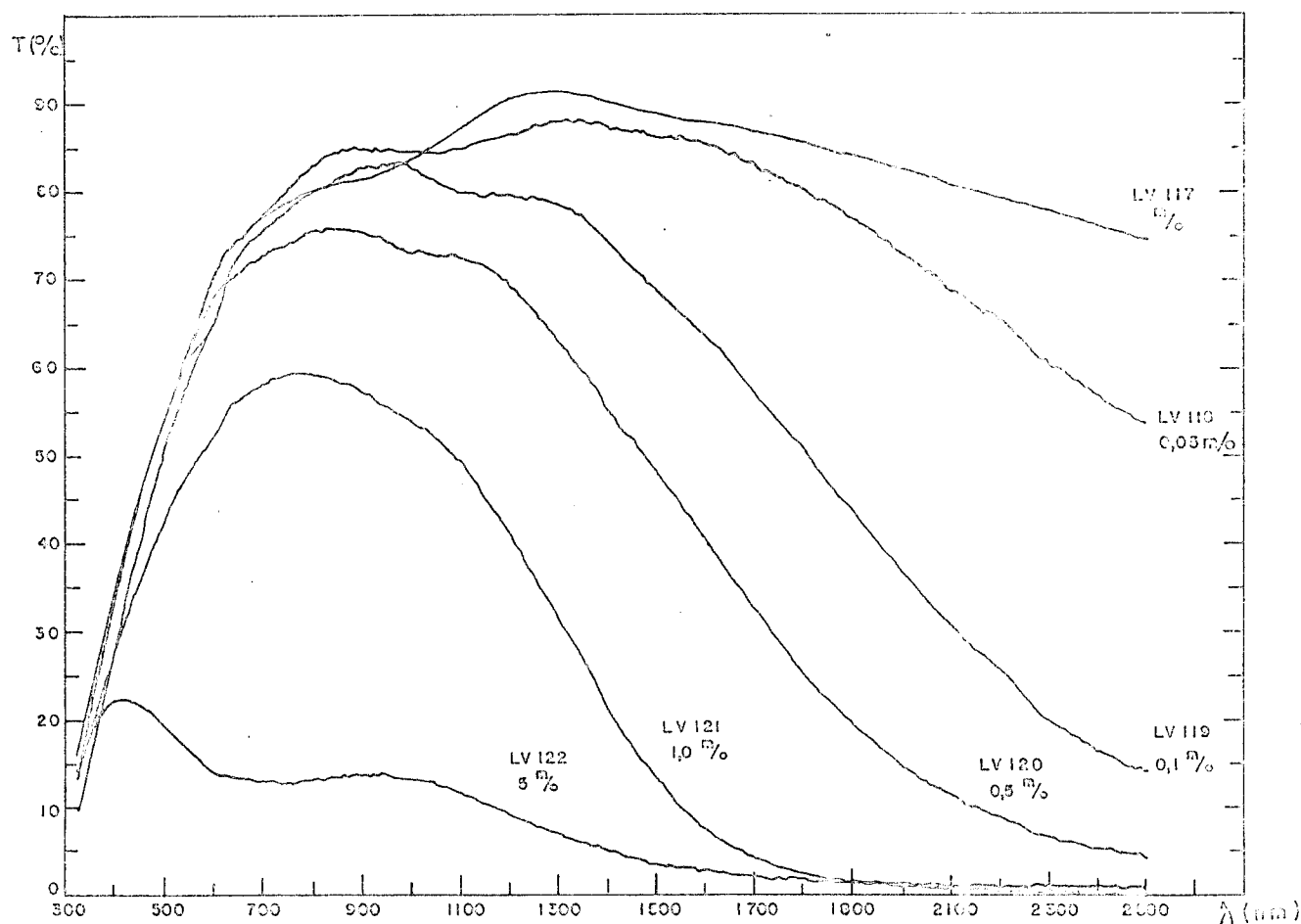


Figura 3.8 - Transmitância óptica de filmes de SnO_2 depositados sobre substratos de vidro a 420°C , para várias concentrações molares (m/o) de SbCl_3 em relação ao SnCl_4 na solução de deposição.

O índice de refração dos filmes de óxido de estanho crescidos sobre substratos de vidro também depende da temperatura de deposição. Seu valor, determinado para comprimentos de onda no entorno de 600 nm, apresentou diminuição gradual de 2,0 a 1,7 quando a temperatura de deposição variou de 300 a 400°C . O índice de refração também diminui conforme se aumenta a concentração de antimônio nos filmes depositados a uma dada temperatura. Na tabela III.2 estão relatados os resultados destas medidas para diferentes concentrações de antimônio, acompanhados dos resultados correspondentes de resistividade, para filmes depositados a 315°C . Filmes dopados com 0,16 m/o de antimônio, depositados sobre silício monocristalino a 420°C , apresentaram índices de refração entre 1,6 e 1,65.

TABELA III.2 - Resistividade e Índice de Refração de Filmes de SnO_2 em função da concentração de SbCl_3 ($T = 315^\circ\text{C}$).

AMOSTRA	CONCENTRAÇÃO DE SbCl_3 (m/o)	RESISTIVIDADE $\text{m}\Omega/\text{cm}$	ÍNDICE DE REFRAÇÃO
LV51	0,01	$5,7 \pm 0,6$	1,9
LV52	0,02	$2,8 \pm 0,3$	1,8
LV53	0,04	$2,1 \pm 0,2$	1,8
LV54	0,09	$2,3 \pm 0,2$	1,8
LV55	0,19	$1,7 \pm 0,2$	1,7

O coeficiente de absorção dos filmes de SnO_2 foi medido em filmes depositados sobre substratos de quartzo, os quais são transparentes para comprimentos de onda superiores a 250 nm. Compararam-se as transmitâncias ópticas de duas amostras obtidas sob condições idênticas, mas de espessuras diferentes. As transmitâncias foram medidas na faixa de 250 nm a 360 nm e o coeficiente de absorção foi calculado para cada valor de λ , por:

$$\alpha_o(\lambda) = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{TR_1(\lambda)}{TR_2(\lambda)} \quad (3.1)$$

onde $TR_1(\lambda)$ e $TR_2(\lambda)$ são as transmitâncias ópticas das amostras de espessuras t_1 e t_2 , respectivamente. O gráfico do quadrado do coeficiente de absorção (α_o^2) em função da energia $h\nu$ dos fótons incidentes (figura 3.9) é linear para valores de α_o superiores a $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Esta dependência linear indica ser o principal mecanismo de transição, para estes valores de α_o , a transição direta (ref. [27] do capítulo I). Neste caso,

$$\alpha_o \propto (h\nu - E_{gd})^{1/2} \quad (3.2)$$

onde E_{gd} é a separação entre as bandas de valência e de condução para transição direta. O valor de E_{gd} , obtido extrapolando-se a reta $\alpha_o^2 \times h\nu$ para $\alpha_o = 0$, é de 4,1 eV. Em

energias inferiores a 4,1 eV, o coeficiente de absorção não obedece a relação (3.3), e atuam outros mecanismos de absorção não estudados neste trabalho.

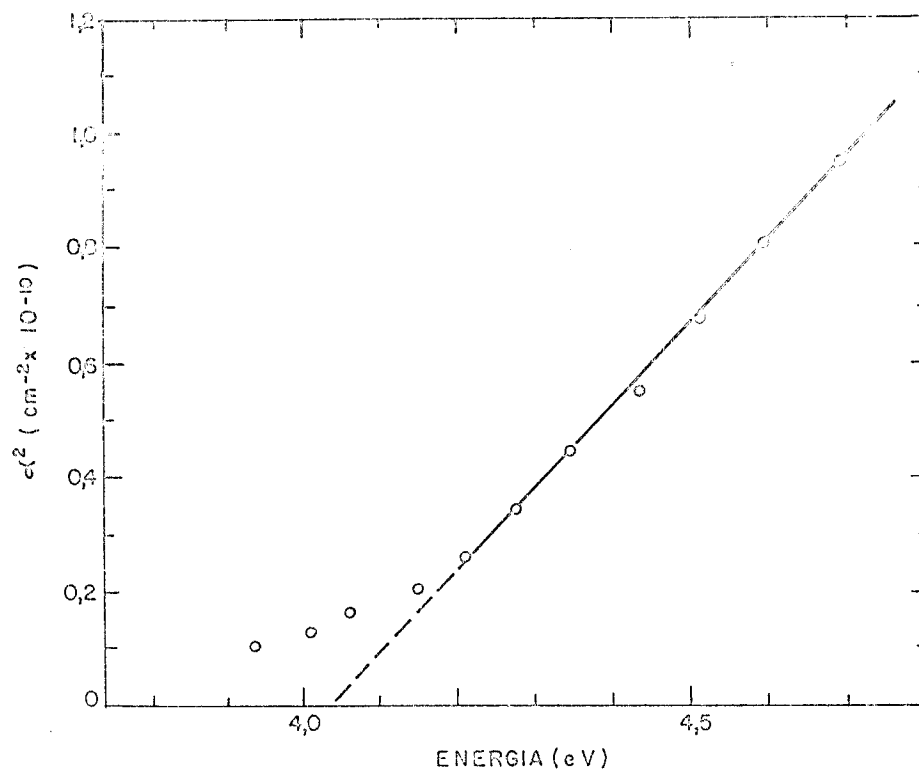


Figura 3.9 - Curva do coeficiente de absorção ao quadrado (α_o^2) em função da energia dos fótons incidentes ($h\nu$) para filmes de SnO_2 depositados a 350°C .

CAPÍTULO IV

PROPRIEDADES DAS HETEROJUNÇÕES SnO_2/Si

Neste capítulo apresentamos as propriedades elétricas das heterojunções de filmes finos de SnO_2 sobre silício monocristalino. Inicialmente especificamos as condições escolhidas para a deposição dos filmes finos. Em seguida apresentamos as características $I \times V$ e as propriedades de conversão fotovoltaica dos dispositivos construídos, obtidas a partir da medida das amostras sob iluminação AML simulada. Nas seções 4.3 e 4.4 descrevemos as características $\log I \times V$, tendo a temperatura como parâmetro, e as características $C \times V$ medidas em várias frequências. Tais características são importantes no estudo dos mecanismos de condução de corrente e na determinação da estrutura de bandas de energia das heterojunções.

Constatamos que as características $I \times V$ das heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ apresentam certas instabilidades, que são relatadas na seção 4.5. Concluimos o capítulo apresentando os resultados de resposta espectral das heterojunções de SnO_2/Si .

4.1. Condições de Deposição dos Filmes de SnO_2

Os filmes finos de SnO_2 empregados para a confecção das heterojunções foram depositados sobre os substratos de silício a 420°C . Na solução de deposição introduzimos tricloreto de antimônio em concentração molar de $1,6 \times 10^{-3}$ (0,16%) em relação a do tetracloreto de stanho, com o objetivo de diminuir a resistividade do filme. As demais condições de deposição foram mantidas idênticas às descritas na seção 3.2. Supondo que a resistividade dos filmes não depende do tipo de substrato, estimamos a resistividade dos filmes utilizados nas heterojunções entre 2,5 e 3,0 $\Omega\cdot\text{cm}$, a partir dos resultados de resistividade em função da dopagem com antimônio de filmes depositados sobre vidro (fig. 3.5).

A espessura dos filmes depositados sobre silício está em torno de 100 nm e de 300 nm, conforme medidas elipsométricas. Em ambos os casos os filmes são de cor azul escura sob luz ambiental. A tabela IV.1 resume as características dos substratos e dos filmes empregados na confecção das heterojunções mencionadas neste capítulo.

TABELA IV.1 - CARACTERÍSTICAS DE SUBSTRATOS DE SILÍCIO E DE FILMES DE SnO_2 EMPREGADOS NA CONFEÇÃO DE HETEROJUNÇÕES

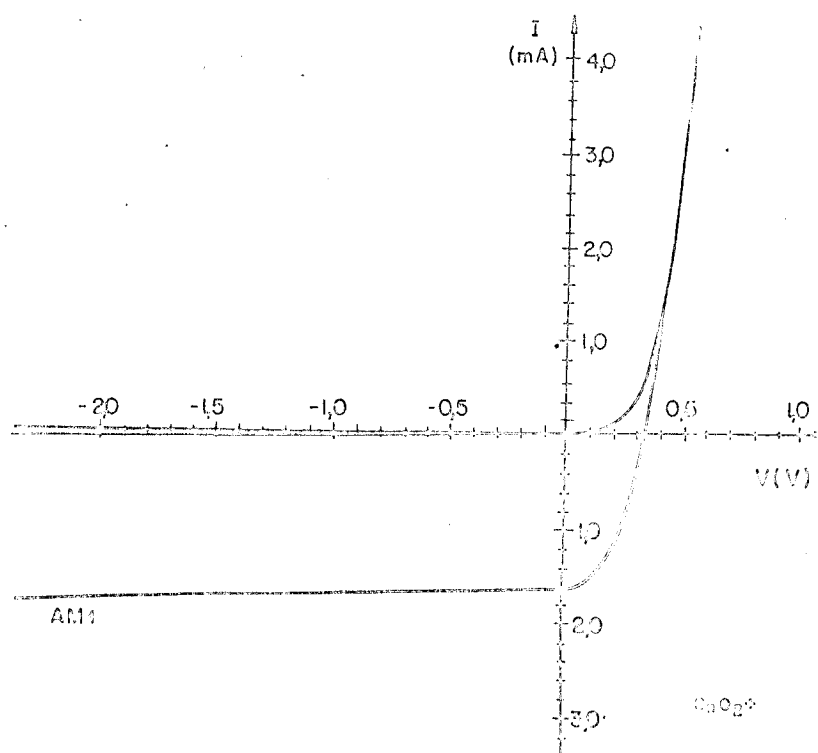
SUBSTRATO			FILME DE SnO_2	
LÂMINA IDENTIFICAÇÃO	TIPO	RESISTIVIDADE ($\Omega \cdot \text{cm}$)	ESPESSURA	RESISTÊNCIA DE FOLHA (Ω)
705ABCK	n	0,25	310	~ 100
706ABK	n	0,044	310	~ 100
707	p	0,33	310	~ 100
708	p	0,44	310	~ 100
630C	n	5,4	110	~ 300
630D	n	5,4	110	~ 300
633B	p	0,19	310	~ 100
633C	p	0,19	110	~ 300

4.2. Características I x V

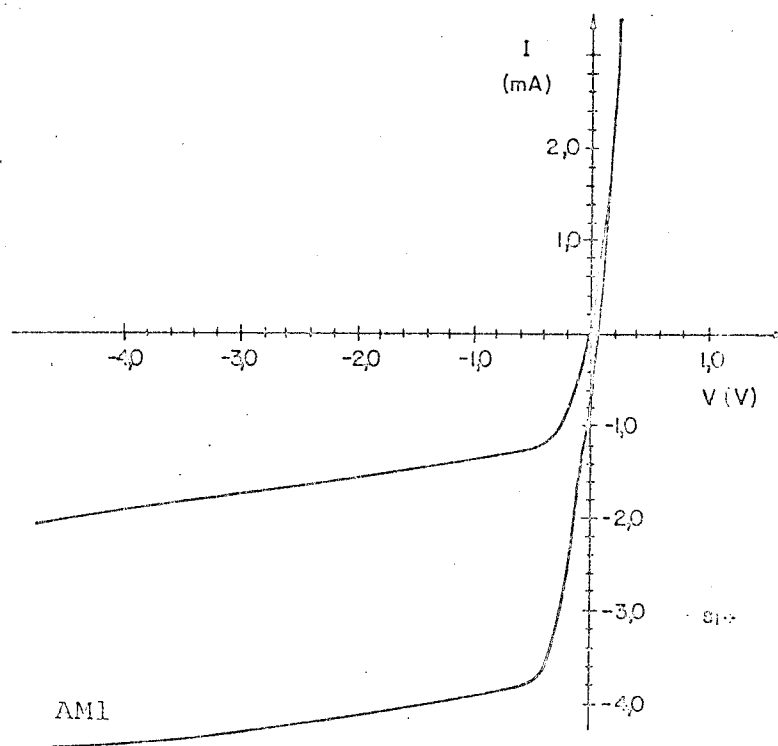
As características de corrente em função da tensão de heterojunções de SnO_2/Si foram determinadas com o arranjo experimental da fig. 2.6. Curvas típicas de I x V medidas no escuro e sob radiação AML simulada são mostradas nas fig. 4.1a e 4.1b, para heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ e de $\text{SnO}_2/\text{Si-p}$, respectivamente. Ambos os tipos de heterojunção são retificadoras. Nas heterojunções isótipas de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ o sentido de maior condução (condução direta) ocorre quando o filme de SnO_2 é polarizado positivamente em relação ao silício. Nas heterojunções heterótipas de $\text{SnO}_2/\text{Si-p}$, há condução direta quando se polariza positivamente o substrato de silício em relação ao filme.

Observa-se na fig. 4.1b que a corrente reversa nas heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-p}$ aumenta rapidamente com a tensão no intervalo de 0 a 0,4 V, e lentamente para tensões reversas superiores a 0,4 V. Nas heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ a corrente reversa permanece pequena até tensões da ordem de 1 V e cresce lentamente para tensões reversas superiores a este valor.

Sob iluminação AML a densidade de corrente reversa sofre um acréscimo em relação à densidade de corrente de escuro da ordem de 30 nA/cm^2 em ambos os tipos de heterojunção, como se pode observar na fig. 4.1. Nos dispositivos sobre substratos tipo n, as curvas I x V no escuro e com luz são paralelas na região re



(a)



(b)

Figura 4.1 - Características $I \times V$ no escuro e sob iluminação AM1 para heterojunções: (a) $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ (Amostra E706B2, área de $6,25 \text{ mm}^2$); (b) $\text{SnO}_2/\text{Si-p}$ (Amostra E637/8, área de $9,0 \text{ mm}^2$).

gião reversa. Nas heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-p}$, por outro lado, as duas curvas só são paralelas para tensões reversas superiores a 0,4 V. Para tensões inferiores a este valor as curvas I x V sob iluminação se aproximam das características I x V no escuro. Nestes dispositivos, a corrente de curto circuito e a tensão de circuito aberto são inferiores aos valores medidos nas heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$.

A partir das curvas I x V obtidas sob iluminação AM1 simulada (93 mW/cm^2) calculamos a tensão de circuito aberto (V_{ca}), a corrente de curto-circuito (I_{cc}), o fator de forma (FF) das curvas I x V e a eficiência de conversão fotovoltaica (η) das heterojunções. Os resultados para algumas amostras mais representativas são mostrados na tabela IV.2. No cálculo da eficiência, determinamos a potência máxima fornecida pela célula e dividimo-la pela potência luminosa incidente. Não levamos em conta, nesta medida, o recobrimento parcial do filme de SnO_2 pelos contatos metálicos. Este recobrimento é da ordem de 13%, nas células com a área de $2,5 \times 2,5 \text{ mm}^2$, de 17% nas células com a área de $5,0 \times 5,0 \text{ mm}^2$ e de 20% nas células a área de $10,0 \times 10,0 \text{ mm}^2$, o que implica em valores de η corrigidos para mais

TABELA IV.2 - CARACTERÍSTICAS FOTOVOLTAICAS DE HETEROJUNÇÕES
 SnO_2/Si SOB RADIAÇÃO AM1 SIMULADA.

SUBSTRATO	AMOSTRA	RESISTIVIDADE DO SUBSTRATO ($\Omega \cdot \text{cm}$)	ÁREA (mm^2)	V_{ca} , (mV)	J_{cc} (mA/cm^2)	FF (%)	η (%)
n	E63021	5,4	$2,5 \times 2,5$	445	29	43	6,0
n	E630D2	5,4	$2,5 \times 2,5$	392	31	42	5,6
n	E630031	5,4	$2,5 \times 2,5$	360	30	37	4,3
n	E705A	0,25	$2,5 \times 2,4$	330	28	44	4,4
n	E705B1	0,25	$2,5 \times 2,5$	320	28	45	4,3
n	N705	0,25	10×10	280	24	38	2,8
n	N705K4	0,25	$5,0 \times 5,0$	340	20	44	3,2
n	E706A1	0,044	$2,5 \times 2,5$	270	25	43	3,1
n	E706A2	0,044	$2,5 \times 2,5$	270	25	43	3,1
n	E706B2	0,044	$2,5 \times 2,5$	220	26	41	2,6
n	N706K2	0,044	$10,0 \times 10,0$	270	21	39	2,4
p	E633B1	0,19	$3,0 \times 3,0$	40	2,2	-	<0,1
p	E6318	1,3	$3,0 \times 3,0$	40	7,8	-	<0,1

Pode-se observar na tabela IV.2 os baixos valores de V_{ca} e I_{cc} das heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-p}$. Os valores da eficiência de conversão η para estes dispositivos são inferiores a 0,1%.

Tensões de circuito aberto superiores a 400 mV e densidades de corrente de

curto-circuito da ordem de 30 mA/cm^2 foram medidas em heterojunções $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ confeccionadas sobre substratos de alta resistividade ($5,4 \, \Omega \cdot \text{cm}$). As eficiências de conversão nestes dispositivos atingiram valores de até 6%.

A partir da tabela IV.2 pode-se verificar que a tensão de circuito aberto, a densidade de corrente de curto-circuito e a eficiência das heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ aumentam com a resistividade do substrato. O fator de forma das características $I \times V$, por sua vez, não varia com a resistividade dos substratos e se situa em torno de 40%.

Com o emprego do arranjo experimental da fig. 2.6, traçamos curvas $I \times V$ variando a intensidade luminosa incidente sobre amostras de heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$. Um resultado típico é apresentado na fig. 4.2, para intensidades luminosas desde zero até aproximadamente 120 mW/cm^2 . Utilizando estas curvas, determinamos experimentalmente a resistência série das células, seguindo o procedimento descrito por Handy [1]. Este procedimento consiste em marcar sobre cada curva $I \times V$ um ponto a uma corrente deslocada de i em relação à respectiva corrente de curto-circuito, a família destes pontos estando sobre uma linha reta. Se a resistência da célula fosse nula, esta reta seria paralela ao eixo das correntes, pois a variação da intensidade luminosa apenas deslocaria verticalmente as curvas $I \times V$. Como há resistência série, a queda de tensão nesta resistência depende da corrente I_{cc} e a reta traçada se inclina em relação à vertical. A diferença de tensão V entre dois dos pontos marcados sobre as curvas $I \times V$ vale:

$$\Delta V = R_s (I_{cc1} - I_{cc2}) \quad (4.3)$$

onde $I_{cc1} - \Delta i$ e $I_{cc2} - \Delta i$ são os respectivos valores de corrente. A resistência série pode então ser calculada pela inclinação da reta traçada, conforme ilustrado na fig. 4.2, onde escolhemos $\Delta i = 0,2 \text{ mA}$.

A tabela IV.3 apresenta os valores de resistência série R_s , determinados de acordo com o procedimento descrito acima, para várias células de heterojunção de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ com área de $2,5 \times 2,5 \text{ mm}^2$. A resistência série é alta para todas as amostras, com valores superiores a $30 \, \Omega$, o que equivale a $2,0 \, \Omega$ por cm^2 de área da célula. Para explicar os altos valores de resistência série obtidos, determinamos em seguida a contribuição da resistência dos contatos ôhmicos tanto com o filme de SnO_2 quanto com o substrato de silício, e a resistência introduzida pelo fluxo lateral de corrente no filme de SnO_2 , devida ao recobrimento parcial da célula pelo contato de metalização.

O contato da camada difundida de alta dopagem da face dos substratos com os suportes revestidos de ouro foi testado em amostras especiais, das quais foram removidos o filme de SnO_2 e a metalização. Medimos as características $I \times V$ destes contatos silício-ouro empregando agulhas de tungstênio independentes para a injeção de corrente e para a medida da tensão sobre o silício, eliminando-se o efeito do contato tungstênio-silício. Verificamos, tanto para substratos tipo n quanto para os de tipo

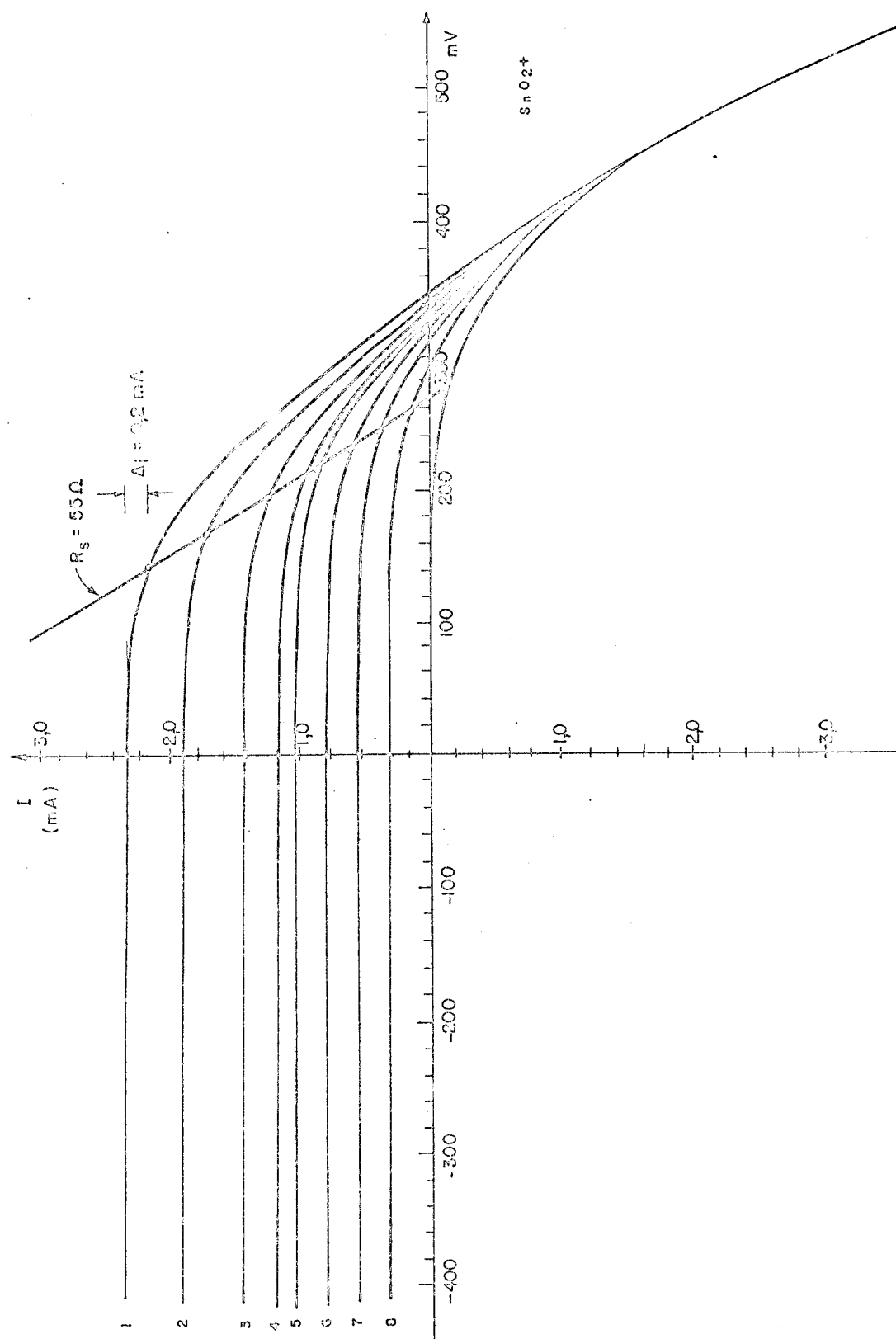


Figura 4.2 - Curvas $I \times V$ em função da intensidade luminosa incidente sobre a célula (amostra de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$, E 705 Å, com área de $6,25 \text{ mm}^2$).

p, que as características I x V dos contatos são lineares e com resistência desprezível (inferior a $0,1 \Omega$ nos substratos com resistividade de $0,25 \Omega \text{ cm}$).

Avaliamos a resistência dos contatos da metalização de alumínio e cromo sobre o filme de SnO_2 comparando as características I x V de heterojunções de SnO_2/Si obtidas com os dois arranjos da fig.4.3. A primeira medida (fig. 4.3a) foi realizada injetando-se corrente e medindo-se a tensão sobre o mesmo contato metálico com o filme, enquanto que na segunda (fig. 4.3b) medimos separadamente a tensão sobre o filme de SnO_2 , ao lado da fita de metalização. Resultados típicos de I x V obtidos com os arranjos aci

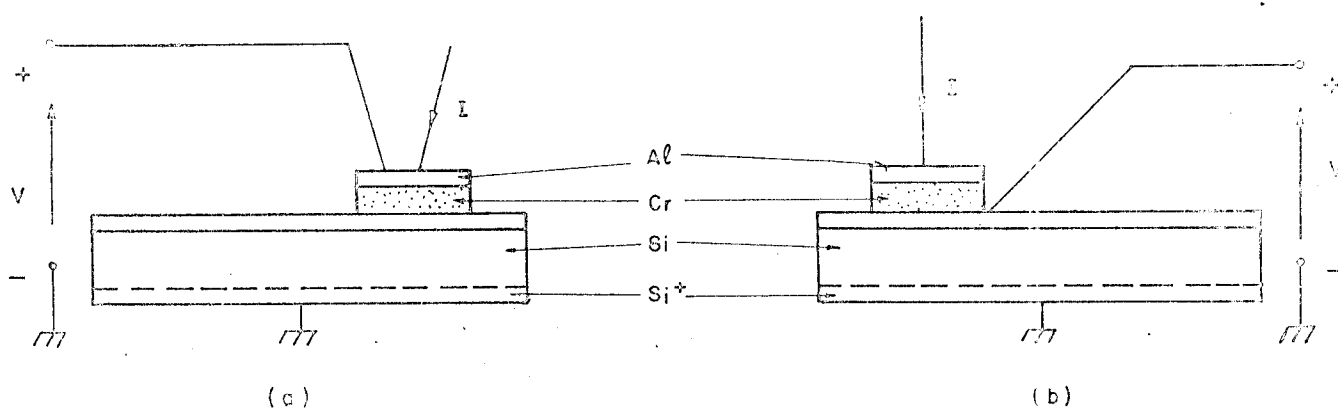


Figura 4.3 - Arranjos utilizados para avaliar a resistência dos contatos de metalização Al-Cr- SnO_2 . a) Terminais comuns e b) terminais independentes de corrente e tensão.

ma são apresentados na fig. 4.4, onde avaliamos a resistência de contato a partir da separação entre as duas curvas. Obtivemos valores inferiores a 6Ω para a resistência de contato (R_c), o que implica em valores inferiores a $5 \Omega \text{ mm}^2$ para o produto da resistência de contato pela área de contato (a área de metalização nas amostras do tipo E, onde foram realizadas estas medidas, é de $0,8 \text{ mm}^2$).

A contribuição da resistência de folha do filme de SnO_2 decorre do fato de a fotocorrente, inicialmente perpendicular à superfície da célula, passa a fluir lateralmente pelo filme de SnO_2 para atingir os contatos de metalização, provocando uma queda de tensão no filme e adicionando um termo R_f à resistência série da célula. O termo R_f depende da resistência de folha (R_D) do filme de SnO_2 e da geometria da célula e dos contatos de metalização. As dimensões dos contatos de metalização de amostras do tipo E são mostradas na fig. 4.5. No cálculo de R_f para estas amostras, consideramos que a metalização se estende de um lado a outro da célula, como indicam as li

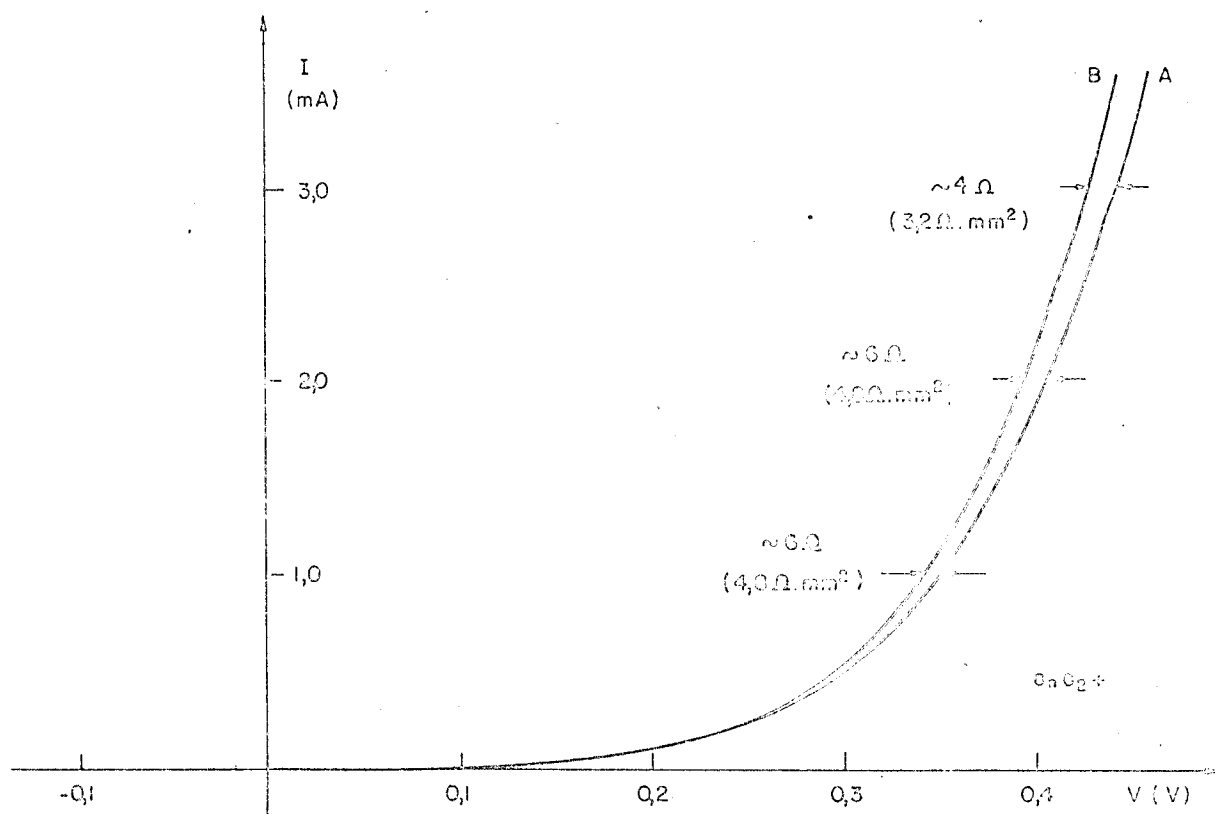


Figura 4.4 - Curva $I \times V$ da heterojunção $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ (E706A2 medida com terminal de tensão sobre a metalização (curva A) e sobre o filme de SnO_2 (curva B).

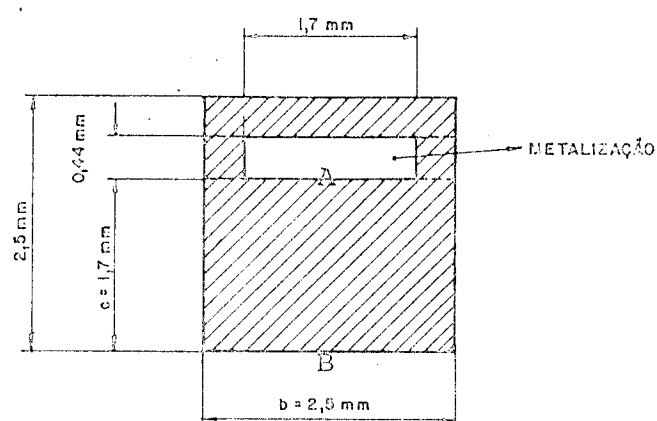


Figura 4.5 - Dimensões das células do tipo E.

nhas pontilhadas na fig. 4.5, e desprezamos a contribuição da pequena área com filme acima do contato de metalização. Empregamos dois modelos para determinar R_f . No primeiro deles calculamos a diferença de potencial entre os extremos A e B, supondo que a fotocorrente injetada no filme de SnO_2 desloca-se paralelamente ao segmento AB na direção do contato, e dividimos esta diferença de potencial pela fotocorrente total para se obter R_f , resultando em:

$$R_f = \frac{C}{2b} R_{\square} = 0,34 R_{\square} \quad (4.1)$$

O segundo modelo, descrito em [2], baseia-se no cálculo da potência dissipada no filme de SnO_2 por efeito Joule e a resistência R_f é dada pela razão entre esta potência e o quadrado da fotocorrente. Segundo este modelo:

$$R_f = \frac{1}{3} \frac{C}{b} R_{\square} = 0,23 R_{\square} \quad (4.2)$$

Empregando os valores de resistência de folha dos filmes de SnO_2 mostrados na tabela IV.1, calculamos com as expressões 4.1 e 4.2 a resistência R_f , para as heterojunções. Alguns dos valores calculados se encontram na tabela IV.3, ao lado da resistência estimada para os contatos metálicos (R_c) e da resistência série total determinada experimentalmente (R_s). Pode-se verificar na tabela que o termo R_f que representa a contribuição da resistência de folha $R_{\square}$ é muito superior à resistência dos contatos R_c . Além disso, verifica-se que para a maioria das amostras a resistência série medida é superior à soma das contribuições dos contatos R_c e da resistência do filme de SnO_2 , expressa por R_f .

TABELA IV.3 - RESISTÊNCIA SÉRIE MEDIDA (R_s) E CONTRIBUIÇÕES À RESISTÊNCIA SÉRIE DEVIDAS AOS CONTATOS (R_c) E À RESISTÊNCIA DE FOLHA DO FILME DE SnO_2 (R_f).

AMOSTRA	R_s (Ω)	R_c (Ω)	R_f	
			eq. 4.1	eq. 4.2
E630D2	116	<6	69	102
E630C1	110	<6	69	102
E630C31	110	<6	69	102
E705A2	55	<6	23	34
E705B2	38	<6	23	34
E705C2	55	<6	23	34
E706A2	43	<6	23	34
E706B2	30	<6	23	34

4.3 Características $\log I \times V$

Utilizando o arranjo da fig. 2.6, medimos as características $\log I \times V$ de heterojunções de SnO_2/Si para várias temperaturas entre 77 K (nitrogênio líquido) e a temperatura ambiente. Um resultado típico para heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ do tipo M, onde a metalização recobre toda a superfície do filme de SnO_2 , é apresentado na fig. 4.6.

Observa-se na fig. 4.6 que tanto na região de polarização direta quanto na reversa, a corrente diminui com a temperatura. Para polarização direta, as características $\log I \times V$ para as diversas temperaturas mostradas apresentam duas regiões de comportamento distinto com a tensão: a região I, para densidades de corrente entre $5 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ e $2 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$, e a região II, para densidades de corrente superiores a $2 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$. Na região I, as características $\log I \times V$ são retas com inclinação que depende da temperatura. Nesta região, as características podem ser aproximadas por uma expressão do tipo:

$$J = J_s(T) [\exp A(T) V - 1] \quad (4.3)$$

onde $J_s(T)$ e $A(T)$ são respectivamente os coeficientes lineares e angular da família de retas. Os valores de J_s e de A calculados a partir da fig. 4.3 são mostrados na tabela IV.4. O coeficiente angular A diminui quando a temperatura aumenta, pois as retas tornam-se menos inclinadas. Na tabela IV.4 calculamos também, a partir do coeficiente angular A , o fator de qualidade m do modelo de condução por emissão de portadores sobre a barreira de potencial da junção, discutido no capítulo I:

$$m = \frac{q}{AKT} \quad (4.4)$$

O fator de qualidade depende da temperatura, crescendo quando esta diminui.

Na região II da fig. 4.6 as características $\log I \times V$ são encurvadas para baixo. Nesta região, a dependência com a temperatura é mais fraca do que na região I. Para tensões de polarização reversa as características $\log I \times V$ são aproximadamente lineares e a corrente nesta região é pouco sensível à temperatura.

As curvas típicas de $\log I \times V$ para as heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-p}$ são ilustradas pelas características da heterojunção M633Cl, mostradas na fig. 4.7. Na região direta, as curvas $\log I \times V$ apresentam três regiões: entre 0 e 0,4 V a corrente cresce rapidamente com a tensão; entre 0,4 V e 1,4 V há um crescimento mais lento; e para ten -

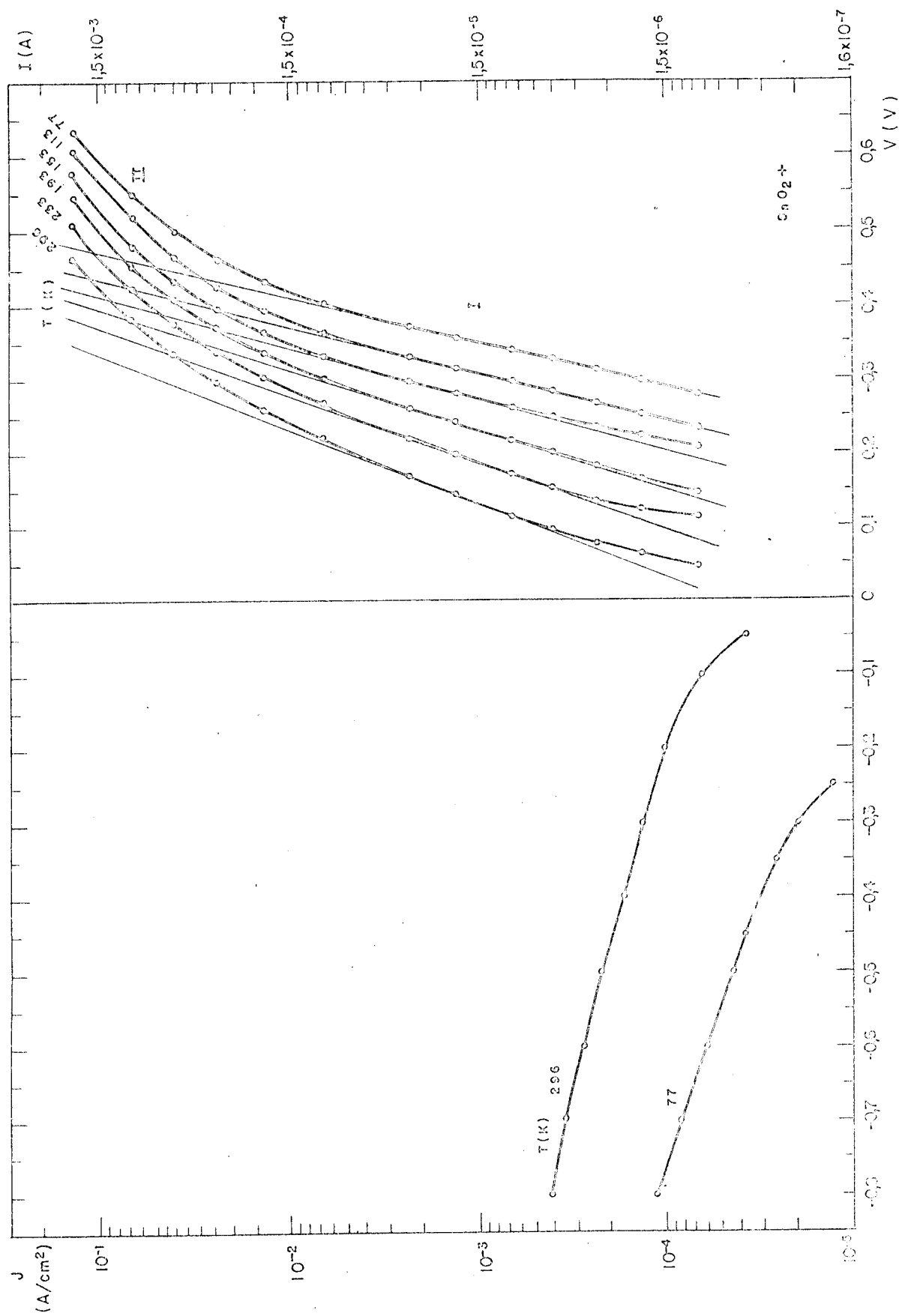


Figura 4.6 - Característica $\log I$ vs V em função da temperatura para heterojunções $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ (amostra M630D1; área $1,50 \text{ mm}^2$; resistividade do silício: $5,4 \Omega \text{ cm}$).

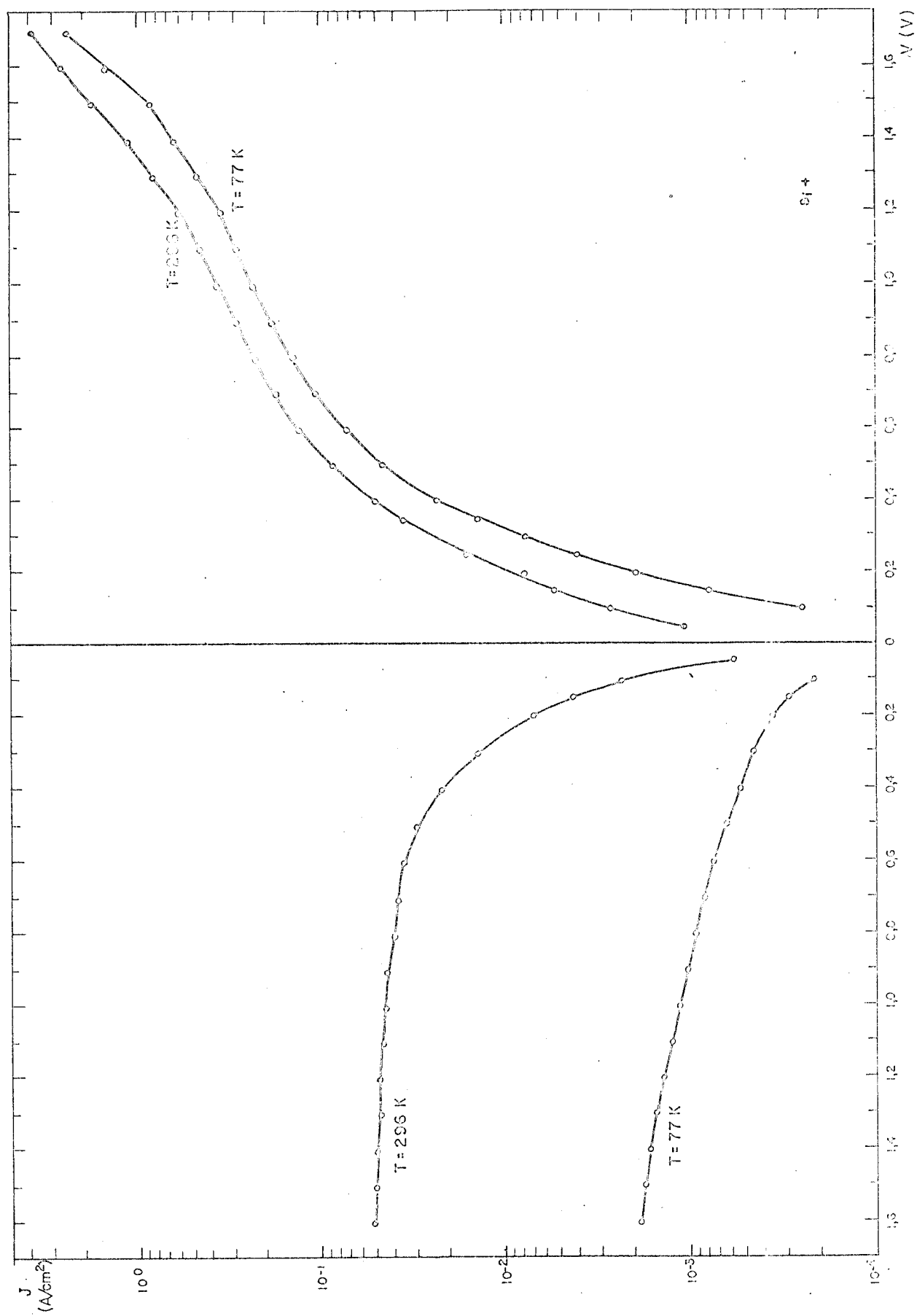


Figura 4.7 - Características $\log I$ vs V em função da temperatura para heterojunções $\text{SnO}_2/\text{Si-p}$ (amostra M63C1, área: $2,20 \text{ mm}^2$).

TABELA IV.4 - VALORES DOS COEFICIENTES LINEAR E ANGULAR, E DO FATOR DE QUALIDADE M PARA A AMOSTRA DA FIG. 4.6 (REGIÃO I).

T (K)	J_s (A/cm ²)	A (V ⁻¹)	m
77	$1,6 \times 10^{-9}$	39	3,9
113	$2,0 \times 10^{-8}$	36	2,9
153	$1,0 \times 10^{-7}$	33	2,3
193	$8,5 \times 10^{-7}$	30	2,0
233	$6,0 \times 10^{-6}$	27	1,9
296	$4,7 \times 10^{-5}$	23	1,7

sões superiores a 1,4 V observamos um novo crescimento rápido da corrente. Nas regiões mencionadas as curvas $\log I \times V$ são pouco sensíveis à temperatura da heterojunção. Na região reversa a corrente tende a saturar com a tensão aplicada e a dependência com a temperatura é mais acentuada do que na região de polarização direta.

Empregando um traçador de curvas, medimos a tensão de circuito aberto (V_{ca}) e a corrente de curto-circuito para vários valores de intensidade luminosa incidente sobre heterojunções $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ do tipo E. Nas medidas, a intensidade luminosa variou entre 0 e 200 mW/m^2 e nas altas intensidades procuramos iluminar as amostras somente durante as medidas, para evitar seu aquecimento. Posteriormente, a corrente de curto-circuito foi plotada em função da tensão de circuito aberto em papel semi-logarítmico, obtendo-se assim curvas $\log I_{cc} \times V_{ca}$. Resultados típicos destas medidas são ilustrados para duas amostras nas fig. 4.8a e 4.8b. Nos gráficos apresentamos, para comparação também as características $\log I \times V$ medidas no escuro para as mesmas amostras, à temperatura ambiente. Para baixas intensidades luminosas, correspondendo a densidades de corrente de curto-circuito inferiores a $2 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, as curvas $\log I_{cc} \times V_{ca}$ e $\log I \times V$ coincidem. Para intensidades luminosas superiores, as curvas obtidas com iluminação continuam retas, com maior inclinação, enquanto as características $\log I \times V$ medidas no escuro se inclinam para baixo. Nas intensidades luminosas mais altas, correspondendo a densidades de corrente de curto-circuito superiores a $2 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$, a tensão de circuito aberto tende a saturar com a iluminação.

Calculamos na fig. 4.8 os valores de A e m definidos nas expressões 4.3 e 4.4 e obtidos a partir da inclinação das retas $\log I_{cc} \times V_{ca}$. Verifica-se que os valores de m para correntes inferiores a $2 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ (baixas intensidades luminosas) estão entre 1 e 2, em concordância com o resultado da tabela IV.4 para a temperatura ambiente. Em correntes superiores a $2 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, correspondentes às altas intensidades luminosas, os valores de m são da ordem de 1.

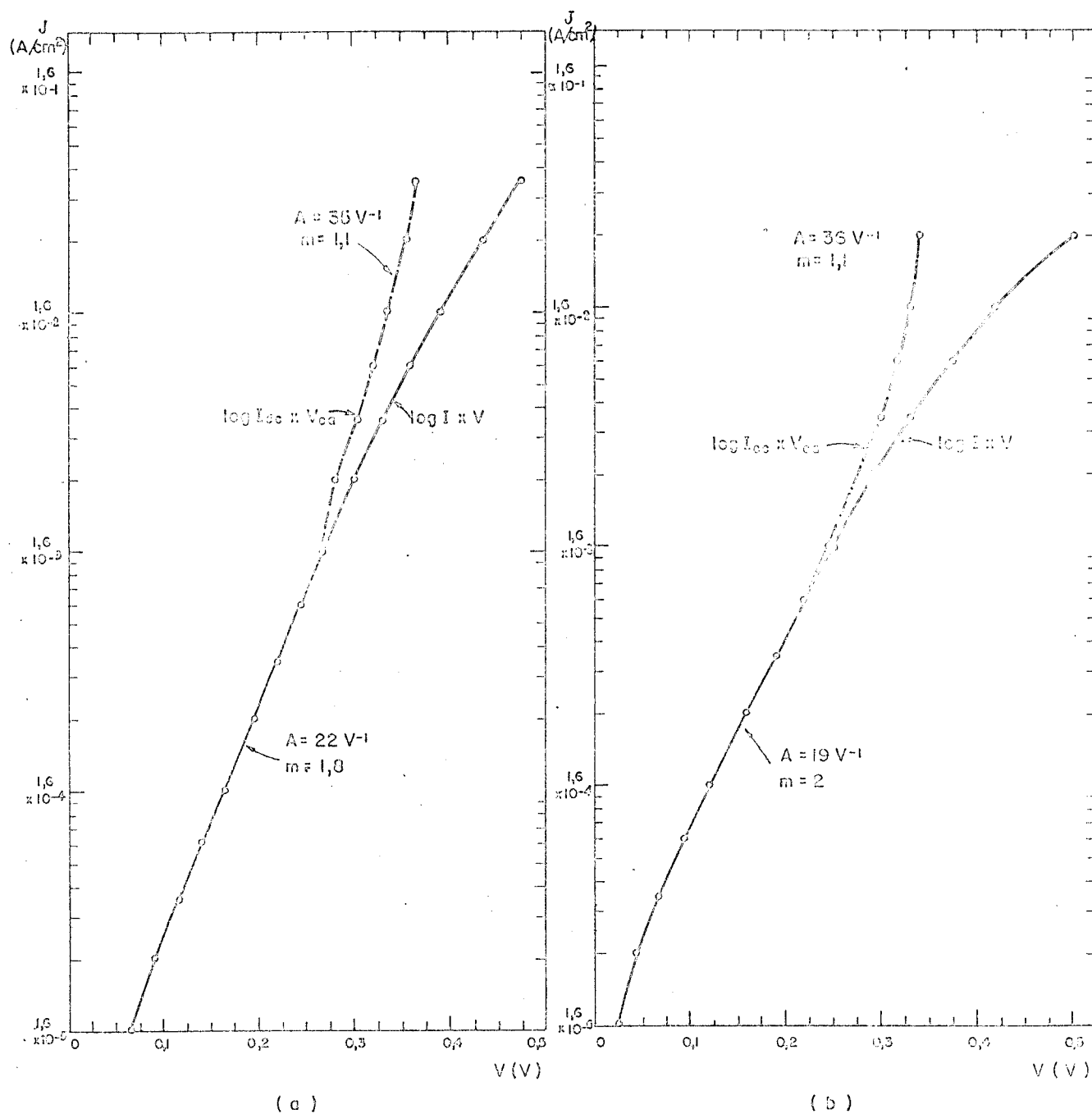


Figura 4.8 - Curvas $\log I_{cc} \propto V_{cc}$ e $\log I \propto V$ para heterojunções do $\text{SnO}_2 / \text{Si-n}$, à temperatura ambiente: a) Amostra E705A (área: $6,25 \text{ mm}^2$, resistividade do silício: $0,25 \Omega \text{ cm}$); b) Amostra EG30C31 (área: $6,25 \text{ mm}^2$, resistividade do silício: $5,4 \Omega \text{ cm}$).

Características C x V

Medidas da capacitância incremental das heterojunções na região de polarização reversa foram realizadas seguindo-se os procedimentos descritos na seção 2.3.6. As medidas foram realizadas para as frequências do sinal senoidal de 1 KHz, 10 KHz e 1 MHz.

A fig. 4.9 ilustra resultados típicos de capacitância incremental de heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ em função da tensão reversa, tendo como parâmetro a frequência do sinal senoidal de medida. A capacitância nestas amostras não depende da frequência, na faixa por nós estudada.

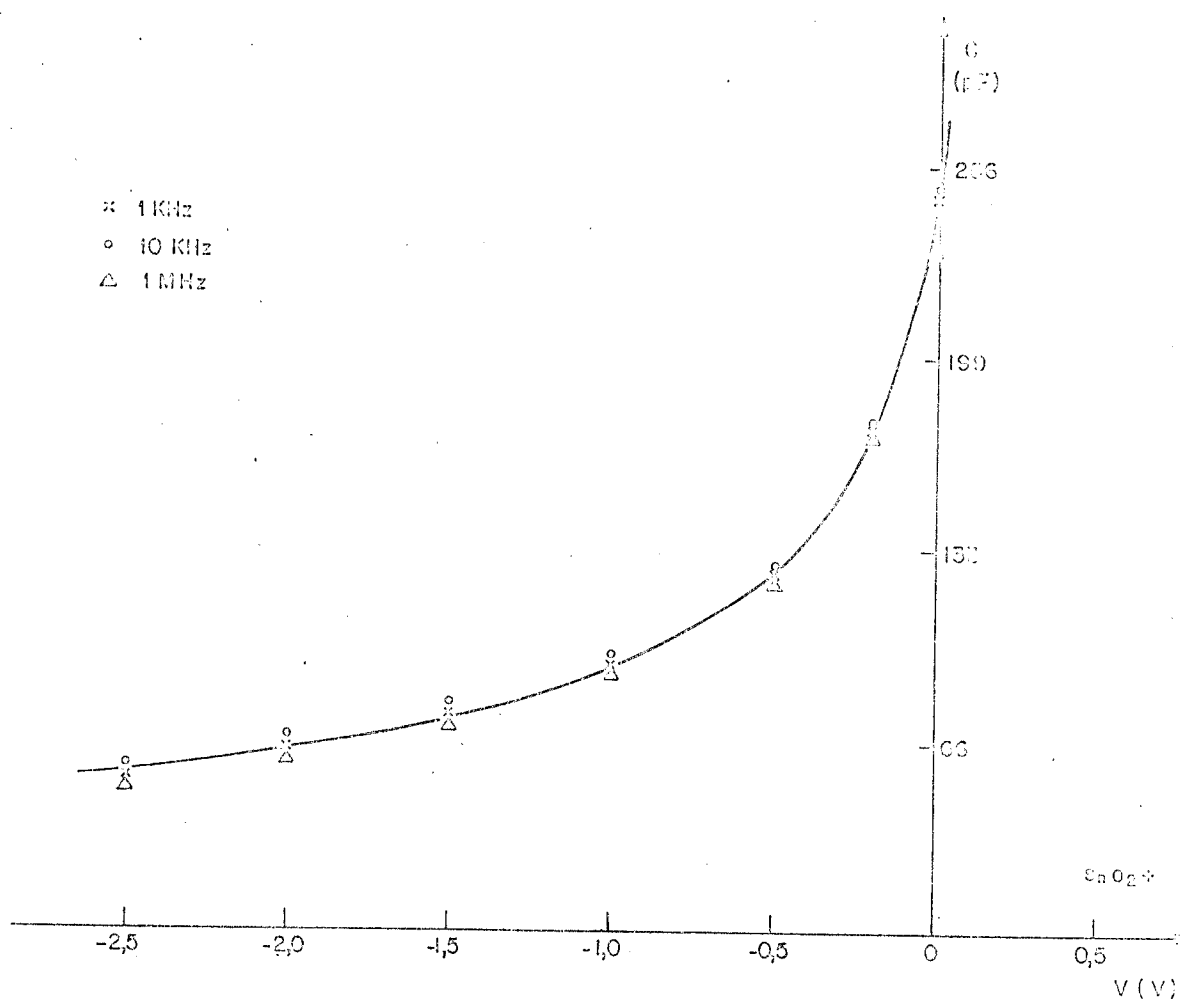


Figura 4.9 - Curvas C x V obtidas em diferentes frequências do sinal de medida de uma heterojunção típica de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ (amostra M630A, área: $0,85 \text{ mm}^2$).

Curvas típicas de $C \times V$ para heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-p}$, medidas a 1 MHz e 10 KHz são mostradas na fig. 4.10. Comparando-as com os da fig. 4.9, pode-se observar que a capacitância destas amostras aumenta bruscamente para tensões reversas inferiores o que nos dispositivos de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ só ocorreu perto de zero volts. Além disso, a capacitância incremental das heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-p}$ depende da frequência do sinal senoidal de medida, observando-se capacitâncias menores para as frequências mais baixas.

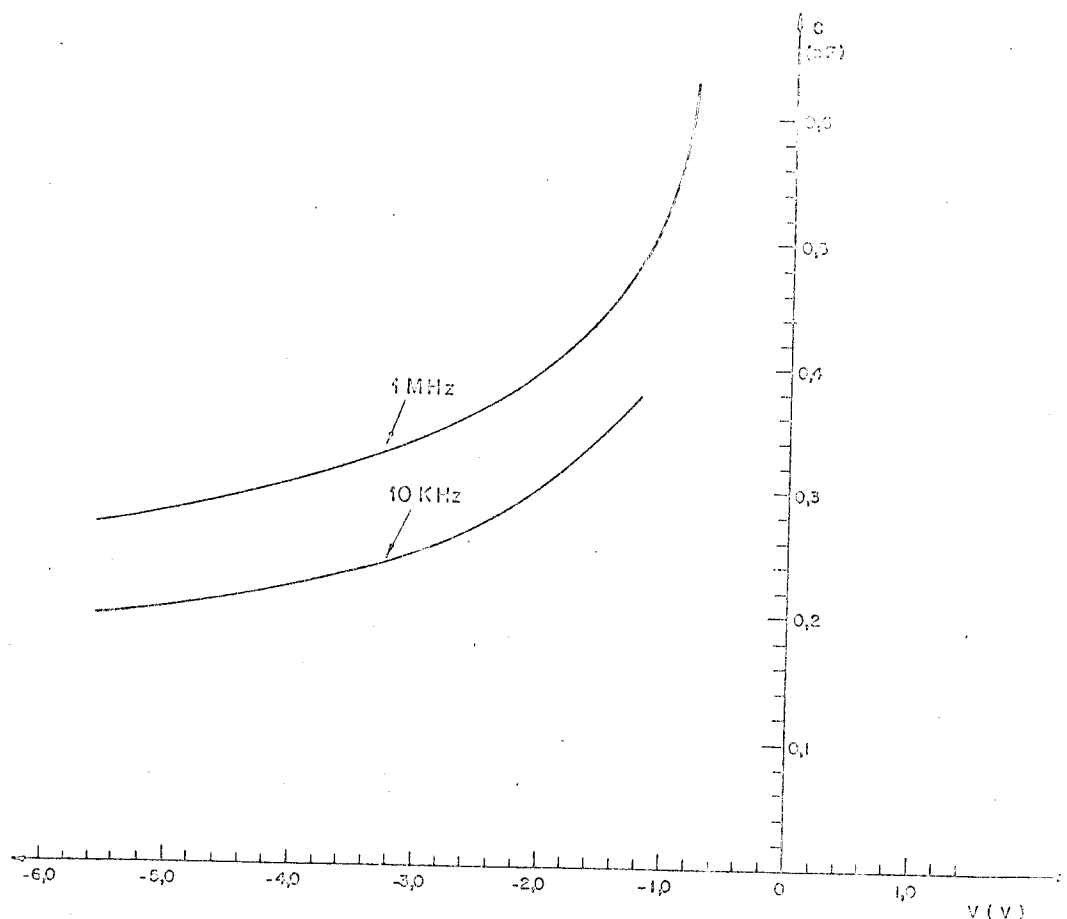


Figura 4.10 - Curvas $C \times V$ em duas frequências para heterojunções $\text{SnO}_2/\text{Si-p}$ (amostra M633Ci, área = $2,2 \text{ mm}^2$)

A partir das características $C \times V$, construíram-se curvas $1/C^2 \times V$. Para heterojunções abruptas, estas curvas são lineares e permitem calcular a concentração de portadores majoritários no substrato N_s e a tensão de difusão V_d , como foi discutido no capítulo I (expressão 1.8).

Nas heterojunções $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ observamos dois tipos de comportamento nas características $1/C^2 \times V$. Nas amostras construídas sobre substratos pouco resistivos (resistividades inferiores a $0,25 \Omega \cdot \text{cm}$), as características $1/C^2 \times V$, mostradas na fig. 4.11, indicam serem estas heterojunções abruptas. A concentração do substrato e a

tensão de difusão obtidas a partir destas curvas são mostradas nas linhas 1 a 6 da tabela IV.5. A tabela IV.5 apresenta também a concentração do substrato obtida a partir das medidas de resistividade. Verifica-se que a concentração de substrato obtida a partir das curvas $1/C^2 \times V$ é sempre superior ao valor determinado pelas medidas de resistividade.

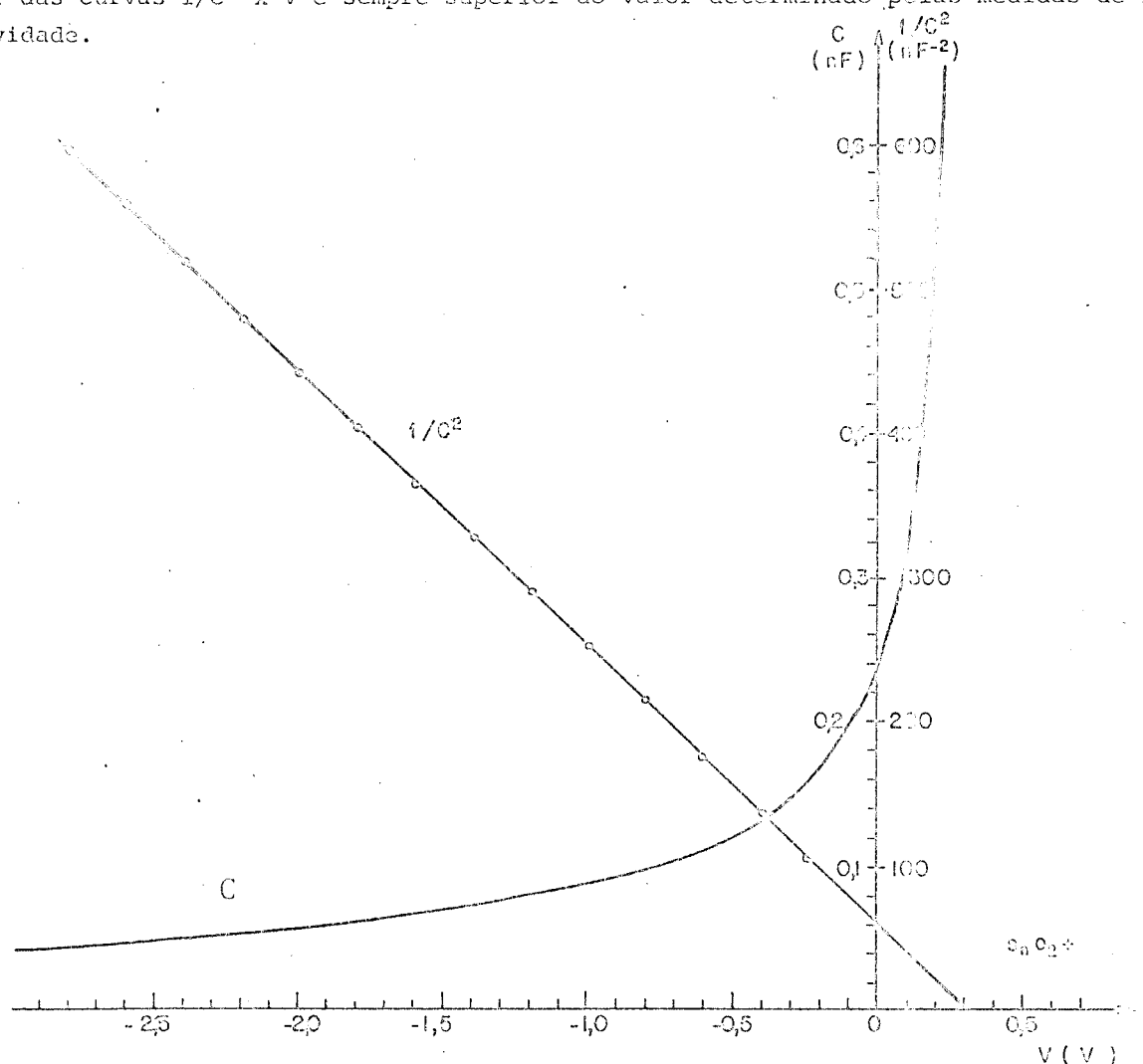


Figura 4.11 - Características $C \times V$ e $1/C^2 \times V$ para heterojunções $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ com baixa resistividade de substrato (amostra M7051, área: $2,00 \text{ mm}^2$, $\rho_{\text{Si}} = 0,25 \Omega \cdot \text{cm}$).

Nas amostras sobre substrato tipo n mais resistivos ($5,4 \Omega \cdot \text{cm}$) observam-se duas regiões distintas nas curvas $1/C^2 \times V$ (fig. 4.12). Para tensões reversas superiores a $1,4 \text{ V}$ as curvas $1/C^2 \times V$ são retas e a concentração de portadores obtida a partir de sua declividade é aproximadamente igual à concentração determinada a partir das medidas de resistividade (ver linhas 7 a 9 na tabela IV.5). As tensões de difusão V_d obtidas a partir das curvas $1/C^2 \times V$ não negativas para estas amostras. Para tensões reversas entre 0 e $1,4 \text{ V}$ a inclinação das curvas $1/C^2 \times V$ diminui com a tensão. Verificamos que nesta faixa as curvas $1/C^{1,5} \times V$ são lineares (ver fig. 4.12) com valores de inclinação mostrados na tabela IV.6 para algumas amostras.

TABELA IV.5 - PROPRIEDADES DE HETEROJUNÇÕES DE SnO_2/Si DETERMINADAS
A PARTIR DE CURVAS $1/C^2 \times V$

LINHA	AMOSTRAS	ÁREA (mm^2)	TIPO DO SUBSTRATO	RESISTIVIDADE ($\Omega \text{ cm}$)	$^{1*}N_S$ (cm^{-3})	$^{2**}N_S$ (cm^{-3})	V_d (V)
1	M706A1	1,27	n	0,044	$4,0 \times 10^{17}$	$7,0 \times 10^{17}$	0,40
2	E706A1	6,25	n	0,044	$4,0 \times 10^{17}$	$8,0 \times 10^{17}$	0,75
3	E760A2	6,25	n	0,044	$4,0 \times 10^{17}$	$7,3 \times 10^{17}$	0,67
4	M7051	2,00	n	0,25	$2,7 \times 10^{16}$	$1,6 \times 10^{17}$	0,31
5	E705A	6,25	n	0,25	$2,7 \times 10^{16}$	$3,6 \times 10^{16}$	0,71
6	E705B	6,25	n	0,25	$2,7 \times 10^{16}$	$3,8 \times 10^{16}$	0,40
7	M630D1 ³	1,50	n	5,4	$8,0 \times 10^{14}$	$7,5 \times 10^{14}$	- 0,40 ^{4****}
8	M630D2 ³	1,00	n	5,4	$8,0 \times 10^{14}$	$7,6 \times 10^{14}$	- 0,63 ^{4****}
9	MHIB2 ³	1,50	n	5,4	$8,0 \times 10^{14}$	$6,0 \times 10^{14}$	- 0,45 ^{4****}
10	M633C1	2,20	p	0,19	$1,7 \times 10^{17}$	$1,1 \times 10^{16}$	0,72
11	M633B1	0,60	p	0,19	$1,7 \times 10^{17}$	$2,0 \times 10^{16}$	0,77
12	M633D1	1,20	p	0,19	$1,7 \times 10^{17}$	$1,8 \times 10^{16}$	0,54
13	M633D2	1,00	p	0,19	$1,7 \times 10^{17}$	$2,4 \times 10^{16}$	0,52
14	E4912	9,00	p	0,15	$3,0 \times 10^{17}$	$1,0 \times 10^{17}$	0,20

*1. Valor obtido a partir da resistividade do substrato.

**2. Valor obtido a partir das curvas $1/C^2 \times V$.

***3. Valor obtido a partir das curvas $1/C^2 \times V$ para tensões reversas superiores a 1,5 V.

****4. Valores negativos de V_d correspondem a interseções das curvas $1/C^2 \times V$. Com o eixo das tensões para tensões de polarização reversa.

TABELA IV.6 - VALORES DE $d(1/C^{1,5})/dV$ PARA HETEROJUNÇÕES $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$
SOBRE SUBSTRATOS DE ALTA RESISTIVIDADE (5,4 $\Omega \cdot \text{cm}$) E
TENSÕES REVERSAS ENTRE 0V E 1,4V.

AMOSTRA	ÁREA mm^2	$d(1/C^{1,5})/dV$ $\text{nF}^{-1,5} \text{ V}^{-1}$	$d(1/C_A^{1,5})/dV$ [†] $\text{nF}^{-1,5} \text{ V}^{-1} \text{ mm}^{1,5}$
A630D1	1,50	-15,9	29,2
M630D2	1,00	-21,4	21,4
M630A2	0,85	-29,8	23,4
M630D7	1,50	-14,7	27

† C_A é a capacitância por unidade de área..

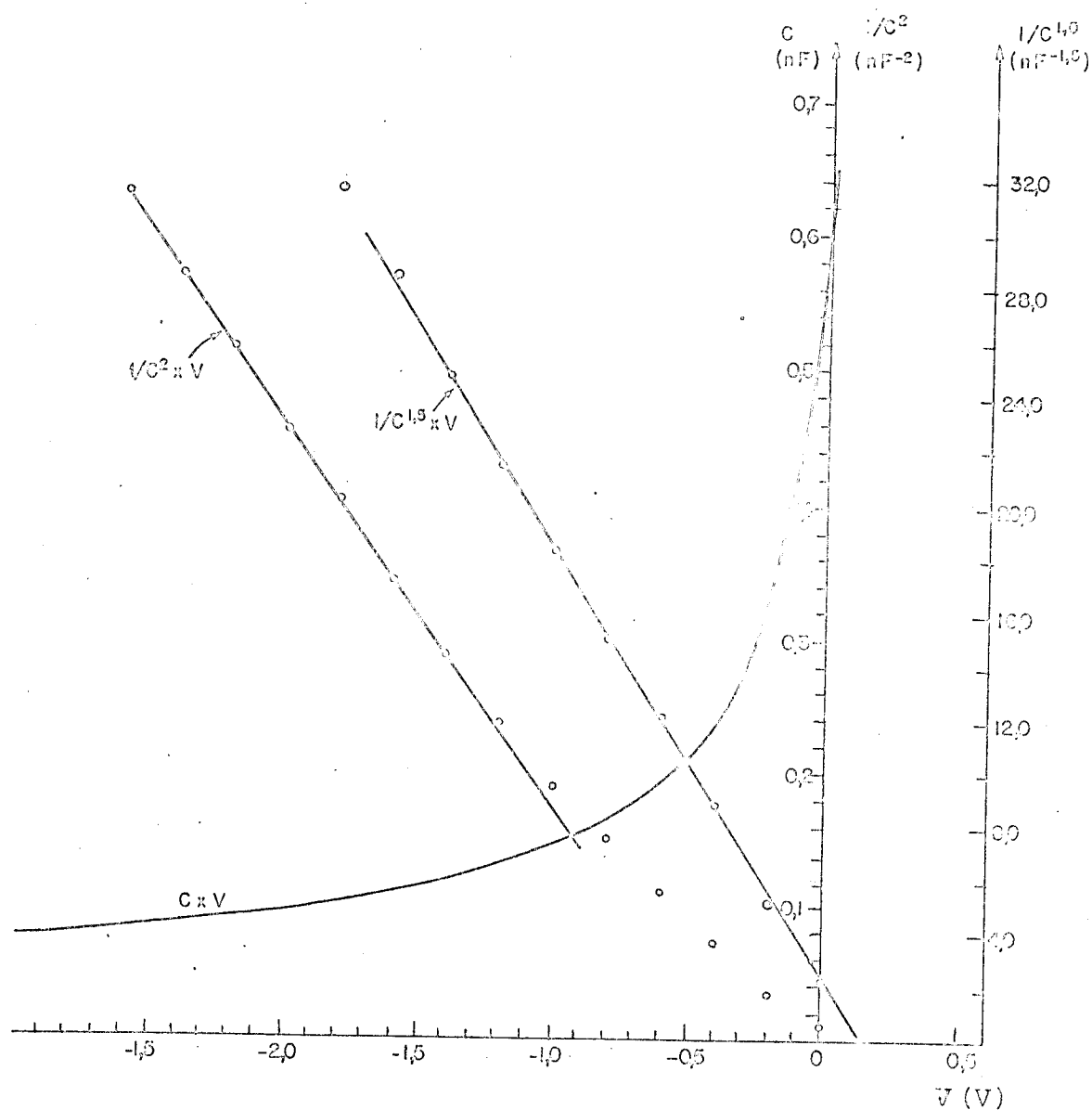


Figura 4.12 - Curvas $C \times V$, $1/C^2 \times V$ e $1/C^{1,5}$ para heterojunções $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ com resistividade de substratos igual a $5,4 \Omega \cdot \text{cm}$ (amostra M630D1, área = $1,50 \text{ mm}^2$).

As curvas $1/C^2 \times V$ foram ainda traçadas a partir das características $C \times V$ medidas a 1MHz, para heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{S-p}$ cujos substratos têm resistividades da ordem de $0,2 \Omega \cdot \text{cm}$, conforme ilustrado na fig. 4.13. As curvas $1/C^2 \times V$ para tensões reversas superiores a 1,5 V são lineares. Os valores da tensão de difusão e da concentração do substrato obtidos a partir destas curvas são mostrados nas colunas 10 a 14 da tabela IV.5. Para tensões reversas entre 1,5 V e 0,5 V os gráficos $1/C^2 \times V$ são encurvados para baixo, como mostra a fig. 4.13.

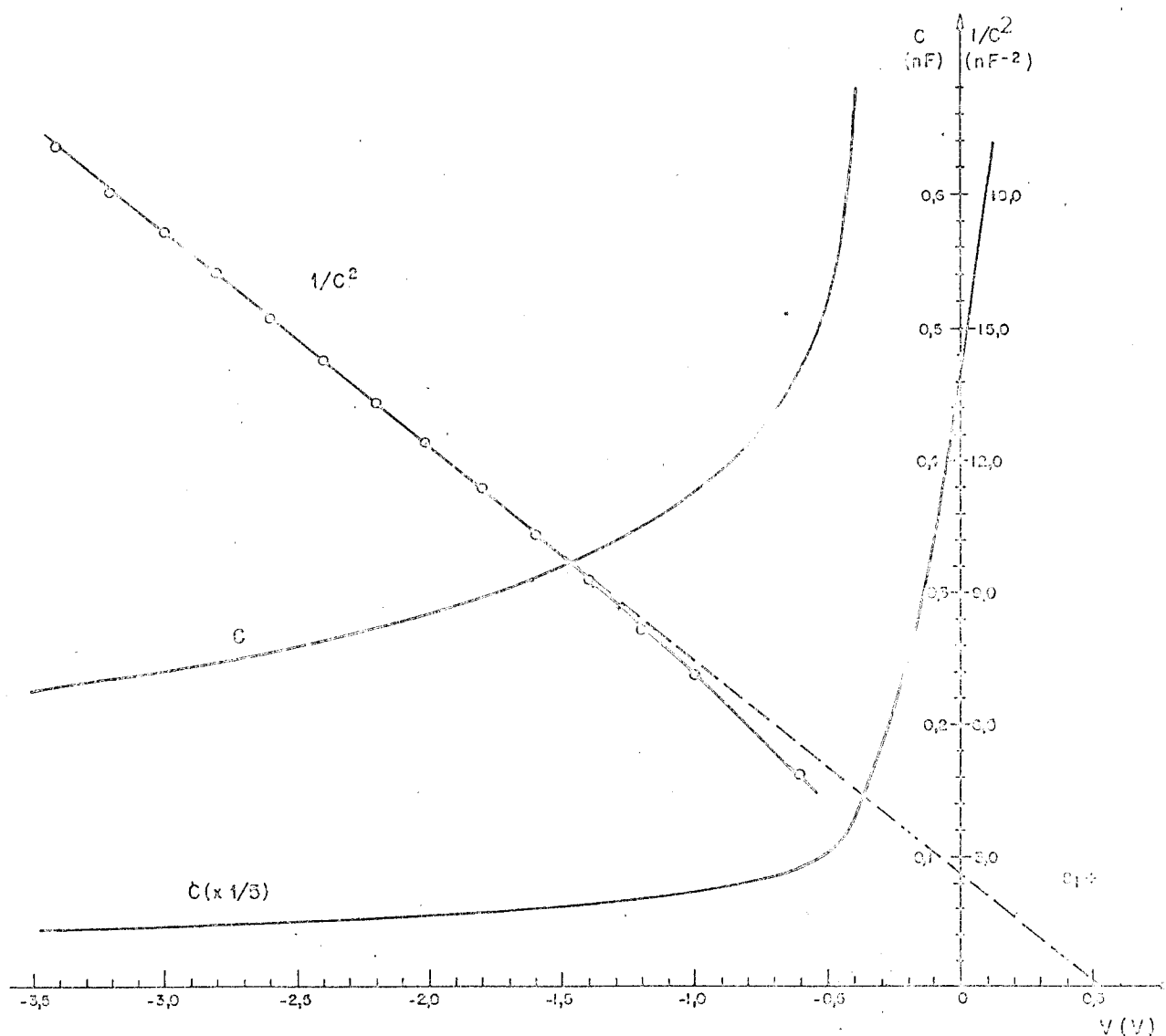


Figura 4.13. - Curvas $C \times V$ e $1/C^2 \times V$ para heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-p}$ para amostra M633D2, área: $1,00 \text{ mm}^2$.

4.5. Instabilidade das Características $I \times V$

Constatamos, ao traçar sucessivas curvas de $I \times V$ de heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$, que a forma destas curvas na região reversa se altera quando se aplicam aos dispositivos tensões reversas superiores a 4 V, observando-se um aumento nos níveis de corrente reversa.

Procurando provocar esta instabilidade das curvas $I \times V$ com a tensão reversa, submetemos uma amostra a esforços de tensão reversa de 4 V, 6 V, 8 V, e 12 V, durante intervalos fixos de 5 minutos. Após cada aplicação de tensão reversa, traçamos as características $I \times V$ do dispositivo, que são mostradas na fig. 4.14. Podemos verificar que a corrente reversa se desloca para valores mais altos à medida que aumentamos o esforço de tensão aplicada à heterojunção. As alterações começam a ser observadas quando os esforços de tensão reversa se tornam superiores a aproximadamente 4 V. Por outro lado, não constatamos a volta posterior às características $I \times V$ originais.

Empregando o arranjo experimental da fig. 2.6, traçamos curvas $\log I \times V$ na região reversa (fig. 4.15) de amostras $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ previamente submetidas a esforços de tensão reversa. Comparando-se estas curvas com as características $\log I \times V$ de amostras não submetidas a esforços de tensão reversa, pode-se observar que a corrente reversa é muito maior no primeiro caso. Além disso, a corrente reversa nos dispositivos submetidos a esforços de tensão aumenta quando a temperatura diminui, comportamento oposto ao observado nos dispositivos não submetidos a esforços de tensão.

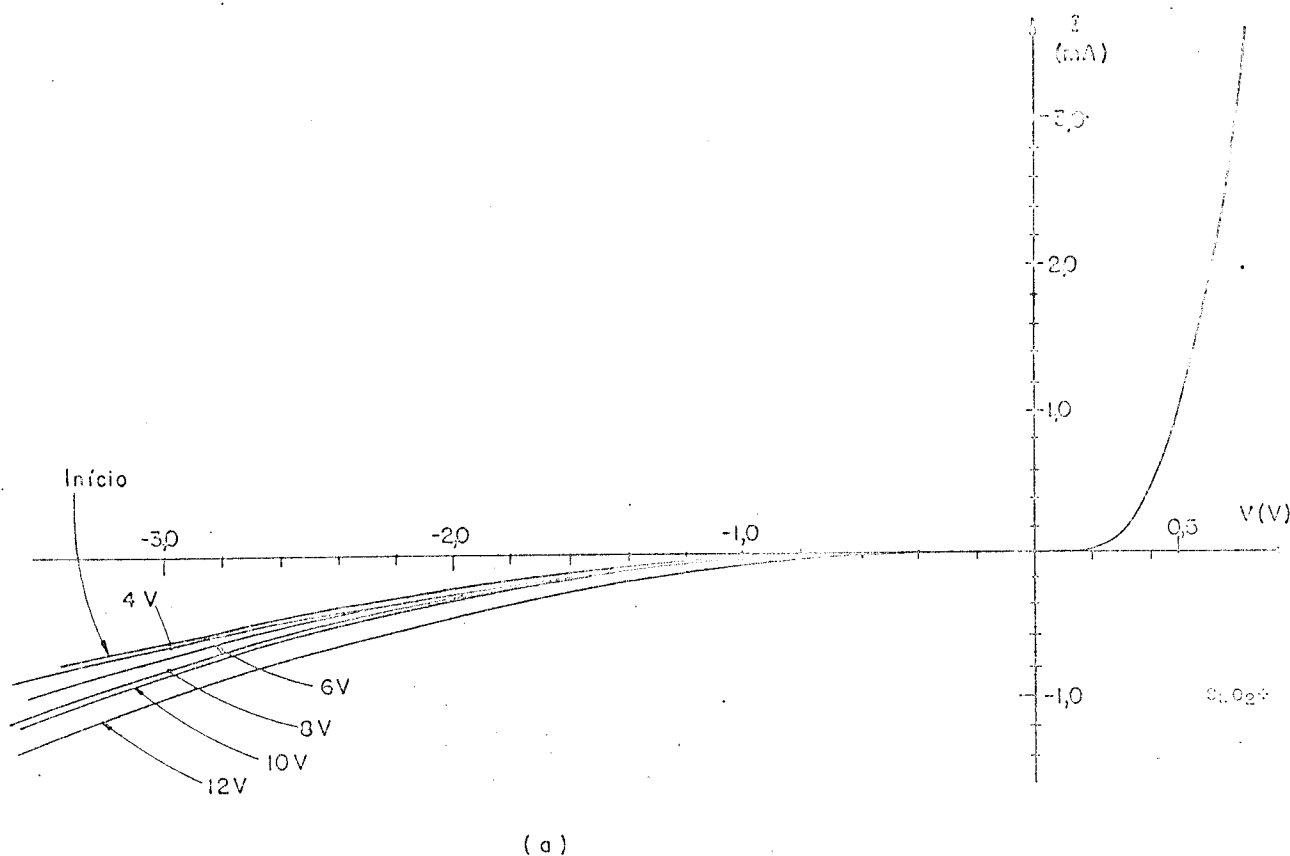


Figura 4.14 - Curvas $I \times V$ de heterojunções $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ após a aplicação de esforços de tensão reversa de 4 V, 6 V, 8 V, 10 V e 12 V, durante intervalos de 5 minutos. (amostra M630D2).

Apresentamos na fig. 4.16 curvas $I \times V$ para heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-p}$, obtidas antes e após a aplicação de altas tensões reversas. Ao contrário dos dispositivos $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ não constatamos alterações apreciáveis nestas características $I \times V$.

Tendo em vista os fatos expostos acima, durante as medidas de caracterização das heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ não aplicamos sobre os dispositivos tensões reversas superiores a 3 V, evitando desta forma, alterações em suas características $I \times V$.

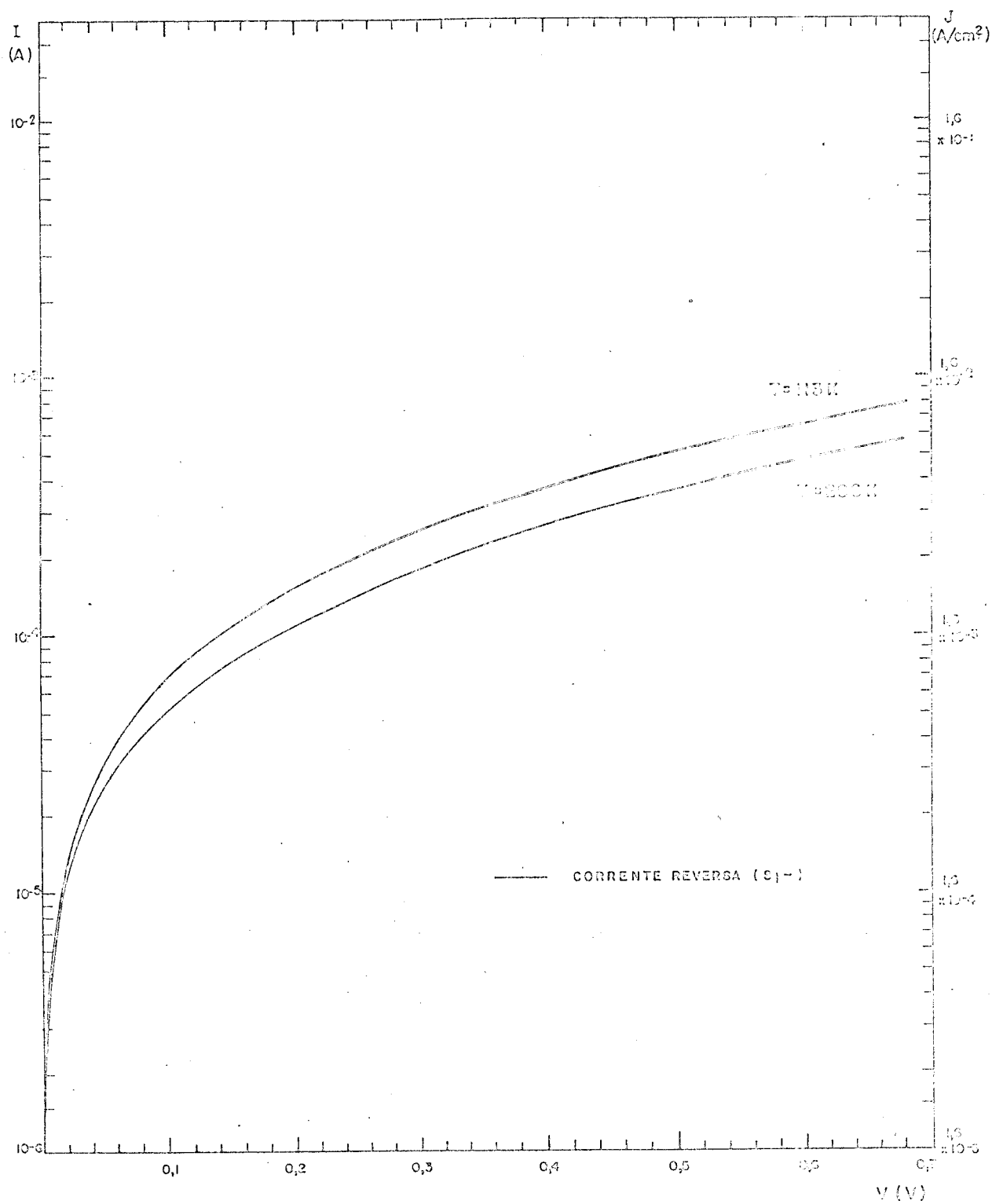


Figura 4.15 - Curvas $\log I \times V$ na região reversa em duas temperaturas, para heterojunções $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ submetidas a esforços de corrente e tensão (amostra E630C11, área = $6,25 \text{ mm}^2$).

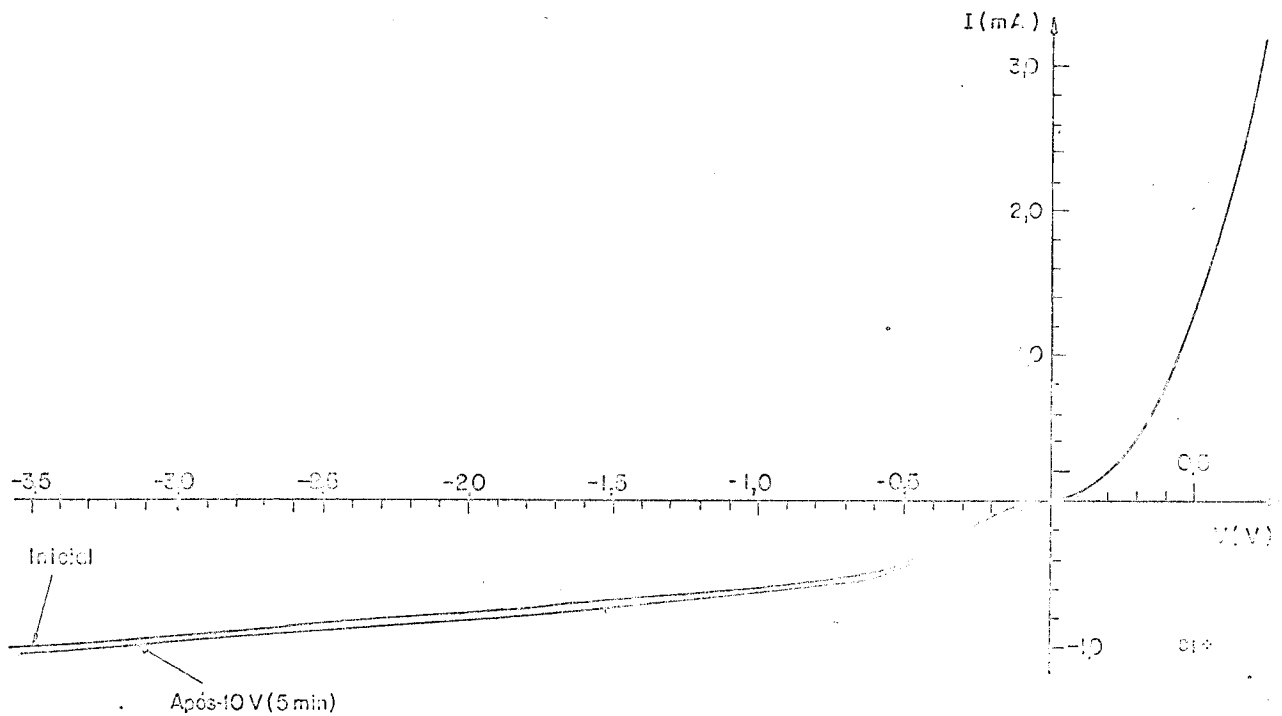


Figura 4.16 - Características $I \times V$ de heterojunção $\text{SnO}_2/\text{Si-p}$ depois da aplicação de tensão reversa (amostra M633D1).

4.6. Resposta Espectral

Seguindo o procedimento delineado na seção 2.3.7, medimos a resposta espectral de heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$. Resultados para heterojunções com alta resistividade de substrato ($\rho_{\text{Si}} = 5,4 \Omega\text{cm}$) e com baixa resistividade de substrato ($\rho_{\text{Si}} = 0,44 \Omega\text{cm}$) são mostrados na fig. 4.17 (gráficos A e B, respectivamente). Na mesma figura plotamos também a resposta espectral da célula de (homojunção n-p) EGG - Padrão D1, empregada para a calibração da intensidade de radiação AML. Pode-se constatar que na região infravermelha próxima ($\lambda > 700 \text{ nm}$) a resposta espectral relativa é melhor para a heterojunção sobre substrato mais resistivo (curva A), e seu valor se aproxima da resposta espectral da célula de homojunção (curva C). Na região de comprimentos de onda curtos ($\lambda < 600 \text{ nm}$) a situação se inverte, obtendo-se melhor resposta espectral nas amostras sobre substratos pouco resistivos (curva B). Nesta região, ambas as heterojunções apresentam resposta espectral superior a da célula de homojunção (curva C).

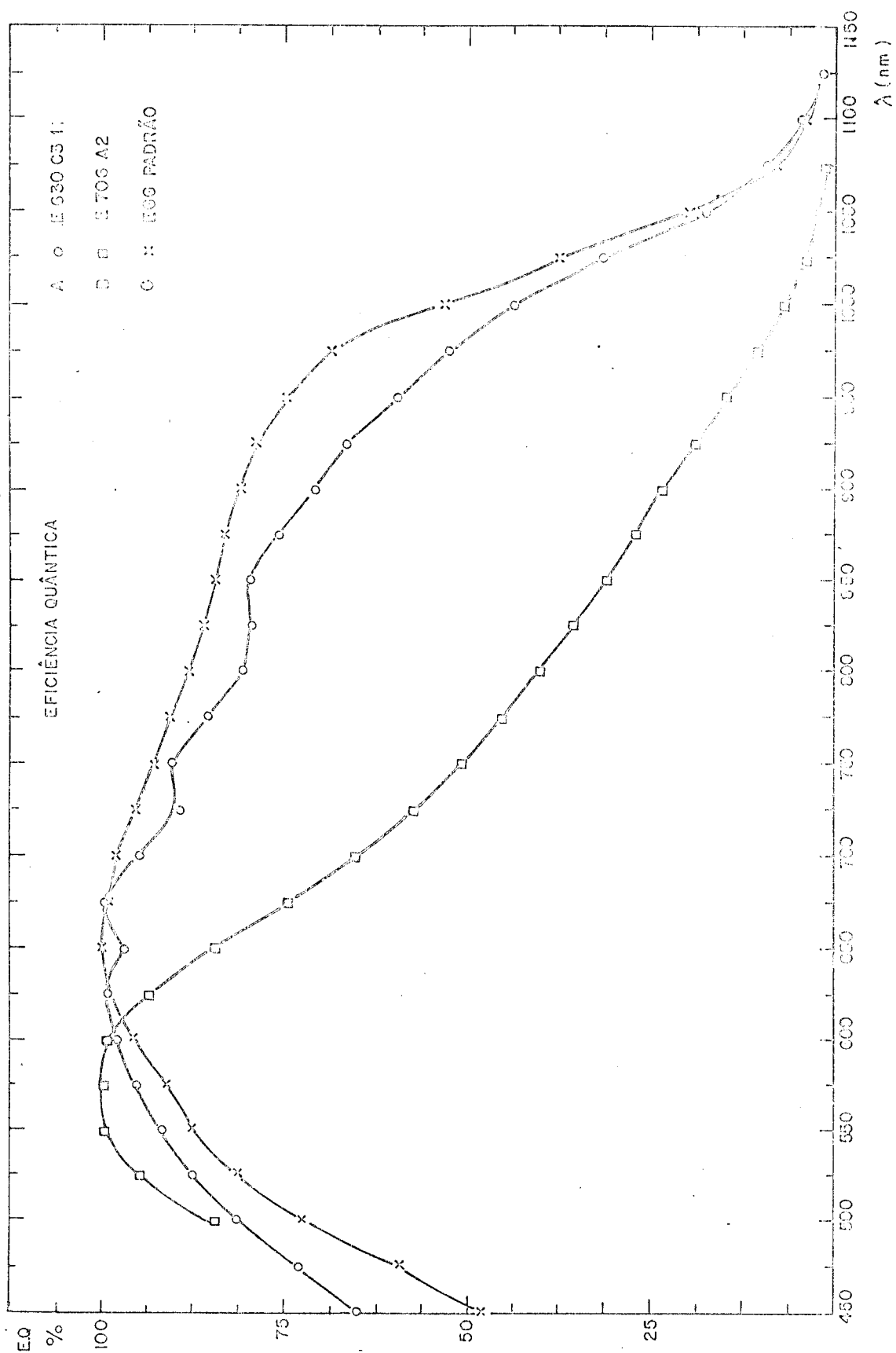


Figura 4.17 - Resposta espectral relativa para heterojunções SnO₂/Si-n com resistividade de substrato de 5,4 Ω.cm (curva A) e 0,044 Ω.cm (curva B) e para a célula solar de homojunção EGG - Padrão DI (curva C).

REFERÊNCIAS

- [1] R.J. Handy, "Theoretical Analysis of the Series Resistance of a Solar Cell", Solid State Electronics 10, 765 (1967).
- [2] N. Convers Wyeth, "Sheet Resistance Component of Series Resistance in a Solar Cell as a Function of Grid Geometry", Solid-State Electronics 20, 629 (1977).

CAPÍTULO V

ANÁLISE DOS RESULTADOS

Analisaremos neste capítulo os resultados experimentais apresentados nos dois capítulos anteriores, procurando interpretá-los com base nos modelos apresentados no capítulo I.

5.1. Filmes Finos de SnO_2

O processo de deposição de filmes de dióxido de estanho estudado caracteriza-se por sua simplicidade e baixo custo, dispensando equipamentos sofisticados e operando em temperaturas inferiores a 500°C . A taxa de deposição do filme depende da temperatura dos substratos e pode atingir valores bastante altos. No nosso caso a taxa de gotas em 20 por minuto, chegamos até a 100 nm por minuto, conforme se pode observar nos resultados da fig. 3.1.

As medidas realizadas em filmes depositados com diferentes fluxos parciais de oxigênio não apresentaram diferenças sensíveis na taxa de deposição nem nas propriedades elétricas e ópticas obtidas. Estes resultados indicam que a concentração de oxigênio, proveniente da decomposição dos compostos orgânicos presentes na câmara de deposição e do próprio ambiente (a câmara não é totalmente vedada), é suficientemente alta para oxidar totalmente o tetracloreto de estanho.

Os filmes de SnO_2 estudados são policristalinos, aderentes aos substratos e com granulações inferiores a 100 nm, conforme observado ao microscópio eletrônico de varredura. Partículas de aproximadamente 1 μm aparecem em algumas regiões dos filmes, mas em densidades inferiores a 5 partículas por cm^2 .

A análise qualitativa por microsonda eletrônica em filmes depositados sobre silício revelou traços de cloro, além dos picos do estanho e do silício do substrato. A presença do antimônio foi detetada nos filmes dopados.

Os filmes são semicondutores do tipo n. Sua resistividade depende da temperatura dos substratos durante a deposição e atinge valores mínimos, entre 2,0 e 4,0 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$, para temperaturas em torno de 400°C (seção 3.3). A resistividade pode ser diminuída mediante a adição de tricloreto de antimônio na solução de deposição em concentrações molares entre 0,1 m/o e 1 m/o em relação ao tetracloreto de estanho, como indicam os resultados apresentados na seção 3.3. Não estudamos a dependência da concentração e da mobilidade de portadores com a temperatura de deposição ou com a concentração de antimônio. Tais investigações poderão elucidar os mecanismos de condução de corrente nestes filmes. É provável também que o cloro, presente na solução de deposição e detetado nos filmes por microsonda eletrônica desempenhe um papel importante no processo

está em princípio fora de nosso controle no processo de deposição utilizado.

A transmitância óptica dos filmes na faixa de 500 a 1200 nm é sempre superior a 85%. O índice de refração, nesta faixa, apresentou valores entre 1,7 e 2,0, os quais são convenientes para emprego desses filmes em camadas antirefletoras sobre silício. A banda proibida dos filmes foi determinada como sendo de largura igual a 4,1 eV sendo que o principal mecanismo identificado na absorção foi o de transição direta (seção 3.4).

As propriedades ópticas dos filmes dependem da temperatura dos substratos durante a deposição e da concentração de antimônio, no caso de filmes dopados. Tanto o aumento da temperatura dos substratos entre 300 e 400°C quanto o aumento da concentração molar de SbCl_3 entre 0,01 m/o e 1 m/o diminuem o índice de refração e a transmitância óptica para comprimentos de onda entre 1200 nm e 2500 nm.

A determinação das propriedades dos filmes finos de SnO_2 em função da temperatura de deposição e da concentração de antimônio como dopante, apresentadas no capítulo III, foi efetuada com o objetivo de se estabelecer as condições de deposição dos filmes para a confecção das heterojunções, especificadas na seção 4.1.

5.2. Heterojunções $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$

O sentido de condução direta nas heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ (fig. 4.1a) ocorre quando o filme de SnO_2 é polarizado positivamente em relação ao silício. Nos dispositivos de $\text{SnO}_2/\text{Si-p}$ (fig. 4.1b) a condução direta se dá quando o silício é polarizado positivamente em relação ao filme. Em ambos os casos, o sentido de retificação está de acordo com os diagramas de bandas de energia mostrados na fig. 1.10. Estes diagramas mostram a diminuição da barreira de energia pela aplicação de um potencial positivo entre o filme de SnO_2 e o silício, nas heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ e pela aplicação de um potencial positivo entre o silício e o filme de SnO_2 , nas heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-p}$. Os resultados obtidos para as características I x V (fig. 4.1) mostram também que os dispositivos de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ possuem características de retificação superiores às das heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-p}$.

A corrente na região reversa apresenta comportamentos diferentes nos dispositivos sobre substratos n e naqueles sobre substratos p. Nas heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-p}$ a corrente reversa aumenta bruscamente para tensões reversas entre 0 e 0,4 V e varia linearmente com a tensão, para tensões reversas superiores (fig. 4.1a). A região linear, correspondente a uma condutância incremental da ordem de 1 K Ω , pode estar relacionada a fugas de corrente por caminhos resistivos em paralelo com a heterojunção, como por exemplo os criados por efeitos de superfície. Nas heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ a corrente reversa é pequena até tensões da ordem de 1 V. Para tensões reversas superiores a corrente aumenta com a tensão, como se pode observar na fig. 4.1a. Nesta região a corrente é pouco sensível à temperatura (fig. 4.6), estando provavelmente relacionada a mecanismos de condução não térmicos, como é o caso dos mecanismos de tunelamento de portadores através da barreira de energia na banda de condução da heterojunção. Na região reversa constatamos que as características I x V das heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$

se alteram quando as amostras são submetidas a altas tensões reversas, conforme discutido na seção 4.5. As heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-p}$ não apresentam este comportamento de instabilidade das características $I \times V$ pela aplicação de esforços de tensões reversas. Não realizamos ensaios adicionais nas heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ que nos permitissem determinar as causas dessa instabilidade.

Sob iluminação AML há, para ambos os tipos de heterojunção, um acréscimo na corrente reversa da ordem de 30 mA/cm^2 (fig. 4.1). Nos dispositivos de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ as curvas $I \times V$ sob iluminação são paralelas às curvas de escuro, como se pode observar na fig. 4.1a. Nas heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-p}$, por outro lado, há forte supressão de fotocorrente para tensões reversas próximas de zero volts, como indica a fig. 4.1b. A região onde ocorre a supressão coincide com o intervalo de tensões onde a corrente reversa varia rapidamente com a tensão. A supressão de fotocorrente pode estar relacionada com a presença de uma camada isolante de óxido de silício na interface SnO_2/Si , formada pela oxidação da superfície do substrato. Esta camada, conforme discutimos nas seções 1.3 e 1.4, pode ser suficientemente espessa para bloquear o fluxo de portadores fotogerados (elétrons, no caso), os quais se recombinariam com lacunas do silício, provocando a supressão a fotocorrente. Como resultado, estes dispositivos apresentam valores muito pequenos para a corrente de curto-circuito e para a tensão de circuito aberto, e sua eficiência de conversão sob radiação AML é inferior a 0,1%. É interessante observar que nas heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$, que passarem pelas mesmas etapas de confecção que as heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-p}$, não observamos supressão de fotocorrente.

As melhores células solares de heterojunção de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ foram as construídas sobre substratos de silício de alta resistividade ($\sim 5,4 \Omega \cdot \text{cm}$). Estes dispositivos apresentam tensões de circuito aberto superiores a 400 mV e altas densidades de corrente de curto-circuito, da ordem de 30 mA/cm^2 (tabela IV.2). Os melhores dispositivos apresentam eficiência de 6% em condições AML. Nestes cálculos, a área considerada inclui a parte recoberta pela metalização, que corresponde a aproximadamente 13% da área total no caso das amostras do tipo E da tabela IV.2. Nestas heterojunções, contribuem para a alta densidade de corrente de curto-circuito além do efeito antirefletor do filme de SnO_2 , a elevada resposta espectral (fig. 4.17). Nas heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ construídas sobre substratos mais condutivos é menor a densidade de corrente de curto-circuito, a tensão de circuito condutivos é menor a densidade de corrente de curto-circuito, a tensão de circuito aberto e a eficiência de conversão sob condições AML. Este resultado está de acordo com a menor resposta espectral, como mostra a fig. 4.17.

A resposta espectral das heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$, apresentada na fig. 4.17, tem seu pico para comprimentos de onda entre 550 nm e 700 nm, próximo da região em que é máximo o número de fótons por intervalo de comprimento de onda do espectro solar, conforme ilustra a fig. 1.2. Nos comprimentos de onda longos (superiores a 700 nm) as heterojunções construídas sobre substratos mais resistivos possuem melhor resposta espectral, como se pode observar comparando as curvas A e B da fig. 4.17. Os comprimentos de onda longos são absorvidos no corpo do substrato de silício, e os portadores minoritários fotogerados devem se difundir até a região ativa para produzir fotocorrente. Nos substratos mais resistivos estes portadores possuem maior comprimentos de difusão e conseqüentemente uma maior fração deles consegue atingir a zona ativa antes de se recombinar com elétrons do substrato, de acordo com o modelo descrito na seção 1.3. Na região de comprimentos de onda curtos (inferiores a 600 nm) as heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ construídas sobre substratos pouco resistivos apresentaram melhor resposta espec-

tral (fig. 4.17). O campo elétrico na região de depleção de heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ é tanto mais intenso quanto menor for a resistividade do substrato de silício. Maiores campos elétricos nestas heterojunções podem separar de maneira mais eficiente os portadores foto-gerados na região de depleção, aumentando a resposta espectral para comprimentos de onda curtos. Comparando-se a resposta espectral nos comprimentos de onda curtos de heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ (curvas A e B da fig. 4.17) com as de uma homojunção de $\text{Si-n}^+/\text{Si-p}$ (curva C da fig. 4.17), pode-se verificar a melhor resposta espectral para os primeiros dispositivos. Nas heterojunções de $\text{Si-n}^+/\text{Si-p}$ os fótons de comprimentos de onda curtos são absorvidos próximo à superfície do silício n^+ , e as lacunas foto-geradas devem se difundir através da região n^+ , normalmente de baixo comprimento de difusão, até a junção. Como resultado, uma grande fração destes portadores se recombina antes de atingir a junção, e a resposta espectral das homojunções é pequena nesta faixa de comprimentos de onda. Nas heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ os fótons com comprimentos de onda curtos (mas com energia inferior à largura da banda proibida do filme de SnO_2) são absorvidos na região de depleção, gerando pares que são separados pelo forte campo elétrico aí presente.

Analisando-se os resultados da tabela IV.2 pode-se verificar que os principais fatores limitantes de desempenho das heterojunções como células solares são sua baixa tensão de circuito aberto, entre 250 mV e 450 mV em condições AM1, e o pequeno fator de forma FF de suas características $I \times V$, da ordem de 40%. As boas células solares de homojunção, por sua vez, atingem tensões de circuito aberto superiores a 500 mV e fatores de forma maiores que 80% [1]. A degradação do fator de forma das heterojunções está relacionada com a alta resistência série dos dispositivos construídos, como se pode observar a partir da tabela IV.3. A principal contribuição à resistência série provém do fluxo lateral de corrente no filme fino de SnO_2 , como atestam os resultados da seção 4.2. A resistência série pode ser reduzida utilizando-se filmes de SnO_2 mais espessos, para a redução da sua resistência de folha. A nova espessura deve ser escolhida de forma a minimizar a reflexão na superfície da célula. Outra solução para a redução da resistência série é o emprego de uma grade de contato com menor espaçamento entre as fitas de metalização, com a qual se poderia obter menor resistência série para um dado valor resistência de folha do filme de SnO_2 .

As heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ apresentam dois comportamentos em suas características $\log I \times V$ em função da temperatura, na região de polarização direta. Em baixas densidades de corrente (inferiores a $2 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$), correspondentes à região I da fig. 4.6, as curvas $\log I \times V$ são retas com inclinação que depende da temperatura. Na região de altas densidades de corrente (superiores a $2 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$), correspondentes à região II da fig. 4.6, as características $\log I \times V$ evidenciam menor taxa de crescimento da corrente com a tensão.

A fim de facilitar a discussão que se segue sobre os mecanismos de corrente de saturação e sua dependência com a temperatura recapitularemos aqui brevemente os quatro mecanismos expostos na seção 1.3 do capítulo I. O primeiro deles é a emissão termiônica de portadores majoritários sobre a barreira de potencial (eq.1.10), segundo a qual a dependência da corrente de saturação com a temperatura é da forma:

$$J_s \propto T^2 \exp \left(- \frac{\Delta E_c - \phi_0}{kT} \right) \quad (5.1)$$

A presença de uma camada isolante na interface SnO_2/Si não altera esta dependência de J_s com a temperatura, conforme indica a componente J_e da expressão 1.17.

O segundo mecanismo importante é a geração e recombinação de portadores na região de depleção, cuja relação corrente-tensão é expressa pela eq. 1.12. Segundo este modelo, a dependência da densidade de corrente de saturação com a temperatura é

$$J_s \propto T^{3/2} \exp \left(-\frac{E_{gs}}{kT} \right) \quad (5.2)$$

Nas heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ onde existe uma camada isolante interfacial, a injeção de lacunas no substrato n e sua posterior difusão pode ser suficientemente alta para que este mecanismo seja dominante na determinação da relação corrente-tensão nestes dispositivos, como indica a expressão 1.17. Neste caso, a dependência da corrente de saturação com a temperatura é semelhante à mostrada na expressão 1.11 (trocando-se n_{po} por p_{no}), e crescida de um fator $e^{\Delta/kT}$:

$$J_s \propto \exp \left(-\frac{E_{gs} + \Delta}{kT} \right) \quad (5.3)$$

Também importantes na condução de corrente são os mecanismos combinados de recombinação e tunelamento em múltiplas etapas através da região de depleção, discutidos na seção 1.3. Segundo este modelo, a densidade de corrente J_s varia exponencialmente com a temperatura (eq. 1.15).

$$J_s \propto \exp BT \quad (5.4)$$

Para determinar os mecanismos de condução de corrente sob polarização direta nas heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$, estudamos o comportamento com a temperatura da densidade de corrente de saturação J_s , obtida extrapolando-se as retas $\log I \times V$ da região I da fig. 4.6 para $V = 0V$. Com os valores de J_s mostrados na tabela IV.4 traçamos os gráficos de $\log (J_s/T^2) \times 1/T$ e de $\log (J_s/T^{3/2}) \times 1/T$ (fig. 5.1i e ii), os quais nos permitem verificar a aplicabilidade dos modelos de emissão termiônica sobre a barreira de potencial (eq. 5.1) e de geração e recombinação (eq. 5.2), respectivamente. Em ambos os casos, os gráficos são formados por dois segmentos de reta com intersecção no ponto de temperatura igual a 153K. Medindo a declividade do gráfico $\log (J_s/T^2)$ em cada região linear, estimamos a constante $\Delta E_c - \phi_o$, supondo válida a eq. 5.1. Verificamos que mesmo para a faixa de temperaturas entre 153K e 296K, onde a inclinação do gráfico i da fig. 5.1 é maior, o valor estimado de $\Delta E_c - \phi_o$ é de apenas 0,14eV, muito inferior ao valor publicado por outros autores (ref. 28 e 29 do capítulo I) de 0,6 eV (ver fig. 1.10). Por outro lado, o coeficiente angular dos gráficos $\log (J_s/T^{3/2}) \times 1/T$

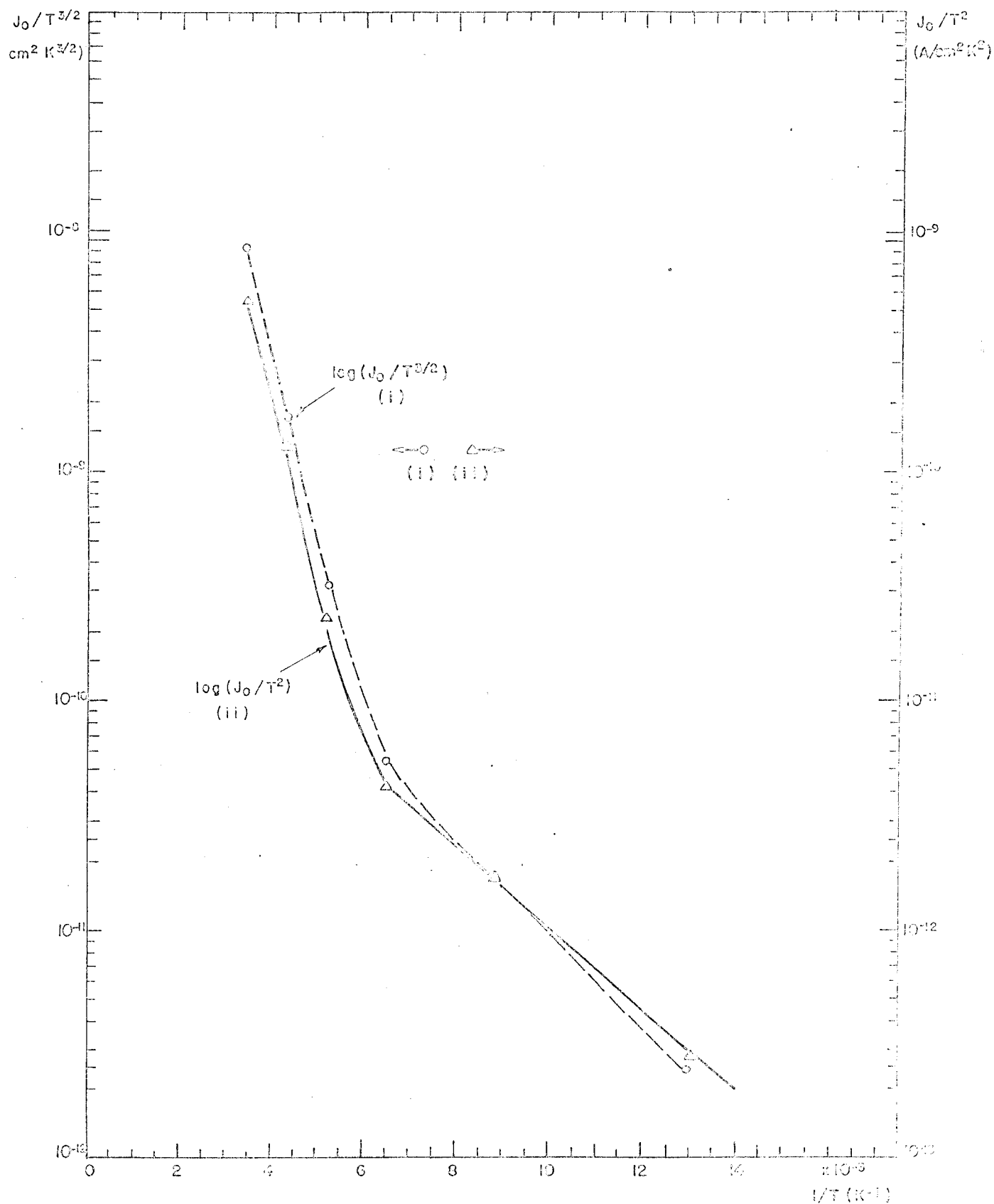


Figura 5.1 - Gráficos de (i) $\log(J_0/T^{3/2}) \propto 1/T$ e de (ii) $\log(J_0/T^2) \propto 1/T$ para heterojunções de SnO_2/Si .

(fig. 5.1ii)) nos permite estimar a banda proibida do silício E_{gs} (eq.5.2). Mesmo para o segmento de reta de fig. 5.1ii com maior declividade, o valor estimado de E_{gs} é de apenas 0,3 eV, muito inferior ao valor aceito de 1,12 eV, conforme mencionado na tabela I.1. Verificamos ainda que os gráficos de $\log J_s \times 1/T$ relacionados à dependência térmica da corrente de saturação segundo o modelo de difusão (eq. 5.3), não são lineares. Estes resultados levam-nos a concluir que nenhum dos três modelos de condução citados explicam de maneira imediata e direta a dependência da corrente de saturação J_s com a temperatura.

Construindo curvas do logaritmo de densidade de corrente de saturação J_s em função da temperatura (fig. 5.2), constatamos serem tais gráficos lineares, em conformidade com a eq. 5.4, que descreve a dependência com a temperatura da corrente ori-

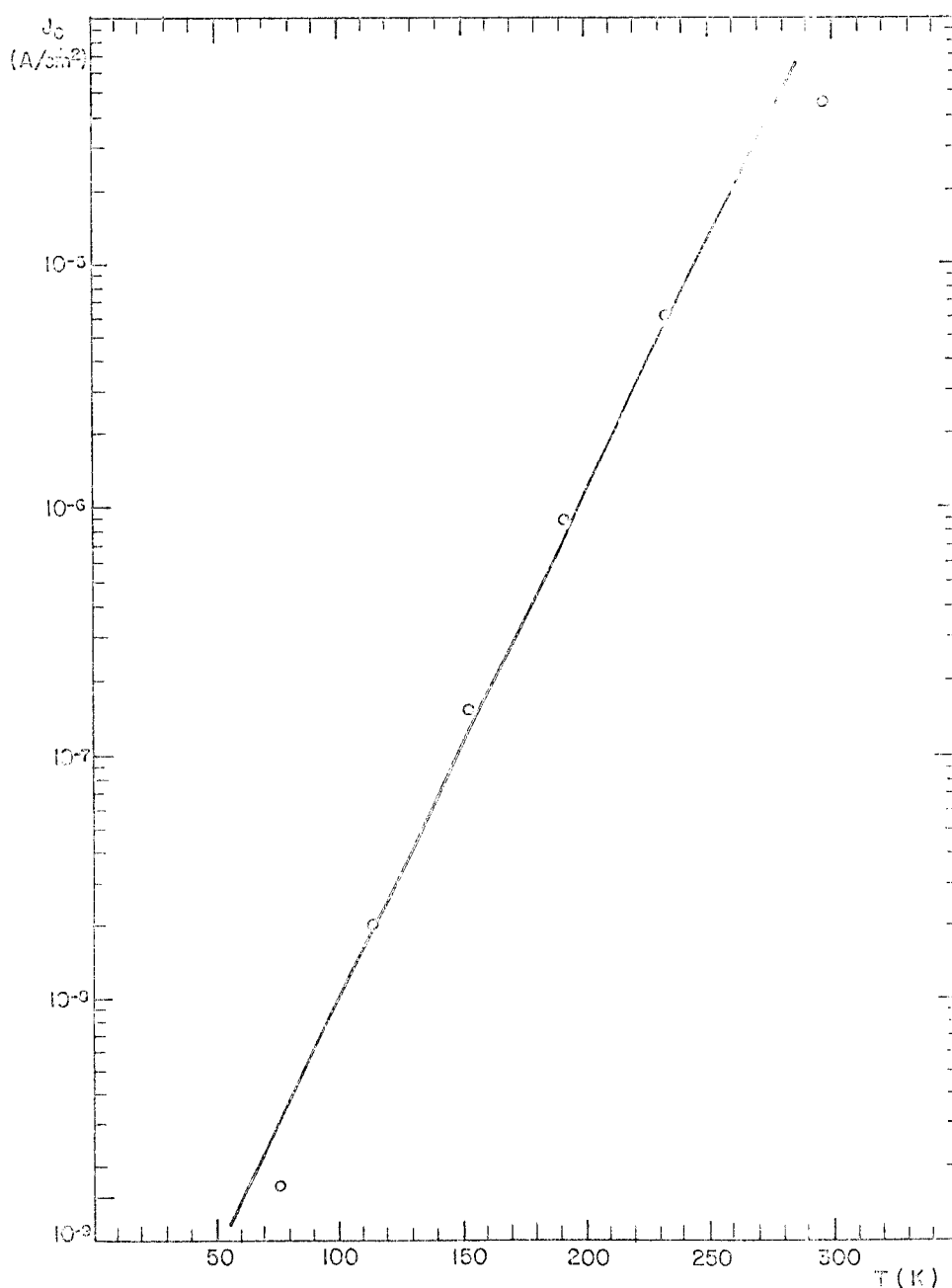


Figura 5.2. - Curvas $\log J_s \times T$ para uma heterojunção de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ (amostra M630D1).

ginária de mecanismos combinados de recombinação e de tunelamento. A partir da inclinação da reta $\log J_s \times T$, estimamos a constante B da eq. 5.4 em $0,048 \text{ K}^{-1}$. Este valor é próximo dos resultados de B publicados para heterojunções ITO/Si-p (B entre $0,050 \text{ K}^{-1}$ e $0,069 \text{ K}^{-1}$ [2,3]). A dependência da corrente com a tensão, segundo este modelo, é determinada pela declividade Y das curvas $\log I \times V$, como mostra a eq. 1.15. O parâmetro Y está relacionado à fração de energia S perdida pelos portadores em cada etapa de recombinação e tunelamento conforme expressa pela eq. 1.14b. Verificamos, a partir da tabela IV.2, que Y depende da temperatura variando entre 23 V^{-1} e 39 V^{-1} quando a temperatura diminui de 296 K para 77 K. Esta dependência térmica de Y não é explicada pela equação 1.14b. A fração de energia S foi estimada, a partir dos valores de Y, como sendo da ordem de 2×10^{-4} . O número de etapas de recombinação e tunelamento é da ordem de $1/S$, atingindo valores de $\sim 5 \times 10^3$ para as heterojunções estudadas.

A condução por mecanismos de recombinação e tunelamento através da região de depleção do silício evidencia a existência de um grande número de estados dentro da banda proibida nas proximidades da interface SnO_2/Si . Estes estados resultam, provavelmente, de defeitos cristalinos produzidos por tensões mecânicas na interface SnO_2/Si , causadas pela diferença entre os tipos e os parâmetros da rede.

Já o encurvamento das curvas $\log I \times V$ para densidades de corrente superiores a $2 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ (região II da fig. 4.6) é semelhante ao observado em um diodo com alta resistência série. Avaliamos a resistência série do dispositivo da fig. 4.6 para a densidade de corrente de 10^{-1} A/cm^2 a partir da diferença entre a curva $\log I \times V$ e a sua extrapolação linear da região I, à temperatura ambiente. O valor encontrado é de aproximadamente 50Ω . Uma vez que a superfície do filme de SnO_2 neste dispositivo é totalmente recoberta pela metalização, não há contribuição da resistência de folha do filme à resistência série. A resistência do contato Al-Cr- SnO_2 , para este dispositivo, que tem área de $1,5 \text{ mm}^2$, foi estimada a partir dos resultados da seção 4.2 como sendo inferior a 4Ω . O substrato com resistividade de $5,4\Omega\text{cm}$ e espessura de $220 \mu\text{m}$, contribui com mais 8Ω , perfazendo uma resistência série total devida aos contatos inferior a 12Ω . Este valor é muito inferior aos 50Ω medidos no mesmo dispositivo. A diferença entre os dois valores deve provir da presença de uma camada isolante na interface SnO_2/Si , que introduz uma resistência adicional em série com o dispositivo.

As curvas de $\log I_{cc} \times V_{ca}$, para diferentes intensidades de iluminação mostradas na fig. 4.8, permitem determinar a relação corrente-tensão da região de depleção do silício, sem os efeitos de resistência série causados pelos contatos, pela resistência de folha do filme de SnO_2 e por camadas isolantes que possam estar presentes na interface SnO_2/Si . A tensão de circuito aberto V_{ca} correspondente à cada corrente de curto circuito J_{cc} é determinado em condições de circuito aberto, não havendo queda de tensão na resistência em série com a região de depleção do dispositivo. Isto é válido desde que não haja supressão de fotocorrente em valores de tensão em torno de zero volts, de modo a garantir que a corrente que atinge a interface SnO_2/Si seja coletada (4). Esta condição foi satisfeita nas medidas apresentadas na fig. 4.3.

A superposição das curvas $\log I \times V$ e $\log I_{cc} \times V_{ca}$ da fig. 4.3 para correntes inferiores a $2 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ indica serem os mecanismos de condução de corrente determinados pela relação entre a corrente e a tensão na região de depleção do silício. Em correntes superiores surgem efeitos de resistência série, responsáveis pelo encurvamento das características $\log I \times V$ medidas no escuro. Nestas amostras, do tipo E, de-

ve-se levar em conta o efeito do fluxo lateral de corrente no filme de SnO_2 , que contribui com uma parcela apreciável para a resistência série (ver tabela IV.6). Tal não é o caso do dispositivo tipo M da fig. 4.6, onde a metalização recobre o filme de SnO_2 . O encurvamento das características $\log I \times V$. Nestes dispositivos não podem ser explicados pela resistência dos contatos nem pela resistência do corpo do silício. Uma vez que as características $\log I_{cc} \times V_{ca}$ são retas até correntes da ordem de $2 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$, o encurvamento não se deve aos mecanismos de condução de corrente através da região de depleção do silício. Logo, a resistência série adicional observada nas heterojunções $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ deve advir realmente de uma camada isolante presente na interface SnO_2/Si . Tal camada resultaria da oxidação do silício na interface com o SnO_2 , segundo a equação 1.23, levando a formação de óxidos isolantes de silício. A resistência série introduzida por esta camada é geralmente não linear (ver, por exemplo, a ref. 33 do capítulo I).

A corrente nas heterojunções $\text{SnO}_2/\text{Si-p}$ caracteriza-se por uma fraca dependência com a temperatura na região direta e uma dependência mais acentuada na região reversa (ver fig. 4.7). Além disso, a forte supressão de fotocorrente para tensões em torno de zero volts indica a presença de uma camada isolante na interface SnO_2 . É interessante observar que embora os dispositivos $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ e $\text{SnO}_2/\text{Si-p}$ tenham seguido etapas idênticas para a deposição do filme de SnO_2 , só há supressão de fotocorrente nos dispositivos sobre silício p.

As características $\log I \times V$ para as heterojunções $\text{SnO}_2/\text{Si-p}$ são semelhantes às observadas em dispositivos MIS, com grande quantidade de estados interfaciais. Curvas $\log I \times V$ em função da altura da barreira ϕ_{mi} entre o metal e o isolante, na banda de condução, obtidas por simulação numérica por Shewchuk et al [5,6] são mostradas na fig. 5.3. Admitindo-se que a camada interfacial seja de SiO_2 , com eletroafinidade igual a 0,8 eV e que o filme de SnO_2 tenha eletroafinidade de 4,8 eV, a curva $\log I \times V$ para heterojunções $\text{SnO}_2/\text{Si-p}$ corresponde ao valor $\phi_{mi} = 4,35 - 0,8 = 4,1 \text{ eV}$. Na região direta, o mecanismo limitante da condução de corrente é o transporte por tunelamento através da camada interfacial, e a corrente é pouco sensível à temperatura. Na região reversa, limita o fluxo de portadores a condução através da região de depleção do silício, polarizada reversamente. Nesta região as características $\log I \times V$ são mais sensíveis à temperatura.

A linearidade das características $1/C^2 \times V$ das heterojunções $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ com resistividade de substrato inferiores a $0,15 \Omega\cdot\text{cm}$ indica serem estas heterojunções abruptas, em conformidade com o diagrama de bandas de energia da fig. 1.10. Os valores de concentração de substrato obtidos destas curvas são superiores aos valores fornecidos pelas medidas de resistividade dos substratos antes do processamento das amostras. (Linhas 1 a 6 da tabela IV.3).

Nas amostras sobre substratos com resistividade de $5,4 \Omega\cdot\text{cm}$ os gráficos de $1/C^2 \times V$ são retas para tensões reversas superiores a 1,5 V, com inclinação correspondendo ao valor de concentração de portadores no substrato. Para tensões reversas entre 0 e 1,5 V, os gráficos de $1/C^2 \times V$ encurvam-se para cima, e a capacitância é proporcional a $V^{2/3}$. É improvável que tal encurvamento nas características $1/C^2 \times V$ se deva a fenômenos na interface SnO_2/Si . A presença de camadas isolantes e de estados dentro da banda proibida do silício na interface geralmente acarreta forte dependência da capacitância incremental na região reversa com a frequência do sinal alternado de medida [7],

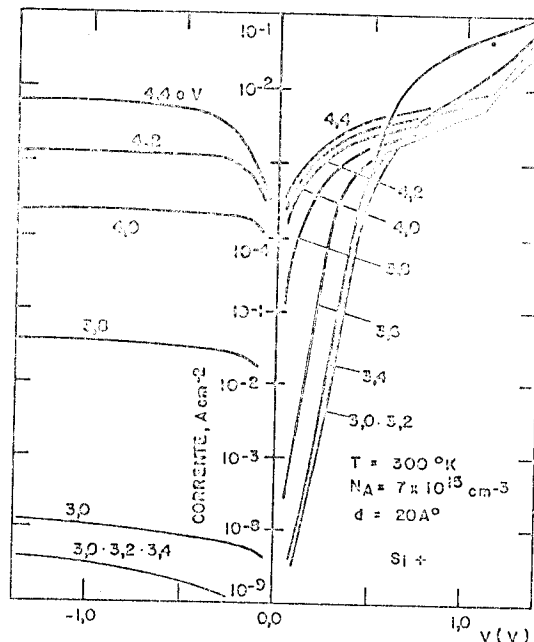


Figura 5.3 - Curvas $\log I \times V$ em função da altura da barreira ϕ_{mi} entre o metal e o isolante, em dispositivos MIS [5,6].

fato que não foi observado nas heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$. Além disso, o efeito combinado de estados interfaciais e de uma camada isolante na interface é de aumentar a inclinação das curvas $1/C^2 \times V$, como mostra a eq. 1.22, e não de diminuí-la, como se observou na fig. 4.12.

Os argumentos do parágrafo anterior levam-nos a crer que as curvas $C \times V$ expressam mais o comportamento da região de depleção do silício do que efeitos de fenômenos interfaciais. Neste caso, a diminuição da inclinação das curvas $1/C^2 \times V$ se deveria ao aumento efetivo da concentração de portadores no silício nas proximidades da interface SnO_2/Si . Podemos calcular a concentração de portadores majoritários N_S em função da distância à superfície a partir da inclinação das curvas de $1/C^{1,5} \times V$. Para tanto, lembramos que:

$$\frac{d \, 1/C^2}{dV} = \frac{-2}{q \, N_S(W_S) \, \epsilon_S A^2} \quad (1.21)$$

e que nas heterojunções de SnO_2/Si a região de depleção se concentra praticamente toda no silício, de modo que W_S é a distância a partir da superfície do silício onde se mede a concentração $N_S(W_S)$. Como

$$\frac{d \, 1/C^{1,5}}{dV} = 0,75 \, C^{1/2} \frac{d \, 1/C^2}{dV} \quad (5.5)$$

$$C = \frac{\epsilon_S A}{W_S} \quad (1.8)$$

pode-se mostrar que:

$$N_S(W_S) = \frac{3}{A^{1,5} q \epsilon_S^{1,5} \frac{d \, (1/C^{1,5})}{dV}} \frac{1}{W_S^{1/2}} = \frac{Q}{W_S^{1/2}} \quad (5.6)$$

Esta equação é válida para valores pequenos de W_S , correspondentes a pequenas tensões reversas, de modo que $N_S(W_S)$ seja muito maior que a concentração do corpo do substrato, que denotaremos por N_{SC} . Para valores altos de W_S (altas tensões reversas, $N_S(W_S) \rightarrow N_{SC}$ e as curvas $1/C^2 \times V$ tornam-se retas. A eq. 5.6 e a linearidade das características $d(1/C^{1,5}) \times V$ indicam que a concentração de doadores no substrato aumenta quando se aproxima da superfície. O perfil de concentração de portadores no silício, a partir de sua superfície, é mostrado na fig. 5.4.

Utilizando os dados da tabela IV.6 calculamos valores de a , b , Q_T e Q_T/b , definidos na eq. 5.6 e Fig. 5.4. Estes valores são apresentados na tabela V.1. Os valores de b são superiores à largura da região de depleção do silício para tensão aplicada nula e potencial de difusão de 0,6 eV, que é de aproximadamente 10^{-4} cm. A concentração média de doadores em excesso nas proximidades da superfície do substrato pode ser aproximada pela razão Q_T/b . Os valores obtidos de Q_T/b , inferiores a 10^{14} cm^{-3} e variando muito pouco para diferentes amostras, são muito inferiores à concentração do substrato nas amostras sobre silício com resistividade igual ou inferior a $0,25 \, \Omega \cdot \text{cm}$, onde $N_S > 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Isto explica porque as características $1/C^2 \times V$ das heterojunções sobre substrato menos resistivo são retas para todos os valores da tensão reversa.

É improvável que esse aumento na concentração de portadores na região próxima à interface resulte da introdução de dopantes no silício durante as etapas de con

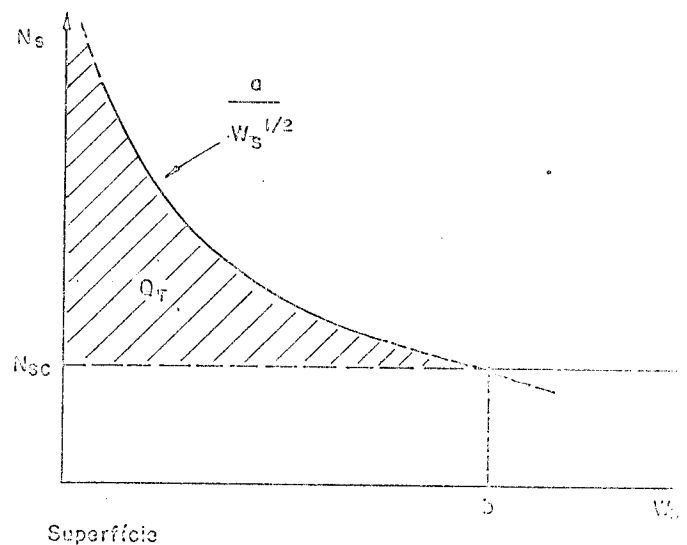


Figura 5.4 - Perfil de concentração de portadores majoritários no silício. Na figura, b é o ponto de encontro entre as curvas $N_s = N_{sc}$ e $N_s = a/W_s^{1/2}$, e $Q_T = \int_0^b |N_s(W_s) - N_{sc}| dW_s$ é a densidade superficial de cargas.

TABELA V.1 - Valores de a , b , Q_T e Q_T/b (Fig. 5.4) para Heterojunções $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$.

AMOSTRA AMOSTRA	N_{sc} (cm^{-3})	a ($W^{1/2} \text{ cm}^{-3}$)	Q_T (cm^{-2})	b (cm)	Q_T/b (cm^{-3})
M630D1	$7,5 \times 10^{14}$	$1,0 \times 10^{13}$	$1,3 \times 10^{11}$	$1,8 \times 10^{-4}$	$0,75 \times 10^{14}$
M630D2	$7,6 \times 10^{14}$	$1,4 \times 10^{13}$	$2,4 \times 10^{11}$	$3,2 \times 10^{-4}$	$0,76 \times 10^{14}$
M630A2	$7,5 \times 10^{14}$	$1,3 \times 10^{13}$	$2,1 \times 10^{11}$	$2,8 \times 10^{-4}$	$0,75 \times 10^{14}$
M630D7	$6,3 \times 10^{14}$	$2,1 \times 10^{13}$	$1,9 \times 10^{11}$	$2,9 \times 10^{-4}$	$0,63 \times 10^{14}$

fecção das heterojunções. As temperaturas máximas empregadas nestas etapas são inferiores a 500°C e os processos de difusão de impurezas são muito limitados em temperaturas tão baixas. O aumento na concentração deve resultar de níveis de energia introduzidos na banda proibida do semiconductor por defeitos cristalinos. Tais níveis, no silício,

geralmente atuam como doadores [8].

Nas heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$, a tensão de difusão V_d , determinada a partir das características $1/C^2 \times V$, varia grandemente de amostra para amostra para substratos com a mesma resistividade. O aumento da concentração de dopantes no substrato próximo à superfície tende a aumentar o encurvamento de banda na região de depleção e consequentemente a tensão de difusão. Deve-se considerar também a presença de cargas armazenadas na interface SnO_2/Si . Tais cargas se situadas em camadas semi-isolantes de óxidos de silício, são geralmente positivas, contribuindo para diminuir a tensão de difusão. Estes dois efeitos podem explicar a grande variação nos valores de V_d .

Nas heterojunções $\text{SnO}_2/\text{Si-p}$ as características $1/C^2 \times V$ são retas para tensões reversas superiores a 1,0 V e a concentração de portadores determinada a partir da inclinação das retas é inferior à concentração do substrato, calculada a partir de sua resistividade, como mostram as linhas 10 a 13 da tabela IV.3. Da mesma forma que nas heterojunções $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$, a tensão de difusão determinada a partir destas curvas varia muito de amostra para amostra. Para tensões reversas inferiores a 1 V, as características $1/C^2 \times V$ são encurvadas para baixo. Nesta região, a resistência incremental em paralelo com a heterojunção é muito baixa e a presença de resistência série, mesmo pequena, pode introduzir diferenças entre a capacitância da região de depleção do silício e a capacitância medida. Não discutiremos, neste trabalho, a dependência da capacitância incremental na região reversa com a frequência do sinal de medida.

5.3. Conclusões

De acordo com os nossos objetivos iniciais, investigamos neste trabalho as propriedades dos filmes finos de SnO_2 e das heterojunções fotovoltaicas de SnO_2/Si , nas quais o filme de SnO_2 foi depositado pela oxidação de vapores ricos em tetracloreto de estanho sobre a superfície dos substratos aquecidos. O sistema de deposição de filmes desenvolvidos para este fim é simples e dispensa equipamentos sofisticados, e é possível que possa ser empregado também para a deposição de outros filmes de óxidos semicondutores, como os de óxido de índio e os de óxidos mistos de índio e estanho.

Os filmes de SnO_2 depositados sobre substratos de vidro, quartzo e silício aquecidos a temperaturas entre 300 e 450°C são de estrutura policristalina. As medidas de resistividade, de transmitância óptica e do índice de refração realizados sobre os mesmos revelaram que todas estas propriedades dependem da temperatura dos substratos durante a deposição dos filmes. Observamos que a resistividade dos filmes atinge um mínimo para temperaturas em torno de 400°C, enquanto que a transmitância óptica na região infravermelha e o índice de refração tendem a diminuir com o aumento da temperatura de deposição. A largura da banda proibida dos filmes medida em amostras depositadas sobre substratos de quartzo é de aproximadamente 4,1 eV. As propriedades elétricas e ópticas dos filmes dependem também da concentração de antimônio adicionada como dopante, com o objetivo de diminuir a resistividade. Verificamos que a introdução deste dopante diminui tanto a transmitância óptica na região infravermelha quanto o índice de refração dos filmes.

As investigações acerca das propriedades dos filmes de SnO_2 em função das

variáveis do sistema de deposição permitiram-nos determinar as condições de deposição de filmes com baixa resistividade e alta transmitância óptica, para a confecção de heterojunções fotovoltáicas de SnO_2/Si . A temperatura de deposição escolhida foi de 420°C e os filmes foram dopados com antimônio, na relação 0,16 m/o de SbCl_3 em relação ao $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ na solução de deposição. Foram construídas heterojunções sobre substratos de silício com diferentes resistividades, tanto do tipo n quanto do tipo p.

As medidas da relação entre correntes e tensões das heterojunções mostraram que tanto as heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ quanto as de $\text{SnO}_2/\text{Si-p}$ apresentam características de retificação, sendo tais características superiores nas heterojunções confeccionadas sobre substratos do tipo n. O sentido de retificação de corrente pelas heterojunções está de acordo com os modelos de banda de energia propostos na literatura para estes dispositivos.

As propriedades fotovoltáicas das heterojunções de SnO_2/Si foram determinadas a partir da medida de suas características $I \times V$ sob condições AM1 simuladas. As heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ apresentaram densidades de corrente de curto-circuito da ordem de 30 mA/cm^2 , tensões de circuito aberto de até 440 mV e eficiências de conversão de até 6%. Estes valores dependem da resistividade do substrato de silício. Os dispositivos de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ apresentaram também alta resposta espectral, especialmente para os comprimentos de onda curtos, que são absorvidos na região de depleção do silício.

Os mecanismos de condução de corrente nas heterojunções de SnO_2/Si foram estudadas em amostras construídas especialmente para este fim. Nestas amostras o filme de SnO_2 foi totalmente recoberto pela metalização, eliminando-se assim a resistência série resultante do fluxo lateral de corrente neste filme. As medidas da relação $\log I \times V$ de heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ em função da temperatura revelaram que para correntes diretas inferiores a $2 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ as características $I \times V$ são retas e o principal mecanismo de condução identificado nesta região foi o transporte de corrente por processos combinados de recombinação e tunelamento através da região de depleção do silício. Para correntes diretas superiores, as características $\log I \times V$ se encurvam para baixo. Este encurvamento, semelhante ao observado em diodos com alta resistência série, não pode ser explicado pela resistência dos contatos de metalização com o silício e com o SnO_2 . As medidas do logaritmo da corrente de curto-circuito em função da tensão de circuito aberto, realizadas em células de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$, sugerem que as características $\log I \times V$ da região de depleção do silício permanecem lineares para estes valores de corrente. Estes resultados nos levam a crer que o encurvamento nas curvas $\log I \times V$ está relacionado ao efeito de resistência série introduzido pela presença de uma camada isolante de óxido de silício na interface SnO_2/Si . Nas heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ constatamos também instabilidade nas características $I \times V$ pela aplicação de altas tensões reversas. A não observação desta instabilidade nas heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-p}$ sugere que ela esteja associada às características da interface $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$.

As características $\log I \times V$ em função da temperatura de heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-p}$ são semelhantes às observadas em dispositivos MIS com grande quantidade de estados de interface. A forte supressão de fotocorrente observada nestes dispositivos deve estar relacionada à presença desta camada interfacial, a qual tem efeito mais pronunciado nas características $I \times V$ sob iluminação nas heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-p}$ do que nas heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$.

A capacitância das heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ não depende da frequência

do sinal alternado de medida, o que indica que camadas isolantes na interface SnO_2/Si não afetam as medidas de capacitância. As curvas de $1/C^2 \times V$ para heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ sobre substratos de Si de baixa resistividade ($<0,25 \Omega\cdot\text{cm}$) revelaram serem estas heterojunções abruptas. Por outro lado, nas heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ construídas sobre substratos muito resistivos, as curvas $1/C^2 \times V$ indicaram um aumento na concentração de portadores majoritários no silício nas proximidades da interface com o filme de SnO_2 . Atribuímos este efeito aos defeitos cristalinos introduzidos no silício quando da deposição do filme de SnO_2 , os quais, no silício, comportam-se geralmente como centros doadores. O valor estimado para a quantidade de estados doadores introduzidos no silício, calculada a partir das características $1/C^2 \times V$, mostrou-se pequeno em comparação com a concentração de doadores nas heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-n}$ construídas sobre substratos de baixa resistividade, o que explica o caráter abrupto destas últimas heterojunções.

Nas heterojunções de $\text{SnO}_2/\text{Si-p}$ a capacitância depende do sinal alternado de medida. Este resultado deve estar associado à presença da camada isolante na interface SnO_2/Si , o que dificulta a interpretação dos resultados de capacitância medidos nestes dispositivos. A interpretação mais completa destes resultados não foi realizada neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] J.Dubow, "From Photons to Kilowatts: Can Solar Technology Deliver", Electronics, Nov. 11, (1976).
- [2] S.Ashok, P.P.Sharma, S.J.Fonash, "Spray-Deposited ITO - Silicon SIS Heterojunction Solar Cells", IEEE Trans. on Electron Devices ED-27, 725 (1980).
- [3] N.S.Chang, J.R.Sites, "Electronic Characterization of Indium Tin Oxide/Silicon Photodiodes", J.Appl. Phys. 49(9), 4833 (1978).
- [4] R.L.Anderson, "Heterojunction Solar Cells", Report NSF/RANN/SE/AER 76 - 04168/PR/76/4.
- [5] J.Shewchun, M.A. Green, "Temperature Dependence of Current Flow in Non Degenareted MIS Tunnel-Diodes", J.Appl. Phys. 46 (12), 5179 (1975).
- [6] R.A.Clarke, J.Shewchun, "Non-Equilibrium Effects on Metal-Oxide - Semiconductor Tunnel Currents", SSE 14, 957 (1971).
- [7] C.Van Opdorff, H.K.J. Kanerva, "Current-Voltage Characteristics and Capacitance of Isotype Heterojunctions", Solid-State Electronics 10, 401 (1967).
- [8] B.Boltaks, "Diffusion et Défauts Ponctuels dans les Semiconducteurs", Editora MIR, Moscou, 1977.