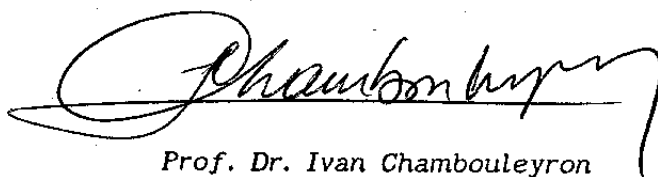


ANÁLISE NUMÉRICA UNIDIMENSIONAL DE CÉLULAS SOLARES DE SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO

Este exemplar corresponde à redação final
da *Tese de Doutorado* defendida pelo Sr.
Petronio Pulino
e aprovada pela Comissão Julgadora em
18 de Abril de 1990



Prof. Dr. Ivan Chambouleyron

DFA - IFGW / UNICAMP

Dissertação Apresentada à
Faculdade de Engenharia Elétrica
Como Requisito Parcial à Obtenção do
Título de Doutor em Engenharia Elétrica

Abril , 1990

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Faculdade de Engenharia Elétrica - FEE

Departamento de Semicondutores , Instrumentação e Fotônica

ANÁLISE NUMÉRICA UNIDIMENSIONAL DE CÉLULAS SOLARES
DE SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO

Autor : Petronio Pulino

DMA - IMECC / UNICAMP

Orientador : Prof. Dr. Ivan Chambouleyron

DFA - IFGW / UNICAMP

Abril , 1990

ÍNDICE

INTRODUÇÃO	1
 CAPÍTULO I - DISPOSITIVOS SEMICONDUTORES AMORFOS : MODELO MATEMÁTICO	 13
1.1 EQUAÇÕES BÁSICAS PARA DISPOSITIVOS SEMICONDUTORES	13
1.2 TERMO DE RECOMBINAÇÃO	19
1.3 TERMO DE GERAÇÃO	22
1.4 CONDIÇÕES DE CONTORNO	25
1.5 GEOMETRIA DA CÉLULA E NORMALIZAÇÃO DAS EQUAÇÕES	28
 CAPÍTULO II - FUNÇÃO DE OCUPAÇÃO E RECOMBINAÇÃO : ESTADOS DAS CAUDAS EXPONENCIAIS	 34
2.1 MECANISMOS DE OCUPAÇÃO	35
2.2 FUNÇÃO DE OCUPAÇÃO	40
2.3 TERMO DE RECOMBINAÇÃO	46
2.4 NÍVEIS DE DEMARCAÇÃO	48
 CAPÍTULO III - FUNÇÃO DE OCUPAÇÃO E RECOMBINAÇÃO : D - ESTADOS ("DANGLING BONDS")	 55
3.1 PROCESSOS DE TRANSIÇÕES	57
3.2 DENSIDADE DE CARGA DOS D - ESTADOS	70
3.3 TERMO DE RECOMBINAÇÃO	76

CAPÍTULO IV - ANÁLISE NUMÉRICA UNIDIMENSIONAL DE DISPOSITIVOS SEMICONDUTORES AMORFOS	81
4.1 MODELO MATEMÁTICO	82
4.2 EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO	85
4.3 ANÁLISE UNIDIMENSIONAL DE CÉLULA SOLARES	89
4.4 ASPECTOS COMPUTACIONAIS	95
 CAPÍTULO V - ANÁLISE UNIDIMENSIONAL DE CÉLULAS SOLARES DE SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO	 104
5.1 FOTOCONDUTIVIDADE	105
5.1.1 MODELO PARA A CONDUTIVIDADE DE ESCURO	106
5.1.2 MODELO PARA A FOTOCONDUTIVIDADE	110
5.1.3 FOTOCONDUTIVIDADE vs INTENSIDADE DE ILUMINAÇÃO	113
5.2 ANÁLISE UNIDIMENSIONAL DE CÉLULAS SOLARES a - Si : H	132
 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	 146
 LISTA DE SÍMBOLOS	 153
 REFERÊNCIAS	 157

RESUMO

Desenvolvemos um simulador numérico para dispositivos semicondutores amorfos hidrogenados, em particular as células solares a-Si:H com uma estrutura n^+-i-p^+ . O modelo matemático utilizado para descrever tais dispositivos é baseado na equação de Poisson, equações de continuidade de elétrons e lacunas e equações de transporte. No modelo físico são incluídos os efeitos devidos aos estados das caudas exponenciais e aos estados provenientes dos Dangling Bonds. Em comparação aos dispositivos de silício cristalino, o mecanismo de recombinação e a densidade de carga espacial nos dispositivos amorfos são sensivelmente diferentes devido aos estados eletrônicos existentes no pseudo-gap. Analisamos as secções de capturas dos portadores para os estados localizados através do modelo de fotocondutividade e dos parâmetros que caracterizam o desempenho das células solares. Descrevemos os métodos numéricos utilizados na discretização do sistema de equações diferenciais, na linearização do sistema algébrico devido a discretização e os métodos de integração numérica utilizados no cálculo da densidade de carga aprisionada nos estados localizados e da taxa de recombinação.

ABSTRACT

A numerical simulator for hydrogenated amorphous silicon semiconductor devices was developed, in particular the solar cells a-Si:H with a $n^+ - i - p^+$ structure. The mathematical model used to describe such devices is based on Poisson's equation, equations of continuity for electrons and holes and transport's equations. In the physical model are included the effects due to exponential tail states and to Dangling Bonds states. In comparison to the crystalline silicon devices, the mechanism of recombination and spatial charge density in the amorphous devices are sensibly different due to the existence of electronic states in the pseudo-gap. We analyse the capture cross-section of the carrier for the localized states by the photoconductivity model and the parameters which characterize the performance of the solar cells. We describe the numerical methods used in the discretization of the differential equation system, in the linearization of the algebraic system due the discretization, and the methods of the numeric integration used in the calculus of the charge density trapped in the localized states and the recombination rate.

INTRODUÇÃO

Existem hoje muitos materiais semicondutores apropriados para a conversão fotovoltaica, sendo os mais utilizados o silício cristalino (c-Si), o silício policristalino e o silício amorfo hidrogenado (a-Si:H). O sistema fotovoltaico ideal deve ser eficiente, de baixo custo, confiável e durável. Atributos que a tecnologia vem tendo dificuldades em combinar em um único produto. Assim, o sistema que emprega o silício monocristalino é eficiente, confiável e durável, mas não é barato. Já as tecnologias de baixo custo, como as que usam o silício policristalino e o silício amorfo hidrogenado, deixam a desejar quanto à eficiência e à durabilidade. Avanços na compreensão dos mecanismos físicos que limitam a eficiência da conversão fotovoltaica vêm permitindo sua superação pelo uso de novos materiais e estruturas.

Uma célula solar convencional, isto é, que possui uma única junção, tem dois mecanismos de perda básicos. Por um

lado, os fótons de energia menor que a do hiato energético ("Band Gap") não são absorvidos no semicondutor, que é transparente para essa radiação ; toda a energia que contém é perdida para a conversão fotovoltaica. Por outro lado, no caso dos fótons de energia maior que a do "Band Gap" , a energia em excesso é perdida no semicondutor sob forma de calor, não contribuindo para a geração de eletricidade.

Uma maneira de contornar parcialmente esses problemas consiste em empilhar células solares feitas com materiais semicondutores de "Band Gap" diferentes, de modo que cada célula absorva fótons de diferentes regiões do espectro solar. São as células solares chamadas de multi-cor ou de multi-junções. As técnicas de preparação permitem fabricar semicondutores amorfos com "Band Gap" variável. Dependendo das concentrações relativas, as ligas de silício (ou germânio) e carbono apresentam hiatos energéticos maiores que o semicondutor elementar. Efeito similar é obtido pela mistura de silício ou germânio com nitrogênio. Para fabricar materiais com "Band Gap" entre os do silício amorfo hidrogenado (1.8 eV) e o germânio amorfo hidrogenado (1.1 eV) basta preparar ligas de ambos os materiais em proporções variáveis.

Entre o silício cristalino e o silício amorfo hidrogenado (a-Si:H), que são os mais comumente usados, há diferenças estruturais. No primeiro, os átomos ocupam posições

regulares no espaço, formando uma rede periódica perfeita (cristal). No segundo, que é de utilização mais recente e mais promissor do ponto de vista econômico, essa periodicidade não é respeitada.

No silício amorfo hidrogenado ($a\text{-Si:H}$) existem densidades de estados eletrônicos localizados no que seria a banda proibida no caso cristalino, a tal intervalo de energia chamaremos de pseudo-gap. Os estados localizados no pseudo-gap podem ter duas origens. Aqueles estados mais perto dos extremos das bandas de condução e de valência, com uma densidade que decai exponencialmente com a energia (estados das caudas exponenciais), derivam da desordem geométrica da própria estrutura amorfa (em particular das variações nos ângulos diedrais de ligações entre átomos vizinhos). Um outro tipo de defeito é devido às ligações atômicas não satisfeitas, denominadas de "Dangling Bonds" (Le Comber et al [7]), que introduzem estados eletrônicos no meio do pseudo-gap. Ambos os tipos de defeitos, que podem ser do tipo aceitador ou doador, tem sido bastante estudados e caracterizados através de medidas ópticas e de ressonância magnética (Paul [20]). O estudo da estatística de ocupação e dos mecanismos de recombinação através dos estados das caudas e dos "Dangling Bonds", é fundamental para a compreensão dos mecanismos físicos que limitam a conversão fotovoltaica das células solares $a\text{-Si:H}$.

Os "Dangling Bonds" da estrutura imperfeita podem ser compensados por átomos de hidrogênio. Filmes muito finos de silício amorfo hidrogenado (3000 - 6000 Angstroms) são suficientes para a fabricação de células solares relativamente eficientes. Eles são depositados a baixa temperatura (250 °C) e grandes áreas podem ser cobertas sem maiores dificuldades.

Vários modelos para a simulação de células solares de silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) foram desenvolvidos no decorrer da década de 80 [4,5,6,8,12,13,29]. Vamos analisar diferentes modelos do ponto de vista dos conceitos físicos usados em cada um deles, com o objetivo de escrevermos o sistema completo de equações que descrevem o fenômeno, bem como, compreender a evolução dos modelos utilizados na simulação numérica e as consequências das simplificações feitas em cada um deles.

O primeiro modelo utilizado na simulação numérica de células solares de silício amorfo hidrogenado com uma estrutura p-i-n foi proposto por Swartz [29]. O sistema completo de equações de transporte, a saber : as equações para as densidades de corrente de elétrons e lacunas, as equações de continuidade para elétrons e lacunas e a equação de Poisson, foi utilizado como modelo matemático. A solução numérica foi obtida pelo método de Scharfetter - Gummel [23]. Entretanto, o autor, não considerou os estados localizados no

pseudo-gap, a saber : os estados das caudas exponenciais e os "dangling Bonds". Consequentemente a densidade de carga devido aos elétrons e lacunas aprisionados nos estados localizados foi desprezada na equação de Poisson. Além disso foi considerado um único mecanismo de recombinação, o de Shockley-Read-Hall (SRH). Este modelo não representa adequadamente os processos físicos que ocorrem nos semicondutores amorfos

Crandall [4,6] e Faughnan et al [8] utilizaram o modelo de aproximação regional proposto por Shockley para junções n^+p de silício cristalino (diodo) na simulação da região intrínseca de células solares de a-Si:H com uma estrutura n^+-i-p^+ . Considerou-se nesse trabalho o campo elétrico constante na região ativa e resolveu-se a equação de continuidade de portadores majoritários nas regiões próximas das interfaces n^+-i e p^+-i . Um modelo de aproximação regional com campo elétrico não uniforme foi também proposto por Crandall [5]. Esses modelos não são apropriados para células solares de a-Si:H pois não consideram os efeitos causados pelos estados localizados no pseudo-gap. Além disso não existem condições de contorno suficientes para determinar uma solução única da equação de continuidade para os portadores majoritários. A densidade de corrente obtida em forma analítica com o modelo de aproximação regional funciona mais como um ajuste pois possui um número excessivo de parâmetros.

Hack et al [12,13] apresentaram uma simulação numérica de células solares de a-Si:H com uma estrutura $n^+ - i - p^+$ baseada na resolução numérica do sistema completo de equações de transporte. O modelo considera os efeitos devido aos estados das caudas exponenciais. Utiliza o conceito de níveis de demarcação, proposto por Taylor et al [31,32], para o cálculo da densidade de carga devido aos elétrons e lacunas aprisionadas nos estados de caudas e do respectivo termo de recombinação. Entretanto, considera a densidade mínima dos estados de caudas, tipo aceitador e tipo doador, igual a $10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$. Este valor mínimo tão elevado implica que as energias características dos estados das caudas tipo doador e tipo aceitador são três vezes maiores do que as determinadas experimentalmente (Tiedje et al [33]). Despreza ainda os efeitos físicos proveniente dos "Dangling Bonds", o que torna o modelo não adequado para a simulação de dispositivos semicondutores de silício amorfo hidrogenado, pois inúmeros trabalhos mostram a existência de uma grande densidade de D-estados (Le Comber et al [7], Fritzsche [9], Jackson [14] e Street [27]). No desempenho das células solares de a-Si:H tem grande influência a densidade de carga e o mecanismo de recombinação devido aos "Dangling Bonds". Assim, estes estados eletrônicos devem ser sempre considerados no modelo dos semicondutores amorfo.

As simulações de células solares de a-Si:H mais recentes Gray [11] , Park et al [19] , Tasaki et al [30] e Yamanaka et al [34] utilizam modelos físicos que incluem todos os efeitos devidos aos estados das caudas exponenciais e aos "Dangling Bonds", diferenciando somente nos valores dos parâmetros físicos que caracterizam cada um desses estados eletrônicos. Esses modelos também consideram uma transição abrupta do "Band Gap" nas interfaces n^+-i e p^+-i , isto é , a banda de valência é contínua porém a banda de condução possui uma descontinuidade nas interfaces.

Por outro lado, os materiais e os dispositivos semicondutores de silício cristalino (c-Si) foram amplamente estudados nas duas últimas décadas. Modelos analíticos e simuladores numéricos foram desenvolvidos para diversos dispositivos semicondutores de c-Si. Snowden [26] apresenta um estudo detalhado sobre a simulação numérica e sobre os modelos analíticos desenvolvidos recentemente para dispositivos unidimensionais e bidimensionais. Este autor fornece uma vasta revisão bibliográfica, e uma análise dos diversos métodos numéricos utilizados na simulação de dispositivos semicondutores de c-Si. Uma análise mais teórica dos modelos matemáticos para dispositivos semicondutores de c-Si pode ser encontrada no trabalho de Mock [17].

As células solares de silício cristalino também foram amplamente estudadas nas últimas décadas, através de

modelos analíticos e de simulações numéricas. Gray[10], Lundstrom [15] e Schwartz [24] apresentam um estudo bastante completo sobre os modelos físicos para células solares de c-Si, bem como uma análise dos métodos numéricos utilizados na discretização do sistema completo de equações de transporte e na linearização do sistema algébrico proveniente da discretização.

Como já foi assinalada, a diferença fundamental entre os semicondutores cristalinos e os amorfos é a presença, no material amorfo, de uma grande densidade de estados localizados no pseudo-gap. A complexidade destes estados dificulta a análise das propriedades físicas do material, bem como a caracterização dos dispositivos construídos com esses semicondutores. Os modelos analíticos, com os quais podemos obter as soluções de forma fechada, requerem hipóteses não realistas e simplificações que podem levar a previsões incorretas sobre as propriedades básicas dos materiais amorfos.

Os modelos numéricos permitem representar mais adequadamente as complexidades dos mecanismos físicos que caracterizam os materiais e os dispositivos semicondutores amorfos. Porém, esses modelos são muito sensíveis aos parâmetros que definem os processos de recombinação através dos estados localizados no pseudo-gap e da estatística de ocupação. Os modelos numéricos fornecem representações de

certas propriedades microscópicas que não podem ser medidas, tais como campo elétrico interior do dispositivo e densidade de carga espacial.

Nosso trabalho tem por objetivo inicial o estudo dos modelos físicos propostos para a representação dos estados localizados no pseudo-gap de semicondutores do tipo do silício amorfo hidrogenado (a-Si:H), assim como dos mecanismos de recombinação e da estatística de ocupação dos estados das caudas e dos "Dangling Bonds". Além disso, escolheremos uma representação matemática apropriada para a utilização nos modelos numéricos. O modelamento adequado do pseudo-gap é de fundamental importância na análise do desempenho das células solares de a-Si:H.

As células solares de a-Si:H são complexas, do ponto de vista de operação. Os modelos numéricos pretendem analisar esta complexidade em função do grande número de parâmetros que afetam o funcionamento dos dispositivos. Pretende-se neste trabalho obter uma representação detalhada da física do material e do dispositivo. A estes fins deverão ser escolhidos os parâmetros que melhor representam o material em estudo. Com eles será construído um modelo que simula a célula de material amorfo. Finalmente deverá ser estudado o método computacional que melhor ajude a resolver o problema.

O número de parâmetros necessários à descrição completa de um semicondutor amorfo é relativamente elevado.

Por esta razão diferentes conjuntos de parâmetros podem dar resultados que reproduzem aproximadamente o mesmo comportamento do dispositivo. A fim de evitar estas situações a simulação de diversas propriedades dos dispositivos deverá ser feita, sendo adotado finalmente o conjunto de parâmetros que melhor represente o total das simulações.

Desenvolveremos um simulador numérico para dispositivos de silício amorfo hidrogenado, em particular as células solares, baseado na resolução do sistema completo de equações de transporte. Recordamos que a escolha de uma discretização adequada para o sistema de equações diferenciais e os métodos utilizados na linearização do sistema algébrico proveniente desta discretização, bem como uma implementação computacional eficiente, são procedimentos essenciais para o desenvolvimento de um simulador numérico que forneça soluções confiáveis.

Os modelos obtidos para a densidade de carga espacial e para os mecanismos de recombinação no silício amorfo hidrogenado serão utilizados inicialmente na análise da fotocondutividade do a-Si:H. Assim poderemos compreender o processo de recombinação no semicondutor de a-Si:H em função da intensidade de iluminação. Parâmetros físicos que caracterizam a estatística de ocupação e o processo de recombinação através dos estados das caudas e dos "Dangling Bonds" podem ser determinados com o modelo para a

fotocondutividade. Esses parâmetros serão utilizados na simulação de células solares de a-Si:H, e o desempenho analisado em função dos parâmetros obtidos com o modelo para a fotocondutividade.

No capítulo I , apresentamos o modelo matemático que descreve completamente as características físicas dos dispositivos semicondutores amorfos, que é constituído pelo sistema completo de equações de transporte. Discutimos as condições de contorno apropriadas para as células solares.

No capítulo II , descrevemos a estatística de ocupação e o processo de recombinação através dos estados de caudas. Redefinimos a estatística de ocupação e o processo de recombinação utilizando o conceito de níveis de demarcação.

No capítulo III , descrevemos a estatística de ocupação e o processo de recombinação através dos "Dangling Bonds"

No capítulo IV , descrevemos o modelo numérico unidimensional para a simulação de células solares a-Si:H. Apresentamos uma breve análise do problema em equilíbrio termodinâmico, bem como a discretização da equação de Poisson. O sistema completo de equações de transporte é discretizado

pelo método das diferenças finitas centrais, e o sistema algébrico proveniente da discretização linearizado pelo método de Newton, Newton com controle de passo e uma modificação do método de Newton proposta por Brown e Lindsay [1]. Comentamos a implementação computacional do modelo numérico, e justificamos o uso do método de diferenças finitas em vez do método dos elementos finitos.

No capítulo V, descrevemos os modelos para condutividade no escuro e para a fotocondutividade. Determinamos os parâmetros físicos que caracterizam os estados das caudas e os "Dangling Bonds" analisando o mecanismo de recombinação em função da intensidade de iluminação, para o silício amorfo hidrogenado homogêneo. Analisamos o desempenho de células solares de a-Si:H em função da densidade de "Dangling Bonds" no material intrínseco e também em função das seções de capturas dos portadores de carga nos estados localizados no pseudo-gap.

CAPÍTULO I

DISPOSITIVOS SEMICONDUTORES AMORFOS MODELO MATEMÁTICO

A simulação numérica de dispositivos semicondutores amorfos (ou cristalinos) é de grande importância para o estabelecimento dos processos físicos que determinam o desempenho de operação destes dispositivos. Os resultados obtidos com a simulação podem ser utilizados na tecnologia de projetos e de fabricação, determinando os parâmetros físicos e a geometria que são mais adequados para cada aplicação específica. A simulação numérica torna a etapa de fabricação mais eficiente e com menos custos.

1.1 EQUAÇÕES BÁSICAS PARA DISPOSITIVOS SEMICONDUTORES

As equações básicas que descrevem os processos físicos nos dispositivos semicondutores amorfos (cristalinos),

denominadas de sistema completo de equações de transporte, estão amplamente descritas na literatura (Snowden [26] e Sze [35]), são as seguintes

Equação de Poisson

$$- \epsilon \operatorname{Div}(\operatorname{Grad}(U(x))) = \rho_{\text{tot}} \quad (1.1)$$

que relaciona o potencial eletrostático (U) e o campo elétrico ($E = - \operatorname{Grad}(U(x))$) com a densidade total de carga espacial (ρ_{tot}) ;

Equação de Continuidade de Elétrons em Regime Estacionário

$$\operatorname{Div}(J_n(x)) = q \left\{ R(x) - G(x) \right\} \quad (1.2)$$

Equação de Continuidade de Lacunas em Regime Estacionário

$$\operatorname{Div}(J_p(x)) = q \left\{ G(x) - R(x) \right\} \quad (1.3)$$

onde R é a taxa de recombinação e G taxa de geração optica, a serem descritas posteriormente, e mais duas **EQUAÇÕES**

DE TRANSPORTE

Densidade de Corrente de Elétrons

$$J_n(x) = -q \mu_n \left\{ n(x) \text{ Grad}(U(x)) - U_T \text{ Grad}(n(x)) \right\} \quad (1.4)$$

Densidade de Corrente de Lacunas

$$J_p(x) = -q \mu_p \left\{ p(x) \text{ Grad}(U(x)) + U_T \text{ Grad}(p(x)) \right\} \quad (1.5)$$

onde

μ_n : mobilidade dos elétrons nos estados estendidos;

μ_p : mobilidade das lacunas nos estados estendidos;

$U_T = \frac{kT}{q}$: potencial térmico ;

A densidade total de corrente (J) nos dispositivos semicondutores é representada em termos da densidade de corrente de elétrons (J_n) e da densidade de corrente de lacunas (J_p), da seguinte forma

$$J = J_n + J_p$$

As densidades de corrente de elétrons e de lacunas descritas pelas equações (1.4) e (1.5), respectivamente, são compostas por uma componente de deriva devido ao campo elétrico interior do dispositivo e, uma outra componente

devido ao gradiente de concentração. O primeiro termo da densidade de corrente de elétrons (lacunas) é devido ao campo elétrico e, o segundo termo é devido ao gradiente de concentração.

Na equação de Poisson ρ_{tot} é a densidade total de carga espacial, que no semiconductor amorfo é definida por

$$\rho_{\text{tot}} = \rho(x) + \rho_T(x) + D^+ \quad (1.6)$$

O primeiro termo da densidade de carga espacial, ρ , é devido às cargas móveis e às cargas fixas provenientes da ionização de átomos de impurezas, a saber :

$$\rho(x) = q \left\{ p(x) - n(x) + N_D(x) \right\} \quad (1.7)$$

com

$$N_D(x) = N_d^+ - N_a^- \quad (1.8)$$

onde

n : densidade de elétrons na banda de condução ;

p : densidade de lacunas na banda de valência ;

N_d^+ : densidade de átomos ionizados de impureza doadora ;

N_a^- : densidade de átomos ionizados de impureza aceitadora .

O segundo termo da equação (1.6) é a densidade de cargas fixas provenientes dos elétrons e lacunas aprisionados nos estados localizados no pseudo-gap, a saber :

$$\rho_T(x) = q \left\{ p_t(x) - n_t(x) \right\} \quad (1.9)$$

onde p_t é a densidade de lacunas aprisionadas nos estados tipo doador que estão mais próximos da banda de valência e n_t é a densidade de elétrons aprisionados nos estados tipo aceitador que estão mais próximos da banda de condução.

Os estados localizados no pseudo-gap que se encontram próximos dos extremos das bandas de condução e de valência, estados tipo aceitador e tipo doador respectivamente, provém da desordem geométrica da própria estrutura amorfa. Estes estados formam as chamadas caudas exponenciais. Vamos melhor definir esses estados bem como a probabilidade de sua ocupação no capítulo II.

Finalmente o terceiro termo da densidade de carga espacial, D^+ , tem origem nas cargas aprisionadas nos centros de defeitos devidos às ligações atômicas não satisfeitas, que introduzem estados eletrônicos profundos no pseudo-gap. Assim temos que

$$D^+ = q \left\{ D^+ - D^- \right\} \quad (1.10)$$

onde D^+ é a densidade de D-estados carregados positivamente e D^- é a densidade de D-estados carregados negativamente. A estatística de ocupação dos D-estados, também denominados de "Dangling Bonds", assim como a sua configuração serão descritas no capítulo III.

A densidade de elétrons na banda de condução (n) e a densidade de lacunas na banda de valência (p) estão relacionadas com o potencial eletrostático (U) através da estatística de Boltzmann, considerando que as densidades efetivas de estados nos extremos das bandas de condução (N_c) e da banda de valência (N_v) são as mesmas do silício cristalino com uma dependência parabólica da energia eletrônica. Para materiais não degenerados, temos que

$$n(x) = n_1 \exp \left[\frac{U(x) - \phi_n(x)}{U_T} \right] \quad (1.11)$$

$$p(x) = n_1 \exp \left[\frac{\phi_p(x) - U(x)}{U_T} \right] \quad (1.12)$$

onde

ϕ_n : quase nível de Fermi dos elétrons ;

ϕ_p : quase nível de Fermi das lacunas ;

n_1 : densidade intrínseca de portadores ;

com

$$n_1 = \left(N_c N_v \right)^{1/2} \text{EXP} \left[\frac{E_g}{2kT} \right]$$

Substituindo as relações (1.11) e (1.12) nas equações (1.4) e (1.5), respectivamente, as equações de transporte ficam reescritas da seguinte forma

$$J_n(x) = -q \mu_n n(x) \text{Grad}(\phi_n(x)) \quad (1.13)$$

$$J_p(x) = -q \mu_p p(x) \text{Grad}(\phi_p(x)) \quad (1.14)$$

Desse modo temos um sistema de três equações diferenciais não-lineares acopladas e mais duas equações de transporte, que podem ser escritas em função de apenas três variáveis independentes escolhidas de maneira conveniente, por exemplo, potencial eletrostático (U), quase nível de Fermi dos elétrons (ϕ_n) e quase nível de Fermi das lacunas (ϕ_p).

1.2 TERMO DE RECOMBINAÇÃO

No semicondutor amorfo a taxa de recombinação, R , é composta pela soma de três componentes, a saber :

recombinação através do nível discreto de centros introduzidos pela ionização de impurezas, recombinação através dos estados localizados no pseudo-gap formados pelas caudas exponenciais e a recombinação através dos D-estados ("Dangling Bonds"). Assim temos que :

$$R = R_{SRH} + R_{tail} + R_D \quad (1.15)$$

O primeiro termo da taxa de recombinação em regime estacionário, R_{SRH} , é devido aos centros discretos de recombinação introduzidos pela ionização de impurezas, doadora ou aceitadora, que é dado por (Sze [35])

$$R_{SRH} = \frac{n(x) p(x) - n_1^2}{\tau_p (n + n_1) + \tau_n (p + p_1)} \quad (1.16)$$

que traduz o mecanismo de recombinação descrito pela teoria Shockley-Read-Hall.

As densidades n_1 e p_1 são determinadas pela posição do nível de energia dos centros discretos de recombinação (E_t) localizado no pseudo-gap. Assim temos que

$$n_1 = N_c \exp \left[\frac{E_t - E_c}{kT} \right] \quad (1.17)$$

onde E_t é o nível de energia dos centros discretos introduzido no pseudo-gap devido à ionização de impurezas, E_c é a energia da borda banda de condução. Note que n_1 seria a densidade de elétrons de condução se o nível de Fermi coincidissem com o nível de energia dos centros discretos (E_t).

$$p_1 = N_v \exp \left[\frac{E_v - E_t}{kT} \right] \quad (1.18)$$

onde E_v é a energia da borda da banda de valência. Note que p_1 seria a densidade de lacunas na banda de valência se o nível de Fermi coincidissem com o nível de energia dos centros discretos (E_t).

Na equação (1.16), τ_p é o tempo de vida médio das lacunas em excesso e τ_n é o tempo de vida médio dos elétrons em excesso. Os tempos de vida médio dos portadores de cargas são definidos da seguinte forma

$$\tau_n = \frac{1}{\sigma_n v_n N_t}$$

$$\tau_p = \frac{1}{\sigma_p v_p N_t}$$

onde v_n e v_p são as velocidades térmicas dos portadores, N_t é a densidade de centros recombinantes por unidade de volume introduzidos pela ionização de impurezas, σ_n e σ_p são as secções de capturas para elétrons e lacunas pelo centro de defeito, respectivamente. O mecanismo de recombinação descrito pela teoria Shockley-Read-Hall será discutido com mais detalhes no capítulo II.

A taxa recombinação R_{tail} através dos estados localizados no pseudo-gap formados pelas caudas exponenciais será estudado no capítulo II, e a taxa de recombinação R_D através dos D-estados será descrita no capítulo III.

1.3 TERMO DE GERAÇÃO

No caso em que o material semiconductor amorfo (cristalino) é iluminado por uma luz monocromática ou policromática, existe uma geração de pares elétrons-lacunas

devido à absorção dos fótons incidentes. Vamos considerar o termo de geração da seguinte forma :

$$G(x) = \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} T(\lambda) \theta(\lambda) \alpha(\lambda) N_f(\lambda) g(\alpha(\lambda), x) d\lambda \quad (1.19)$$

onde

$T = 1 - R(\lambda)$: coeficiente de transmissão
na interface material-vácuo ;

R : refletância do material semiconductor

θ : eficiência quântica

α : coeficiente de absorção ;

λ : comprimento de onda ;

N_f : fluxo de fótons incidentes por comprimento
de onda

No caso em que a célula solar é iluminada pela região n^+ ($x = 0$) a função g é definida da seguinte forma

$$g(\alpha(\lambda), x) = \exp(-\alpha(\lambda)x) + P \exp(\alpha(\lambda)(x - 2L))$$

e quando a célula solar é iluminada pela região p^+ ($x = L$) a função g é definida da seguinte forma

$$g(\alpha(\lambda), x) = \exp(\alpha(\lambda)(x - L)) + P \exp(-\alpha(\lambda)(x+L))$$

com $0 \leq P \leq 1$ o coeficiente de refletância do material utilizado como camada refletora (Alumínio).

A taxa de geração pode ser obtida para cada espectro que desejamos analisar, dependendo somente dos extremos de integração na expressão (1.19). A função $N_f(\lambda)$ é conhecida somente para alguns valores de λ , assim o valor da integral (1.19) é obtida através da regra de Simpson.

O coeficiente de absorção, α , para o silício amorfo será considerado da seguinte forma (Pankove [39])

$$\alpha(h\nu) = \begin{cases} \frac{B^2(h\nu - E_g)^2}{h\nu} & ; \alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1} \\ 10^4 \exp\left[\frac{h\nu - E_{04}}{E_0}\right] & ; \alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1} \end{cases} \quad (1.20)$$

onde

$$E_0 = 50 \times 10^{-3} \text{ eV}$$

$$B = 700 (\text{cm eV})^{-1/2}$$

$h\nu$: energia do fóton [eV].

A relação entre o comprimento de onda e a energia do foton é dada por

$$\lambda = \frac{1.239}{h\nu} \times 10^{-4} \text{ cm}$$

a constante E_{04} é determinada impondo uma condição de continuidade para a função $\alpha(\lambda)$. Neste trabalho vamos considerar o espectro solar AM 1 global (Bird et al [38]).

1.4 CONDIÇÕES DE CONTORNO

Na simulação de dispositivos de silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) com uma estrutura n^+-i-p^+ , esquematizada na figura 1.1, as condições de contorno são de extrema importância na caracterização dos processos físicos que desejamos analisar.

Vamos impor as condições de contorno nas interfaces n^+ -metal e p^+ -metal considerando, a interface semiconductor-metal um contato ôhmico, isto é, neutralidade de carga nos contatos metálicos. O contato ôhmico é representado através das condições de Dirichlet para as equações diferenciais definidas em (1.1), (1.2) e (1.3).

O potencial eletrostático (U) na interface semiconductor-metal é determinado pela neutralidade de carga

espacial, que é expressa pela equação algébrica abaixo :

$$p(U_{eq}) - n(U_{eq}) + \rho_T(U_{eq}) + D^+(U_{eq}) + N_D = 0 \quad (1.21)$$

Na condição de polarização, inversa ou direta, o potencial eletrostático é alterado de acordo com a tensão externa U_{ext} aplicada, o que faz aumentar ou diminuir a diferença de potencial U_{bl} entre os contatos ôhmicos. Desse modo, as condições de contorno para o potencial eletrostático são dadas por :

interface n^+ -metal ($x = 0$)

$$U_0 = U_{eq}^0 \quad (1.22)$$

interface p^+ -metal ($x = L$)

$$U_L = U_{eq}^L + U_{ext} \quad (1.23)$$

o potencial de difusão U_{bl} é definido da seguinte forma

$$U_{bl} = U_{eq}^0 - U_{eq}^L \quad (1.24)$$

As densidades de elétrons e lacunas nos contatos ôhmicos, no equilíbrio termodinâmico, são escritas das

seguintes formas :

$$n(U_{eq}) = n_i \exp \left[\frac{U_{eq} - \phi}{U_T} \right] \quad (1.25)$$

$$p(U_{eq}) = n_i \exp \left[\frac{\phi - U_{eq}}{U_T} \right] \quad (1.26)$$

onde ϕ é o nível de Fermi no equilíbrio termodinâmico, que será considerado o referencial para o potencial eletrostático.

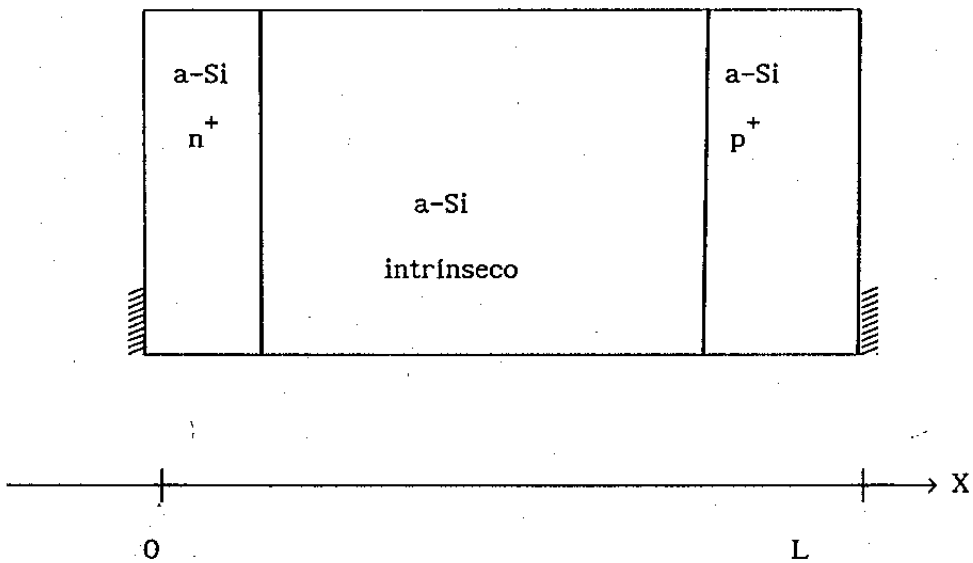


FIGURA 1.1 Esquematização de uma Estrutura n⁺-i-p⁺

1.5 GEOMETRIA DA CÉLULA E NORMALIZAÇÃO DAS EQUAÇÕES

Nosso trabalho tem por objetivo principal a simulação de células solares de silício amorfo hidrogenado com uma estrutura $n^+ - i - p^+$, como ilustra a figura 1.2, com as seguintes características :

(i) uma região n^+ , altamente contaminada com impurezas doadoras (fósforo) de forma homogênea, com uma espessura da ordem de 0.015 microns;

(ii) uma região intrínseca, homogênea com espessura variável de 0.4 - 0.6 microns;

(iii) uma região p^+ , altamente contaminada com impurezas aceitadoras (boro) de forma homogênea, com uma espessura da ordem de 0.015 microns.

Estamos considerando que cada átomo ionizado de impureza doadora produz uma carga fixa positiva, e que cada átomo de impureza aceitadora produz uma carga fixa negativa. Desse modo, temos um perfil abrupto para a densidade de cargas fixas provenientes da ionização de átomos de impurezas ($N_D(x)$). Consideramos também um modelo simples de "Band Gap", isto é, os três materiais que constituem a estrutura pin possuem os mesmo "band gap" $E_g = 1.7$ eV, como ilustra a figura 1.3.

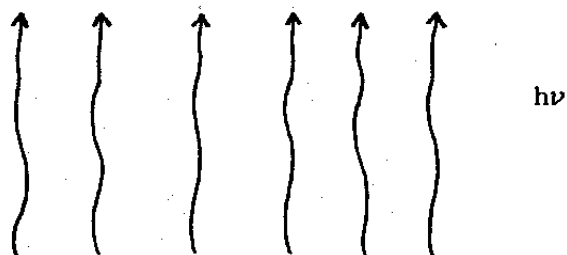
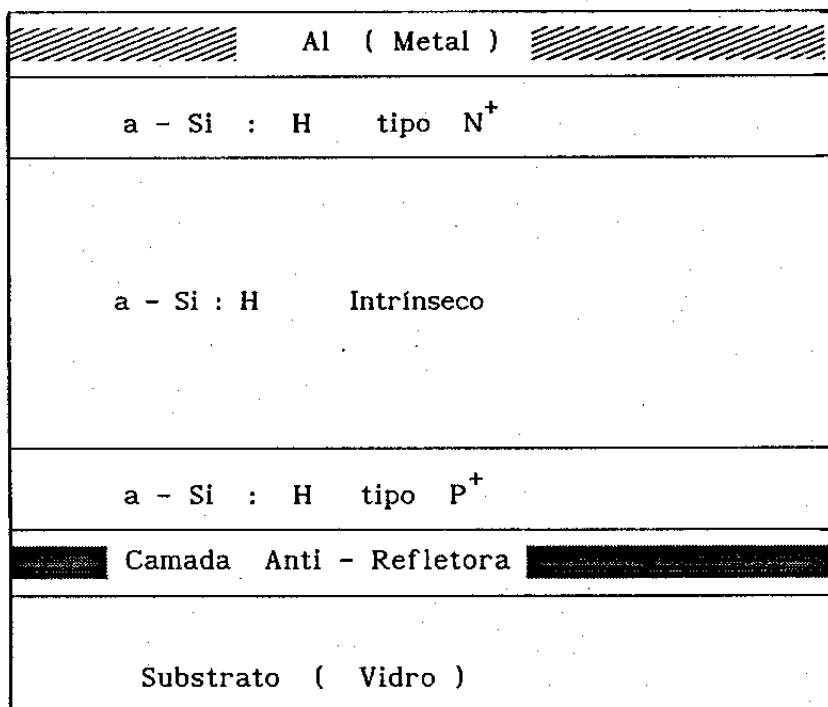


FIGURA 1.2 Célula Solar com uma Estrutura PIN

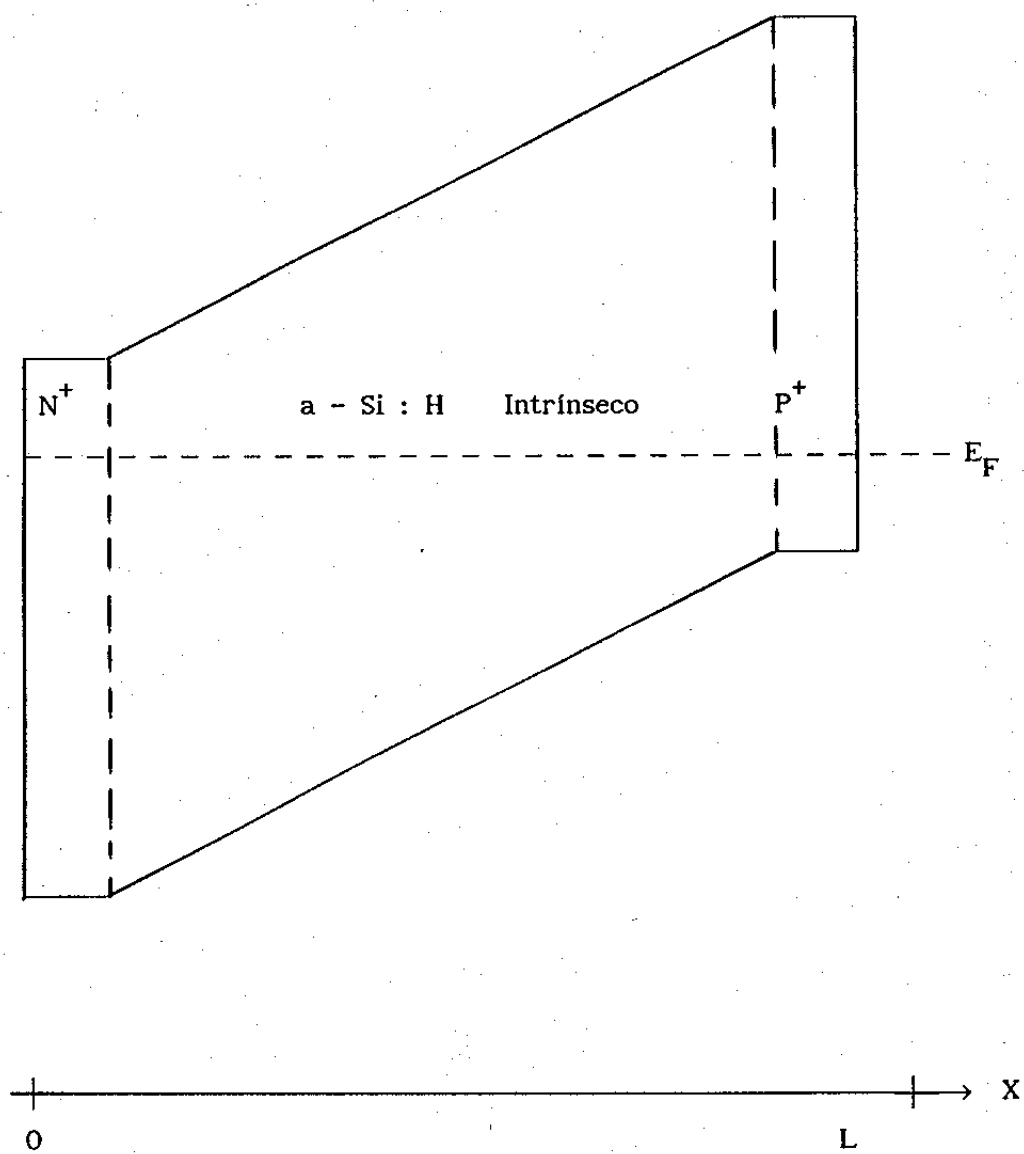


FIGURA 1.3 Diagrama de Energia de Banda de uma célula solar com uma estrutura $n^+ - i - p^+$.

Para finalizar este capítulo queremos resaltar que as equações diferenciais serão escritas nas seguintes variáveis : potencial elétrico (U), quase nível de Fermi dos elétrons (ϕ_n) e o quase nível de Fermi das lacunas (ϕ_p). Consequentemente, a densidade de elétrons na banda de condução (n) e a densidade de lacunas na banda de valência (p) serão determinadas pelas relações (1.11) e (1.12), respectivamente .

No tratamento numérico para problemas de valores de contorno é conveniente que o sistema de equações diferenciais seja normalizado. De acordo com os fatores de normalização descritos na tabela 1.1, podemos reescrever o sistema completo de equações de transporte da seguinte forma :

Equação de Poisson

$$-\text{Div}(\text{Grad}(\hat{U}(\hat{x}))) = \hat{\rho}_{\text{tot}} \quad (1.27)$$

Equação de Continuidade de Lacunas em Regime Estacionário

$$\text{Div}(\hat{J}_p(\hat{x})) = \hat{G}(\hat{x}) - \hat{R}(\hat{x}) \quad (1.28)$$

Equação de Continuidade de Elétrons em Regime Estacionário

$$\text{Div}(\hat{J}_n(\hat{x})) = \hat{R}(\hat{x}) - \hat{G}(\hat{x}) \quad (1.29)$$

e mais duas *EQUAÇÕES DE TRANSPORTE* :

Densidade de Corrente de Elétrons

$$\hat{J}_n(\hat{x}) = -\hat{\mu}_n \hat{n}(\hat{x}) \text{Grad}(\hat{\phi}_n(\hat{x})) \quad (1.30)$$

Densidade de Corrente de Lacunas

$$\hat{J}_p(\hat{x}) = -\hat{\mu}_p \hat{p}(\hat{x}) \text{Grad}(\hat{\phi}_p(\hat{x})) \quad (1.31)$$

O sistema completo de equações diferenciais não lineares que descreve matematicamente os dispositivos semicondutores (amorfos ou cristalinos), bem como as condições de contorno apropriadas para cada dispositivo, estão amplamente discutidas na literatura (Mock [17] e Snowden [26]).

Variável	Fator de Normalização
x	$L_D = \left(\frac{\epsilon U_T}{q n_i} \right)^{1/2}$
U, ϕ_n, ϕ_p	$U_T = \frac{kT}{q}$
coef. de Difusão	$D_0 = 1 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$
μ_n, μ_p	$\frac{D_0}{U_T}$
J_n, J_p	$\frac{q D_0 n_i}{L_D}$
G, R	$\frac{D_0 n_i}{2 L_D}$
τ_n, τ_p	$\frac{L_D^2}{D_0}$
densidade de portadores	n_i
densidade de carga	$q n_i$

TABELA 1.1 Fatores de Normalização

CAPÍTULO II

FUNÇÃO DE OCUPAÇÃO E RECOMBINAÇÃO : ESTADOS DAS CAUDAS EXPONENCIAIS

No material semicondutor amorfo hidrogenado aparecem estados permitidos localizados no pseudo-gap, que podem ser caracterizados através de medidas ópticas e de ressonância magnética (Paul [20]). Uma análise mais detalhada sobre estes estados localizados pode ser encontrada nos trabalhos de Street [27,28], que apresenta resultados teóricos e experimentais.

Neste capítulo vamos descrever os mecanismos de ocupação e o processo de recombinação nos estados localizados próximos das bordas das bandas de condução e de valência, que formam os estados das caudas (Tiedje et al [33]).

Estes estados localizados tem como origem a desordem geométrica da própria estrutura amorfa, em particular das variações nos ângulos diedrais das ligações entre átomos vizinhos.

Taylor e Simmons [31,32] descreveram a estatística de ocupação e o mecanismo de recombinação para uma distribuição arbitrária de densidades de estados localizados no pseudo-gap, e incluem também em seu modelo a dependência das secções de capturas $\sigma_n(E)$ e $\sigma_p(E)$ com a energia, para um material semiconductor amorfo homogêneo.

Os resultados obtidos por eles são baseados na teoria Shockley-Read-Hall para o mecanismo de recombinação no semiconductor cristalino (Sze [35]), em regime estacionário, para um nível discreto de energia (E_t).

Vamos também introduzir o conceito de níveis de demarcação, que são denominados de quase nível de Fermi para elétrons aprisionados (E_{tn}) e quase nível de Fermi para lacunas aprisionadas (E_{tp}), descritos por Rose [22].

2.1 MECANISMOS DE OCUPAÇÃO

Para descrever o processo de recombinação e a estatística de ocupação dos estados localizados no pseudo-gap, formados pelas caudas exponenciais, para um semiconductor amorfo homogêneo, vamos tomar como base os quatro processos de emissão-captura para o caso de um nível discreto de energia no pseudo-gap, como ilustra a figura 2.1. Denotamos por E_t o

nível de energia dos centros de recombinação, e referimos por um centro vazio quando o centro não está ocupado por um elétron.

(a) Captura de um elétron da banda de condução por um centro vazio. A taxa de captura é dada por

$$R_n^c = v_n \sigma_n n N_t (1 - f) \quad (2.1)$$

onde

n : densidade de elétrons na banda de condução ;

v_n : velocidade térmica do elétron ;

σ_n : secção de captura de elétrons pelo centro;

f : probabilidade do centro estar ocupado por um elétron ;

N_t : densidade de centros por unidade de volume.

(b) Emissão de um elétron que ocupa um centro para a banda de condução. A taxa de emissão é dada por

$$R_n^e = e_n N_t f \quad (2.2)$$

onde e_n é a frequência de emissão dos elétrons pelo centro de recombinação.

(c) Captura de uma lacuna da banda de valência por um centro ocupado por um elétron. Esse processo é equivalente a emissão de um elétron pelo centro para a banda de valência. A taxa de captura de lacunas é dada por

$$R_p^c = v_p \sigma_p p N_t f \quad (2.3)$$

onde

p : densidade de lacunas na banda de valência ;

v_p : velocidade térmica da lacuna ;

σ_p : secção de captura de lacunas pelo centro.

(d) Emissão de uma lacuna que ocupa um centro para a banda de valência . Esse processo é equivalente a captura de um elétron de valência por um centro vazio. A taxa de emissão de lacunas é dada por

$$R_p^e = e_p N_t (1 - f) \quad (2.4)$$

onde e_p é a frequência de emissão das lacuna pelo centro de recombinação. .

De acordo com o princípio do balanço detalhado, na condição de equilíbrio termodinâmico, a taxa de elétrons (lacunas) que entram na banda de condução (valência) é igual

à taxa de elétrons (lacunas) que deixam a banda de condução
(valência). Assim temos que

$$R_n^e = R_n^c \quad (2.5)$$

$$R_p^e = R_p^c \quad (2.6)$$

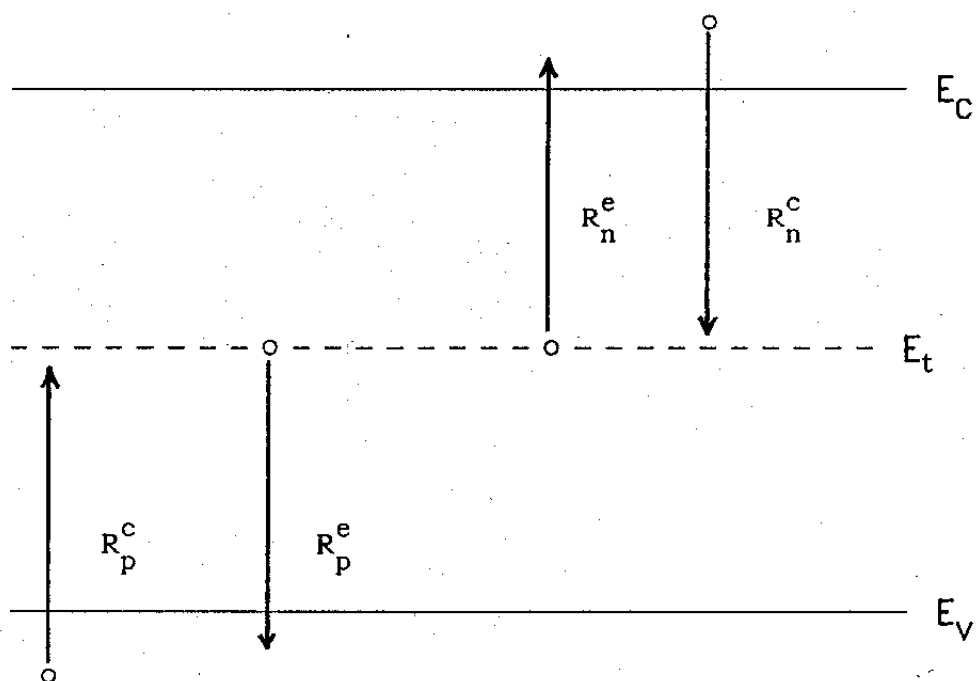


FIGURA 2.1 Processos de emissão e captura associados a um nível discreto de energia (E_t).

Das condições (2.5) e (2.6), podemos relacionar as frequências e_n e e_p com as secções de capturas σ_n e σ_p , respectivamente, considerando equilíbrio térmico. Desse modo, Obtemos

$$e_n = v_n \sigma_n n \frac{1 - f^0}{f^0} \quad (2.7)$$

$$e_p = v_p \sigma_p p \frac{f^0}{1 - f^0} \quad (2.8)$$

Considerando a função de ocupação de Fermi-Dirac

$$f^0(E_t) = \left(1 + \frac{1}{2} \exp \left[\frac{E_t - E_{Fo}}{kT} \right] \right)^{-1} \quad (2.9)$$

e as densidades de elétrons e lacunas expressas por :

$$n = N_c \exp \left[\frac{E_{Fo} - E_c}{kT} \right] \quad (2.10)$$

$$p = N_v \exp \left[\frac{E_v - E_{Fo}}{kT} \right] \quad (2.11)$$

onde E_{Fo} é o nível de Fermi no equilíbrio termodinâmico. Substituindo as equações (2.9) - (2.11) em (2.7) e (2.8), obtemos

$$e_n = \frac{1}{2} v_n \sigma_n N_c \exp\left[\frac{E_t - E_c}{kT}\right] \quad (2.12)$$

$$e_p = 2 v_p \sigma_p N_v \exp\left[\frac{E_v - E_t}{kT}\right] \quad (2.13)$$

As grandezas descritas nesta secção serão utilizadas para descrever o mecanismo de recombinação e a estatística de ocupação nos estados das caudas exponenciais. As frequências e_n e e_p serão as mesmas fora do equilíbrio térmico.

2.2 FUNÇÃO DE OCUPAÇÃO

Consideramos agora um material semiconductor amorfo homogêneo com uma distribuição contínua de estados localizados no pseudo-gap. A densidade de estados por energia é dada por uma função $N(E)$. A taxa de variação de elétrons no tempo na banda de condução é então, da seguinte forma

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G - \int_{E_v}^{E_c} \left\{ \hat{n} N(E) (1 - f(E)) \right\} dE +$$

$$\int_{E_v}^{E_c} \left\{ e_n N(E) f(E) \right\} dE - \beta n p \quad (2.14)$$

onde G é a taxa de geração de pares elétrons-lacunas proveniente da absorção uniforme de fótons pelo material semiconductor e, o termo $\beta n p$ é o mecanismo de recombinação devido a um processo bimolecular no pseudo-gap (Rose [22]).

De modo análogo, a taxa de variação de lacunas no tempo na banda de valência é descrita por

$$-\frac{\partial p}{\partial t} = G - \int_{E_v}^{E_c} \left\{ \hat{p} N(E) f(E) \right\} dE$$

$$+ \int_{E_v}^{E_c} \left\{ e_p N(E) (1 - f(E)) \right\} dE - \beta n p \quad (2.15)$$

onde

$$\hat{n} = v_n \sigma_n n \quad (2.16)$$

$$\hat{p} = v_p \sigma_p p \quad (2.17)$$

e $f(E)$ é a função de ocupação dos elétrons nos estados localizados no pseudo-gap, isto é, a função que dá a probabilidade do estado estar ocupado por um elétron, que devemos determinar. Faremos isto na situação de regime estacionário. Neste caso, temos que

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial p}{\partial t} = 0 \quad (2.18)$$

desse modo, podemos obter a função de ocupação $f(E)$ subtraindo a equação (2.15) de (2.14) e fazendo uso da condição (2.18)

$$\int_{E_v}^{E_c} N(E) \left\{ e_n f(E) - \hat{n} (1 - f(E)) + \hat{p} f(E) - e_p (1 - f(E)) \right\} dE = 0 \quad (2.19)$$

como a integral é nula para qualquer distribuição contínua de estados permitidos $N(E)$, desde que a função de ocupação $f(E)$ seja independente da função $N(E)$ e considerando estados estacionários, temos que a expressão entre chaves dever ser nula

$$e_n f(E) - \hat{n} (1 - f(E)) + \hat{p} f(E) - e_p (1 - f(E)) = 0 \quad (2.20)$$

da equação (2.20) resulta a função de ocupação

$$f(E) = \frac{\hat{n} + e_p}{\hat{p} + \hat{n} + e_p + e_n} \quad (2.21)$$

A probabilidade $f(E)$ descrita pela equação (2.21), é denominada função de ocupação dos elétrons nos estados localizados, que se encontram próximos dos extremos das bandas de condução e de valência.

Uma hipótese importante neste modelo é que os estados localizados próximos da banda de condução são do tipo aceitador, os quais são neutros quando estão vazios e

negativos quando estão ocupados por elétrons. Os estados localizados que se encontram próximos da banda de valência são do tipo doador, os quais são positivos quando estão vazios e neutros quando estão ocupados por elétrons.

Conhecendo a função de ocupação dos elétrons $f(E)$ e a distribuição das densidades de estados tipo aceitador $g_A(E)$ e das densidades de estados tipo doador $g_D(E)$, podemos calcular a densidade de elétrons aprisionados nos estados tipo aceitador n_t e a densidade de lacunas aprisionadas nos estados tipo doador p_t . As densidades de cargas aprisionadas são dadas por :

$$n_t = \int_{E_v}^{E_c} g_A(E) f_A(E) dE \quad (2.22)$$

onde

$$g_A(E) = g_{Amax} \exp \left[- \frac{E - E_c}{E_A} \right] \quad (2.23)$$

$f_A(E)$: função de ocupação dos elétrons para os estados tipo aceitador ;

E_A : energia característica da cauda da banda de condução ;

g_{Amax} : densidade de estados na borda da banda de condução .

de modo analogo ,

$$p_t = \int_{E_v}^{E_c} g_D(E) (1 - f_D(E)) dE \quad (2.24)$$

onde

$$g_D(E) = g_{Dmax} \exp\left[\frac{E_v - E}{E_D}\right] \quad (2.25)$$

$f_D(E)$: função de ocupação dos elétrons para os estados tipo doador ;

E_D : energia característica da cauda da banda de valência ;

g_{Dmax} : densidade de estados na borda da banda de valência .

A densidade de carga devido aos portadores aprisionados nos estados das caudas exponenciais, é descrita por

$$\rho_T(x) = q \left\{ p_t(x) - n_t(x) \right\} \quad (2.26)$$

que é uma parte fundamental da equação de Poisson, na descrição dos fenômenos físicos dos materiais e dispositivos semicondutores amorfos.

2.3 TERMO DE RECOMBINAÇÃO

A taxa de recombinação R_{tail} na condição de regime estacionário, através dos estados localizados no pseudo-gap formados pelas caudas exponenciais, pode ser calculada pelo processo de emissão-captura de elétrons (lacunas) descrita pelas equações (2.1)-(2.2) ((2.3)-(2.4)) considerando uma distribuição contínua de estados $N(E)$. Desse modo, a taxa de recombinação R_{tail} é descrita por

$$\begin{aligned}
 R_{\text{tail}} &= \int_{E_v}^{E_c} \left\{ \hat{n} N(E) (1 - f(E)) \right\} dE \\
 &- \int_{E_v}^{E_c} \left\{ e_n N(E) f(E) \right\} dE \\
 &= \int_{E_v}^{E_c} \left\{ \hat{p} N(E) f(E) \right\} dE \\
 &- \int_{E_v}^{E_c} \left\{ e_p N(E) (1 - f(E)) \right\} dE \quad (2.27)
 \end{aligned}$$

onde $N(E)$ é a densidade de estados das caudas exponenciais, isto é,

$$N(E) = g_A(E) + g_D(E) \quad (2.28)$$

Substituindo a função de ocupação $f(E)$, descrita por (2.21), na equação (2.27) obtemos

$$R_{\text{tail}} = \int_{E_v}^{E_c} N(E) \left[\frac{\hat{p} \hat{n} - e_n e_p}{\hat{n} + \hat{p} + e_n + e_p} \right] dE \quad (2.29)$$

Considerando separadamente os estados tipo aceitador e os estados tipo doador na expressão (2.29), temos que

$$R_{\text{tail}} = \int_{E_v}^{E_c} g_A(E) F_A(E) dE + \int_{E_v}^{E_c} g_D(E) F_D(E) dE \quad (2.30)$$

vamos definir F_A e F_D como sendo fatores de eficiência no processo de recombinação através dos estados das caudas, que

são descritos apropriadamente levando-se em conta na expressão da função de ocupação as secções de capturas de elétrons e lacunas para cada um dos estados localizados, tipo aceitador e tipo doador, nas definições de e_n , e_p , $\hat{n}$ e $\hat{p}$.

2.4 NÍVEIS DE DEMARCAÇÃO

Podemos redefinir a função de ocupação $f(E)$ e o termo de recombinação R_{tail} para os estados das caudas exponenciais, usando o conceito de níveis de demarcação. Níveis de energias E_{tn} e E_{tp} que são denominados de quase nível de Fermi para elétrons aprisionados e quase nível de Fermi para lacunas aprisionadas, respectivamente. Vamos calcular níveis de energias E_{tn}^a e E_{tp}^a para os estados tipo aceitador e níveis de energias E_{tn}^d e E_{tp}^d para os estados tipo doador.

O quase nível de Fermi para os elétrons aprisionados é um nível de energia E_{tn} que satisfaz a seguinte equação (Taylor e Simmons [31])

$$e_n = \hat{n} + \hat{p} \quad (2.31)$$

onde

$$e_n = v_n \sigma_n N_c \exp \left[\frac{E - E_c}{kT} \right]$$

$$\hat{n} = v_n \sigma_n n$$

$$\hat{p} = v_p \sigma_p p$$

desse modo, temos que E_{tn} é a solução da equação (2.31)

$$E_{tn} = E_c + kT \ln \left[\frac{v_n \sigma_n n + v_p \sigma_p p}{v_n \sigma_n N_c} \right] \quad (2.32)$$

O quase nível de Fermi para as lacunas aprisionadas é um nível de energia E_{tp} que satisfaz a seguinte equação (Taylor e Simmons [31])

$$e_p = \hat{n} + \hat{p} \quad (2.33)$$

onde

$$e_p = v_p \sigma_p N_v \exp\left[\frac{E_v - E}{kT}\right]$$

desse modo, temos que E_{tp} é a solução da equação (2.33)

$$E_{tp} = E_v - kT \ln\left[\frac{v_n \sigma_n n + v_p \sigma_p p}{v_p \sigma_p N_v}\right] \quad (2.34)$$

No caso dos estados tipo aceitador, temos que os níveis de demarcação E_{tn}^a e E_{tp}^a são dados por

$$E_{tn}^a = E_c + kT \ln\left[\frac{n + C p}{N_c}\right] \quad (2.35)$$

$$E_{tp}^a = E_v - kT \ln\left[\frac{n / C + p}{N_v}\right] \quad (2.36)$$

Para os estados tipo doador, temos que os níveis de demarcação E_{tn}^d e E_{tp}^d são dados por

$$E_{tn}^d = E_c + kT \ln \left[\frac{n + p / C}{N_c} \right] \quad (2.37)$$

$$E_{tp}^d = E_v - kT \ln \left[\frac{C n + p}{N_v} \right] \quad (2.38)$$

onde

$$C = \frac{v_p \sigma_{pa}}{v_n \sigma_{na}} = \frac{v_n \sigma_{nd}}{v_p \sigma_{pd}} \equiv \frac{v_c \sigma_c}{v_N \sigma_N}$$

é a razão entre a secção de captura do centro carregado (σ_c) e a secção de captura do centro neutro (σ_N), definido apropriadamente para cada um dos estados das caudas.

Usando os níveis de demarcação e a definição para a estatística de ocupação $f(E)$, dada por (2.21), podemos ter uma aproximação para a probabilidade de um estados tipo doador estar ocupado por um elétron

$$f_d(E) = \begin{cases} 0 & E_{tn}^d < E < E_c \\ \frac{n C}{n C + p} & E_{tp}^d < E < E_{tn}^d \\ 1 & E_v < E < E_{tp}^d \end{cases} \quad (2.39)$$

de modo analogo, temos uma aproximação para a probabilidade de um estado tipo aceitador estar ocupado por um eletrón

$$f_a(E) = \begin{cases} 0 & E_{tn}^a < E < E_c \\ \frac{n}{n + C p} & E_{tp}^a < E < E_{tn}^a \\ 1 & E_v < E < E_{tp}^a \end{cases} \quad (2.40)$$

Similarmente, podemos obter uma aproximação para o termo de recombinação R_{tail} , através dos estados das caudas exponenciais, utilizando os níveis de demarcação e impondo que a recombinação ocorra somente entre os quase níveis de Fermi para os portadores aprisionados nos estados localizados

$$\begin{aligned}
 R_{\text{tail}} = & \left(n_p - n_1^2 \right) \left[\left(\frac{v_p \sigma_{pa}}{n + C_p} \right) \int_{E_{tp}^a}^{E_{tn}^a} g_A(E) dE \right. \\
 & \left. + \left(\frac{v_n \sigma_{nd}}{C_n + p} \right) \int_{E_{tp}^d}^{E_{tn}^d} g_D(E) dE \right] \quad (2.41)
 \end{aligned}$$

As densidades de portadores de carga aprisionados nos estados das caudas são determinadas pelas probabilidades de ocupação definidas em (2.39) e (2.40). Assim temos que

Densidade de elétrons aprisionados nos estados tipo aceitador

$$n_t = \int_{E_v}^{E_c} g_A(E) f_a(E) dE \quad (2.42)$$

Densidade de lacunas aprisionadas nos estados tipo doador

$$p_t = \int_{E_v}^{E_c} g_D(E) (1 - f_d(E)) dE \quad (2.43)$$

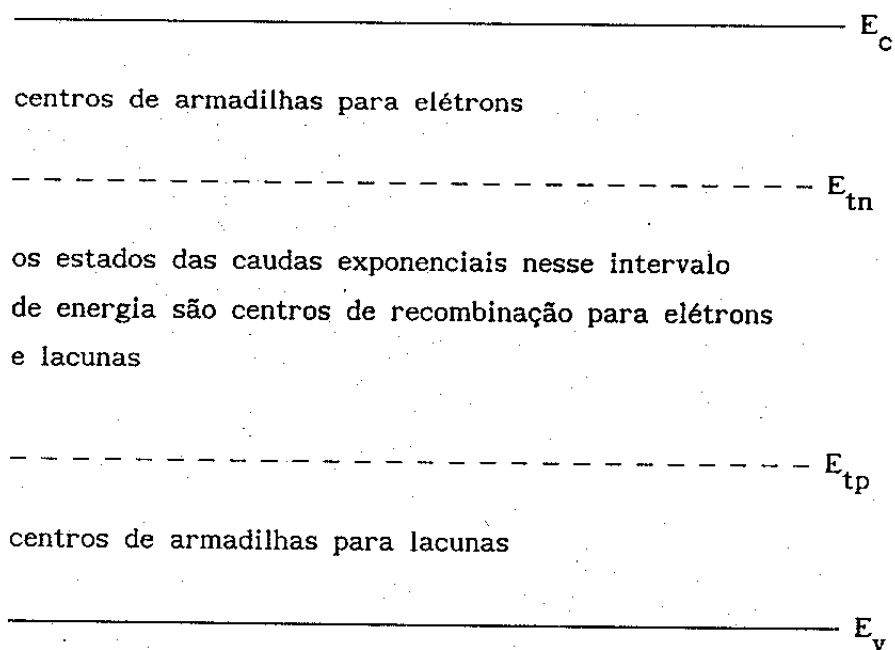


FIGURA 2.2 Recombinação através dos estados das caudas utilizando o conceito de níveis de demarcação definido por Rose [22].

CAPÍTULO III

FUNÇÃO DE OCUPAÇÃO E RECOMBINAÇÃO : D - ESTADOS ("DANGLING BONDS")

Neste capítulo vamos descrever os mecanismos de ocupação e o processo de recombinação nos estados localizados no meio do pseudo-gap, que são denominados de "Dangling Bond". Estes estados eletrônicos têm como origem as ligações atômicas não satisfeitas.

Os níveis de energia dos "Dangling Bonds" podem estar ocupados por um, zero ou dois elétrons caracterizando um estado neutro (com densidade D^0), estado positivo (com densidade D^+) ou um estado negativo (com densidade D^-), respectivamente.

Os "Dangling Bonds" possuem dois níveis de energia de transição no pseudo-gap correspondentes a ocupação do nível por um ou dois elétrons. Podemos dizer que os D-estados carregados positivamente são estados tipo doador e os D-estados carregados negativamente são estados tipo aceitador.

Vamos definir uma variável s que poderá assumir valores -1 , 0 e 1 de acordo com a condição de ocupação dos níveis de energia dos D-estados, isto é, quando o estado é neutro (1 elétron) faz-se $s = 0$, quando o estado é negativo (2 elétrons) faz-se $s = 1$ e quando o estado é positivo (vazio) faz-se $s = -1$.

A notação $E(s + 1/2)$ representa a energia associada à transição da condição de ocupação s para a condição de ocupação $s + 1$, ocorrendo a captura de um elétron ou a emissão de uma lacuna. De modo análogo, $E(s-1/2)$ representa a energia associada à transição da condição de ocupação s para a condição de ocupação $s - 1$, ocorrendo a emissão de um elétron ou a captura de uma lacuna.

A densidade de D-estados neutros, isto é, o nível de ocupação possui um único elétron ($s = 0$), será denotada por D^0 , com um nível de energia $E(0)$.

Quando um estado neutro perde um elétron ele fica carregado positivamente, isto é, o nível de ocupação está vazio ($s = -1$). A densidade de D-estados carregados positivamente será denotada por D^+ , com um nível de energia $E(-1/2)$.

Um estado neutro também pode receber um elétron ficando carregado negativamente, isto é, o nível de ocupação possui dois elétrons ($s = 1$). A densidade de D-estados carregados negativamente será denotada por D^- , com um nível

de energia $E(1/2)$.

Sah e Shockley [25] descreveram as transições entre as condições de ocupação s e $s + 1$ e o processo de recombinação através dos D-estados, utilizando um tratamento similar à teoria Shockley-Read-Hall para o mecanismo de recombinação no semiconductor cristalino, fora do equilíbrio termodinâmico e em regime estacionário.

3.1 PROCESSOS DE TRANSIÇÕES

As transições entre as condições de ocupação s e $s + 1$ são caracterizadas através de quatro processos de emissão-captura, que são ilustradas na figura 3.1, que iremos descrever a seguir

- (i) Captura de um elétron por um centro de defeito que inicialmente tem uma condição de ocupação s . A taxa de captura é dada por

$$s \longrightarrow s + 1 \quad v_n n D_s C(n,s) \quad (3.1)$$

onde

n : densidade de elétrons na banda de condução

$C(n,s)$: secção de captura do elétron para um centro de defeito na condição de ocupação s [cm^2] ;

D_s : densidade de centros por unidade de volume na condição de ocupação s [cm^{-3}] ;

v_n : velocidade térmica do elétron [cm / sec] .

(ii) Emissão de um elétron por um centro de defeito que inicialmente tem uma condição de ocupação $s + 1$. A taxa de captura é dada por

$$s + 1 \longrightarrow s \quad D_{s+1} e(n,s+1) \quad (3.2)$$

onde $e(n,s+1)$ é a frequência de emissão de elétrons pelo centro de defeito na condição de ocupação $s + 1$.

(iii) Captura de uma lacuna por um centro de defeito na condição de ocupação $s + 1$. Esse processo é equivalente à emissão de um elétron . A taxa de captura é dada por

$$s + 1 \longrightarrow s \quad v_p p D_{s+1} C(p,s+1) \quad (3.3)$$

onde

p : densidade de lacunas na banda de valência [cm^{-3}]

$C(p,s+1)$: secção de captura da lacuna para um centro de defeito na condição de ocupação $s + 1$;

v_p : velocidade térmica da lacuna.

(iv) Emissão de uma lacuna por um centro de defeito na condição de ocupação s . Esse processo é equivalente à captura de um elétron . A taxa de captura é dada por

$$s \longrightarrow s + 1 \quad D_s e(p,s) \quad (3.4)$$

onde $e(p,s)$ é a frequência de emissão de lacunas pelo centro de defeito na condição de ocupação s .

Pelos processos de emissão-captura que descrevemos anteriormente, fica evidente que as transições entre as condições de ocupação s e $s + 1$ são caracterizadas pelas constantes $C(n,s)$, $e(n,s+1)$, $C(p,s+1)$ e $e(p,s)$. Assim, vamos determinar algumas relações entre elas que serão úteis no cálculo do mecanismo de recombinação através dos "Dangling Bonds".

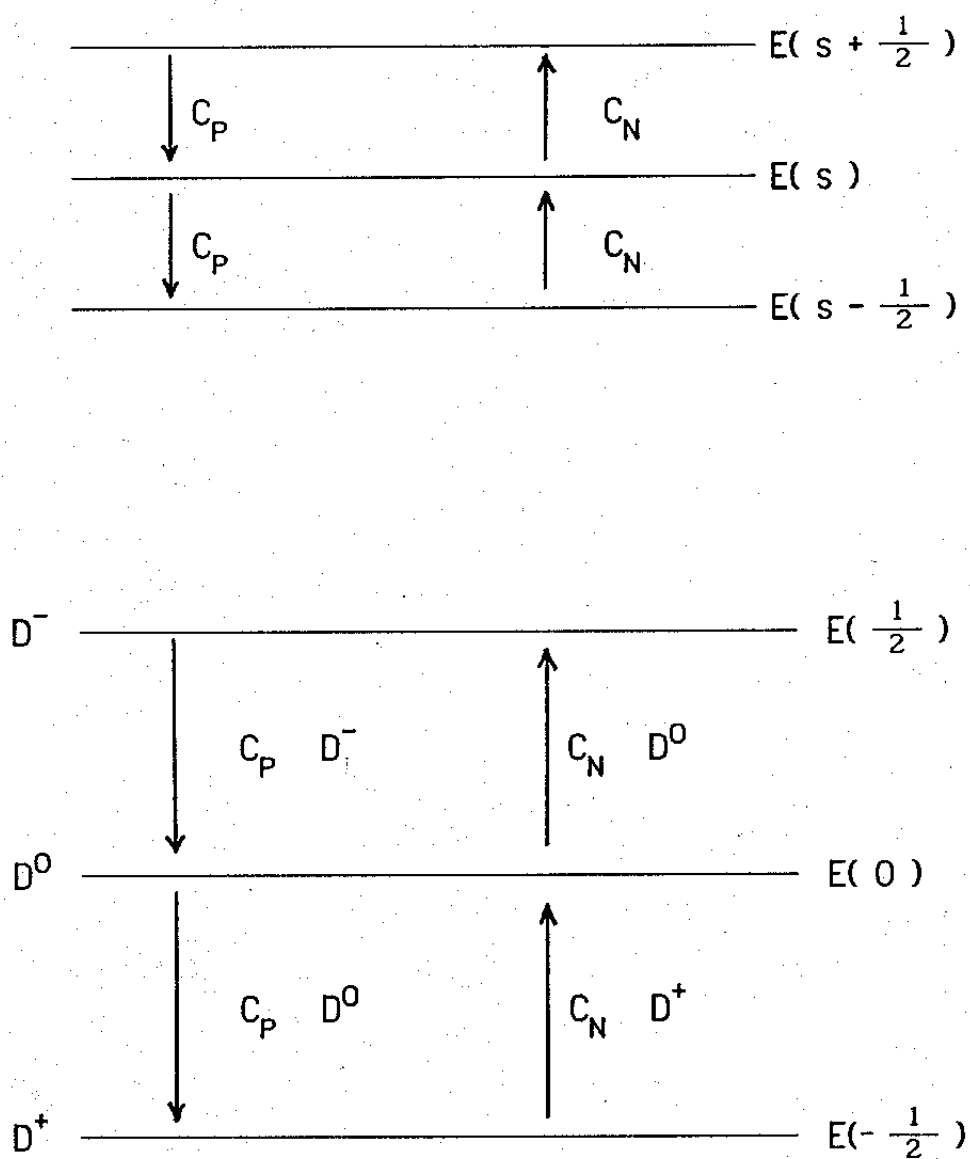


FIGURA 3.1 Níveis de energia e condições de carga para os "Dangling Bonds". C_P denota captura de lacunas e C_N denota a captura de elétrons.

A taxa de captura de elétrons pelo centro de defeito na transição $s \longrightarrow s + 1$ é determinada pelas relações (3.1) e (3.2) da seguinte forma

$$U(n, s+1/2) = v_n n D_s C(n, s) - D_{s+1} e(n, s+1) \quad (3.5)$$

de modo analogo, a taxa de captura de lacunas pelo centro de defeito na transição $s + 1 \longrightarrow s$ é determinada pelas relações (3.3) e (3.4) da seguinte forma

$$U(p, s+1/2) = v_p p D_{s+1} C(p, s+1) - D_s e(p, s) \quad (3.6)$$

O princípio do balanço detalhado requer que $U(n, s+1/2)$ e $U(p, s+1/2)$ sejam nulos sob a condição de equilíbrio termodinâmico, assim obtemos as seguintes equações

$$\frac{D_{s+1}}{D_s} = \frac{v_n C(n, s) n_o}{e(n, s+1)} \quad (3.7)$$

$$\frac{D_{s+1}}{D_s} = \frac{e(p, s)}{v_p C(p, s+1) p_o} \quad (3.8)$$

onde n_o e p_o são as densidades de elétrons e lacunas na condição de equilíbrio termodinâmico, respectivamente.

Das equações (3.7) e (3.8), e utilizando a lei de ação de massas

$$n p = n_i^2 \quad (3.9)$$

temos que

$$v_p v_n n_i^2 C(p,s+1) C(n,s) = e(n,s+1) e(p,s) \quad (3.10)$$

onde n_i é a densidade de portadores de carga no material semiconductor intrínseco.

Podemos relacionar as frequências de emissão $e(n,s+1)$ e $e(p,s)$ com as secções de capturas $C(n,s)$ e $C(p,s+1)$, respectivamente, utilizando a equação (3.7) ou (3.8), obtemos

$$\begin{aligned} \frac{e(n,s+1)}{C(n,s)} &= v_n n_o \frac{D_s}{D_{s+1}} \\ &= v_n n_o \frac{1 - f(E_t)}{f(E_t)} \end{aligned} \quad (3.11)$$

onde $f(E_t)$ é a função de ocupação de Fermi-Dirac

$$f(E_t) = \left(1 + \exp\left[\frac{E_t - E_{Fo}}{kT}\right] \right)^{-1}$$

Usando a expressão da função de ocupação $f(E_t)$ podemos reescrever a equação (3.11), da seguinte forma

$$\frac{e(n,s+1)}{C(n,s)} = v_n N_c \exp\left[\frac{E_t - E_c}{kT}\right] \quad (3.12)$$

Vamos introduzir o nível de energia $E(s+1/2)$ que é associado à transição entre as condições de ocupação s e $s+1$. Definimos, então, a energia E_t do centro de defeito associada a este processo por

$$E_t \equiv E(s+1/2) = E_c + kT \ln\left[\frac{e(n,s+1)}{v_n C(n,s) N_c}\right] \quad (3.13)$$

De modo análogo, da equação (3.8) e utilizando a função de ocupação $f(E_t)$, obtemos

$$\frac{e(p,s)}{C(p,s+1)} = v_p N_v \exp \left[\frac{E_v - E_t}{kT} \right] \quad (3.14)$$

O nível de energia $E(s+1/2)$ pode também ser obtidos da equação (3.14). Definimos, então, a energia E_t do centro de defeito associada a este processo por

$$E_t \equiv E(s+1/2) = E_v + kT \ln \left[\frac{v_p C(p,s+1) N_v}{e(p,s)} \right] \quad (3.15)$$

Por simplicidade, vamos introduzir a seguinte notação

$$n(s+1/2) = \frac{e(n,s+1)}{v_n C(n,s)} \quad (3.16)$$

$$p(s+1/2) = \frac{e(p,s)}{v_p C(p,s+1)} \quad (3.17)$$

onde $n(s+1/2)$ é a densidade de elétrons na banda de condução e $p(s+1/2)$ é a densidade de lacunas na banda de valência, no caso em que o nível de Fermi coincidir com o nível de

energia $E(s+1/2)$.

As equações (3.7) e (3.8) podem ser reescritas, utilizando as variáveis definidas em (3.16) e (3.17), da seguinte forma

$$\begin{aligned} \frac{D_{s+1}}{D_s} &= \frac{v_n n_o}{n(s+1/2)} \\ &= \frac{p(s+1/2)}{v_p p_o} \\ &= \text{EXP} \left[\frac{E_{Fo} - E(s+1/2)}{kT} \right] \end{aligned} \quad (3.18)$$

onde E_{Fo} é o nível de Fermi no equilíbrio termodinâmico.

Na situação de regime estacionário, o princípio da conservação da carga elétrica deve ser observado, isto é, os D-estados ("Dangling Bond") não podem acumular cargas na transição entre as condições de ocupação s e $s + 1$.

A taxa de recombinação pode ser calculada através da taxa de captura de elétrons ou pela taxa de captura de lacunas. Devemos ter a igualdade das duas taxas de captura para qualquer transição, das condições de ocupação, $s \longrightarrow s+1$ e $s+1 \longrightarrow s$, isto é, deve valer o princípio da conservação de carga elétrica requerido pela condição de

regime estacionário .

A taxa de recombinação devido à transição entre as condições de ocupação s e $s + 1$ é suposta como

$$\begin{aligned} U(s+1/2) &= v_n n C(n,s) D_s - D_{s+1} e(n,s+1) \quad (3.19) \\ &= v_p p C(p,s+1) D_{s+1} - D_s e(p,s) \end{aligned}$$

em função das densidades de elétrons e lacunas (mesmo fora do equilíbrio termodinâmico e na condição de regime estacionário), e dos valores D_s e D_{s+1} (que devem ainda ser calculados).

Vamos determinar a razão entre D_{s+1} e D_s pelo equacionamento da taxa total de captura de elétrons na transição $s \longrightarrow s + 1$ e pela taxa total de captura de lacunas na transição $s + 1 \longrightarrow s$.

A taxa total de captura de elétrons pelo centro de defeito na condição de ocupação s é dada por

$$\begin{aligned} s \longrightarrow s + 1 & \quad v_n n C(n,s) D_s + D_s e(p,s) \quad (3.20) \\ &= v_n C(n,s) D_s \left[n + n^*(s+1/2) \right] \end{aligned}$$

onde a densidade n^* é expressa da seguinte forma

$$n^{*(s+1/2)} = \frac{e(p,s)}{v_n C(n,s)} \quad (3.21)$$

Da equação (3.20) podemos observar que a densidade de elétrons na banda de condução tem uma relativa importância na transição $s \longrightarrow s+1$, somente no caso em que n for maior que n^* .

A taxa total de captura de lacunas pelo centro de defeito na condição de ocupação $s+1$ é escrita como

$$s+1 \longrightarrow s$$

$$v_p p D_{s+1} C(p,s+1) + D_{s+1} e(n,s+1) \quad (3.22)$$

$$= v_p D_{s+1} C(p,s+1) \left[p + p^{*(s+1/2)} \right]$$

onde a densidade p^* é expressa da seguinte forma

$$p^{*(s+1/2)} = \frac{e(n,s+1)}{v_p C(p,s+1)} \quad (3.23)$$

A densidade p^* faz com que a captura de lacunas na transição $s + 1 \longrightarrow s$ tenha o mesmo efeito que a emissão de elétrons. De modo análogo, a densidade n^* faz com que a captura de elétrons na transição $s \longrightarrow s + 1$ produza o mesmo efeito que a emissão de lacunas.

Da equação (3.22) fica evidente que a densidade de lacunas na banda de valência tem uma importância relativa na transição $s + 1 \longrightarrow s$, somente no caso em que p for maior que p^* .

A razão entre D_{s+1} e D_s , na condição de regime estacionário, é obtida pela igualdade das taxas de captura de elétrons e lacunas dadas por (3.20) e (3.22), respectivamente. Assim, temos que

$$\frac{D_{s+1}}{D_s} = \frac{v_n C(n,s) \left[n + n^*(s+1/2) \right]}{v_p C(p,s+1) \left[p + p^*(s+1/2) \right]} \quad (3.24)$$

A equação (3.24) também é válida no equilíbrio termodinâmico. Das definições de n^* e p^* e da equação (3.10) podemos verificar que

$$n^*(s+1/2) p^*(s+1/2) = n_i^2 \quad (3.25)$$

na condição de equilíbrio termodinâmico. As densidades n^* e p^* podem ser definidas através de um nível de energia $E^*(s+1/2)$, observando que satisfazem a lei de ação de massas, da seguinte forma

$$n^*(s+1/2) = N_c \exp \left[\frac{E^*(s+1/2) - E_c}{kT} \right] \quad (3.26)$$

$$p^*(s+1/2) = N_v \exp \left[\frac{E_v - E^*(s+1/2)}{kT} \right] \quad (3.27)$$

onde a energia E^* é obtida das relações (3.13) e (3.21), ou das relações (3.15) e (3.23), da seguinte forma

$$E^*(s+1/2) = E(s+1/2) - kT \ln \left[\frac{e(n, s+1)}{e(p, s)} \right] \quad (3.28)$$

3.2 DENSIDADE DE CARGA DOS D - ESTADOS

As relações obtidas na seção 3.1 serão utilizadas no cálculo das densidades de cargas nos "Dangling Bonds"

D^+ densidade de D - Estados carregados positivamente

D^0 densidade de D - Estados neutros

D^- densidade de D - Estados carregados negativamente

com a condição

$$D^+ + D^- + D^0 = D_{\text{total}}$$

onde D_{total} é a densidade total de "Dangling Bond".

A razão entre a densidade de centros de defeitos na condição de ocupação $s + 1$ (D_{s+1}) e a densidade de centros de defeitos na condição de ocupação s (D_s) é dada por

$$\frac{D_{s+1}}{D_s} = \frac{v_n C(n,s) \left[n + n^*(s+1/2) \right]}{v_p C(p,s+1) \left[p + p^*(s+1/2) \right]} \quad (3.29)$$

Utilizando as expressões de n^* e p^* na relação (3.29), obtemos

$$\frac{D_{s+1}}{D_s} = \frac{v_n C(n,s) n + v_p C(p,s+1) N_v \exp\left[\frac{E_v - E(s+1/2)}{kT}\right]}{v_p C(p,s+1) p + v_n C(n,s) N_c \exp\left[\frac{E(s+1/2) - E_c}{kT}\right]} \quad (3.30)$$

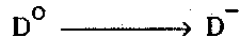
Os D-estados possuem dois níveis de energia de transição no pseudo-gap, correspondente a ocupação do nível por um ou dois elétrons. No caso de $s = 0$ temos

$$\frac{D_1}{D_0} = \frac{D^-}{D^0} = \frac{v_n C(n,0) n + v_p C(p,1) N_v \exp\left[\frac{E_v - E(1/2)}{kT}\right]}{v_p C(p,1) p + v_n C(n,0) N_c \exp\left[\frac{E(1/2) - E_c}{kT}\right]} \quad (3.31)$$

$$\equiv K_1(E_{tm})$$

onde

$C(n,0)$: secção de captura de elétrons na transição



$C(p,1)$: secção de captura de lacunas na transição



$E(1/2)$: nível de energia correspondente aos

D-estados carregados negativamente (D^-),

o qual denotamos por E_{tm} .

No caso em que $s = -1$, temos que

$$\frac{D_{-1}}{D_0} = \frac{D^+}{D^0} = \quad (3.32)$$

$$\frac{v_p C(p,0) p + v_n C(n,-1) N_c \exp\left[\frac{E(-1/2) - E_c}{kT}\right]}{v_n C(n,-1) n + v_p C(p,0) N_v \exp\left[\frac{E_v - E(-1/2)}{kT}\right]} \\ \equiv K_2(E_{tp})$$

onde

$C(p,0)$: secção de captura de lacunas na transição



$C(n,-1)$: secção de captura de elétrons na transição



$E(-1/2)$: nível de energia correspondente aos D-estados carregados positivamente (D^+), o qual denotamos por E_{tp} .

Vamos considerar também a seguinte condição de ocupação para os "Dangling Bonds"

$$D^+ + D^- + D^0 = D_{total} \quad (3.33)$$

Desse modo obtemos três equações, (3.31) - (3.33), que nos possibilitam calcular as incógnitas D^+ , D^- e D^0 . Assim, temos que

$$D^+ = \frac{K_2(E_{tp})}{1 + K_1(E_{tm}) + K_2(E_{tp})} D_{total} \quad (3.34)$$

$$D^- = \frac{K_1(E_{tm})}{1 + K_1(E_{tm}) + K_2(E_{tp})} D_{total} \quad (3.35)$$

Façamos a hipótese de que a densidade total de "Dangling Bonds" tenha uma distribuição Gaussiana

$$\frac{D_{total}}{\beta \sqrt{\pi}} \exp \left[\frac{-(E - E_x)^2}{\beta^2} \right] \quad (3.36)$$

para os D-estados carregados negativamente , e

$$\frac{D_{total}}{\beta \sqrt{\pi}} \exp \left[\frac{-(E - E_y)^2}{\beta^2} \right] \quad (3.37)$$

para os D-estados carregados positivamente, onde

β : desvio padrão da distribuição Gaussiana ;

E_x : energia média da distribuição Gaussiana para os D-Estados carregados negativamente ;

E_y : energia média da distribuição Gaussiana para os D-Estados carregados positivamente .

Definimos uma energia de correlação da seguinte forma

$$U = E_x - E_y \quad (3.38)$$

Os estados carregados D^+ e D^- são, então, reescritos das seguintes formas

$$D^+ = \frac{D_{\text{total}}}{\beta \sqrt{\pi}} \int F^+(E) \exp\left[\frac{-(E - E_x)^2}{\beta^2}\right] dE \quad (3.39)$$

$$D^- = \frac{D_{\text{total}}}{\beta \sqrt{\pi}} \int F^-(E) \exp\left[\frac{-(E - E_y)^2}{\beta^2}\right] dE \quad (3.40)$$

onde

$$F^+(E) = \frac{K_1(E)}{1 + K_1(E) + K_2(E)} \quad (3.41)$$

$$F^-(E) = \frac{K_2(E)}{1 + K_1(E) + K_2(E)} \quad (3.42)$$

A densidade de cargas aprisionadas nos "Dangling Bond", que é uma parcela da densidade de carga espacial no

semicondutor amorfo, é dada por

$$D^{+} = D^{+} - D^{-} \quad (3.43)$$

que é uma parte fundamental da equação de Poisson, na descrição dos fenômenos físicos dos materiais e dispositivos semicondutores amorfos.

3.3 TERMO DE RECOMBINAÇÃO

Na condição de regime estacionário a taxa de captura de elétrons e a taxa de captura de lacunas nas transições entre as condições de ocupação s e $s + 1$, podem ser escritas em função das densidades de elétrons (n) e lacunas (p) e das respectivas secções de capturas.

Substituindo D_{s+1} , obtido da relação (3.24), na expressão da taxa de recombinação deescrita por (3.19) contendo o termo $e(n,s+1)$, obtemos

$$U(s+1/2) = v_n D_s C(n,s) \frac{n p - n_i^2}{p + p^*(s+1/2)} \quad (3.44)$$

desde que $n^* p^* = n_i^2$, isto é, que a lei de ação de massas seja satisfeita. De modo análogo, podemos obter $U(s+1/2)$ substituindo D_s , obtido da relação (3.24), na taxa de recombinação descrita por (3.19) contendo o termo $e(p,s)$. Assim, obtemos

$$U(s+1/2) = v_p D_{s+1} C(p,s+1) \frac{n p - n_i^2}{n + n^*(s+1/2)} \quad (3.45)$$

Utilizando as equações (3.44) e (3.45), podemos escrever D_s em função de n , p , das secções de capturas, e da densidade total de D-estados (D_{total})

$$D_s = \frac{v_p \left[D_s + D_{s+1} \right] C(p,s+1) \left[p + p^* \right]}{v_n C(n,s) \left[n + n^* \right] + v_p C(p,s+1) \left[p + p^* \right]} \quad (3.46)$$

Finalmente, o termo de recombinação através dos D-estados, em regime estacionário, pode ser obtido substituindo (3.46) em (3.19) :

$$U(s+1/2) = \frac{n \cdot p - n_i^2}{\tau(n,s) \left[p + p^* \right] + \tau(p,s+1) \left[n + n^* \right]} \quad (3.47)$$

onde os tempos de vida τ são expressos das seguintes maneiras

$$\tau(n,s) = \frac{1}{v_n C(n,s) \left[D_s + D_{s+1} \right]} \quad (3.48)$$

$$\tau(p,s+1) = \frac{1}{v_p C(p,s+1) \left[D_s + D_{s+1} \right]} \quad (3.49)$$

A taxa de recombinação total através dos D-estados é calculada sabendo-se que esses estados possuem dois níveis de energia de transição no pseudo-gap, correspondentes a ocupação do nível por um elétron ou dois elétrons. No caso em que $s = 0$, obtemos a recombinação através dos "Dangling Bonds" nas transições $D^0 \longleftrightarrow D^-$

$$U(1/2) = \frac{n p - n_i^2}{\tau(n,0) \left[p + p^*(1/2) \right] + \tau(p,1) \left[n + n^*(1/2) \right]} \quad (3.50)$$

onde

$$\tau(n,0) = \frac{1}{v_n C(n,0) \left[D^0 + D^- \right]}$$

$$\tau(p,1) = \frac{1}{v_p C(p,1) \left[D^0 + D^- \right]}$$

No caso em que $s = -1$, obtemos a recombinação através dos "Dangling Bonds" nas transições $D^0 \longleftrightarrow D^+$

$$U(-1/2) = \frac{n p - n_i^2}{\tau(n,-1) \left[p + p^*(-1/2) \right] + \tau(p,0) \left[n + n^*(-1/2) \right]} \quad (3.51)$$

onde

$$\tau(n,-1) = \frac{1}{v_n C(n,-1) \left[D^0 + D^+ \right]}$$

$$\tau(p,0) = \frac{1}{v_p C(p,0) \left[D^0 + D^+ \right]}$$

Desse modo, a taxa de recombinação total através dos "Dangling Bonds" é determinada pela soma das taxas de recombinações que ocorrem nas transições $D^0 \longleftrightarrow D^+$ e $D^0 \longleftrightarrow D^-$

$$R_D = U(1/2) + U(-1/2) \quad (3.52)$$

que é uma parcela do processo de recombinação no semiconductor amorfo. Considerando que a densidade total de "Dangling Bonds" tem uma distribuição Gaussiana, a recombinação total será obtida integrando a equação (3.52) no intervalo do pseudo-gap $[E_v, E_c]$.

CAPÍTULO IV

ANÁLISE NUMÉRICA UNIDIMENSIONAL DE DISPOSITIVOS SEMICONDUCTORES AMORFOS

Neste capítulo vamos descrever os métodos numéricos utilizados na discretização e linearização do modelo matemático para dispositivos semicondutores amorfos, que é constituído por um sistema de equações diferenciais não lineares acopladas com condições de contorno. Na implementação computacional utilizamos a linguagem de programação FORTRAN 77 para micro-computadores IBM-PC compatíveis, podendo também ser utilizado o sistema VAX / VMS - 785.

Inicialmente vamos analisar o problema em equilíbrio termodinâmico para uma estrutura $n^+ - i - p^+$ de silício amorfo hidrogenado, através da equação de Poisson não linear. A solução de equilíbrio termodinâmico será utilizada como aproximação inicial para o problema em regime estacionário, que é constituído pelas equações de Poisson, continuidade de elétrons e continuidade de lacunas.

O método de diferenças finitas centrais será

utilizado na discretização das equações diferenciais, e o sistema algébrico não linear obtido será linearizado pelos métodos de Newton, Newton com redução de norma e uma modificação do método de Newton proposta por Brown e Lindsay [1].

No trabalho de Brown e Lindsay a modificação do método de Newton foi descrita para o problema em equilíbrio termodinâmico, isto é, na linearização do sistema algébrico não linear proveniente da discretização da equação de Poisson bidimensional para dispositivos semicondutores de silício cristalino.

Recentemente, o livro publicado por Snowden [26] possui um resumo e referências dos métodos de discretização e linearização do sistema completo equações de transporte, que descrevem as características físicas e elétricas dos dispositivos semicondutores de silício cristalino, utilizados nas duas últimas décadas.

4.1 MODELO MATEMÁTICO

As equações básicas que descrevem os processos físicos e elétricos nos dispositivos semicondutores amorfos, sistema completo de equações diferenciais, unidimensionais e

normalizadas de acordo com a tabela 1.1, são as seguintes

Equação de Poisson

$$-\frac{d^2U}{dx^2} = \rho_{\text{tot}}(x, U, \phi_n, \phi_p) \quad (4.1)$$

Equação de Continuidade de Elétons em Regime Estacionário

$$\frac{dJ_n}{dx} = R(x, U, \phi_n, \phi_p) - G(x) \quad (4.2)$$

Equação de Continuidade de Lacunas em Regime Estacionário

$$\frac{dJ_p}{dx} = G(x) - R(x, U, \phi_n, \phi_p) \quad (4.3)$$

EQUAÇÕES DE TRANSPORTE

Densidade de Corrente de Elétons

$$J_n(x) = -\mu_n n(x) \frac{d\phi_n}{dx} \quad (4.4)$$

Densidade de Corrente de Lacunas

$$J_p(x) = -\mu_p p(x) \frac{d\phi_p}{dx} \quad (4.5)$$

e as *Relações de Boltzmann*

$$n(x) = \text{EXP}(U(x) - \phi_n(x)) \quad (4.6)$$

$$p(x) = \text{EXP}(\phi_p(x) - U(x)) \quad (4.7)$$

As equações (4.1)-(4.7) bem como as variáveis estão definidas no capítulo I. As equações diferenciais estão formuladas nas seguintes variáveis : potencial eletrostático (U), quase nível de Fermi de elétrons (ϕ_n) e no quase nível de Fermi de lacunas (ϕ_p). A densidade de elétrons na banda de condução (n) e a densidade de lacunas na banda de valência (p) são determinadas pelas relações de Boltzmann .

Estamos interessados na simulação de estruturas $n^+ - i - p^+$, assim vamos precisar de condições de contorno que serão impostas nas interfaces $n^+ - \text{metal}$ e $p^+ - \text{metal}$, representadas pela neutralidade de carga, já que as interfaces semiconductor-metal formam um contato ôhmico. As condições de contorno em equilíbrio termodinâmico ou em polarização estão descritas no capítulo I.

4.2 EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

A simulação de uma estrutura $n^+ - i - p^+$ em equilíbrio termodinâmico é realizada através da equação de Poisson, que é uma equação diferencial não-linear de segunda ordem, sujeita a condições de contorno. Na situação de equilíbrio termodinâmico temos que a corrente de elétrons e a corrente de lacunas se anulam separadamente e os quase níveis de Fermi coincidem com o nível de Fermi (ϕ), que é constante em toda a estrutura. Vamos considerar $\phi = 0$ como sendo o referencial para o potencial eletrostático. Nestas condições, a equação de Poisson é escrita da seguinte forma

$$-\frac{d^2 U}{dx^2} = \rho_{\text{tot}}(x, U) \quad (4.8)$$

onde ρ_{tot} é a densidade total de carga espacial no semiconductor amorfo hidrogenado, descrita no capítulo I.

As condições de contorno para a equação (4.8), que representa o equilíbrio termodinâmico, são impostas considerando contato ôhmico

$$\text{Interface } n^+ - \text{metal} \quad (x = 0)$$

$$U(x = 0) = U_{\text{eq}}^0 \quad (4.9)$$

Interface p^+ -metal ($x = L$)

$$U(x = L) = U_{eq}^L \quad (4.10)$$

os potenciais U_{eq}^0 e U_{eq}^L são determinados pela equação (1.21), descrita no capítulo I.

Vamos utilizar um esquema de diferenças finitas centrais, para uma partição qualquer do domínio $[0 , L]$ na discretização da equação de Poisson não-linear (4.8). Um esquema de diferenças finitas com três pontos, para uma rede não uniforme, é tradicionalmente utilizada para aproximar a segunda derivada com uma ordem de convergência de h_1^2 (Carnahan [3] e Mitchell [16])

$$\Delta_1 U = \alpha_1^- U_{1-1} - \alpha_1^0 U_1 + \alpha_1^+ U_{1+1} \quad (4.11)$$

onde

$$\alpha_1^- = \frac{2}{h_{1-1} (h_{1-1} + h_1)} \quad (4.12)$$

$$\alpha_1^+ = \frac{2}{h_1 (h_1 + h_{1-1})} \quad (4.13)$$

$$\alpha_1^0 = \frac{2}{h_1 h_{1-1}} \quad (4.14)$$

Utilizando a aproximação (4.11) na equação (4.8) , temos a seguinte discretização para a equação de Poisson

$$-\Delta_1 U = \rho_{\text{tot}}(x_1, U_1) \quad (4.15)$$

para $i = 1, 2, \dots, m$, sendo x_0 e $x_{(m+1)}$ os contatos semicondutor-metal onde impomos as condições de contorno de Dirichlet. Desse modo, temos um sistema algébrico não-linear proveniente da discretização da equação de Poisson

$$F(U) = 0 \quad (4.16)$$

as componente da função $F : \mathbb{R}^m \longrightarrow \mathbb{R}^m$ são descritas por

$$f_1(U_{i-1}, U_i, U_{i+1}) = \Delta_1 U + \rho_{\text{tot}}(x_1, U_1) \quad (4.17)$$

onde

$$U = (U_1, \dots, U_m)^T \in \mathbb{R}^m$$

$$F = (f_1, \dots, f_m)^T \in \mathbb{R}^m$$

Utilizamos o método de Newton para linearizar o sistema algébrico (4.16). Assim, temos que

$$J(U^{k+1}) \Delta U^{k+1} = -F(U^k) \quad (4.18)$$

$$U^{k+1} = U^k + \Delta U^{k+1} \quad (4.19)$$

para $k = 0, 1, 2, \dots$, U^0 sendo uma aproximação inicial, J é o Jacobiano de F , que é uma matriz tridiagonal. Desse modo, a cada iteração de Newton temos que resolver um sistema linear tridiagonal.

O método de Newton, aplicado ao sistema algébrico não-linear proveniente da discretização da equação de Poisson para uma estrutura $n^+ - i - p^+$ de semicondutor amorfo hidrogenado, é muito sensível com respeito a aproximação inicial. Assim, vamos também utilizar o método de Newton com controle de passo (Ortega [18])

$$U^{k+1} = U^k + \alpha_{k+1} \Delta U^{k+1} \quad (4.20)$$

para $k = 0, 1, 2, \dots$, uma aproximação inicial U^0 , onde ΔU^{k+1} é a solução do sistema linear (4.18) e $\alpha_{k+1} \in (0, 1]$ escolhido convenientemente, a cada iteração, de modo que

$$F(U^{k+1}) \leq F(U^k) \quad (4.21)$$

O método proposto por Brown e Lindsay [1] tem um controle de passo mais rigoroso do que o método de Newton com controle de passo, com o objetivo de não exigir muito da aproximação inicial. No método proposto por Brown a correção em cada iteração é dada por

$$U^{k+1} = U^k + \Theta(\Delta U^{k+1}) \quad (4.22)$$

para $k = 0, 1, 2, \dots$, com U^0 uma aproximação inicial, onde ΔU^{k+1} é a solução do sistema linear (4.18) e a função Θ , de controle de passo, é descrita da seguinte forma:

$$\Theta_1(\Delta U^{k+1}) = \begin{cases} \Delta U_1^{k+1}, & |\Delta U_1^{k+1}| \leq 1 \\ \text{sgn}(\Delta U_1^{k+1}) |\Delta U_1^{k+1}|^{1/5}, & 1 < |\Delta U_1^{k+1}| < 3.7 \\ \text{sgn}(\Delta U_1^{k+1}) \text{Ln}(|\Delta U_1^{k+1}|), & |\Delta U_1^{k+1}| \geq 3.7 \end{cases} \quad (4.23)$$

A função Θ determina um controle de passo não-linear em cada componente, com o objetivo de manter a $(k+1)$ -ésima aproximação mais próxima possível da região de convergência.

4.3 ANÁLISE UNIDIMENSIONAL DE CÉLULAS SOLARES

A simulação de uma célula solar, de um diodo, de semicondutor amorfo hidrogenado com uma estrutura n^+-i-p^+ é

realizada através do sistema de equações diferenciais (4.1)-(4.3) , sujeitas a condições de contorno de Dirichlet. Temos a simulação de um diodo (corrente de escuro) no caso em que $G(x) = 0$, isto é , não temos a geração de pares elétrons-lacunas pela absorção de fótons .

As condições de contorno são impostas considerando que a interface semiconductor-metal forma um contato ôhmico , isto é , neutralidade de carga e equilíbrio termodinâmico :

Interface n^+ -metal ($x = 0$)

$$U(x = 0) = U_{eq}^o \quad (4.24)$$

$$\phi_n(x = 0) = \phi \quad (4.25)$$

$$\phi_p(x = 0) = \phi \quad (4.26)$$

Interface p^+ -metal ($x = L$)

$$U(x = L) = U_{eq}^L + U_{ext} \quad (4.27)$$

$$\phi_n(x = L) = \phi + U_{ext} \quad (4.28)$$

$$\phi_p(x = L) = \phi + U_{ext} \quad (4.29)$$

os potenciais U_{eq}^0 e U_{eq}^L são determinados pela equação (1.21) , U_{ext} é a tensão externa aplicada e ϕ é o nível de Fermi do equilíbrio termodinâmico . No caso da célula solar quando $U_{ext} = 0$ temos a condição de curto-circuito (J_{sc}), e para o diodo recaímos na situação de equilíbrio termodinâmico.

Vamos utilizar um esquema de diferenças finitas , para uma partição qualquer do domínio $[0 , L]$, na discretização do sistema de equações diferenciais (4.1)-(4.3). A equação de Poisson é discretizada por um esquema de diferenças finitas centrais (4.11). As equações de continuidade de elétrons e lacunas são discretizadas por um esquema de diferenças finitas, com uma ordem de convergência de h_1^2 , que utiliza o ponto médio da partição .

Desse modo, temos a seguinte discretização para a equação de continuidade de elétrons

$$\frac{J_n^{i+1/2} - J_n^{i-1/2}}{x_{i+1/2} - x_{i-1/2}} = R_i - G_i \quad (4.30)$$

A densidade de corrente de elétrons, J_n , é calculada no ponto médio da partição, utilizando um esquema de diferenças finitas centrais na discretização da equação de transporte (4.4). Assim temos que

$$J_n^{1+1/2} = -\mu_n \frac{n_{l+1} + n_l}{2} \frac{\phi_n^{l+1} - \phi_n^l}{x_{l+1} - x_l} \quad (4.31)$$

$$J_n^{1-1/2} = -\mu_n \frac{n_l + n_{l-1}}{2} \frac{\phi_n^l - \phi_n^{l-1}}{x_l - x_{l-1}} \quad (4.32)$$

a densidade de elétrons na banda de condução (n) é dada pela relação de Boltzmann (4.6). De modo análogo, temos a discretização da equação de continuidade de lacunas :

$$\frac{J_p^{1+1/2} - J_p^{1-1/2}}{x_{l+1/2} - x_{l-1/2}} = G_l - R_l \quad (4.33)$$

A densidade de corrente de lacunas, J_p , é calculada no ponto médio da partição, utilizando um esquema de diferenças finitas centrais na discretização da equação de transporte (4.5). Assim temos que

$$J_p^{1+1/2} = -\mu_p \frac{p_{l+1} + p_l}{2} \frac{\phi_p^{l+1} - \phi_p^l}{x_{l+1} - x_l} \quad (4.34)$$

$$J_p^{1-1/2} = -\mu_p \frac{p_1 + p_{1-1}}{2} \frac{\phi_p^1 - \phi_p^{1-1}}{x_1 - x_{1-1}} \quad (4.35)$$

a densidade de lacunas na banda de valência é dada pela relação de Boltzmann (4.7) .

A equação de Poisson é discretizada utilizando o esquema (4.11), assim obtemos

$$-\Delta_1 U = \rho_{\text{tot}}(x_1, U^1, \phi_n^1, \phi_p^1) \quad (4.36)$$

A discretização da equação de continuidade de elétrons dada por (4.30) nos fornece m equações , que vamos denotar da seguinte forma

$$f_i^n(\phi_n^{1-1}, U^{1-1}, \phi_n^1, U^1, \phi_p^1, \phi_n^{1+1}, U^{1+1}) = 0 \quad (4.37)$$

a discretização da equação de continuidade de lacunas dada por (4.33) nos fornece mais m equações , denotadas por

$$f_i^p(U^{1-1}, \phi_p^{1-1}, \phi_n^1, U^1, \phi_p^1, U^{1+1}, \phi_p^{1+1}) = 0 \quad (4.38)$$

de modo analogo, a discretização da equação de Poisson nos fornece mais m equações , denotadas por

$$f_1^U(U^{l-1}, \phi_n^1, U^l, \phi_p^1, U^{l+1}) = 0 \quad (4.39)$$

para $i = 1, 2, 3, \dots, m$, com x_0 e x_{m+1} os contatos semiconductor-metal onde impomos as condições de contorno de Dirichlet.

Desse modo temos um sistema algébrico não-linear, formado pelas equações (4.37)-(4.39), com $3m$ incógnitas e $3m$ equações

$$F(X) = 0 \quad (4.40)$$

onde

$$X = (\phi_n^1, U^1, \phi_p^1, \dots, \phi_n^m, U^m, \phi_p^m)^T \in \mathbb{R}^{3m} \quad (4.41)$$

$$F = (f_1^n, f_1^U, f_1^p, \dots, f_m^n, f_m^U, f_m^p)^T \in \mathbb{R}^{3m} \quad (4.41)$$

As equações e as variáveis foram enumeradas de modo que a matriz Jacobiana possua a menor banda possível.

Obtemos uma solução aproximada para o sistema algébrico não-linear (4.40) pelos métodos de Newton, Newton com controle de passo e Brown e Lindsay, descritos na seção 4.3. A escolha do método está intimamente relacionada com a qualidade da aproximação inicial.

4.4 ASPECTOS COMPUTACIONAIS

O esquema de diferenças finitas foi utilizado na discretização do problema em equilíbrio termodinâmico e no sistema completo de equações de transporte, motivado pelo fato do problema ser unidimensional e as condições de contorno do tipo Dirichlet. O uso do método de elementos finitos não seria justificável, porque o tipo de não linearidade do problema aumentaria a sua complexidade computacional.

O problema apresenta interfaces $n^+ - i$ e $p^+ - i$, com n^+ e p^+ as regiões altamente dopadas e i a região intrínseca, onde a solução tem uma variação muito grande. Nestas interfaces utilizamos uma malha mais refinada com o objetivo de melhorar a convergência e obtermos a precisão desejada. As regiões a serem refinadas e o número de pontos em cada região, são determinadas através de um arquivo de dados.

A linearização do sistema algébrico não-linear, proveniente da discretização da equação de Poisson, produz um sistema algébrico linear cuja matriz é tridiagonal. A resolução do sistema, em cada iteração, é feita por decomposição LU sem pivoteamento. O fato de usarmos uma decomposição LU sem pivoteamento não afetou a convergência do método de Newton.

Consideramos uma função linear, satisfazendo as

condições de contorno, como aproximação inicial para o potencial eletrostático no equilíbrio termodinâmico.

Obtemos uma solução para o sistema algébrico não linear (4.40), proveniente da discretização do sistema completo de equações de transporte, pelos métodos de Newton, Newton com controle de passo e pelo método proposto por Brown and Lindsay. A eficiência de cada um desses métodos depende da aproximação inicial. No caso em que tivermos uma boa aproximação inicial o método de Newton com controle de passo é o mais eficiente. Em geral não temos uma aproximação inicial razoável e para esses problemas o método de Brown-Lindsay se mostrou bastante eficiente.

A linearização do sistema (4.40) produz um sistema linear cuja matriz é de banda 9. A largura da banda depende da enumeração das variáveis discretas. A enumeração dada por (4.41) foi a que forneceu a menor banda possível. Desenvolvemos uma rotina para a decomposição LU sem pivoteamento, armazenando somente a diagonal principal, as diagonais inferiores e as diagonais superiores. Assim temos um procedimento eficiente do ponto de vista de menor esforço computacional e pouca reserva de memória.

No cálculo das densidades de elétrons aprisionados nos estados de caudas tipo aceitador (n_t) e de lacunas aprisionadas nos estados de caudas tipo doador (p_t) temos que utilizar um método de integração numérica, que deve ter

uma boa precisão com o menor esforço computacional possível.

Vamos considerar uma aproximação para a densidade de elétrons aprisionados nos estados tipo aceitador (n_t) descrita por (2.22), da seguinte forma :

$$n_t(x) = \int_{E_v}^{E_c} f_A(E) g_A(E) dE \cong \int_{-\infty}^{E_c} f_A(E) g_A(E) dE \quad (4.43)$$

onde g_A é densidade de estados tipo aceitador dada por (2.23). Fazendo a mudança de variável

$$E^* = \frac{E_c - E}{E_A}$$

obtemos

$$n_t \cong E_A g_{Amax} \int_0^{\infty} f_A(E_c - E_A E^*) \exp(-E^*) dE^* \quad (4.44)$$

De modo análogo, consideramos uma aproximação para a densidade de lacunas aprisionadas nos estados de caudas tipo doador (p_t) descrita por (2.24), da seguinte forma :

$$\begin{aligned}
 p_t &= \int_{E_c}^{E_v} (1 - f_D(E)) g_D(E) dE \quad \cong \\
 &\cong \int_{E_v}^{\infty} (1 - f_D(E)) g_D(E) dE \quad (4.45)
 \end{aligned}$$

onde g_D é a densidade de estados tipo doador dada por (2.25). Fazendo a mudança de variável

$$E^* = \frac{E - E_v}{E_D}$$

obtemos

$$p_t \cong E_D g_{Dmax} \int_0^{\infty} (1 - f_D(E_D E^* + E_v)) \exp(-E^*) dE^* \quad (4.46)$$

As integrais (4.44) e (4.46) podem ser escritas da seguinte forma geral

$$I(0, \infty) \cong \int_0^{\infty} g(Z) \exp(-Z) dZ \quad (4.47)$$

Podemos obter uma ótima aproximação para a integral $I(0, \infty)$, com pouco esforço computacional, utilizando uma regra de quadratura de Gauss-Laguerre (Carnahan [3]) :

$$I(0, \infty) \cong \sum_{i=1}^k A_i g(Z_i) \quad (4.48)$$

onde os Z_i são os zeros do polinômio de Laguerre de grau k e os A_i são os pesos da regra de quadratura. Esta regra é mais eficiente que a quadratura de Gauss-Legendre para aproximar a integral $I(E_v, E_c)$. O termo de recombinação através dos estados de caudas exponenciais (R_{tail}) também é descrito por uma integral da forma (4.47). Utilizamos 10 pontos de integração na quadratura de Gauss-Laguerre.

As densidades de D-estados carregados positivamente (D^+) e de D-estados carregados negativamente (D^-) são descritas por integrais que de um modo geral são escritas da seguinte forma :

$$D(E_v, E_c) = \frac{D_{\text{total}}}{\beta \sqrt{\pi}} \int_{E_v}^{E_c} F(E) \exp\left[-\frac{(E - \hat{E})^2}{\beta^2}\right] dE \quad (4.49)$$

Consideremos uma aproximação para $D(E_v, E_c)$ da seguinte forma

$$D(E_v, E_c) \cong \frac{D_{\text{total}}}{\beta \sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} F(E) \exp\left[-\frac{(E - \hat{E})^2}{\beta^2}\right] dE \quad (4.50)$$

considerando a mudança de variável

$$Z = \frac{E - \hat{E}}{\beta}$$

obtemos

$$D(E_v, E_c) \cong \frac{D_{\text{total}}}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} F(\beta Z + \hat{E}) \exp(-Z^2) dZ \quad (4.51)$$

$$\cong \int_{-\infty}^{\infty} G(Z) \exp(-Z^2) dZ$$

Calculamos uma aproximação para a integral $D(-\infty, \infty)$ utilizando uma regra de quadratura de Gauss-Hermite (Carnahan[3]). Assim, temos que

$$D(-\infty, \infty) \cong \sum_{i=1}^k A_i G(Z_i) \quad (4.52)$$

onde os Z_i são os zeros do polinômio de Hermite de grau k e os A_i são os pesos da regra de quadratura. A regra de Gauss-Hermite, neste caso, é mais eficiente que a regra de Gauss-Legendre aplicada na aproximação da integral $D(E_c, E_v)$. O termo de recombinação através dos "Dangling Bonds" (R_D) também pode ser descrito por uma integral da forma (4.50) fazendo uma mudança de variável conveniente. Utilizamos 10 pontos de integração na quadratura de Gauss-Hermite.

Neste capítulo descrevemos os esquemas de diferenças finitas utilizados para discretizar o problema em equilíbrio termodinâmico e em regime estacionário. A análise unidimensional, isto é, modelo unidimensional, representa de maneira adequada estruturas onde a região ativa está entre os contatos ôhmicos paralelos, e sua espessura é muito menor que o diâmetro do dispositivo (Snowden [26]).

A necessidade de considerar uma malha mais refinada nas interfaces n^+-i e p^+-i , onde temos uma variação mais rápida das soluções, é para garantir que a condição

$$U^{l+1} - U^l \leq \frac{2kT}{q} \quad (4.53)$$

seja satisfeita . No caso em que a condição (4.53) não se cumpre podemos obter valores negativos para a densidade de elétrons (n) e para a densidade de lacunas (p) , visto que dependem exponencialmente do potencial elétrico (U). A condição (4.53) está demonstrada no trabalho de Scharfetter e Gummel [23] .

O método de Brown-Lindsay foi proposto para o problema em equilíbrio termodinâmico, análise numérica da equação de Poisson não-linear. No nosso trabalho utilizamos o método de Brown-Lindsay para o problema em regime estacionário, análise numérica de células solares de silício amorfo hidrogenado, e obtivemos excelentes resultados de convergência para várias aproximações iniciais.

O método de diferenças finitas centrais se mostrou muito eficiente para aplicações na simulação de dispositivos semicondutores amorfos. Do ponto de vista computacional, é um método que possui pouca complexidade, comparado por exemplo com o método de elementos finitos .

Os métodos de Newton e Newton com redução de norma que possuem convergência quadrática (Ortega [18]), se mostram bastante sensíveis com relação à aproximação inicial. Assim o método proposto por Brown e Lindsay foi uma

alternativa conveniente. O cálculo da matriz Jacobiana para a função F definida por (4.37)-(4.39) é muito difícil e de um grande custo computacional. Este fato poderia sugerir a aplicação de algum método da família Quase-Newton. Porém teríamos uma diminuição, da tão reduzida, região de convergência. Isto poderia dificultar a escolha da aproximação inicial ou até mesmo não obtermos convergência.

Os elementos da matriz Jacobiana são calculados de forma discreta por diferenças finitas, o que torna ainda maior o esforço computacional. Podemos dizer que todo custo computacional, na simulação de dispositivos semicondutores amorfos, está no cálculo da matriz Jacobiana e nos método de quadraturas.

A implementação computacional é compatível com micro-computador IBM-PC e com sistemas VAX / VMS - 785. Utilizamos a linguagem de programação FORTRAN 77 estruturada. O tempo de CPU para o cálculo de um ponto da curva característica $I \times V$ de uma célula solar, para um micro-computador IBM-PC / XT com co-processador matemático 8087, é em média de 270 sec. Este tempo corresponde, em geral, a uma média de 6 iterações de Newton onde exigimos que o erro absoluto e o residuo sejam inferiores a 10^{-4} .

CAPÍTULO V

ANÁLISE UNIDIMENSIONAL DE CÉLULAS SOLARES DE SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO

Alguns dos parâmetros físicos que descrevem os materiais semicondutores amorfos hidrogenados não são bem conhecidos. Por exemplo, a mobilidade dos portadores de cargas, a densidade de estados localizados no pseudo-gap, as secções de capturas para os portadores de cargas nos estados das caudas e nos "Dangling Bonds", são todos determinados experimentalmente com um certo grau de incerteza.

O objetivo do desenvolvimento de simuladores numéricos é a facilidade de escolha dos parâmetros físicos e a análise do comportamento do material semicondutor a-Si:H ou de um determinado dispositivo (Diodo , célula solar , etc) em função dessa escolha.

Nossa preocupação não é de fazer uma investigação exaustiva dos valores desses parâmetros físicos, mas sim com algumas simulações de fotocondutividade e da análise dos

principais parâmetros que caracterizam as células solares, comprovar a validade dos modelos físicos e matemáticos desenvolvidos nos capítulos I , II e III. Além disso verificar a qualidade e a eficiência da análise numérica do modelo matemático, bem como da implementação computacional.

5.1 FOTOCONDUTIVIDADE

Os semicondutores amorfos, particularmente o silício amorfo hidrogenado, passaram a ter recentemente várias aplicações fotoelétricas devido a sua grande sensibilidade a luz. As propriedades de fotocondutividade, mudança da condutividade do semiconductor pela absorção de luz, dependem essencialmente da densidade de estados localizados no pseudo-gap, e dos mecanismos de recombinação dos portadores de carga fotogerados neste material. A taxa de recombinação é a soma de três componentes distintas, a saber : recombinação através dos estados de caudas (R_{tail}), recombinação através dos "Dangling Bonds" (R_D) e recombinação através de estados discretos devidos à ionização de impurezas doadoras ou aceitadoras (R_{SRH}). Os mecanismos de recombinação no semiconductor amorfo estão descritos nos capítulos I, II e III.

Os parâmetros físicos que caracterizam os

mecanismos de recombinação não são conhecidos com precisão, estão sempre dentro de um determinado intervalo. O modelo que descreve a recombinação no semiconductor amorfo é muito sensível a parâmetros físicos, tais como secções de capturas dos portadores de carga para os estados localizados tipo doador e tipo aceitador .

Vamos utilizar o estudo da fotocondutividade em função da intensidade de iluminação, e consequentemente o processo de recombinação em função da intensidade de iluminação, para uma análise inicial do comportamento de uma célula de silício amorfo hidrogenado ($a\text{-Si:H}$) em função dos parâmetros físicos do material, principalmente das secções de capturas dos portadores de carga para os estados das caudas e "Dangling Bonds".

5.1.1 MODELO PARA A CONDUTIVIDADE DE ESCURO

A análise da condutividade do semiconductor amorfo hidrogenado homogêneo é feita nas condições de equilíbrio termodinâmico e neutralidade de carga . O modelo matemático adotado para a densidade de carga espacial foi descrito nos capítulos I , II e III . Considerando a condição de equilíbrio termodinâmico temos que :

$$\rho_{\text{tot}}(E_{F0}) = \rho(E_{F0}) + \rho_T(E_{F0}) + D^+(E_{F0}) \quad (5.1)$$

onde E_{F0} é o nível de Fermi no equilíbrio termodinâmico.

O primeiro termo da densidade de carga espacial, é devido as cargas móveis e as cargas fixas produzidas por impurezas ;

$$\rho(E_{F0}) = q \left\{ p_o(E_{F0}) - n_o(E_{F0}) + N_D \right\} \quad (5.2)$$

onde

$$p_o(E_{F0}) = N_v \exp \left[\frac{E_v - E_{F0}}{kT} \right] \quad (5.3)$$

é a densidade de lacunas na banda de valência no equilíbrio termodinâmico ;

$$n_o(E_{F0}) = N_c \exp \left[\frac{E_{F0} - E_c}{kT} \right] \quad (5.4)$$

é a densidade de elétrons na banda de condução no equilíbrio termodinâmico ;

$$N_D = N_d^+ - N_a^- \quad (5.5)$$

é a densidade de cargas fixas provenientes da ionização de átomos de impurezas .

O segundo termo da densidade de carga espacial, é a densidade de carga devido aos elétrons e lacunas aprisionados nos estados das caudas exponenciais, descrita no capítulo II ;

$$\rho_T(E_{Fo}) = q \left\{ p_t(E_{Fo}) - n_t(E_{Fo}) \right\} \quad (5.6)$$

onde

$$p_t(E_{Fo}) = \int_{E_v}^{E_c} g_D(E) (1 - f_D^0(E)) dE \quad (5.7)$$

é a densidade de lacunas aprisionadas nos estados da cauda tipo doador localizado próximo da banda de valência ;

$$n_t(E_{Fo}) = \int_{E_v}^{E_c} g_A(E) f_A^0(E) dE \quad (5.8)$$

é a densidade de elétrons aprisionados nos estados da cauda tipo aceitador localizado próximos da banda de condução.

Finalmente o terceiro termo da densidade de carga espacial tem origem nas cargas aprisionadas nos D-estados,

descrito no capítulo III;

$$D^+(E_{Fo}) = q \left\{ D^+(E_{Fo}) - D^-(E_{Fo}) \right\} \quad (5.9)$$

onde D^+ é a densidade de "Dangling Bonds" carregados positivamente e D^- é a densidade de D-estados carregados negativamente.

A densidade total de carga espacial é descrita em função do nível de Fermi do semiconductor amorfo homogêneo no equilíbrio termodinâmico.

Vamos determinar a posição do nível de Fermi do semiconductor hidrogenado homogêneo nas condições de neutralidade de carga e equilíbrio termodinâmico. Assim, temos que resolver a seguinte equação algébrica não linear

$$\rho_{tot}(E_{Fo}) = 0 \quad (5.10)$$

Determinamos a solução da equação (5.10) pelo método iterativo de Newton. Obtida a posição do nível de Fermi, a condutividade do semiconductor homogêneo é definida da seguinte maneira

$$\sigma_{drk} = q \left(\mu_n n_o(E_{Fo}) + \mu_p p_o(E_{Fo}) \right) \quad (5.11)$$

onde μ_p e μ_n são as mobilidades das lacunas e elétrons nos estados estendidos das bandas de valência e condução, respectivamente.

5.1.2 MODELO PARA A FOTOCONDUTIVIDADE

No estudo dos dispositivos semicondutores amorfos hidrogenados é importante a análise da fotocondutividade e da recombinação em função da intensidade de iluminação. Os modelos matemáticos adotados para a densidade de carga espacial e para o termo de recombinação são descritos nos capítulos II e III.

Consideremos um material semicondutor amorfo hidrogenado homogêneo. Para uma luz uniformemente absorvida, sem a presença de campo elétrico interno e sob a condição de regime estacionário. Nestas condições o semicondutor se mantém neutro e a taxa de geração de pares elétrons-lacunas (G) é igual a taxa de recombinação total (R_{tot}).

A densidade de carga espacial é descrita em função do quase nível de Fermi para elétrons (E_F^n) e do quase nível de Fermi para lacunas (E_F^p), pois seus termos dependem da densidade de elétrons na banda de condução ($n(E_F^n)$) e da densidade de lacunas na banda de valência ($p(E_F^p)$):

$$\begin{aligned} \rho_{\text{tot}} (E_F^n , E_F^p) &= \\ &= \rho (E_F^n , E_F^p) + \rho_T (E_F^n , E_F^p) + D^+ (E_F^n , E_F^p) \end{aligned} \quad (5.12)$$

De modo análogo, a recombinação total é descrita da seguinte forma

$$\begin{aligned} R_{\text{tot}} (E_F^n , E_F^p) &= \\ &= R_{\text{tail}} (E_F^n , E_F^p) + R_D (E_F^n , E_F^p) + R_{\text{SRH}} (E_F^n , E_F^p) \end{aligned} \quad (5.13)$$

Vamos determinar a posição do quase nível de Fermi para elétrons (E_F^n) e a posição do quase nível de Fermi para lacunas (E_F^p) para um semiconductor amorfo hidrogenado homogêneo iluminado com uma luz uniformemente absorvida, nas condições de neutralidade de carga e regime estacionário. Assim, temos que resolver o seguinte sistema de equações algébricas não lineares

$$\begin{cases} \rho_{\text{tot}} (E_F^n , E_F^p) &= 0 \\ R_{\text{tot}} (E_F^n , E_F^p) - G &= 0 \end{cases} \quad \begin{matrix} (5.14) \\ (5.15) \end{matrix}$$

Determinamos uma solução para o sistema algébrico não linear (5.14)-(5.15) pelo método iterativo de Newton.

Obtidas as posições dos quase níveis de Fermi dos elétrons e lacunas para o semiconductor amorfo homogêneo, a fotocondutividade é definida da seguinte maneira

$$\sigma_{ph} = q \left(\mu_n \left\{ n - n_0 \right\} + \mu_p \left\{ p - p_0 \right\} \right) \quad (5.16)$$

onde

$$n(E_F^n) = N_c \exp \left[\frac{E_F^n - E_c}{kT} \right] \quad (5.17)$$

é densidade de elétrons na banda de condução ;

$$p(E_F^p) = N_v \exp \left[\frac{E_v - E_F^p}{kT} \right] \quad (5.18)$$

é a densidade de lacunas na banda de valência ; n_0 e p_0 são as densidades de elétrons e lacunas no equilíbrio termodinâmico, respectivamente, que são determinadas pela equação (5.10).

5.1.3 FOTOCONDUTIVIDADE vs INTENSIDADE DE ILUMINAÇÃO

A análise da fotocondutividade, em função da taxa de geração de pares elétrons-lacunas (G), de um material semiconductor de silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) intrínseco será utilizada para o ajuste das secções de capturas dos portadores de carga para os estados das caudas e "Dangling Bonds". A fotocondutividade depende, não somente da intensidade de iluminação, mas também da densidade de estados que atuam como centros recombinantes. Os mecanismos de recombinação, através dos estados das caudas (R_{tail}) e através dos D-estados (R_D), dependem também, das características dos estados localizados no pseudo-gap, e secções de capturas. A sensibilidade do modelo com relação a estes parâmetros físicos vai nos possibilitar a escolha dos mesmos de maneira apropriada.

É um fato experimental que a dependência da fotocondutividade (σ_{ph}) com a taxa de geração de pares elétrons-lacunas (G) pode ser expressa da seguinte forma

$$\sigma_{ph} = \beta G^{\gamma} \quad (5.19)$$

onde o parâmetro $\gamma \in [0.5, 1.0]$ depende do mecanismo de recombinação. Se o valor de γ estiver próximo de 1.0 o processo de recombinação é monomolecular, e para γ próximo

de 0.5 o processo de recombinação é bimolecular. Esta classificação é utilizada por Rose [22] e por Taylor e Simmons [32]. O parâmetro γ contém informação do processo de recombinação predominante, isto é, se o processo de recombinação é dominado pelos estados das caudas ou pelos "Dangling Bonds".

A resolução das equações da fotocondutividade fornece também as componentes da densidade de carga espacial em função da taxa de geração, isto é, densidade de elétrons na banda de condução (n), densidade de lacunas na banda de valência (p), densidade de elétrons aprisionados nos estados das cauda tipo aceitador (n_t), densidade de lacunas aprisionadas nos estados das cauda tipo doador (p_t), densidade de D-estados carregados positivamente (D^+), densidade de D-estados carregados negativamente (D^-).

Utilizando a simulação da fotocondutividade para um semiconductor de silício amorfo hidrogenado homogêneo, analisamos o comportamento dos mecanismos de recombinação através dos estados das caudas e através dos "Dangling Bonds" em função da densidade de "Dangling Bonds" e das secções de capturas dos portadores de carga nas transições $D^0 \longleftrightarrow D^-$ e $D^0 \longleftrightarrow D^+$.

As figuras 5.1 - 5.3 mostram a taxa de recombinação em função da intensidade de iluminação, com os parâmetros físicos que caracterizam os processos de

recombinação nos estados das caudas e nos D-estados utilizados por Park et al [19], que são dados nas tabelas 5.1 e 5.2. Podemos observar uma predominância da recombinação através dos estados das caudas para $D_{\text{total}} = 5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ e para $D_{\text{total}} = 5.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ para taxa de geração menor que $10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}$. A influência dos D-estados no processo de recombinação é notado somente para $D_{\text{total}} = 5.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Podemos concluir, com os resultados obtidos, que os defeitos introduzidos no meio do pseudo-gap (D-estados) teriam influência nas características elétricas do material semiconductor amorfo somente para densidades próximas a 10^{17} cm^{-3} . Para uma densidade de "dangling bonds" de $5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ predomina a recombinação através dos estados das caudas, mesmo para baixa taxa de geração, $G \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}$. Esses fatos são consequências da pouca eficiência de captura dos "Dangling Bonds" devido que as secções de capturas dos portadores de carga nas transições $D^0 \longleftrightarrow D^-$ e $D^0 \longleftrightarrow D^+$ são menores que as secções de capturas dos portadores de carga nos respectivos estados das caudas exponenciais.

As células solares de a-Si:H em condições normais de operação, iluminada com o espectro solar AM 1.0 global, possui na região ativa (semiconductor a-Si:H intrínseco) uma taxa de geração de pares elétrons-lacunas na faixa de $1.5 \times 10^{22} - 2.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}$ (no sentido da

iluminação), como ilustra a figura 5.4. Nestas condições de iluminação e considerando os parâmetros escolhidos por Park et al [19], pode ocorrer que os parâmetros que caracterizam o desempenho das células solares sofrerá uma influência somente dos estados das caudas exponenciais, não sendo afetados pelos "Dangling Bonds". Esta situação poderá levar a conclusões falsas da influência da densidade de "Dangling Bonds" na região ativa sobre a eficiência de conversão da célula solar.

DESCRIÇÃO	VALOR [cm ²]
secção de captura para elétrons nos estados de cauda tipo aceitador	1.0×10^{-17}
secção de captura para lacunas nos estados de caudas tipo aceitador	1.0×10^{-14}
secção de captura para elétrons nos estados de caudas tipo doador	1.0×10^{-14}
secção de captura para lacunas nos estados de caudas tipo doador	1.0×10^{-17}

TABELA 5.1 Secções de Capturas dos portadores para os Estados das Caudas determinadas por Park [19] através das equações de Fotocondutividade.

DESCRIÇÃO	VALOR [cm ²]
secção de captura para elétrons no processo de transição $D^+ \longrightarrow D^0$	2.6×10^{-16}
secção de captura para lacunas no processo de transição $D^0 \longrightarrow D^+$	1.6×10^{-16}
secção de captura para elétrons no processo de transição $D^0 \longrightarrow D^-$	5.4×10^{-17}
secção de captura para lacunas no processo de transição $D^- \longrightarrow D^0$	4.0×10^{-16}

TABELA 5.2 Secções de Capturas dos Portadores para os Dangling Bonds determinadas por Park [19] através das equações de Fotocondutividade.

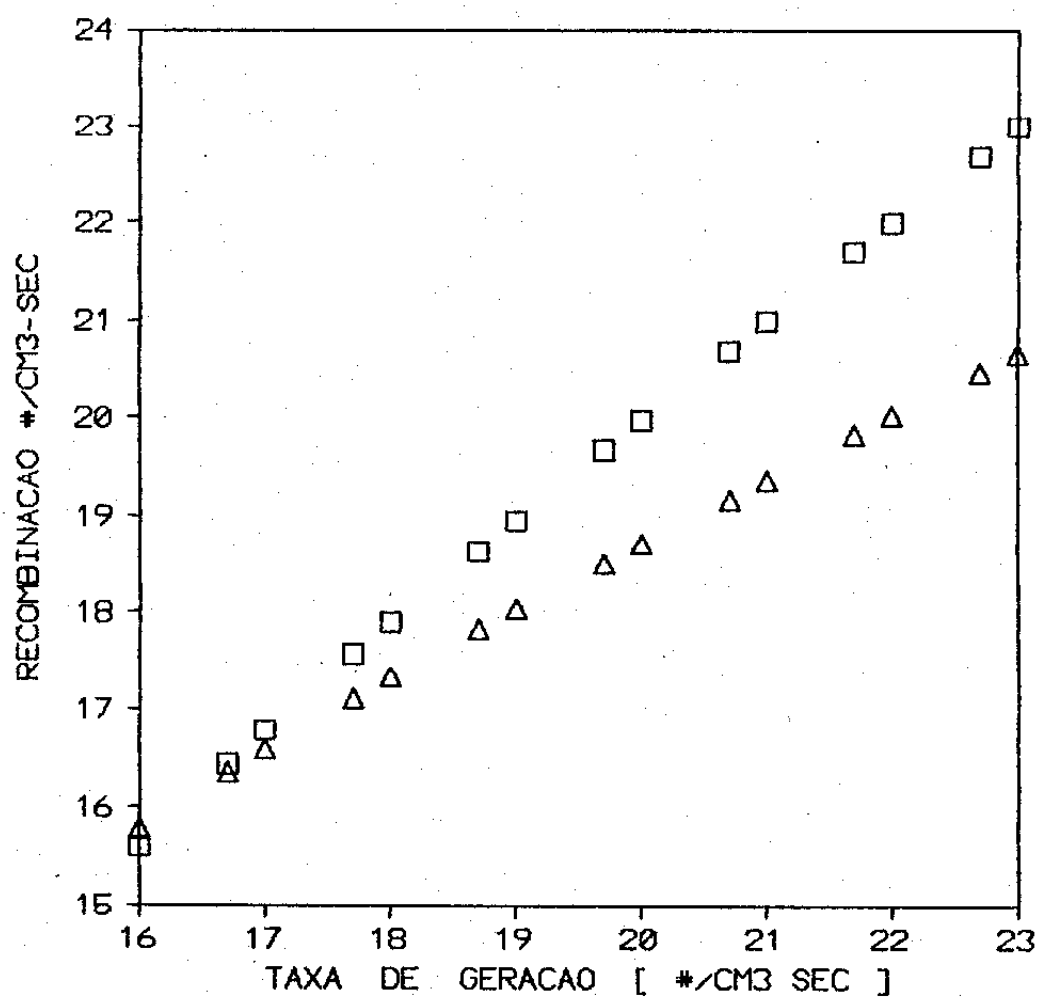


FIGURA 5.1 Taxa de recombinação através dos estados de caudas e D-estados em função da intensidade de iluminação com $D_{total} = 5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

$\square R_{tail}$

$\triangle R_D$

(escalas logaritmicas)

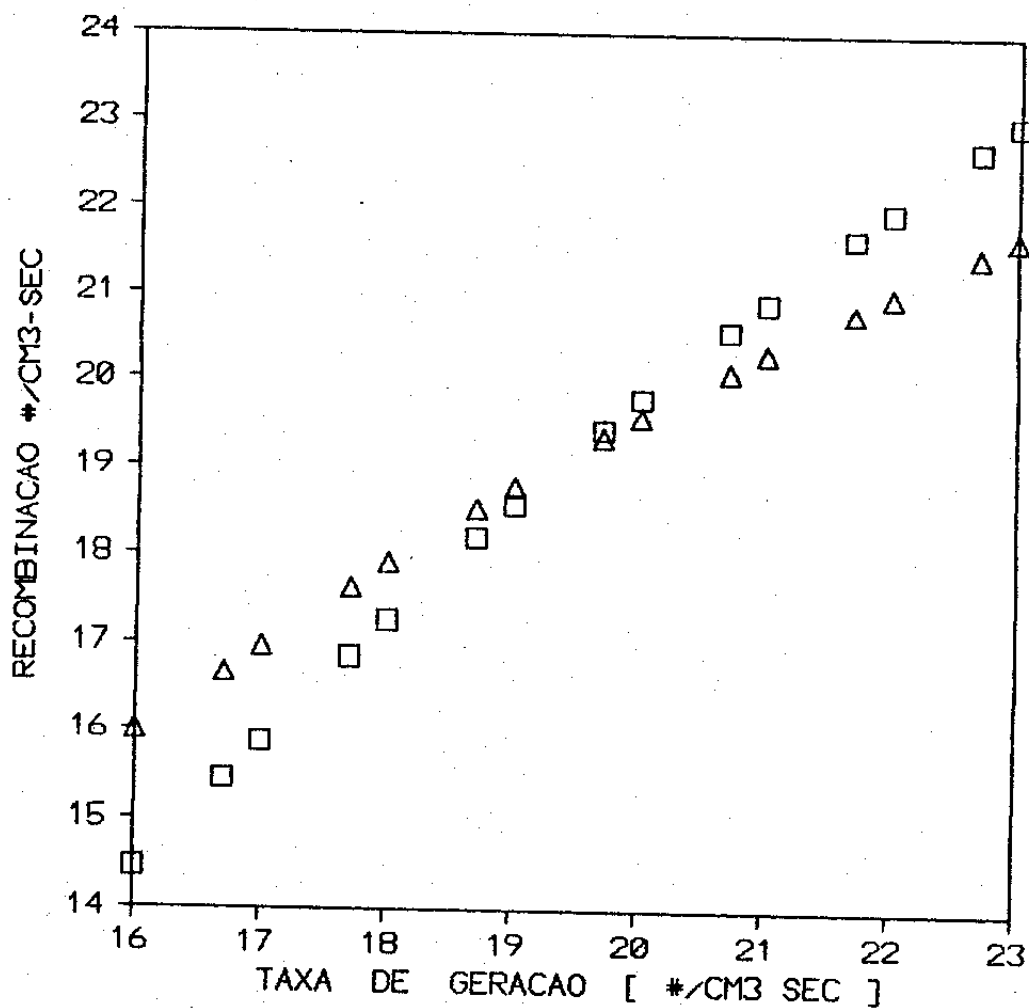


FIGURA 5.2 Taxa de recombinação através dos estados de caudas e D-estados em função da intensidade de iluminação com $D_{total} = 5.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

$\square R_{tail}$

$\triangle R_D$

(escalas logaritmicas)

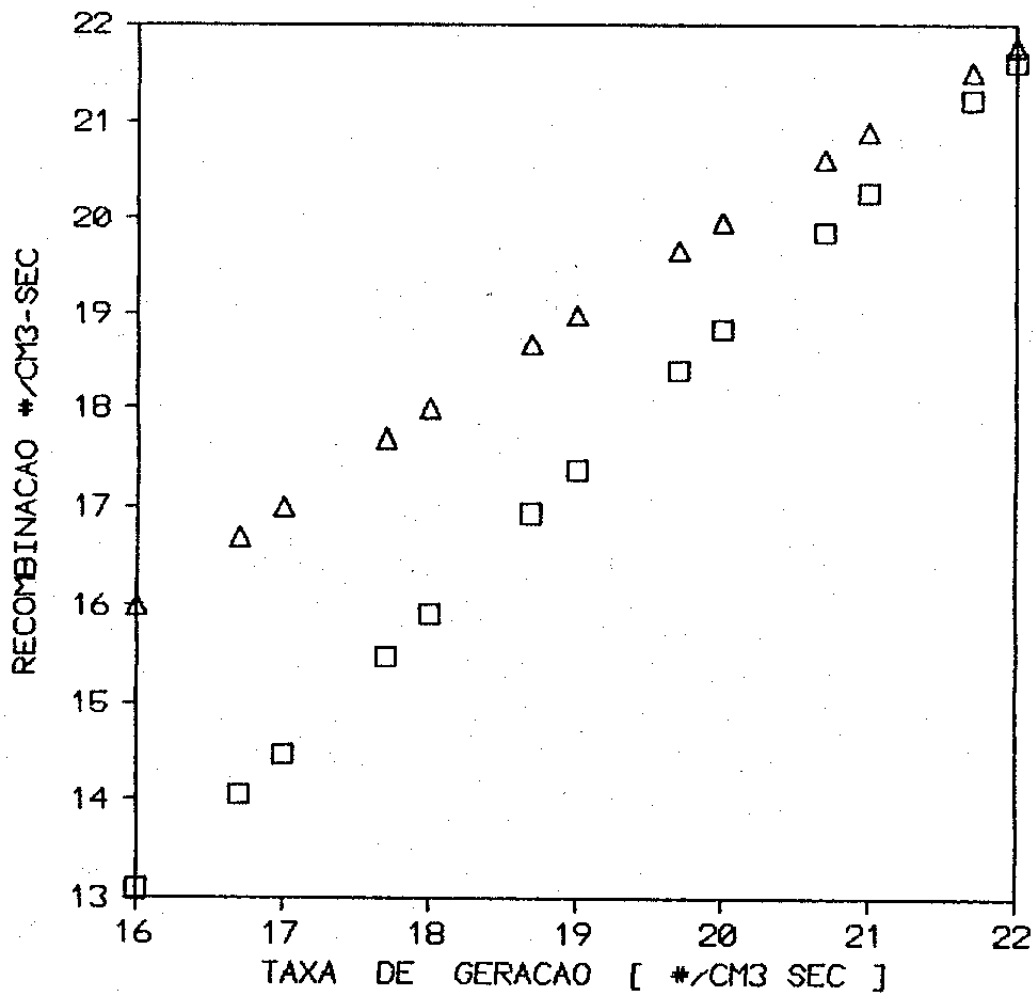


FIGURA 5.3 Taxa de recombinação através dos estados de de caudas e D-esados em função da intensidade de iluminação com $D_{total} = 5.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

□ R_{tail}

△ R_D

(escalas logarítmicas)

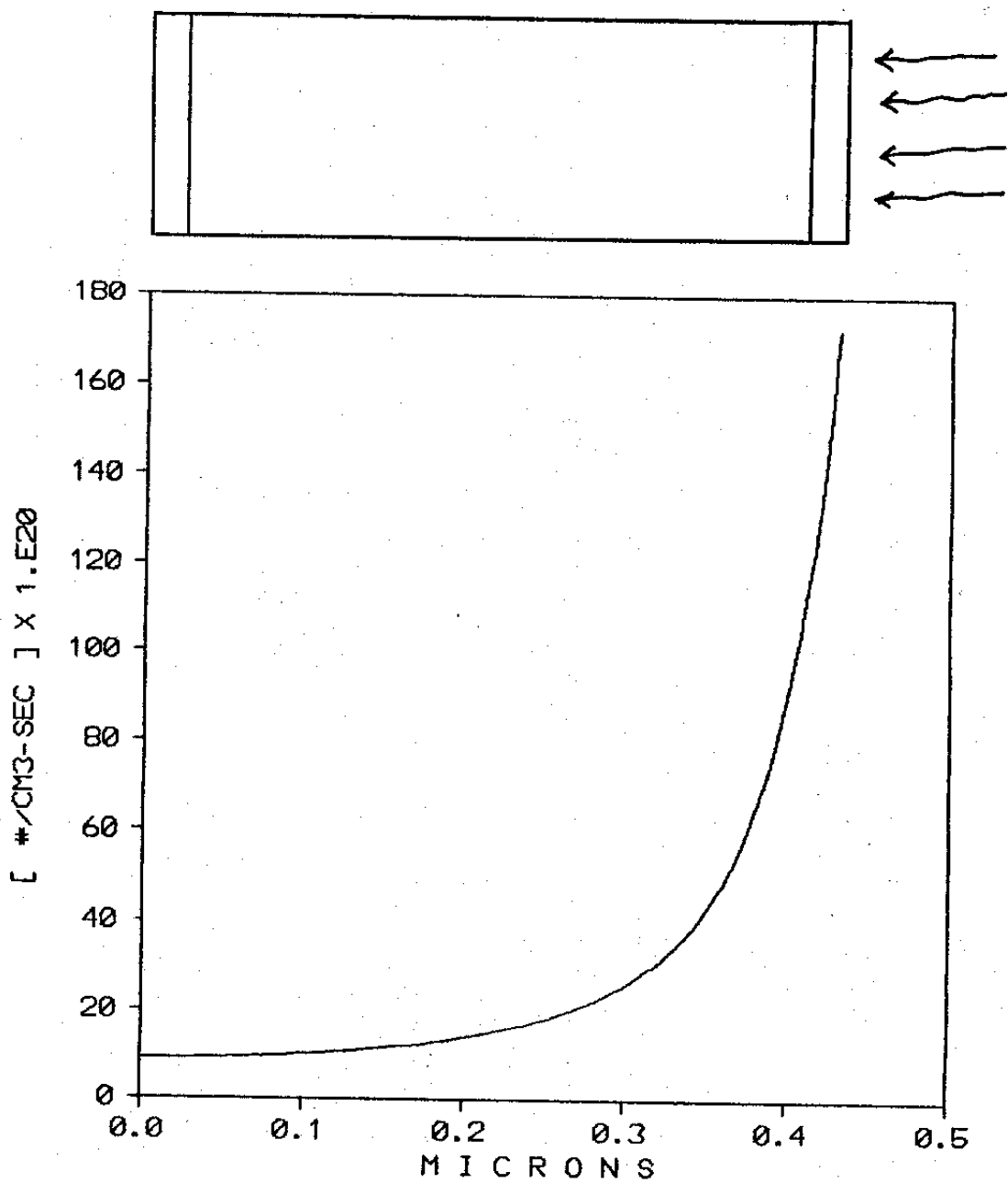


FIGURA 5.4 Taxa de geração de pares elétrons-lacunas para uma célula solar de a-Si:H iluminada com o espectro solar AM 1.0 global.

As figuras 5.5 - 5.7 mostram a taxa de recombinação em função da intensidade de iluminação, com as secções de capturas dos portadores de carga nas transições $D^0 \longleftrightarrow D^+$ e $D^0 \longleftrightarrow D^-$ determinadas experimentalmente por Street [28] dadas na tabela 5.4. As secções de capturas dos portadores de cargas nos estados das caudas foram escolhidas de modo que $v \sigma_N = 10^{-10} \text{ cm}^3\text{-sec}^{-1}$ e a relação $C \equiv \sigma_C / \sigma_N = 100$, dadas na tabela 5.3. Para baixa taxa de geração e com $D_{\text{total}} = 10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ o mecanismo de recombinação é dominado pelos "Dangling Bonds", e para alta taxa de geração com $D_{\text{total}} = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ a recombinação através dos estados das caudas é predominante. Para a densidade de "Dangling Bonds" $D_{\text{total}} \geq 5 \cdot 10^{15}$ e alta taxa de geração a recombinação total sofre influência tanto dos "Dangling Bonds" como dos estados de caudas exponenciais.

Com as secções de capturas dos portadores de carga para os "Dangling Bonds" determinados por Street [28] e, da forma como escolhemos as secções de capturas dos portadores de carga para os estados das caudas exponenciais, podemos concluir que os parâmetros que caracterizam o desempenho de uma célula solar de a-Si:H ideal ($D_{\text{total}} = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) sofrerá uma maior influência dos estados das caudas. Para densidades de "Dangling Bonds" na região ativa superior à 10^{15} cm^{-3} , podemos concluir que tais parâmetros serão afetados tanto pelos estados das caudas como pelos "Dangling

Bonds". A forma como os parâmetros físicos que caracterizam os mecanismos de recombinação através dos estados localizados no pseudo-gap foram escolhidos neste trabalho, nos parecem mais razoáveis do que a escolha feita por Park et al [19]. Faremos novas comparações entre estes dois conjuntos de parâmetros, pela ocasião do estudo do desempenho das células solares em função da densidade de "Dangling Bonds" na região ativa.

A figura 5.8 mostra o comportamento da fotocondutividade de um semiconductor de silício amorfo hidrogenado homogêneo em função da taxa de geração (G) para $D_{total} = 10^{15}$ e 10^{16} cm^{-3} . A figura 5.9 mostra a densidade de "Dangling Bonds" neutros e carregados no a-Si:H em função da taxa de geração. Podemos observar que a condutividade do material semiconductor amorfo é bastante sensível à luz, sendo aumentada de até seis (6) ordens de grandeza para uma taxa de geração de pares elétron-lacuna na faixa de $10^{21} - 10^{22} \text{ cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}$ (que é a faixa de operação de uma célula solar). Tal fato justifica a crescente aplicação dos semicondutores amorfos na conversão fotovoltaica. Para uma densidade de "Dangling Bonds" de 10^{15} cm^{-3} obtemos um valor para o parâmetro γ de 0.7 para $G \in [10^{21}, 10^{23}]$, o que indica uma recombinação através dos estados das caudas, com uma leve influência dos "Dangling Bonds" (Figura 5.5).

DESCRIÇÃO	VALOR [cm ²]
secção de captura para elétrons nos estados de cauda tipo aceitador	1.0×10^{-17}
secção de captura para lacunas nos estados de caudas tipo aceitador	1.0×10^{-15}
secção de captura para elétrons nos estados de caudas tipo doador	1.0×10^{-15}
secção de captura para lacunas nos estados de caudas tipo doador	1.0×10^{-17}

TABELA 5.3 Secções de Capturas dos Portadores para os Estados das Caudas escolhidas de modo que

$$v_N \sigma_N = 10^{-10} \text{ cm}^3\text{-sec}^{-1} \quad \text{e} \quad C = 100 .$$

DESCRIÇÃO	VALOR [cm ²]
secção de captura para elétrons no processo de transição $D^+ \longrightarrow D^0$	1.3×10^{-14}
secção de captura para lacunas no processo de transição $D^0 \longrightarrow D^+$	8.0×10^{-15}
secção de captura para elétrons no processo de transição $D^0 \longrightarrow D^-$	2.7×10^{-15}
secção de captura para lacunas no processo de transição $D^- \longrightarrow D^0$	2.0×10^{-14}

TABELA 5.4 Secções de Capturas dos Portadores para os Dangling Bonds determinadas de maneira experimental por Street [28] .

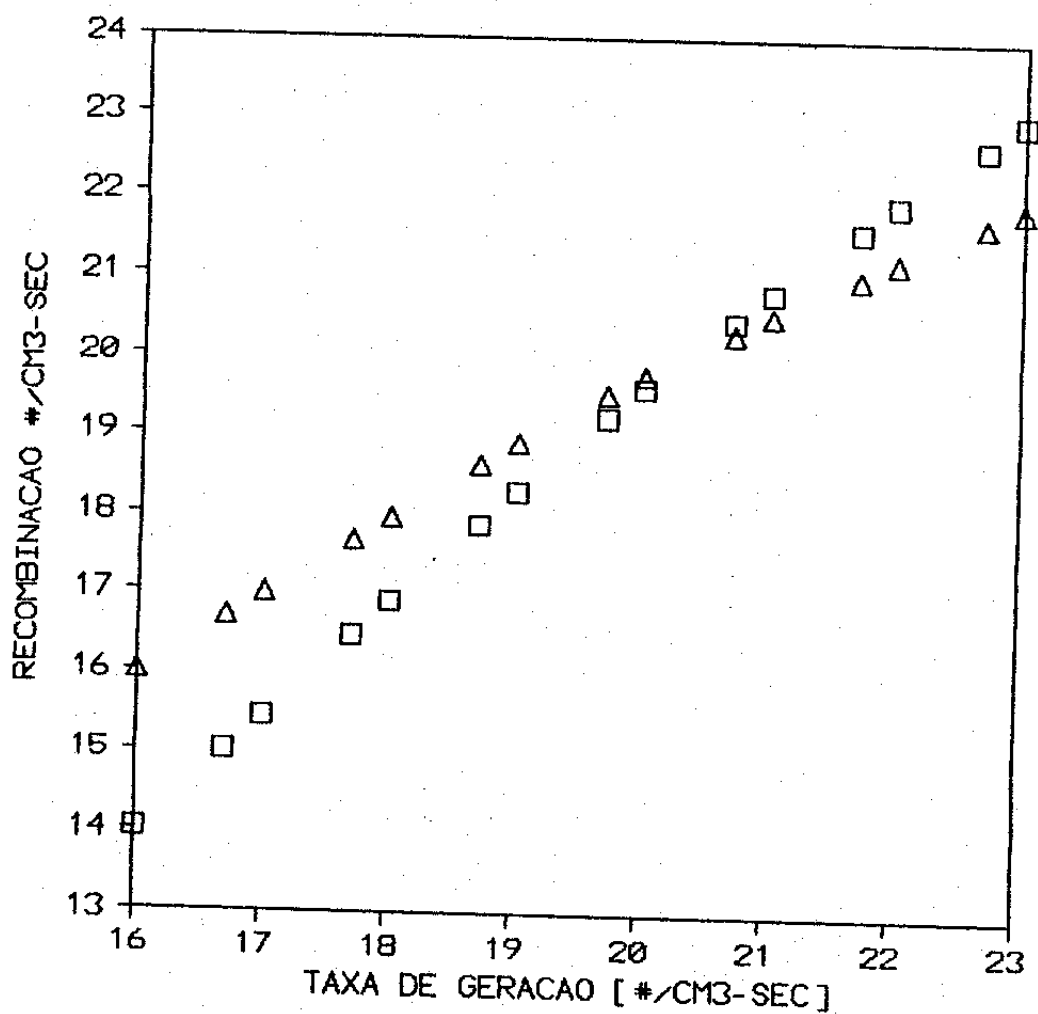


FIGURA 5.5 Taxa de recombinação através dos estados de caudas e D-estados em função da intensidade de iluminação com $D_{total} = 1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

□ R_{tail}

△ R_D

(escalas logaritmicas)

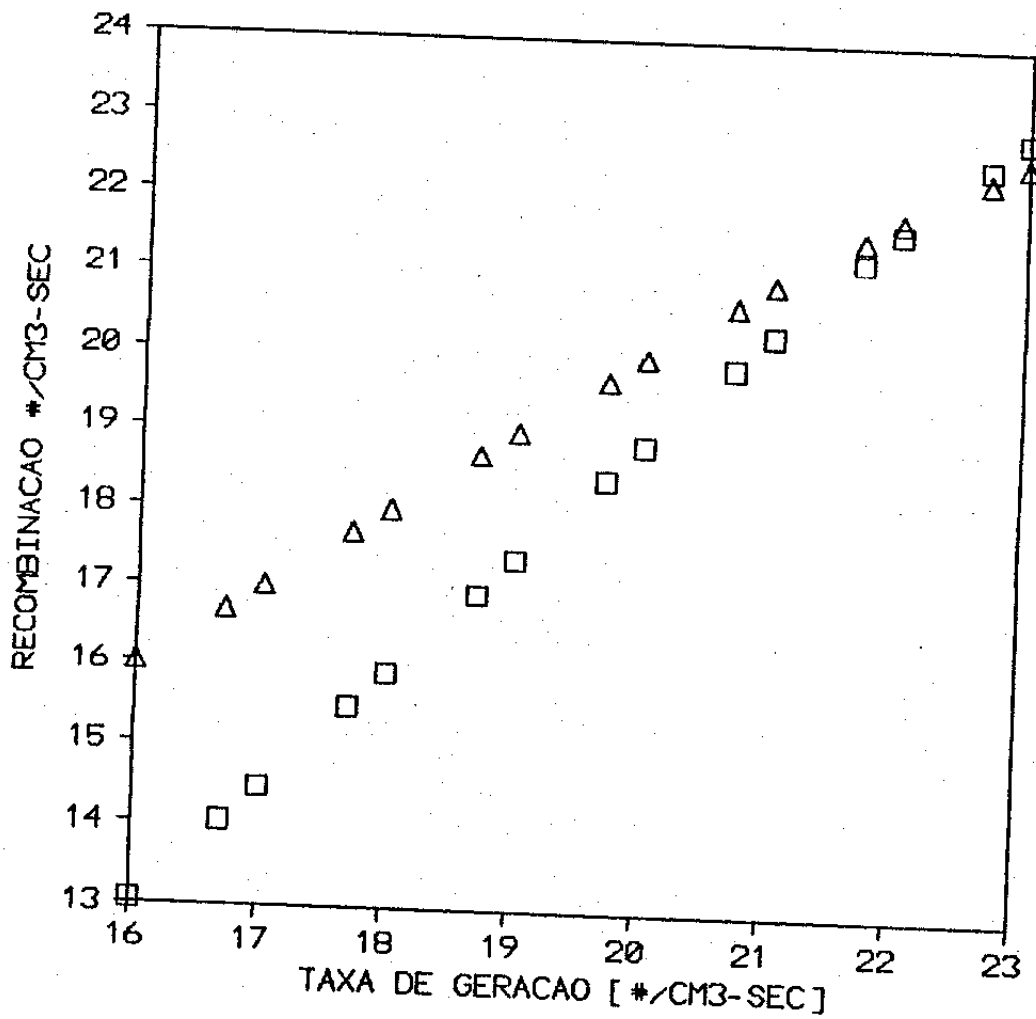


FIGURA 5.6 Taxa de recombinação através dos estados de caudas e D-estados em função da intensidade de iluminação com $D_{total} = 5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

$\square R_{tall}$

$\triangle R_D$

(escalas logaritmicas)

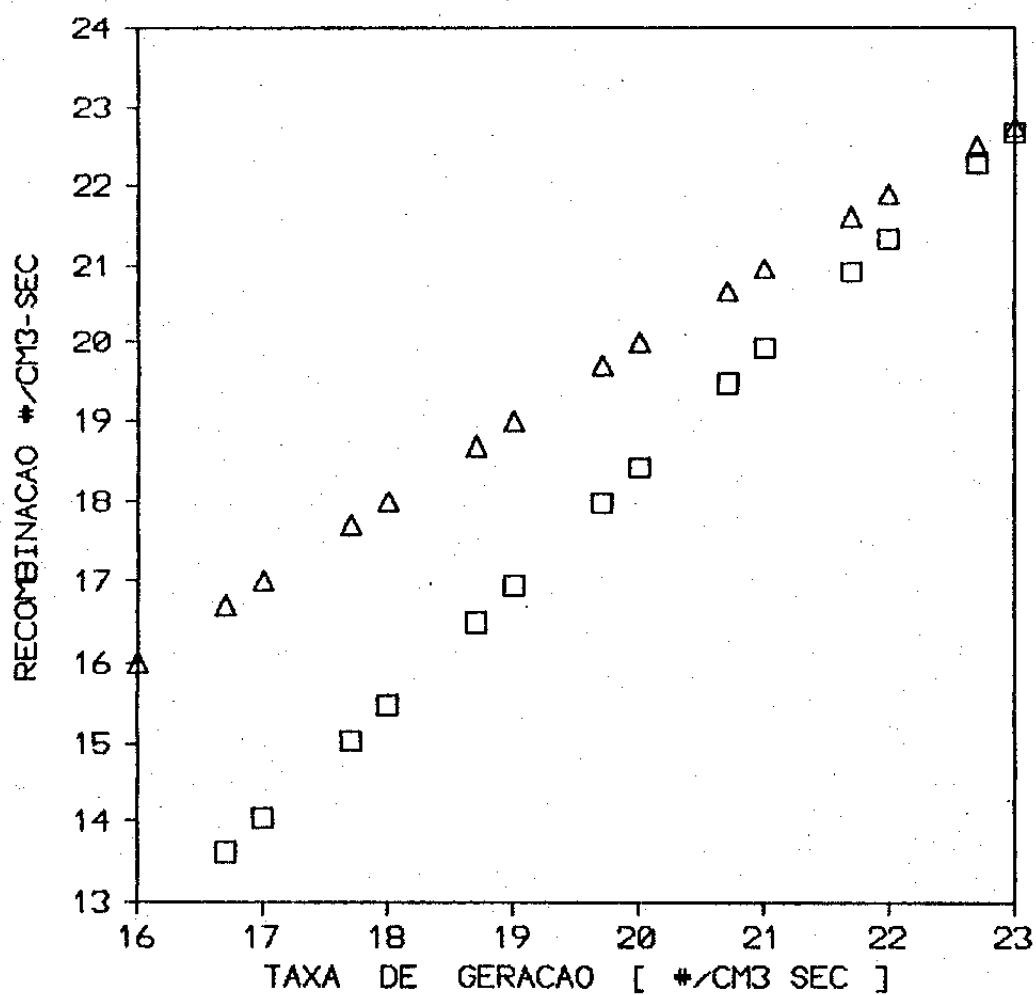


FIGURA 5.7 Taxa de recombinação através dos estados de de caudas e D-estados em função da intensidade de iluminação com $D_{total} = 1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

□ R_{tail}

△ R_D

(escalas logaritmicas)

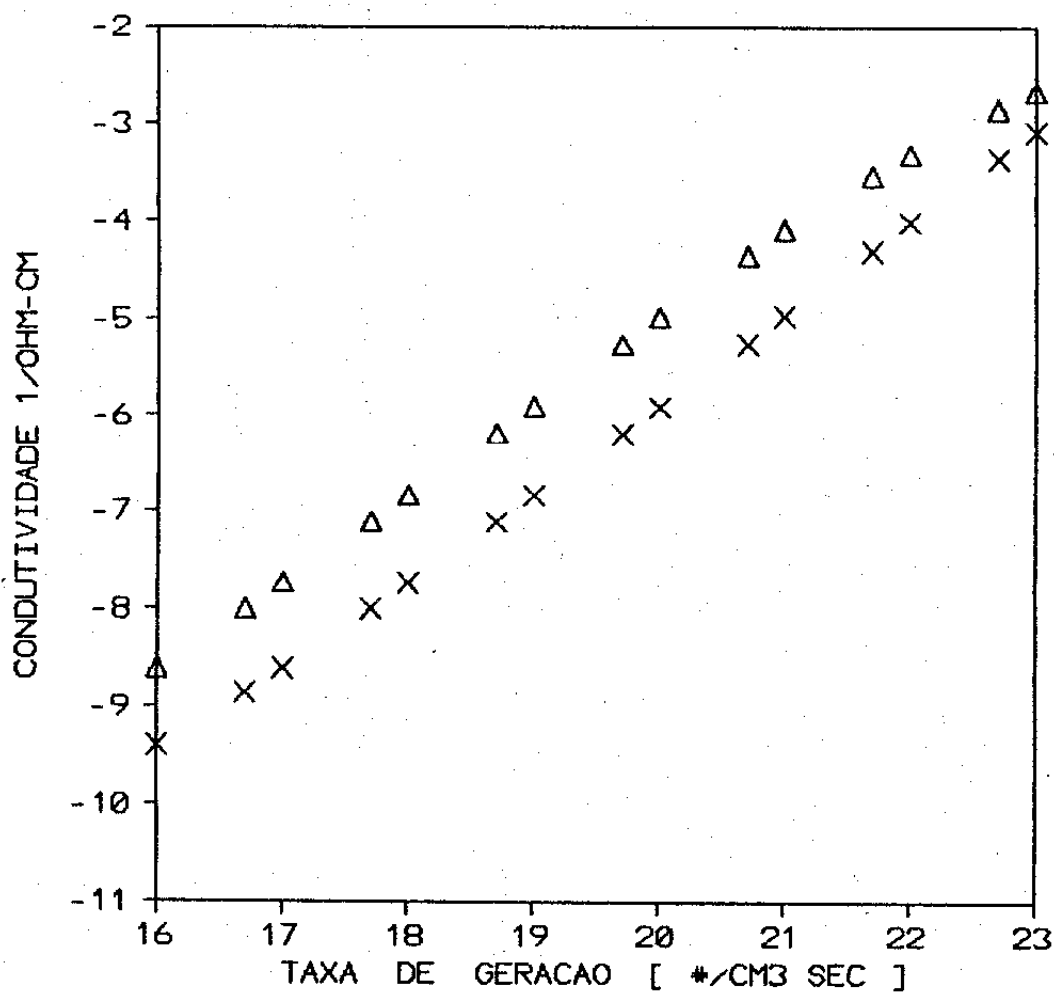


FIGURA 5.8 Fotocondutividade em função da taxa de geração

para um semiconductor a-Si:H intrínseco

$$\Delta D_{\text{total}} = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

$$X D_{\text{total}} = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

(escalas logarítmicas)

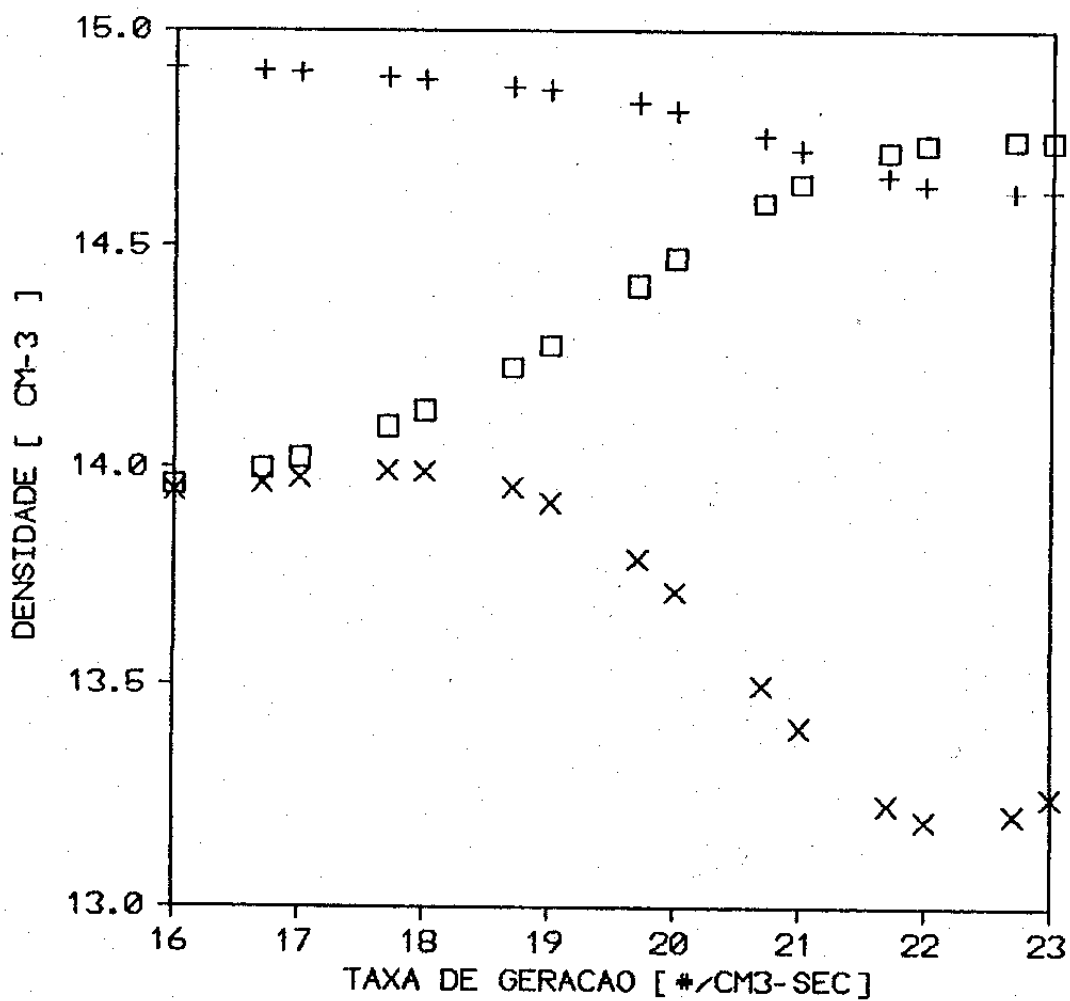


FIGURA 5.9 + Densidade de D-estados neutros

X Densidade de D-estados carregados positivamente

□ Densidade de D-estados carregados negativamente

em função da intensidade de iluminação para uma

densidade total $D_{total} = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$

(escalas logarítmicas)

5.2 ANÁLISE UNIDIMENSIONAL DE CÉLULAS SOLARES a - Si : H

Vamos analisar o desempenho de células solares de a-Si:H com uma estrutura $n^+ - i - p^+$ considerando um modelo simples de "Band Gap", isto é, os três materiais que constituem a estrutura pin possuem o mesmo "Band Gap" $E_g = 1.7$ eV. As células solares de a-Si:H, assim feitas possuem uma baixa eficiência de conversão devido as perdas no processo de recombinação na região p^+ por onde a estrutura pin é iluminada. Uma maneira de diminuir essas perdas é construir materiais tipo p^+ de silício amorfo com uma determinada porcentagem de carbono. Esses materiais tipo p^+ possuem um "band gap" de aproximadamente 2.0 eV. Neste trabalho utilizamos o espectro solar AM 1.0 global. Consideramos uma camada refletora depositada atrás do material n^+ , com um coeficiente de refletância igual a 0.9.

Analisaremos a eficiência de conversão (η %), fator de curva (FF), densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}) e eficiência de coleção em função da densidade de "Dangling Bonds" (D_{total}) do material intrínseco (região ativa), bem como em função da caracterização dos mecanismos de recombinação através dos estados das caudas e D-estados. Alguns parâmetros utilizados na simulação são dados na tabela 5.5.

Parâmetros	Unidade	n^+	i	p^+
E_g	eV	1.7	1.7	1.7
N_c, N_v	cm^{-3}	2.E20	2.E20	2.E20
μ_n	$cm^2/V\text{-sec}$	20.	20.	20.
μ_p	$cm^2/V\text{-sec}$	6.	6.	6.
g_{Amax}, g_{Dmax}	$cm^{-3} eV^{-1}$	8.E21	8.E21	8.E21
L	Angstroms	150.	4000.	150.
E_A	meV	27.	27.	27.
E_D	meV	43.3	43.3	43.3
E_c	eV	0.85	0.85	0.85
E_v	eV	-0.85	-0.85	-0.85
E_x	eV	0.26	0.26	0.26
E_y	eV	-0.14	-0.14	-0.14
$U = E_x - E_y $	eV	0.4	0.4	0.4
N_a^-	cm^{-3}	0.	0.	1.E19
N_d^+	cm^{-3}	1.E19	0.	0.
D_{total}	cm^{-3}	1.E19	1.E15	1.E19

TABELA 5.5 Parâmetros Físicos para Células Solares a-Si:H

Na análise da fotocondutividade utilizamos inicialmente os parâmetros físicos, que caracterizam os processos de recombinação nos estados das caudas e nos "Dangling Bonds", determinados por Park et al [19]. Podemos observar que a influência dos "Dangling Bonds" no processo de recombinação é notada somente para $D_{\text{total}} \cong 5.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Vamos utilizar esses mesmos parâmetros na simulação da característica $I \times V$ de células solares onde a estrutura pin é iluminada pela região p^+ com o espectro solar AM 1.0 global.

Simulamos três células solares contendo diferentes densidades de "Dangling Bonds" na região intrínseca (região ativa) : com $D_{\text{total}} = 5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $5.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ e $5.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, e mantendo fixos os demais parâmetros físicos. As características $I \times V$ estão representadas na figura 5.10. Podemos observar que contrariamente ao esperado a corrente, aumenta quando passamos de $D_{\text{total}} = 5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ para $5.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. A fotocorrente diminui só para uma densidade de "Dangling Bonds" de $5.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Este comportamento não é observado experimentalmente, pois sabemos que aumentando a densidade de defeitos no meio do pseudo-gap temos um material menos eficiente.

Podemos observar um comportamento analogo nos parâmetros que caracterizam o desempenho das células solares. Na tabela 5.6 mostramos alguns parâmetros da célula em função

da densidade de "Dangling Bonds" na região ativa. A tensão de circuito aberto (V_{oc}) diminui quando aumentamos D_{total} , como era de se esperar, devido à diminuição da barreira de potencial na região intrínseca. A eficiência de conversão tem um comportamento não verificado experimentalmente, pois aumentando a densidade de "Dangling Bonds" de 5.0×10^{15} para $5.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ observamos um aumento na eficiência de conversão de 9.38 % para 9.52 %. A eficiência de conversão tem um comportamento decrescente como função de D_{total} , como era de se esperar, somente quando a densidade de "Dangling Bonds" passa de 5.0×10^{16} para $5.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

O comportamento da célula solar fora do esperado foi originado pela escolha não adequada dos parâmetros físicos que caracterizam os mecanismos de recombinação através dos estados das caudas exponenciais e através dos "Dangling Bonds".

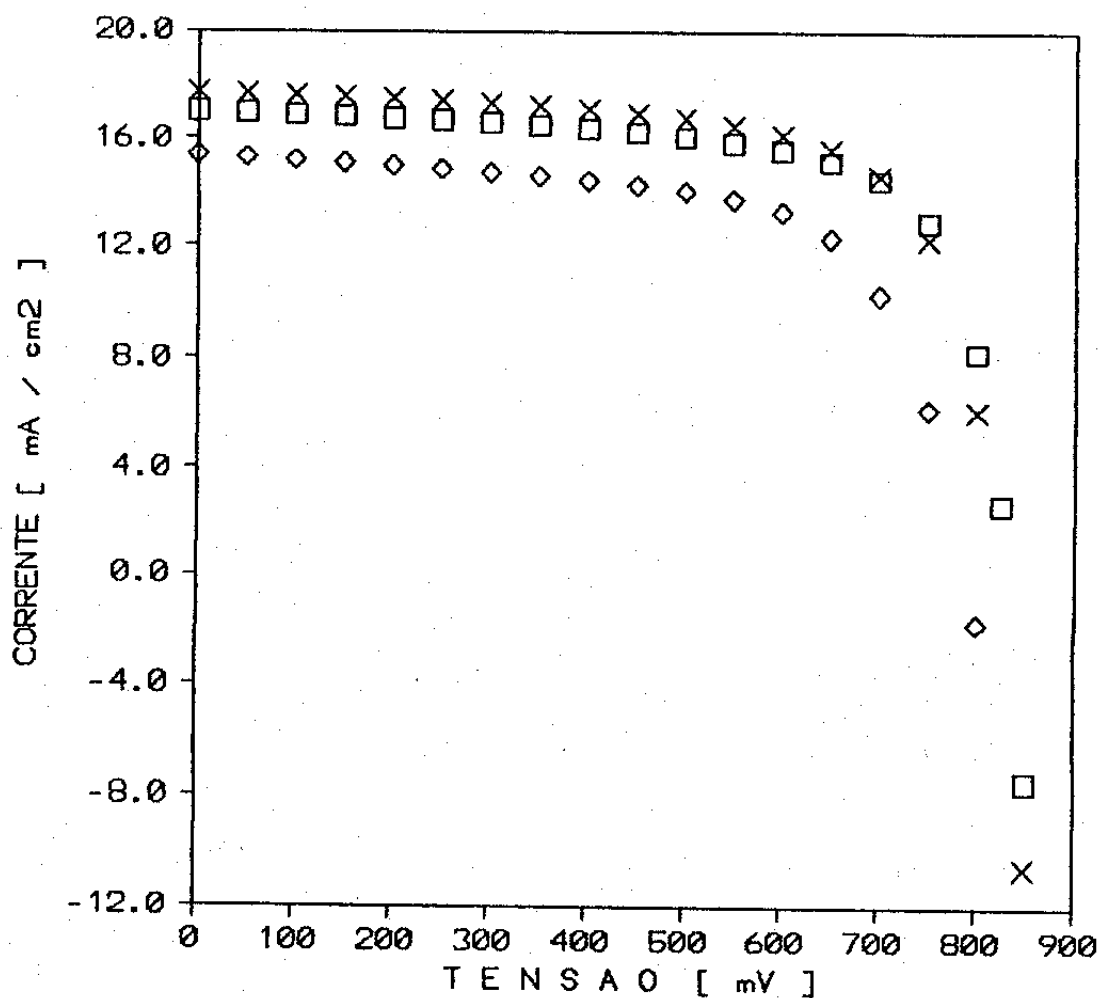


FIGURA 5.10 Características I x V de Células solares de silício amorfo hydrogenado em função da densidade de "Dangling Bonds", utilizando os parâmetros de Park et al [19] .

- $D_{total} = 5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
- X $D_{total} = 5.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
- ◇ $D_{total} = 5.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

SIMULAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES
SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO

D_{total}	5×10^{15}	5×10^{16}	$5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
Parâmetros			
$J_{SC} \text{ [mA/cm}^2\text{]}$	16.98	17.68	15.38
$V_{OC} \text{ [mV]}$	833.2	823.5	791.2
EF. CONV. [%]	9.38	9.52	7.46
EF. COL. [%]	84.93	88.41	76.91
FILL FACTOR	0.72	0.71	0.66

TABELA 5.6

Realizamos novas simulações considerando as secções de capturas dos portadores de cargas nas transições $D^0 \longleftrightarrow D^-$ e $D^0 \longleftrightarrow D^+$ determinadas por Street [28]. As secções de capturas dos portadores de cargas nos estados das caudas foram escolhidos de modo que $v \sigma_N = 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ e a relação $C = \sigma_c / \sigma_N = 100$.

Na análise da fotocondutividade observamos que para uma densidade $D_{\text{total}} = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ com alta intensidade de iluminação a recombinação através dos estados das caudas é predominante (Fig.5.5), e com $D_{\text{total}} = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ a recombinação tem parcelas iguais dos dois mecanismos (Fig.5.7). Para baixa intensidade de iluminação a recombinação através dos "Dangling Bonds" é sempre predominante, como era de se esperar. Este comportamento da fotocondutividade em função da densidade de "Dangling Bonds" mostra uma escolha mais adequada para os parâmetros físicos que caracterizam os mecanismos de recombinação no semiconductor de silício amorfo hidrogenado.

Com estes parâmetros obtemos as características IxV em função da densidade de "Dangling Bonds" da região ativa, ilustrados na figura 5.11. Podemos observar que a fotocorrente em função de D_{total} é decrescente, como acontece experimentalmente.

Temos um comportamento analogo para os principais parâmetros que caracterizam o desempenho das células solares

de silício amorfo hidrogenado, como ilustram as tabelas 5.7 - 5.9. Obtemos uma eficiência de conversão de 9.5 % para uma densidade $D_{total} = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, que é considerada uma ótima célula solar a-Si:H com uma estrutura simples de "Band Gap". Para uma densidade $D_{total} = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ temos uma eficiência de conversão de 8.2 %, como era de se esperar pois temos uma região ativa menos eficiente. Para uma célula com mais centros de defeitos na região intrínseca o "Fill Factor" também se degrada, como ilustram as tabelas 5.7 - 5.9.

Com os resultados obtidos na simulação da fotocondutividade de materiais semicondutores de a-Si:H homogêneos (Figuras 5.2-5.7) e da simulação dos parâmetros que caracterizam o desempenho das células solares (Tabelas 5.6 - 5.8), podemos concluir que os parâmetros determinados por Street [28] e a forma como calculamos as secções de capturas dos portadores de carga para os estados de caudas são mais realísticos que o conjunto de parâmetros físicos, que caracterizam os estados localizados, escolhido por Park [19].

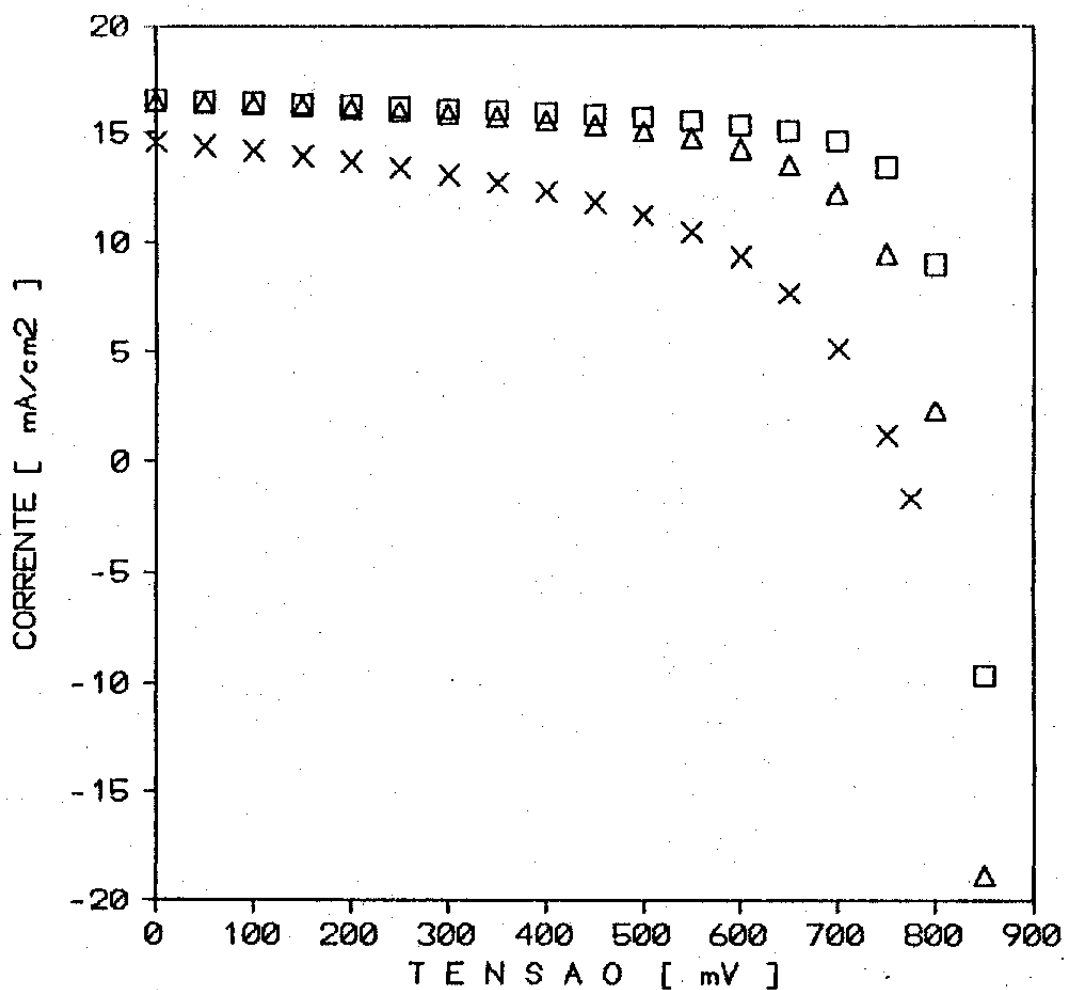


FIGURA 5.11 Características $I \times V$ de Células solares de silício amorfo hidrogenado em função da densidade de "Dangling Bonds", utilizando os parâmetros de Street [28].

$$\square D_{total} = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

$$\Delta D_{total} = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

$$X D_{total} = 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

SIMULAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES

SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO

CORRENTE DE CURTO CIRCUITO [mA / cm ²]	16.47
TENSÃO DE CIRCUITO ABERTO [mV]	830.79
CORRENTE DE MÁXIMA POTÊNCIA [mA / cm ²]	14.37
TENSÃO DE MÁXIMA POTÊNCIA [mV]	714.00
MÁXIMA POTÊNCIA [mW / cm ²]	10.26
EFICIÊNCIA DE COLEÇÃO [%]	82.31
EFICIÊNCIA DE CONVERSÃO [%]	9.50
F I L L F A C T O R	0.75

TABELA 5.7 Parâmetros de caracterização de células solares de silício amorfo hidrogenado, para uma densidade de Dangling Bonds de 10^{15} cm^{-3} e utilizando as secções de capturas dos portadores determinadas por Street [28].

SIMULAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES

SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO

CORRENTE DE CURTO CIRCUITO [mA / cm ²]	16.40
TENSÃO DE CIRCUITO ABERTO [mV]	808.23
CORRENTE DE MÁXIMA POTÊNCIA [mA / cm ²]	13.29
TENSÃO DE MÁXIMA POTÊNCIA [mV]	663.00
MÁXIMA POTÊNCIA [mW / cm ²]	8.81
EFICIÊNCIA DE COLEÇÃO [%]	82.00
EFICIÊNCIA DE CONVERSÃO [%]	8.16
F I L L F A C T O R	0.67

TABELA 5.8 Parâmetros de caracterização de células solares de silício amorfo hidrogenado, para uma densidade de Dangling Bonds de 10^{16} cm^{-3} e utilizando as secções de capturas dos portadores determinadas por Street [28].

SIMULAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES

SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO

CORRENTE DE CURTO CIRCUITO [mA / cm ²]	14.56
TENSÃO DE CIRCUITO ABERTO [mV]	760.91
CORRENTE DE MÁXIMA POTÊNCIA [mA / cm ²]	10.45
TENSÃO DE MÁXIMA POTÊNCIA [mV]	552.50
MÁXIMA POTÊNCIA [mW / cm ²]	5.78
EFICIÊNCIA DE COLEÇÃO [%]	72.80
EFICIÊNCIA DE CONVERSÃO [%]	5.35
F I L L F A C T O R	0.52

TABELA 5.9 Parâmetros de caracterização de células solares de silício amorfo hidrogenado, para uma densidade de Dangling Bonds de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ e utilizando as secções de capturas dos portadores determinadas por Street [28].

A simulação numérica é uma ferramenta de grande importância para o entendimento dos mecanismos físicos que governam o comportamento dos dispositivos semicondutores amorfos, em particular as células solares de silício amorfo hidrogenado ($a\text{-Si:H}$). A análise detalhada dos processos físicos que determinam o desempenho das células solares pode ser feita através da solução numérica do sistema completo equações de transporte, isto é, potencial eletrostático, quase nível de Fermi dos elétrons e quase nível de Fermi das lacunas. A partir da solução numérica obtemos o perfil do campo elétrico, da densidade de carga espacial, densidade de corrente de elétrons e de lacunas, recombinação total e suas parcelas, isto é, recombinação através dos estados de caudas e recombinação através dos "Dangling Bonds". A solução numérica também nos fornece a densidade de portadores de cargas livres, densidade de elétrons aprisionados nos estados de caudas tipo aceitador, densidade de lacunas aprisionadas nos estados de caudas tipo doador, densidade de "dangling Bonds" carregados positivamente e carregados negativamente.

O simulador numérico desenvolvido neste trabalho, para a análise de dispositivos semicondutores de silício amorfo hidrogenado, se mostrou bastante eficiente na avaliação dos parâmetros físicos que caracterizam um perfeito desempenho de células solares $a\text{-Si:H}$. Os resultados das secções 5.2 e 5.3 mostram que uma escolha não adequada, por exemplo das secções

de capturas dos centros recombinantes, podem fornecer um comportamento não observado experimentalmente nas células solares.

Os resultados das tabelas 5.7 - 5.9 e figura 5.11, obtidas em função da densidade de "Dangling Bonds" da região intrínseca das células, mostram que a densidade de estados no pseudo-gap modifica o campo elétrico de maneira significativa. O campo elétrico tem uma influência direta no desempenho das células solares de a-Si:H, pois a corrente total é devida basicamente à componente da corrente de deriva.

A resolução das equações da fotocondutividade, bem como o cálculo das características $I \times V$ das células solares, foram realizadas de duas maneiras diferentes. O cálculo da recombinação e das densidades dos portadores de cargas aprisionados nos estados de caudas exponenciais, foram feitos com e sem os níveis de demarcação. Obtivemos os mesmos resultados nas duas situações. Assim, podemos concluir que os níveis de demarcação fornecem uma boa aproximação para o mecanismo de recombinação e para a estatística de ocupação dos estados das caudas exponenciais. Resultados diferentes foram obtidos por Park et al [19] e Gray [11], isto porque consideraram que os estados das caudas exponenciais têm início à 0.07 eV abaixo e acima das bandas de condução e valência, respectivamente, e nas faixas de energia $[E_c - 0.07, E_c]$ e $[E_v, E_v + 0.07]$ são consideradas constantes.

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Nosso trabalho tem por objetivos gerais a simulação numérica de dispositivos semicondutores de silício amorfo (cristalino), tais como : diodo, transistor bipolar, MOSFET e células solares. Matematicamente tais dispositivos semicondutores são perfeitamente descritos pelo sistema completo de equações de transporte, a saber : equações para densidades de corrente de elétrons e lacunas, equações de continuidade de elétrons e lacunas e a equação de Poisson. O estudo das propriedades físicas dos materiais e dos dispositivos semicondutores a-Si:H (c-Si), bem como da análise numérica específica para cada um dos modelos, são partes integrantes dos nossos estudos.

Antes de darmos início ao trabalho de tese, isto é, o estudo dos modelos que caracterizam os estados localizados no pseudo-gap e o desenvolvimento de um modelo matemático adequado para materiais e dispositivos

semicondutores amorfos, analisamos vários dispositivos de silício cristalino (diodos e células solares) através de simulações numéricas. Primeiramente estudamos a teoria dos modelos Shockley para junções $n^+ - p$ (diodos). Simultaneamente fizemos a simulação numérica de estruturas $n^+ - p$ de silício cristalino através do sistema completo de equações de transporte. Analisamos a característica $I \times V$ em polarização direta, separando os mecanismos de recombinação, difusão e resistência em série. Os resultados das simulações foram comparados com os resultados dos modelos Shockley.

O sistema de equações diferenciais não-lineares acopladas foi discretizado pelo método dos elementos finitos e o sistema algébrico linearizado pelo método de Newton. A cada iteração do método de Newton temos que resolver um sistema linear tridiagonal por blocos. Desenvolvemos um procedimento de decomposição $L-U$ com pivoteamento parcial para matrizes tridiagonais por blocos, com o menor esforço computacional e pouca reserva de memória. As integrais que são necessárias para o método dos elementos finitos foram calculadas por regras de quadraturas de Gauss-Legendre.

Em uma segunda etapa, estudamos os modelos para células solares c-Si com uma estrutura $n^+ - p$. A análise numérica foi a mesma utilizada para a simulação de diodos, descrita acima. Os parâmetros que determinam o desempenho das células solares, isto é, corrente de curto circuito (J_{sc}),

tensão de circuito aberto (V_{oc}), fator de curva (FF), potência máxima (P_{max}) e a eficiência de conversão (η), foram analisados em função do perfil das densidades de impurezas ionizadas e dos tempos de vida dos portadores de carga. A estrutura n^+-p foi iluminada pelo lado do material n^+ com o espectro solar AM 1.0 direto.

Finalmente, iniciando o trabalho de tese, o estudo das propriedades físicas básicas dos materiais e dispositivos semicondutores de silício amorfo hidrogenado foi iniciado pela análise dos modelos propostos por Swartz [29], Crandall [4] e Hack et al [12]. Desse modo, podemos observar a evolução dos modelos utilizados para a simulação numérica de dispositivos semicondutores de silício amorfo hidrogenado, e as consequências das simplificações.

Neste trabalho, desenvolvemos um simulador numérico para analisar dispositivos semicondutores de a-Si:H, em particular as células solares, utilizando modelos físicos que consideram todos os efeitos devidos aos estados das caudas e aos "Dangling Bonds". Consideramos células solares com uma estrutura n^+-i-p^+ e um modelo simples de "band gap". A simulação numérica consiste na resolução das equações de continuidade de elétrons e lacunas e na equação de Poisson. O modelo de fotocondutividade e o problema no equilíbrio termodinâmico também fazem parte das simulações, bem como a análise da característica $I \times V$ de escuro (diodo a-Si:H).

Vários modelos para a densidade de estados no pseudo-gap, tais como MOTT-CFO [36] e DAVIS-MOTT-CFO [37], foram estudados e comparados resolvendo as equações de fotocondutividade e analisando o desempenho das células solares de a-Si:H. Para obtermos uma eficiência de conversão para as células solares de a-Si:H, com os modelos MOTT-CFO e DAVIS-MOTT-CFO, dentro dos 9 - 10 % esperados, precisamos utilizar parâmetros físicos que caracterizam a estatística de ocupação e o processo de recombinação através dos estados das caudas e dos "Dangling Bonds" fora dos valores determinados experimentalmente por Tiedje et al [33] e Street [28].

A análise do desempenho de células solares de a-Si:H em função de determinados parâmetros é uma maneira de verificar a validade do modelo adotado. O estudo da fotocondutividade em função da intensidade de iluminação e da densidade de "Dangling Bonds" é um procedimento rápido e eficiente para compreender o processo de recombinação no semiconductor amorfo. O modelo de fotocondutividade foi utilizado para determinar os parâmetros físicos que caracterizam os estados das caudas e "Dangling Bonds".

O sistema de equações diferenciais não-lineares acopladas foi discretizado pelo método das diferenças finitas centrais e o sistema algébrico linearizado pelos métodos de Newton, Newton com controle de passo e uma modificação do método de Newton proposta por Brown and Lindsay [1]. A

complexidade do modelo matemático, devido aos estados de caudas e "Dangling Bonds", torna o método de Newton muito sensível com relação à aproximação inicial.

Os parâmetros que determinam o desempenho das células solares, isto é, corrente de curto circuito (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), fator de curva (FF), potência máxima (P_{max}) e a eficiência de conversão (η), foram analisados em função da densidade de "Dangling Bonds" na região ativa (material intrínseco) e dos parâmetros que caracterizam os estados localizados no pseudo-gap. A estrutura $n^+ - i - p^+$ foi iluminada pelo lado do material p^+ com o espectro solar AM 1.0 global. Consideramos uma camada refletora depositada atrás do material n^+ com um coeficiente de refletância igual a 0.9.

Com o modelo proposto para caracterizar as densidades de estados localizados no pseudo-gap e com os métodos numéricos utilizados para obtermos uma solução aproximada para o sistema completo de equações de transporte, podemos considerar os seguintes trabalhos de pesquisa futuros:

1. Com o intuito de obtermos células solares de semicondutores amorfos hidrogenados com maior eficiência de conversão, isto é, minimizando as perdas de energia, devemos partir para os seguintes trabalhos :

1.1 Modelar células solares com estruturas $n^+ - i - p^+$ usando semicondutores de "band gap" variável. Para este fim serão utilizadas ligas de silício (ou germânio) e carbono, e ligas de silício e germânio (1.1 - 1.8 eV). A modelagem de dispositivos usando ligas supõe a incorporação de dois tipos de "Dangling Bonds" diferentes provenientes de cada tipo de elemento em questão.

1.2 Construir células solares com multi-junções de modo que cada célula, que possui "band gap" e espessuras diferentes, absorva fótons de diferentes regiões do espectro solar. A otimização destes dispositivos implica na otimização simultânea de espessuras, "band gaps" e qualidade dos materiais.

2. Simular dispositivos bidimensionais de semicondutores amorfos , por exemplo MOSFET (Transistores de efeito de campo de tipo metal-óxido-semicondutor). O sistema de equações diferenciais discretizado por diferenças finitas centrais (método dos cinco pontos) e a linearização do sistema algébrico por um método de Newton-Inexato.

3. Dependendo do grau de sofisticação desejado, podemos simular os dispositivos semicondutores de silício cristalino considerando estados de caudas no "band gap" produzidos, por exemplo, por dopagem. Para isso podemos utilizar o modelo proposto, o mecanismo de recombinação e a estatística de ocupação descritos no capítulo II.

4. Do ponto de vista da implementação computacional, os futuros trabalhos devem ser realizados em computadores com processamento vetorial, por exemplo IBM 3090.

5. Do ponto de vista dos métodos numéricos, podemos pensar na utilização de algum método tipo quase-Newton para a linearização do sistema algébrico proveniente da discretização das equações diferenciais.

LISTA DE SÍMBOLOS

LISTA DE SÍMBOLOS

D_o	Fator de normalização do coeficiente de difusão
D^+	Densidade de Dangling Bonds carregados positivamente
D^o	Densidade de Dangling Bonds neutros
D^-	Densidade de Dangling Bonds carregados negativamente
$D^{\pm}$	Densidade de carga aprisionada nos Dangling Bonds
D_{total}	Densidade total de Dangling Bonds
E_A	Energia característica dos estados de caudas aceitadores
E_D	Energia característica dos estados de caudas doadores
E_c	Energia na borda da banda de condução
E_v	Energia na borda da banda de valência
E_x	Energia média da distribuição Gaussiana para os Dangling Bonds carregados negativamente
E_y	Energia média da distribuição Gaussiana para os Dangling Bonds carregados positivamente
f_A	Função de ocupação dos elétrons para os estados das caudas tipo aceitador
f_D	Função de ocupação dos elétrons para os estados das caudas tipo doador
FF	Fator de curva ("Fill Factor")

g_{Amax}	Densidade de estados na borda da banda de condução
g_{Dmax}	Densidade de estados na borda da banda de valência
G	Taxa de geração optica
J_n	Densidade de corrente de elétrons
J_p	Densidade de corrente de lacunas
J_{sc}	Densidade de corrente de curto circuito
k	Constante de Boltzmann
L_D	Comprimento de Debye
n	Densidade de elétrons na banda de condução
p	Densidade de lacunas na banda de valência
N_c	Densidade efetiva de estados na borda da banda de condução
N_v	Densidade efetiva de estados na borda da banda de valência
n_i	Densidade intrínseca de portadores
n_t	Densidade de elétrons aprisionados nos estados das caudas tipo aceitador
p_t	Densidade de lacunas aprisionadas nos estados das caudas tipo doador
N_a^-	Densidade de átomos ionizados de impurezas aceitadora
N_d^+	Densidade de átomos ionizados de impurezas doadora
ρ_{tail}	Densidade de carga aprisionadas nos estados das caudas exponenciais
q	Módulo da carga do elétron
R_D	Taxa de recombinação total através dos Dangling Bond
R_{SRH}	Taxa de recombinação através de centros discretos
R_{tail}	Taxa de recombinação através dos estados das caudas

R_{tot}	Taxa de recombinação total no semiconductor amorfo
s	Condição de ocupação dos Dangling Bonds
T	Temperatura absoluta
U_T	Potencial térmico
U	Energia de correlação
v_n	Velocidade térmica do elétron
v_p	Velocidade Térmica da lacuna
V_{oc}	Tensão de circuito aberto
β	Desvio padrão da distribuição Gaussiana
α	Coefficiente de absorção
λ	Comprimento de onda
ϕ_n	Quase nível de Fermi dos elétrons
ϕ_p	Quase nível de Fermi das lacunas
ρ_{tot}	Densidade total de carga espacial
σ_n	Secção de captura de elétrons
σ_p	Secção de captura de lacunas
σ_{drk}	Condutividade de Escuro
σ_{ph}	Fotocondutividade
μ_n	Mobilidade dos elétrons nos estados estendidos
μ_p	Mobilidade das lacunas nos estados estendidos
η	Eficiência de conversão
ξ	Eficiência de coleção
PIN	p^+ - intrínseco - n^+
a-Si:H	Silício amorfo hidrogenado
c-Si	Silício cristalino

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

- [1] Brown G. W. , Lindsay B. W. - The Numerical Solution of Poisson's Equation for Two-Dimensional Semiconductor Devices , Solid-State Electron , vol. 19 ,991(1976).
- [2] Chello D. , Chambouleyron I. , Baruch P. - Band Gap Optimization for Amorphous Solar Cells : A Comparative Study , 19th IEEE PVSC , New Orleans ,(May 1987).
- [3] Carnahan B. , Luther H. A. , Wilkes J. O. - Applied Numerical Methods , John-Wiley , New York , 1970.
- [4] Crandall R. S. - Modeling of Thin Film Solar Cells : Uniform Field Approximation , J. Appl. Phys. , 54(12) , 7176(December 1983).
- [5] Crandall R. S. - Modeling of Thin Film Solar Cells: Nonuniform Field , J. Appl. Phys. , 55(12) ,4418(June 1984).
- [6] Crandall R. S. - Transport in Hydrogenated Amorphous Silicon p-i-n Solar Cells , J. Appl. Phys. , 53(4) , 3350 (April 1982).
- [7] Comber P. G. , Spear W. E. - The Energy of the Dangling Bond States in a-Si , Phil. Mag. B,vol.53,no.1,(1986).
- [8] Faughnan B. W. , Crandall R. S. - Determination of Carrier Collection Length and Prediction of Fill Factor in Amorphous Silicon Solar Cells , Appl. Phys. Letter , 44(5) , 537(March 1984).

[9] Fritzsche H. - Density-Of-States Distribution in the Mobility Gap of $a\text{-Si:H}$, Journal of Non-Crystalline Solids 77 & 78 , (1985) .

[10] Gray J. L. - Two-Dimensional Modeling of Silicon Solar Cells , Purdue Univ. Tech. Report, TR-EE 82-12, (August 1982).

[11] Gray J. L. - A Computer Model for the Simulation of Thin Film Silicon Hydrogen Alloy Solar Cells , IEEE Trans. on Electron Devices , Vol. 36 , NO. 5 , (May 1989) .

[12] Hack M. , Shur M. - Physics of Amorphous Silicon Alloy p-i-n Solar Cells , J. Appl. Phys. 58(2) , 997 (July 1985).

[13] Hack M. , Shur M. - Theoretical Modeling of Amorphous Silicon Based Alloy p-i-n Solar Cells , J. Appl. Phys. , 54(10) , 5858 (October 1983).

[14] Jackson W. B. - The Correlation Energy of the Dangling Silicon Bond in $a\text{-Si:H}$, Solid State Communications , Vol. 44, no. 4, 477 (1982).

[15] Lundstrom M. S. - Numerical Analysis of Silicon Solar Cells , Purdue Univ. Tech. Report , TR-EE 80-27 , (December 1980).

[16] Mitchell A. R. , Griffiths D. F. - The Finite Difference Method in Partial Differential Equations , John-Wiley , New York , 1980.

[17] Mock M. S. - Analysis of Mathematical Models of Semiconductor Devices , Boole Press , Dublin , 1983.

- [18] Ortega J. M. , Reinboldt W. C. - Iterative Solution of Nonlinear Equation in Several Variables , Academic Press , New York , 1970.
- [19] Park J. - Computer Modeling of Electronic Properties in Thin Film Silicon Hydrogen-Alloy and Its Application to Solar Cells , Purdue Univ. Tech. Report , TR-EE 88-26,(June 1988).
- [20] Paul W. , Mackenzie K. D. - Amorphous Hydrogenated Silicon Germanium Alloys Suitable for Photoelectronic Applications ,SERI Technical Reports ,(June 1986).
- [21] Pawlikiewics A.H. , Guha S. - Numerical Modeling of Multijunction Amorphous Silicon Based p-i-n Solar Cells ,
- [22] Rose A. - Concepts in Photoconductivity and Allied Problems , John Wiley ,1963.
- [23] Scharfetter D. L. , Gummel H. K. - Large Signal Analysis of a Silicon Read Diode Oscillator , IEEE Trans. Electron Devices , Vol. ED-16 ,64-77(1969) .
- [24] Schwartz R. J. , Lundstrom M. S. , Gray J. L. - Annual Report on High Intensity Solar Cells, Purdue Univ. Tech. Report , TR-EE 82-5,(January 1981).
- [25] Shockley W. , Chih-Tang Sah - Eletron-Hole Recombination Statistics in Semiconductors Through Flaws with Many Charge Conditions , Phys. Review ,Vol.109,no.4,(February 1958).
- [26] Snowden C. M. - Introduction to Semiconductor Device Modelling , World Scientific Publishing , 1986.

- [27] Street R. A. - Localized States in Doped Amorphous Silicon , Journal of Non-Crystalline Solids 77 & 78 (1985).
- [28] Street R. A. - Disorder Effects on Deep Trapping in Amorphous Semiconductors , Philosophical Magazine B ,Vol.49 , NO. 1 , L15 - L20 , (1984) .
- [29] Swartz G. A. - Computer Model of Amorphous Silicon Solar Cells , J. Appl. Phys. , 53(1) , 712(January 1982).
- [30] Tasaki H. , Kim W.Y. , Hallerdt M. , Konagai M. , Takahashi K. - Computer Simulation Model of the Effects of Interface States on High Performance Amorphous Silicon Solar Cells , J. Appl. Phys.,63(2),550(January 1988).
- [31] Taylor G. W. , Simmons J. G. - Basic Equations for Statistic , Recombination Processes , and Photoconductivity in Amorphous Insulators and Semiconductors , J. Non-Cryst. Solids 8-10,940(1972).
- [32] Taylor G. W. , Simmons J. G. - Theory of Steady State Photoconductivity in Amorphous Semiconductors , J. Non-Cryst. Solids 8-10,947(1972).
- [33] Tiedje T. , Cebulka J. M. , Morel D. L. , Abeles B. - Evidence for Exponential Band Tail in Amorphous Silicon Hydride , Phys. Review Letters ,vol.46,no.21,(May 1981).
- [34] Yamanaka S. , Konagai M. , Takahashi K. - Theoretical Investigation of the Optimum Design for Amorphous Silicon Based Solar Cells , 20th IEEE Photovoltaic Specialists Conference(PVSC) , Las Vegas ,(September 1988).

[35] Sze S. M. - Physics of Semiconductors Devices, John Wiley, NY, 1969.

[36] Cohen M. H. , Fritzsche H. and Ovshinsky S. R.- Simple Band Model for Amorphous Semiconducting Alloys , Phys. Rev. Lett. , vol. 22, no. 20, 1065, (May 1969).

[37] Davis E. A. and Mott N. F. - Conduction in Non-Crystalline Systems: V. Conduction, Optical Absorption and Photoconductivity in Amorphous Semiconductors, Phil. Mag., Vol. 22, 903, (1970).

[38] Bird E. R. , Hulstrom R. L. - Extensive Modeled Terrestrial Solar Spectral Data Sets with Solar Cell Analysis, SERI/TR-215-1598, Solar Energy Research Institute, (Dec 1982).

[39] Pankove J. I. (Editor) - Semiconductors and Semimetals, Vol. 21 A-D, Academic Press, USA, 1984.