

Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida pelo aluno Angelo Luiz Gobbi e aprovada pela comissão julgadora.

27/07/88

F. Alvarez Prof. F. Alvarez

**"ESTUDO DO SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO (a-Si:H),
APLICADO A FABRICAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES".**

Angelo Luiz Gobbi

Orientador- Prof. Fernando Alvarez

Tese apresentada no Instituto
de Física "GLEB WATAGHIN"-
UNICAMP, para obtenção do título
de Mestre em Física.

CLASSIF.

AUTOR.

V. EX.

TOMBO B. 9662

I. FÍSICA - UNICAMP

n.º c. T/UNICAMP/M

n.º cat. G1535E

..... vol. ex.

n.º tombo TMI 716

05.09.87

CM 000 353416

A meus pais, Décimo e Paulina C. Gobbi
e a minha esposa Hillea pelo apoio e
incentivo.

AGRADECIMENTOS.

Ao Prof. Fernando Alvarez, pela amizade, paciência e dedicação na orientação deste trabalho.

Ao Cesar A.C.Mendonça, pela ajuda na preparação das amostras.

Ao Leandro R.Tesler, pelo incentivo e ajuda na parte eletrônica.

Ao Prof. Cisneros, Humberto e Maurício, pelas discussões e medidas de transmitância óptica.

Ao Prof. Chambouleyron, por proporcionar condições para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Losch, Herval e Carlos(Coppe-Rio), pelas medidas de análise de superfície.

Ao Franciaco C.Marques, Maria Isabel e Marcia, pelo apoio sempre rápido e eficiente.

Ao Carlos A.Placente, pelo apoio técnico na montagem dos equipamentos.

A Hillea M.V.Gobbi, pela datilografia e revisão do texto.

Ao Antonio P.Netto, pela ajuda na impressão deste trabalho.

A Natalia Boboshko.

A todos que de uma forma ou de outra colaboraram para que este trabalho chegasse ao final.

Agradeço ao apoio financeiro do CNPq, FINEP, CESP e FAPESP.

RESUMO

O silício amorfo hidrogenado ($a\text{-Si:H}$), e suas ligas tem sido largamente estudado nos últimos anos em diversos laboratórios de todo o mundo por suas propriedades únicas, tendo em vista o seu uso em dispositivos de filmes finos (transistores, "vidicon", fotosensores, ...), e na geração de energia elétrica pelo aproveitamento da radiação solar (células fotovoltaicas).

Neste trabalho vamos estudar algumas propriedades físicas básicas do $a\text{-Si:H}$ e aplica-las no desenvolvimento das células solares, cuja estrutura básica é do tipo: Vidro/ óxido condutor/ Camada dopada-p/ Camada intrínseca/ Camada dopada-n/ Metal. Nós também relacionamos a eficiência das células solares com as condições de deposição, tais como: Voltagem de pico a pico, potência, temperatura e polarização do substrato, fluxo dos gases e pressão. Estudamos também camadas tipo "janela" onde usamos o carbeto de silício amorfo hidrogenado ($a\text{-SiC}_x\text{:H}$) que possui um hiato eletrônico maior.

Os resultados experimentais permitiram-nos obter um conjunto de condições de deposição para cada uma das camadas, que nos levou a fabricação de células solares com eficiência superior a 6%. Parte deste esforço permitiu obter alguns resultados e interpretações importantes sobre o efeito da tensão aplicada ao substrato durante a deposição, na incorporação de impurezas.

SUMMARY

In the last ten years considerable effort have been devoted to the study of hydrogenated amorphous silicon(a-Si:H). Its unique properties, such as deposition easiness, relative high absorption coefficient and photoconductivity made this semiconductor a good one for technological use as well as a prototype of a new kind of material for electronics applications. Some examples of technological applications are photosensors, thin film transistors, "vidicon" cameras, electrophotographic and, up to day the more important application, as solar energy conversion devices(solar cells).

In this work some of the more important basic properties of a-Si:H are studied, namely transport properties in relation with microscopics fabrication parameters. The experimental results were used in the fabrication of junctions, such us Boron doped a-Si:H/ Intrinsic a-Si:H/ Phosphorous doped a-Si:H onto indium-tin-oxide coated glasses.

Also considerable effort was dedicated to the development of amorphous silicon carbide(non-stoichiometric) materials. A material with 2.0 eV band gap was used as the contact of the above mentioned junctions. Grater efficiency is obtained due to the better transmission characteristics of the wide band gap silicon carbide "window" layer.

Complementary studies of the bias influence on the doping efficiency of the a-Si:H and a-silicon carbide were also performed allowing us to suggest a phenomenological explanation of the microscopics reasons of such behavior.

Finally, solar cells with efficiencies over 6.0% of energy conversion were obtained, confirming the good quality of the development material.

ÍNDICE

1- INTRODUÇÃO.	1
2- SEMICONDUTORES AMORFOS.	4
2.1) SEMICONDUTORES AMORFOS DE COORDENAÇÃO TETRAÉDICA: INTRODUÇÃO.	5
2.2) MODELO DE BANDAS: APLICAÇÃO AOS MATERIAIS AMORFOS.	8
3- SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO (a-Si:H):INTRODUÇÃO TEÓRICA.	12
3.1) ANÁLISE FENOMENOLÓGICA DA FORMAÇÃO DOS FILMES FINOS.	13
3.2) CINÉTICA DE CRESCIMENTO DO SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO: FORMAÇÃO DO SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO.	15
3.3) PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO a-Si:H.	17
3.3.1) CONDUTIVIDADE ELÉTRICA D.C..	17
3.3.1.1) CONDUÇÃO POR ESTADOS EXTENDIDOS.	18
3.3.1.2) CONDUÇÃO NA CAUDA DAS BANDAS.	19
3.3.1.3) CONDUÇÃO EM ESTADOS LOCALIZADOS PRÓXIMOS AO NÍVEL FERMI.	20
3.3.2) PROPRIEDADES ÓPTICAS DO a-Si:H:ABSORÇÃO ÓPTICA.	22
3.3.3) DENSIDADE DE ESTADOS NO GAP E POSSIBILIDADE DOPAGEM.	25
4- DETALHES EXPERIMENTAIS: O SISTEMA DE DESCARGA LUMINESCENTE.	29
4.1) O SISTEMA DE DEPOSIÇÃO ORIGINAL.	29
4.2) O SISTEMA DE DEPOSIÇÃO MODIFICADO.	32
4.2.1) ALGUMAS QUESTÕES RELACIONADAS AS IMPUREZAS.	32

5-	PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE a-Si:H E a-SiCx:H.	35
5.1)	RESULTADOS EXPERIMENTAIS.	35
5.1.1)	FILMES INTRÍNSECOS DE a-Si:H.	35
5.1.2)	FILMES DOPADOS DE a-Si:H E a-SiCx:H.	38
5.2)	CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E ELÉTRICA.	39
5.2.1)	GAP ÓPTICO.	39
5.2.2)	CONDUTIVIDADE NO ESCURO: ENERGIA DE ATIVAÇÃO.	41
6-	CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS DAS CÉLULAS SOLARES.	50
6.1)	MECANISMOS DE CONDUÇÃO DE CORRENTE.	50
6.1.1)	CORRENTE INJETADA.	52
6.1.2)	CORRENTE DE RECOMBINAÇÃO.	54
6.1.3)	CORRENTE DE TUNELAMENTO.	56
6.1.4)	A CORRENTE TOTAL.	57
6.2)	EFEITO FOTOVOLTAICO.	57
6.3)	CORRENTE DE CURTO CIRCUITO: Jsc.	58
6.4)	TENSÃO DE CIRCUITO ABERTO: Voc.	59
6.5)	"FILL FACTOR": F.F.	61
6.6)	EFICIÊNCIA DE CONVERSÃO FOTOVOLTAICA DE UMA CÉLULA SOLAR.	62
6.7)	CIRCUITO EQUIVALENTE.	63
7-	CÉLULAS SOLARES DE SILÍCIO AMORFO HIDOGENADO.	65
7.1)	PORQUE CÉLULAS TIPO P-I-N.	65
7.2)	HOMOJUNÇÕES DE a-Si:H.	66
7.3)	HETEROJUNÇÕES DO TIPO a-SiCx:H/a-Si:H.	69
7.4)	CARACTERIZAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS.	70
7.4.1)	CURVA CORRENTE-VOLTAGEM.	70
7.4.2)	RESPOSTA ESPECTRAL.	77

8-	CONCLUSÕES.	86
9-	REFERÊNCIAS.	90
10-	APENDICE I.	93
11-	APENDICE II.	97

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Uma célula solar é um dispositivo fotovoltaico projetado para converter a radiação solar em energia elétrica. Esta energia elétrica é gerada pelo efeito fotovoltaico que ocorre quando a luz incidente (fotões), de certa energia é absorvida no semicondutor, gerando elétrons e buracos livres. Se o material é inhomogêneo, como por exemplo uma junção P-N, os elétrons irão deslocar-se para o lado N e os buracos para o lado P, em direção aos eletrodos. Quando uma carga é aplicada a estes eletrodos, inicia-se um fluxo de corrente e a energia elétrica é obtida.

A história das células solares de silício amorfo hidrogenado (a-Si:H), produzidas via deposição por plasma começou em 1975 quando Spear e LeComber mostraram que as propriedades eletrônicas do silício amorfo (a-Si), depositado por descarga luminescente (R.F. Glow Discharge), podiam ser eficientemente controladas pela dopagem substitucional e que isto estava relacionado com a baixa densidade de estados eletrônicos no "Gap" do material, devido ao hidrogênio incorporado durante a deposição. Juntando-se esta característica a excelente fotocondutividade e alto coeficiente de absorção óptica na região do visível, o a-Si:H tornou-se um material potencialmente útil para a fabricação de células solares.

Em 1976 Carlson e Wronsky fabricaram a primeira célula solar de a-Si:H e desde então novos dispositivos e métodos de fabricação tem

sido desenvolvidos. Em 1980 Kuwano e Ohnishi obtiveram a primeira aplicação para a célula solar de a-Si:H em uma calculadora eletrônica.

Hoje o uso de células solares de a-Si:H tem crescido ao ponto de suplantarem as células convencionais de silício cristalino (c-Si), no campo dos produtos de consumo.

Geralmente as células solares de a-Si:H são estruturas do tipo: Vidro/ óxido condutor/ Camada dopada P/ Camada intrínseca/ Camada dopada N/ Metal, com a luz incidindo através da camada P, sendo absorvida na camada intrínseca que devido às propriedades eletrônicas específicas dos semicondutores amorfos, é a região ativa (onde são gerados os portadores), de uma célula solar.

O objetivo deste trabalho é o estudo das propriedades elétricas e ópticas mais importantes (Fotocondutividade, gap óptico, processos de condução, dopagem, etc...), do silício amorfo hidrogenado (a-Si:H), e do carbeto de silício amorfo hidrogenado (a-SiC_x:H), produzidos a partir da decomposição do silano (SiH₄), e de misturas de silano e metano (CH₄), por rádio frequência em um sistema de descarga luminescente (R.F. Glow Discharge), para aplicações fotovoltaicas. Utilizando este sistema e condições de deposição que serão descritas mais adiante neste trabalho, permitiu-nos obter dispositivos com as seguintes características:

Fill Factor de 50% ;

Voc entre 775 e 825 mV ;

Jsc de aproximadamente 16 mA/cm² ;

Eficiência de conversão entre 6 e 7% .

A seguir apresentamos a estrutura deste trabalho.

Nos capítulos 2 e 3 é feita uma introdução aos semicondutores amorfos, onde descrevemos os modelos de bandas, o processo de formação do filme de a-Si:H e suas principais propriedades elétricas e ópticas.

No capítulo 4 apresentamos o sistema de deposição (descarga luminescente), e descrevemos as modificações introduzidas no reator com a finalidade de melhorar as características do material (a-Si:H).

No capítulo 5 mostramos a preparação e caracterização dos filmes de a-Si:H e a-SiCx:H usados para fabricar a célula solar.

No capítulo 6 vamos rever as propriedades gerais que um dispositivo fotovoltaico deve apresentar para ter uma boa eficiência.

No capítulo 7 vamos apresentar os principais resultados obtidos no desenvolvimento de uma célula solar de a-Si:H, dando ênfase a caracterização destes dispositivos.

Finalmente no capítulo 8 mostramos as principais conclusões obtidas e fornecemos algumas direções para a continuação deste trabalho.

CAPÍTULO 2

SEMICONDUCTORES AMORFOS

É bastante complexo definir os semicondutores amorfos. Na realidade é mais fácil defini-los dizendo o que eles não são. Semicondutores amorfos são não cristalinos. Eles não possuem a ordem chamada de longo alcance, embora mantenham a de curto alcance, ou seja, os átomos respeitam a coordenação local nos primeiros vizinhos. Esta desordem pode ser topológica (não se pode formar uma estrutura periódica em nenhum dos possíveis arranjos cristalinos), ou quantitativa (que implica em flutuações no potencial) [1].

Basicamente os semicondutores amorfos podem ser classificados em dois grupos:

(a) Materiais da coordenação dois, chamados de calcogêneos - S, Se, Te, As_2X_3 , ternários e quaternários.

Todos eles possuem pelo menos um elemento do grupo VI da tabela periódica e podem ser preparados a partir do resfriamento rápido da fase líquida.

(b) Materiais de coordenação tetraédrica - C, Si, Ge e algumas ligas.

São preparados na forma de filmes finos por procedimentos de deposição tais como: evaporação, deposição química da fase de vapor ("chemical vapour deposition"), pulverização catódica ("Sputtering") e descarga luminescente.

Aqui, estudaremos apenas os semicondutores amorfos do grupo (b), que são de interesse para o desenvolvimento do nosso trabalho. Para os materiais do grupo (a) sugerimos estudar os trabalhos citados nas referências [2,3,4].

2.1) SEMICONDUCTORES AMORFOS DE COORDENAÇÃO TETRAÉDRICA

As propriedades destes tipos de materiais são fortemente dependente das condições de deposição e da presença ou não de hidrogênio, flúor e outros elementos durante a deposição. Vamos procurar descrever rapidamente algumas características destes materiais.

Usando difração de raios-x e de elétrons, Moss e Graczyk [5] mostraram que o a-Si:H preparado por descarga luminescente possui ordem de curto alcance. Da figura (1-2) observamos que o pico correspondente aos primeiros vizinhos na curva da função de distribuição radial são praticamente iguais no a-Si e no C-Si. As variações a partir dos segundos vizinhos são interpretadas como distorções nos ângulos das ligações do tetraedro normal ($109^{\circ} 28'$).

Usando a aproximação de ligação forte (Tight-Binding), Wearle e Thorpe [6] mostraram teoricamente que as propriedades eletrônicas do silício amorfo são dominadas pela ordem de curto alcance, e portanto é a coordenação local que determina as principais características dos amorfos, como por exemplo a densidade de estados eletrônicos.

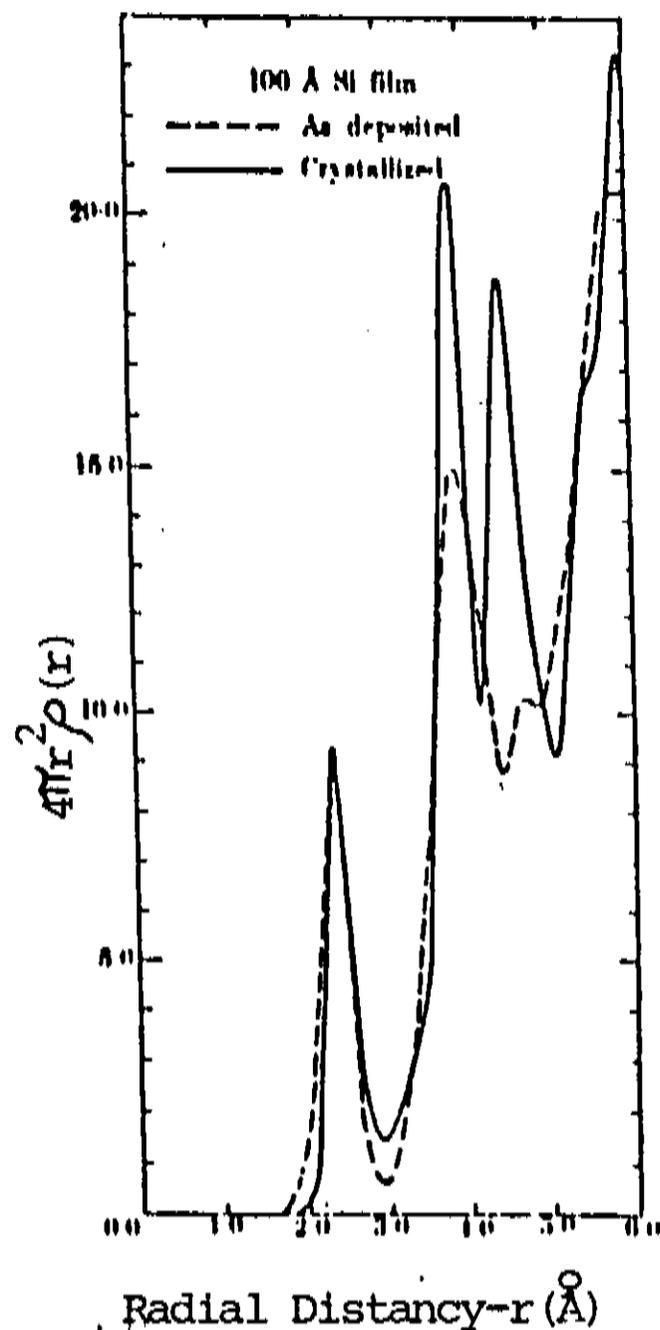


Figura (1-2) Distribuição radial do silício amorfo e cristalino determinado por difração de elétrons. (Ref.5).

Supondo uma coordenação tetraédrica dos primeiros vizinhos (ordem de curto alcance), se pode demonstrar a existência de duas bandas (valência e condução), de largura aproximada a da estrutura do diamante (figura 2-2). Em cada banda, metade dos estados estão concentrados em uma função delta com somente estados-p.

Portanto a ordem de longo alcance é responsável apenas pela estrutura mais fina na densidade de estados observada nos cristais.

Então como podemos ver através do modelo descrito acima, a existência de bandas de energia de estados extendidos está presente nos amorfos tetraédricos, sendo que esta é uma propriedade da ordem de curto alcance.

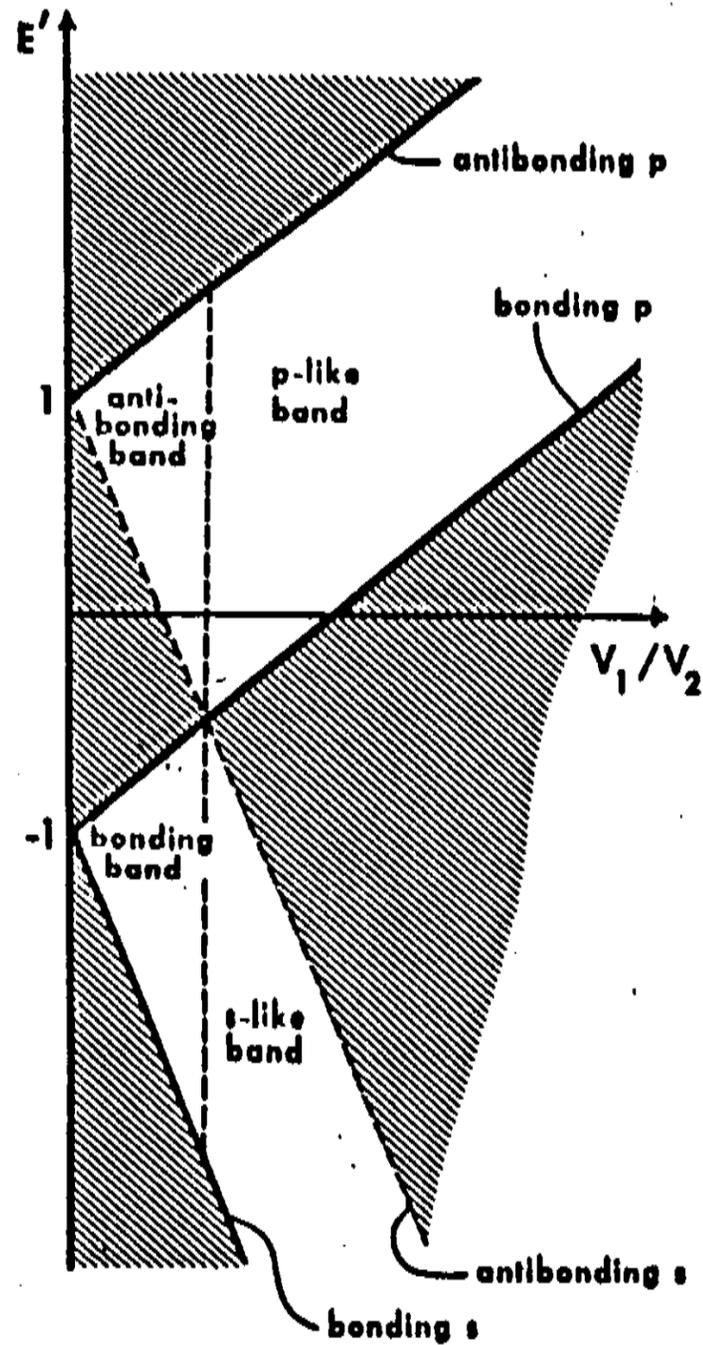


Figura (2-2) Bandas de energia produzidas pela hamiltoniana de Weaire e Thorpe em função dos parâmetros V_1 e V_2 para qualquer estrutura de coordenação 4, com $E' = E/2|V_2|$. (Ref.6).

A desordem estrutural leva a formação de estados localizados que não ocupam todas as energias possíveis nas bandas, mas induzem a formação de caudas acima da banda de valência e abaixo da banda de condução.

Para obtermos uma descrição mais exata, se queremos analisar a diferença entre a densidade de estados dos materiais amorfos e dos cristalinos, um hamiltoniano mais realístico deve ser usado, o que foge ao escopo deste trabalho. Para maiores informações sugerimos o trabalho de Weaire e Thorpe [6].

2.2) MODELO DE BANDAS; APLICAÇÃO AOS MATERIAIS AMORFOS.

Nos materiais cristalinos a função de onda de cada elétron é da forma da função de Bloch.

$$\psi = u(x, y, z) \exp.(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (2-1)$$

Onde:

$u(x, y, z)$ é uma função que contém a periodicidade da rede,

\vec{k} = vetor de onda.

\vec{r} = vetor posição

i = componente imaginária.

Nos materiais não cristalinos as funções de onda não possuem necessariamente esta forma. Entretanto as soluções da equação de Schrodinger devem existir, e como foi introduzido na seção 2.1, o primeiro conceito que podemos resgatar da teoria dos cristais para a dos não cristalinos é a da densidade de estados eletrônicos $N(E)$. Estes estados encontram-se em bandas separadas por "gaps" de energia como nos cristais. Embora a forma de $N(E)$ seja similar nos materiais cristalinos e amorfos, aparecem estados no "gap" como consequência dos defeitos devidos as impurezas e a desordem.

Baseado na teoria de Anderson [7] Mott [8] supôs que as flutuações espaciais no potencial causadas pela desordem dos materiais amorfos levava a formação de estados localizados, os quais não ocupa-

vam todas as energias na banda, mas formavam caudas acima e abaixo das bandas normais. Mott postulou ainda que o limite entre os estados extendidos e localizados devia ser abrupto.

O termo localizado é usado no sentido de que a função de onda não está extendida espacialmente, ao contrário do que acontece nas bandas de condução e valência, onde portadores podem ter funções de onda extendidas.

A questão dos estados no gap (se de natureza intrínseca ou extrínseca), é de grande importância. Cohen, Fritzsche e Ovshinsky [9] supuseram que a estrutura não cristalina levaria a uma superposição nas caudas das bandas dos estados localizados. Os estados da banda de condução deveriam ser neutros quando vazios e os da banda de valência neutros quando cheios. Na região de superposição (overlapping), eles estariam carregados formando centros com spins desemparelhados. Este modelo assegura a autocompensação e fixa o nível de Fermi próximo ao meio do gap (figura 3-2).

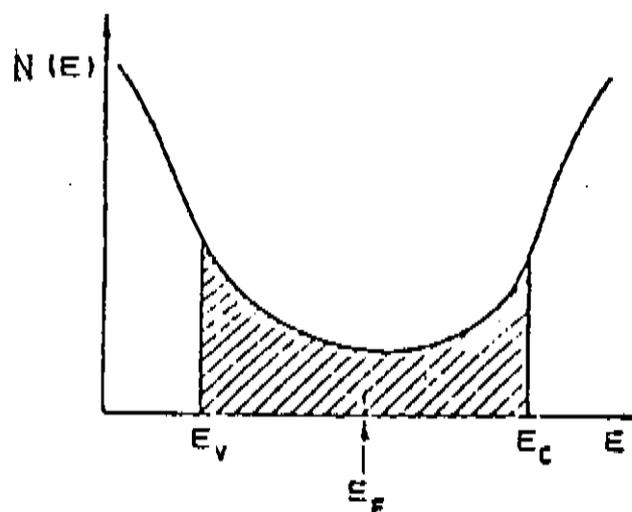


Figura (3.2) O modelo de Cohen-Fritzsche-Ovshinsky (CFO). (Ref. 9).

Outra característica deste modelo é a existência de bordas de mobilidade, identificadas com as energias que separam os estados estendidos dos localizados. A diferença entre as energias da borda de mobilidade na banda de valência e de condução é chamada de gap de mobilidade. Esta modificação foi introduzida por Mott e este modelo é algumas vezes chamado de Mott-CFO.

Uma alternativa ao modelo CFO para estados no gap foi proposta por Mott e Davis [2]. Eles propuseram a existência de uma banda de aceitadores profunda parcialmente ocupada por elétrons. Neste modelo a densidade de estados no gap não é grande, ele permite a transparência óptica sem a necessidade de suposições sobre a magnitude dos elementos de matriz, mas não explica porque os estados devem estar próximos ao meio do gap (figura 4-2).

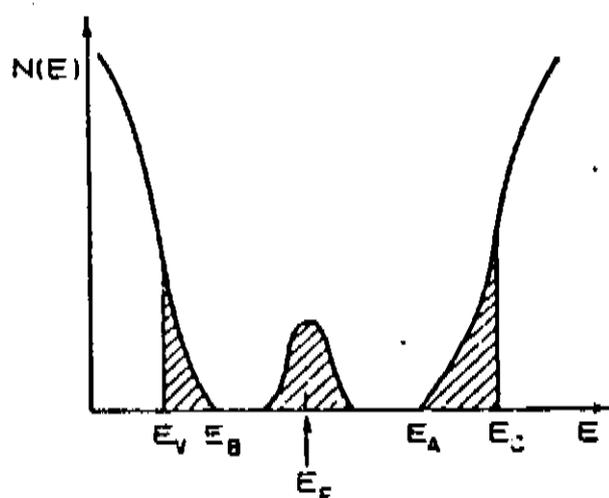


Figura (4-2) Modelo de Mott-Davis mostrando a banda de níveis compensados próximos ao meio do gap (ref.2).

Mott sugeriu que estes estados surgem de centros de defeitos (por exemplo, ligações pendentes). Eles podem atuar como doadores (E_D) e aceitadores (E_A) profundos, levando a formação de duas bandas separadas por uma energia de correlação U , e o nível de Fermi está fixado

entre estas bandas (figura 5-2).

Se a densidade de centros é alta (forte superposição), este modelo torna-se essencialmente igual ao apresentado na figura 5-2.

Em particular, vamos mencionar resultados obtidos por Spear[10], medidos pela técnica de efeito de campo no a-Si:H produzido por descarga luminescente. Para este material, o nível de Fermi está localizado próximo a um mínimo entre dois máximos na densidade de estados. Estes estados no gap podem ser ligações pendentes. O nível inferior (E_y) e o superior (E_x) associados com estes defeitos correspondem a estados com ligações bonding e antibonding e são separados por uma energia maior do que U (energia de correlação), como pode ser visto na figura 5-3.

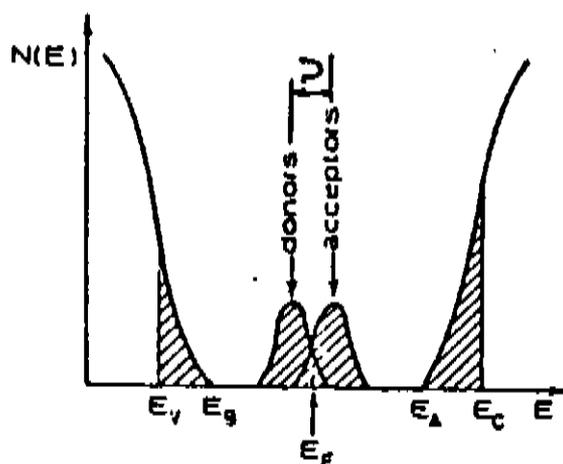


Figura (5-2) Modelo de Mott-Davis modificado. (Ref.2).

As principais características destes modelos serão utilizadas neste trabalho para a descrição e interpretação dos resultados experimentais.

CAPÍTULO 3

SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO ($a\text{-Si:H}$) : INTRODUÇÃO TEÓRICA

O silício amorfo hidrogenado ($a\text{-Si:H}$), produzido por descarga luminescente (a partir do gás silano), foi inicialmente estudado por Chittick, Alexander e Sterling em 1969 [11]. Eles observaram uma forte dependência da resistividade com a temperatura do substrato durante a deposição e um efeito fotocondutor muito maior do que aquele obtido em filmes depositados por outros métodos (evaporação, sputtering, etc...).

Devido a abundância de estados causados pelas ligações pendentes no silício amorfo, este não apresentava características de um semicondutor. Estes estados comportavam-se como centros de recombinação não-radiativas, mascarando uma absorção óptica abrupta e a condutividade elétrica e fornecendo um material pouco fotocondutor.

Então para fazer um bom material do ponto de vista óptico e eletrônico, é necessário parear as ligações pendentes. Isto foi feito usando o hidrogênio, que une-se as ligações pendentes, reduzindo a densidade no gap. Usando esta liga Spear e Le Comber [12], observaram que a posição do nível de Fermi podia ser controlada dopando este material ($a\text{-Si:H}$), o que não era possível com o silício amorfo ($a\text{-Si}$).

Além da possibilidade de dopagem, o $a\text{-Si:H}$ apresenta alguns fenômenos comuns aos semicondutores cristalinos, como por exemplo espectro de absorção relativamente abrupto, transporte elétrico ativado termicamente, fotoluminescência, fotocondutividade, etc... Estas ca-

racterísticas tornaram o a-Si:H um dos materiais mais promissores para a produção de dispositivos tais como fotodetetores, tubos vidicon, detectores de radiação, transistores de efeito de campo, células solares, etc..

3.1) ANÁLISE FENOMENOLÓGICA DA FORMAÇÃO DOS FILMES FINOS.

Nesta seção vamos apresentar um dos modelos básicos que pode ser usado para descrever o processo de formação de um filme fino. Durante o processo de deposição o material a ser depositado chega ao substrato na forma atômica e ou de fragmentos moleculares (figura 1-3).

As partículas ou fragmentos depositados sobre o substrato difundem com seu deslocamento determinado pela energia de ligação, natureza e temperatura do substrato. Energeticamente, as depressões na superfície do substrato comportam-se como sítios de adsorção para os átomos que se depositam e posteriormente difundem. Um átomo pode "pular" para um sítio adjacente ou para fora do substrato, isto é, voltar para a fase gasosa. Com o passar do tempo aumenta a probabilidade de que os átomos formem pares que possuirão menor mobilidade e serão mais estáveis que um átomo isolado. A medida que os átomos vão se agrupando, torna-se mais improvável a reemissão.

Dependendo da velocidade de crescimento, grupos maiores irão se formando, levando ao surgimento de ilhas quase estáveis. Este estágio é chamado de nucleação, e as ilhas contém dezenas ou centenas de átomos com densidade típica da ordem de 10^{10} /cm².

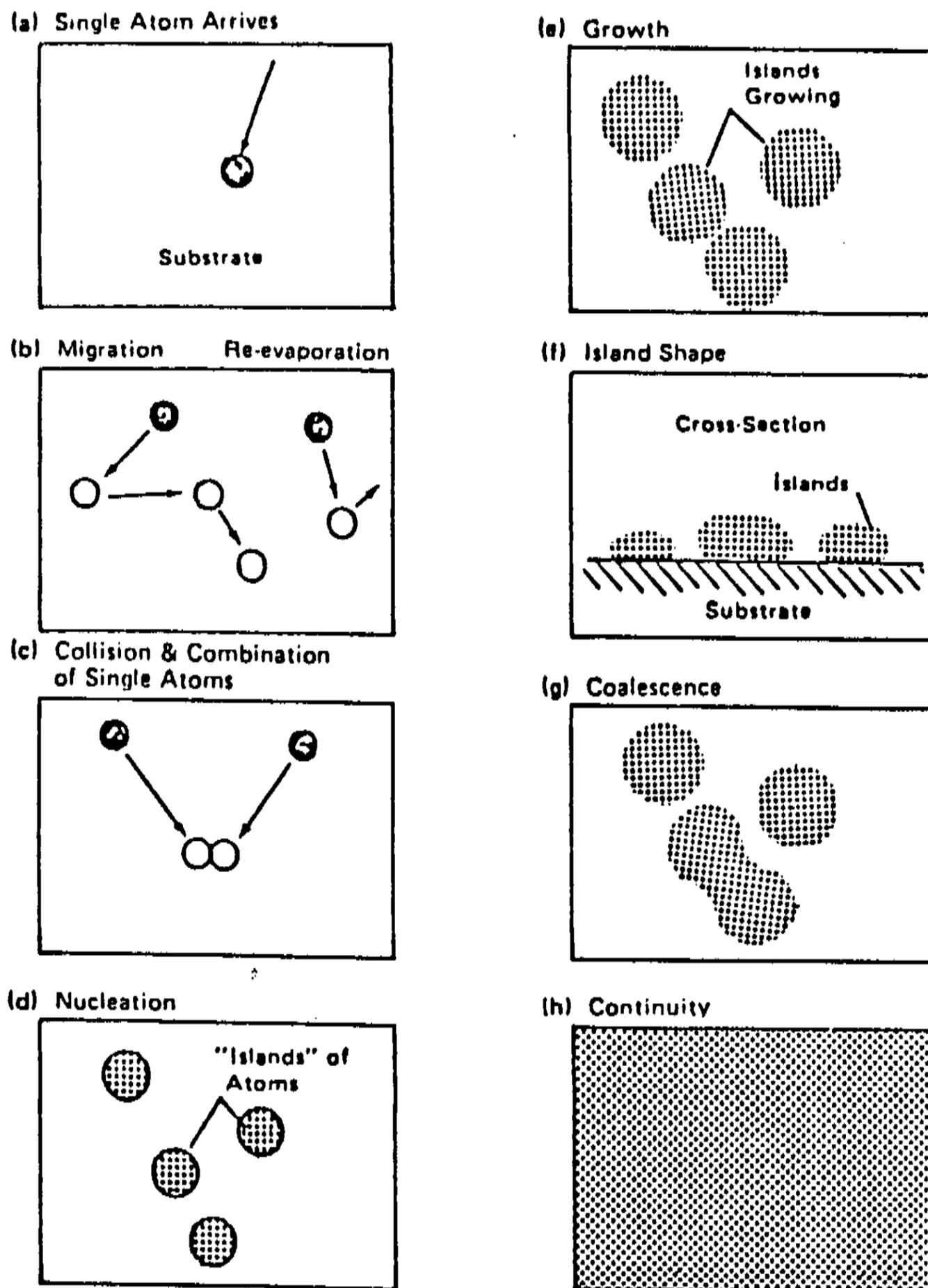


Figura 1-3) Esquema do processo de formação de um filme fino. (ref.13)

As ilhas crescerão mais em tamanho do que em número, formando aglomerações (coalescência), sendo que o filme consiste principalmente de colinas e vales. O processo de coalescência continuará até alcançar a continuidade, formando o filme [13].

3.2) CINÉTICA DE CRESCIMENTO DO SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO.

FORMAÇÃO DO SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO.

A formação de um filme fino ocorre a partir da dissociação das moléculas do gás pelo impacto com elétrons, seguido pela difusão na fase gasosa das espécies decompostas até atingir o substrato, e de uma reação heterogênea destas ao se chocarem na superfície onde ocorre o crescimento [14]. Devido a complexidade das reações químicas elementares que ocorrem no plasma, as propriedades físicas do filme resultante podem ser controladas otimizando alguns dos principais parâmetros macroscópicos tais como: pressão, fluxo de gases, e potencia de R.F.. Neste sentido, as propriedades eletrônicas do a-Si:H tem sido melhoradas empiricamente.

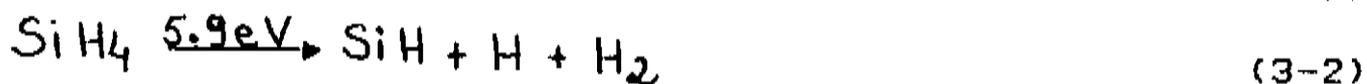
Diagnosticos do plasma de silano feitos por meio de espectrometria de massa [15] e óptica de emissão [16] tem revelado que os radicais Si, SiH, H e H₂ e as espécies SiH₂ e SiH₃ são produzidas pela excitação do silano (SiH₄) provavelmente através do impacto com elétrons.

Um dos modelos possíveis para explicar o crescimento do a-Si:H supõe que o SiH e H são os precursores do filme [17]. Ao contrário, Scott et al. [18] supõe o radical SiH₂ como o precursor mais importante para a deposição do a-Si:H.

Como pode ser observado na figura 2-3 a dependência da concentração de Si, SiH são dependentes do fluxo de silano.

A dissociação do silano via impacto com os elétrons ocorre

através das reações:



Onde as energias nestas equações referem-se as necessárias para produzir o radical no estado fundamental. Estas energias apresentam uma grande variação de um artigo para outro, realçando a falta de dados mais precisos sobre a química do plasma.

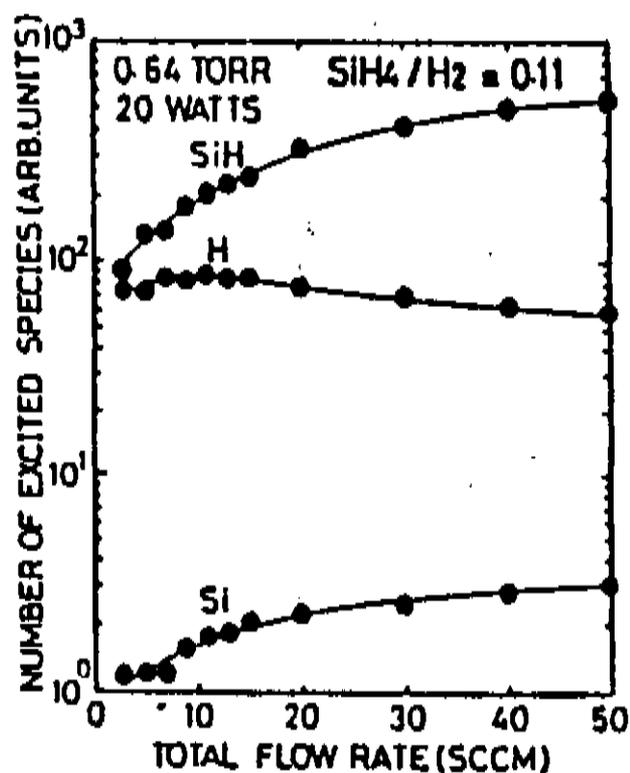


Figura (2-3) Dependência da concentração de radicais no plasma de silano contra o fluxo total. (ref.16).

Já os radicais SiH₂ e/ou SiH₃, considerados como possíveis precursores do filme [18], são criados através das reações:



Bourquard et al [18] determinou a concentração dos radicais neutros SiH_x ($x=0,1,2,3$), usando espectroscopia de massa e concluiu que o SiH_2 é o radical dominante, seguido pelo SiH_3 , Si e SiH , embora a variação na quantidade de cada radical encontra-se dentro de um fator 3.

Então o crescimento do filme fino a partir de um plasma molecular reativo, inicia-se através do transporte de massa dos radicais neutros, tal que a composição do filme depositado deve ser influenciada pela concentração dos radicais na fase gasosa. Assim a quantidade de moléculas adsorvidas sobre o substrato deve ser dependente da concentração destes radicais no plasma de silano.

3-3) PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO $\alpha\text{-Si:H}$.

3-3-1) CONDUTIVIDADE ELÉTRICA D.C.

Devido a complexidade deste assunto, optamos por apresentar este modelo bastante simples para descrever a condutividade nos materiais amorfos. Como foi dito em 2-2 o modelo de Davis-Mott para a estrutura de bandas dos semicondutores amorfos supõe a existência de caudas estreitas de estados localizados nas extremidades das bandas de valência e condução e de uma banda de níveis localizados próximo ao meio do gap. Esta suposição leva-nos à três processos básicos de condução. Fora destes estados, a condução é similar à aquela dos semicondutores cristalinos.

3-3-1-1) CONDUÇÃO POR ESTADOS EXTENDIDOS.

Usando este modelo a condutividade elétrica de um semicondutor pode ser escrita como.

$$\sigma = e(n_0\mu_n + p_0\mu_p) \quad (3-5)$$

Onde:

n_0 = densidade de elétrons em equilíbrio na banda de condu-

ção;

μ_n = mobilidade dos elétrons na banda de condução;

p_0 = densidade de buracos em equilíbrio na banda de valência;

μ_p = mobilidade dos buracos na banda de valência.

Se temos um material tipo n ($n_0\mu_n \gg p_0\mu_p$), podemos escrever:

$$\sigma \approx \sigma_n = en_0\mu_n \quad (3-6)$$

Como os elétrons são férmions, temos que:

$$n_0 = \frac{N_c}{1 + \exp[(E_c - E_f)/kT]} \quad (3-7)$$

Onde:

N_c = densidade de estados no fundo da banda de condução;

E_c = energia do fundo da banda de condução;

E_f = nível de Fermi;

k = constante de Boltzmann;

T = temperatura em K

No modelo de Davis-Mott, o nível de Fermi está próximo ao meio do gap e longe de E_c , a energia que separa os estados estendidos dos localizados, ou seja, $E_c - E_f \gg kT$, de tal forma que a estatística de Boltzmann pode ser usada.

$$n_0 = N_c \exp[-(E_c - E_f)/kT] \quad (3-8)$$

então, substituindo em (3-5)

$$\sigma_n = e\mu_n N_c \exp[-(E_c - E_f)/kT] \quad (3-9)$$

que pode ser escrita como:

$$\sigma_n = \sigma_0 \exp[-(E_c - E_f)/kT] \quad (3-10)$$

Onde: $\sigma_0 = \mu_n N_c$ é um fator pré-exponencial.

3-3-1-2) CONDUÇÃO NA CAUDA DAS BANDAS.

Se as funções de onda estão localizadas, tal que $\psi(E) = 0$, a condução ocorre somente por saltos (hopping), ativados termicamente.

Um elétron move-se de um estado localizado para outro trocando energia com um fónon. Neste caso a mobilidade é dada por:

$$\mu_{hop} = \mu_0 \exp[-W(E)/kT] \quad (3-11)$$

$$\text{Onde, } \mu_0 = (1/6) \nu_{ph} eR^2 / kT \quad (3-12)$$

ν_{ph} = frequência do fónon;

R = distância coberta no salto;

k = constante de Boltzmann;

W(E) = diferença de energia entre estados;

Para frequências típicas de fónons ($\nu_{ph} \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$), e $W \approx kT$, obtemos para $\mu_{hop} \approx 10^{-2} \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para temperatura ambiente.

3-3-1-3) CONDUÇÃO EM ESTADOS LOCALIZADOS PRÓXIMOS AO NÍVEL DE FERMÍ.

Se o nível de Fermi encontra-se na banda de estados localizados, como predito pelo modelo de Davis-Mott, os portadores podem mover-se entre estados via processos de tunelamento assistido por fónons.

Vamos considerar um elétron que é espalhado de um estado localizado para outro por fónons. A diferença de energia entre os dois estados é W. A probabilidade p de que um elétron pule de um estado para outro é determinada por três fatores:

a) A probabilidade de encontrar um fónon com a energia de excitação igual a W, dada pela exponencial de Boltzmann $\exp(-W/kT)$.

b) Uma frequência ν_{ph} a qual não pode ser maior do que a máxima frequência do fónon em silício cristalino. (10^{12} s^{-1}).

c) Um fator que depende do "overlapping" das funções de onda

e que é dado por $\exp(-2\alpha R)$.

então:

$$p = v_{ph} \exp[-2\alpha R - W/kT] \quad (3-13)$$

onde,

α = é um fator que exprime o overlapping entre as funções de onda.

R = Distância coberta em um salto.

Então, a condutividade pode ser escrita como:

$$\sigma = AN(E_f) \exp(-2\alpha R) \exp(-W/kT) \quad (3-14)$$

onde,

$$A = (1/\epsilon) e^2 R^2 v_{ph} \quad (3-15)$$

$N(E_f)$ = densidade de estados no nível de Fermi.

Supondo $\alpha = 10 \text{ \AA}^{-1}$ e $N(E_f) = 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ encontramos que $R \approx 250 \text{ T}^{-1/4} \text{ \AA}$

o que nos dá que $R \approx 80 \text{ \AA}$ para $T = 100 \text{ K}$.

Quando a temperatura é abaixada, o número e a energia de fónons diminui, e os saltos assistidos por fónons energéticos irão progressivamente tornando-se menos favoráveis. Embora este processo de condução diminua com a temperatura, a condução por estados extendidos decresce mais rapidamente (exponencialmente), e portanto o mecanismo de

"hopping" torna-se predominante. Para a faixa de temperatura utilizada (acima da temperatura ambiente), estes dois últimos processos de condução são desprezíveis frente à condução por estados estendidos (processo ativado).

3-3-2) PROPRIEDADES ÓPTICAS DO a-Si:H - ABSORÇÃO ÓPTICA:

Como veremos a seguir é comum no Silício Amorfo Hidrogenado distinguirmos três regiões de absorção de radiação dependentes da energia do fóton (Figura 3-3)

a) Região de Altas Energias ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) (Absorção Intrínseca)

onde $(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu) - E_0$ (equação para o coeficiente de absorção observado na região de altas energias)

$h\nu$ = energia de fóton

E_0 = Valor da banda proibida ("Gap")

B = constante

α = Coeficiente de absorção.

Este comportamento (traduzido pela equação acima), é geralmente observado nos semicondutores amorfos se as bordas das bandas são parabólicas e os elementos de matriz para as transições forem independentes da energia, não conservando K (número de onda) (propriedade dos semicondutores amorfos) [20]. O gap óptico (E_{opt}), do a-Si:H é determinado graficando-se $(\alpha h\nu)^{1/2}$ como função da energia do fóton $h\nu$.

b) Região de Energias Intermediárias ($10^2 < \alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$)

Esta região apresenta uma variação exponencial de α com $h\nu$. É geralmente atribuída à absorção nas caudas exponenciais das bandas de valência e condução.

c) Região de Baixas Energias ($\alpha < 10^2 \text{ cm}^{-1}$) (Absorção extrínseca)

Esta região é comumente relacionada a defeitos e a impurezas que dão origem a estados localizados dentro do gap de energia.

Como podemos observar na figura 3-3 o coeficiente de absorção do a-Si:H chega a ser de uma ordem de grandeza maior do que no silício cristalino na região do visível ($h\nu > 1.8 \text{ eV}$). Isto torna o a-Si:H capaz de absorver a maior parte da radiação solar com $\lambda < 0.7 \mu\text{m}$ em uma espessura de no máximo $1.0 \mu\text{m}$, o que o habilita como um excelente material fotovoltaico.

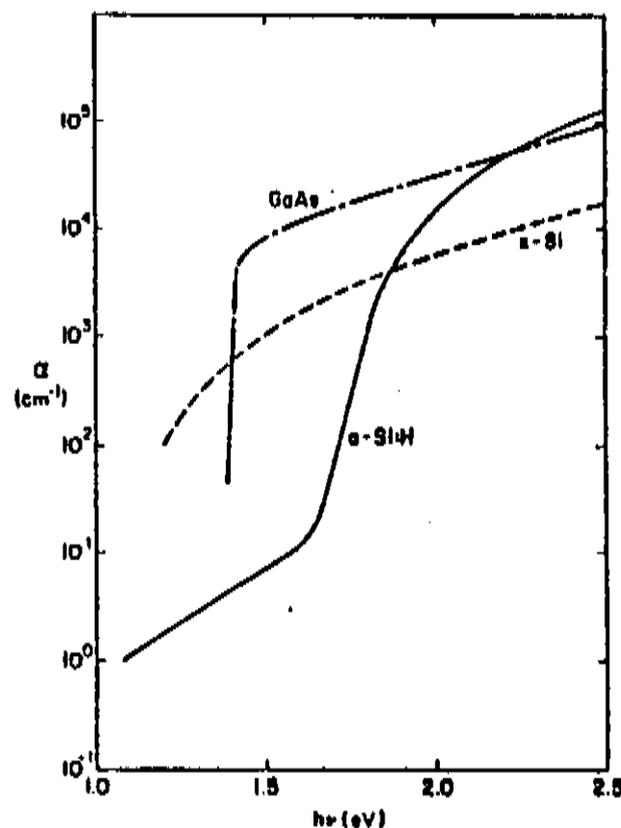


Figura (3-3) Coeficiente de absorção como função da energia do fóton para o x-Si, GaAs e a-Si:H. (Ref.21).

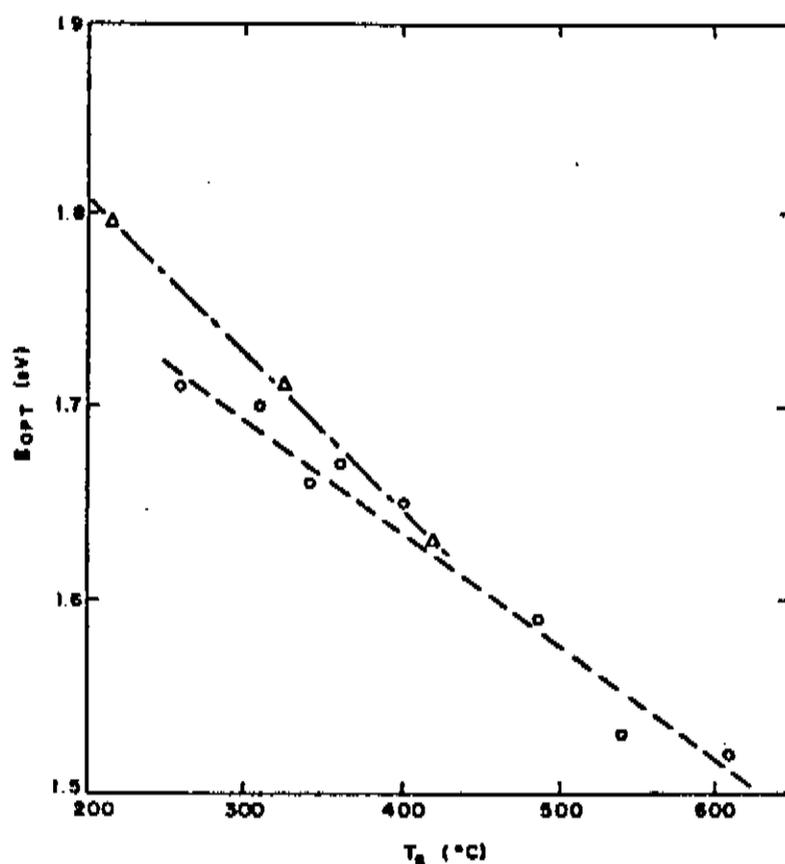


Figura (4-3) Gap óptico como função da temperatura do substrato usada durante a deposição do a-Si:H (ref 21).

Podemos ver da Figura 4-3 que o gap óptico aumenta quando diminuímos a temperatura do substrato. Isto é devido ao aumento da quantidade de hidrogênio incorporada ao filme nestas temperaturas ($T_s < 300$ °C) [22], como demonstraram Von Roedern et al [23]. Estes pesquisadores realizaram estudos de emissão de fotoelétrons e mostraram que aumentando a quantidade de hidrogênio incorporado (que ocorre preferencialmente a baixas temperaturas de substrato), ao silício amorfo causa o abaixamento do topo da banda de valência, aumentando o gap óptico. Isto pode ser interpretado como sendo devido as ligações "bonding" Si-Si, que possuem maior energia e que tem sua energia diminuída com a incorporação do hidrogênio.

3-3-3) DENSIDADE DE ESTADOS NO GAP E POSSIBILIDADE DE DOPAGEM.

Existem diversos modelos que tentam explicar o processo de dopagem nos amorfos, embora nenhum deles seja conclusivo, aparentemente todos concordam que a possibilidade de uma dopagem eficiente está intimamente ligada a densidade de estados no gap do material.

A figura 5-3 mostra o gráfico de $g(E)$ (a distribuição densidade de estados eletrônicos), contra a energia do elétron E , medida a partir de E_c , pela técnica de efeito de campo. A posição do nível de Fermi (aproximadamente 0.65eV abaixo de E_c), normalmente é observada para amostras intrínsecas.

A curva 1 na figura 5-3 representa a densidade de estados para amostras de $a\text{-Si:H}$ depositadas por descarga luminescente e se divide em duas distribuições. A primeira, chamada distribuição A, parte de E_c e decresce dentro do "gap" e são estados aceitadores os quais são neutros quando vazios. Porém abaixo do nível de Fermi estarão carregados negativamente (n^-). A segunda distribuição, chamada de B, parte de E_v e decresce dentro do "gap", contém estados que são neutros quando ocupados. Estes estados fornecem doadores carregados positivamente acima de E_f , com densidade (p^+) [10].

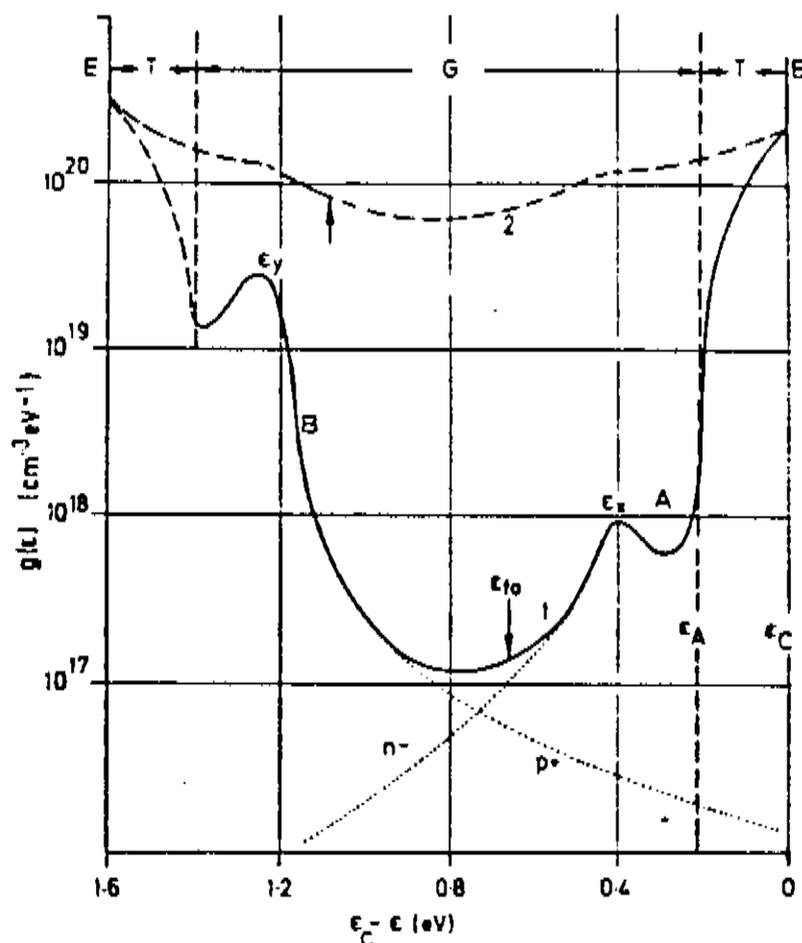


Figura (5-3) Densidade de estados eletrônicos para o a-Si produzido po: curva 1-descarga luminosa; curva 2- evaporação. (Ref.10).

O mínimo em $g(E)$ próximo ao nível de Fermi que aparece na curva 1 surge devido a interseção das caudas das distribuições(A e B) de defeitos que diferem por suas cargas[24].

A curva 2 da figura 5-3 representa a densidade de estados para o a-Si produzido por evaporação térmica. Devido ao alto nível de estados no "gap" ($g(E) \approx 10^{20-3-1} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$), este material torna-se insensível a dopagem.

Agora vamos discutir a possibilidade de dopagem substitucional no Silício Amorfo com uma distribuição de densidade de estados tal como a da curva 1 da figura 5-3.

Suponha que Nd doadores substitucionais são incorporados produzindo estados entre E_c e E_a . Praticamente todo o excesso de elétrons irá se condensar em estados vazios no gap acima de E_{fo} (nível de Fermi no equilíbrio), deslocando o nível de Fermi em direção a E_c por uma

quantidade igual a $\Delta E_f = E_{f0} - E_f$. Como usualmente ocorre em materiais cristalinos, a posição do nível de Fermi será determinada pela condição de neutralidade de carga.

$$n + N_a^- = p + N_d^+ \quad (3-16)$$

onde,

n = densidade de elétrons

p = densidade de buracos

N_a^- = densidade de aceitadores ionizados

N_d^+ = densidade de doadores ionizados

Usando a aproximação:

$$n + N_a^- \approx N_d^+ \approx N_d \quad (3-17)$$

então:

$$N_d^+ \approx \int_{E_{f0}}^{E_c} g(E) f(E) dE \approx \int_{E_{f0}}^{E_c} \frac{g(E) dE}{1 + \exp[(E - E_f)/kT]} \quad (3-18)$$

onde $f(E)$ = distribuição de Fermi.

Usando uma aproximação para temperaturas muito baixas ($T \rightarrow 0$), $f(E) \rightarrow 1$ e $g(E)$ é praticamente constante ($g(E_{f0})$), então

$$N_d^+ \approx \int_{E_{f0}}^{E_c} g(E) f(E) dE \approx g(E_{f0}) \Delta E_f = N_d \quad (3-19)$$

Então, para termos um deslocamento apreciável do nível de Fermi, é essencial termos baixos níveis de estados no gap [10]. A curva 1 da figura 5-3 sugere que os materiais depositados por descarga luminescente são mais apropriados, devido a baixa densidade de estados.

Aparentemente o hidrogênio incorporado durante a descarga luminescente compensa as ligações pendentes (que acredita-se ser o maior causador de estados no "gap"), diminuindo a densidade de estados no "gap" [18]. A quantidade de hidrogênio pode variar entre 5-50 at. %, sendo de aproximadamente 8 a 12 At.% a quantidade normalmente encontrada nos materiais com boas propriedades eletro-ópticas. Existe ainda uma controvérsia de quanto hidrogênio está realmente ligado, passivando as ligações pendentes e quanto é intersticial, o que escapa ao objetivo deste trabalho e sugerimos como referência o artigo de Brodsky et al. [25].

CAPÍTULO 4

DETALHES EXPERIMENTAIS; O SISTEMA DE DESCARGA LUMINESCENTE.

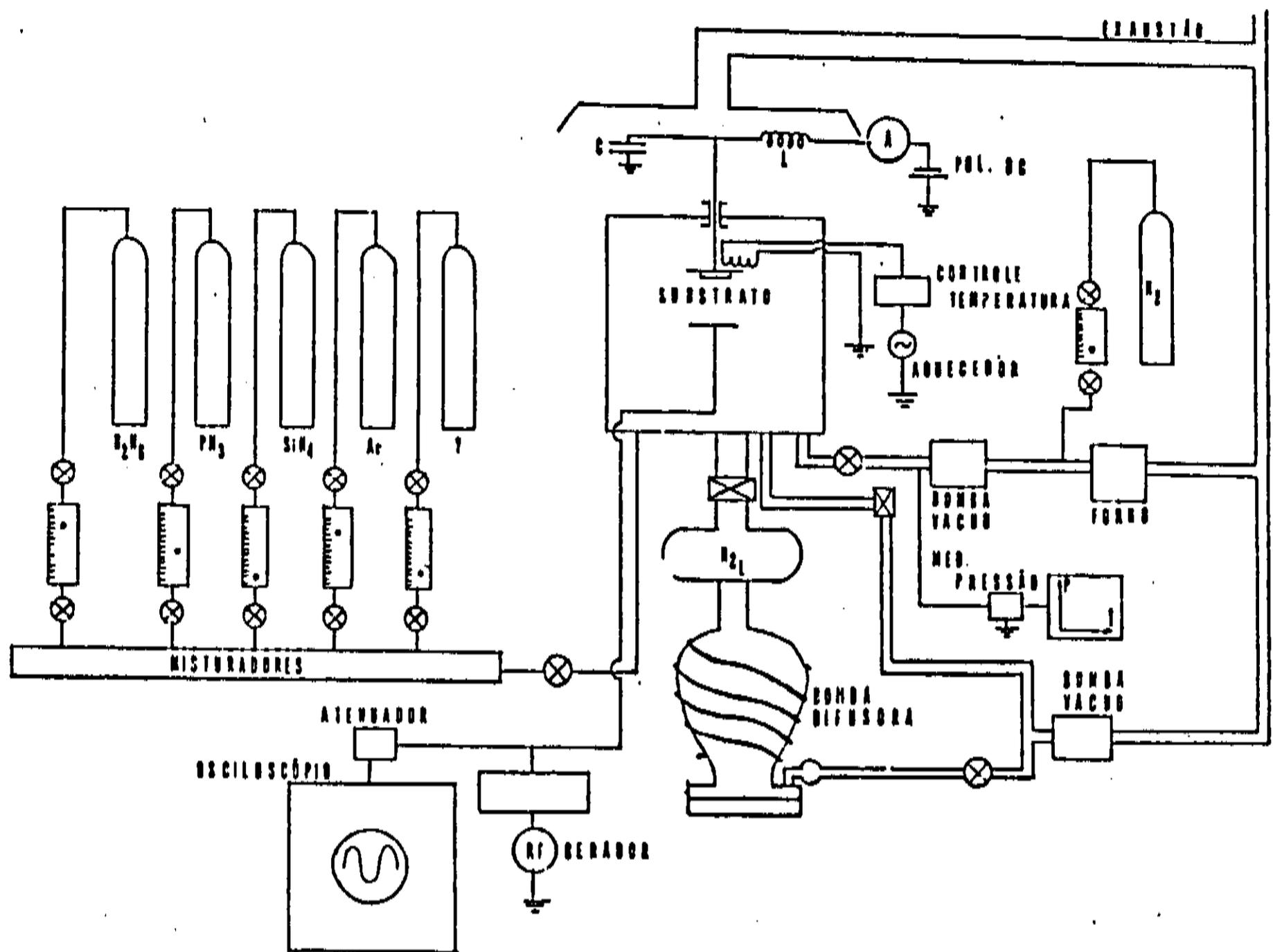
Agora vamos descrever o sistema de descarga luminescente ("Glow Discharge") utilizado neste trabalho para depositar os filmes de a-Si:H intrínseco e dopados

Durante o decorrer dos experimentos, o sistema de deposição sofreu profundas mudanças em sua concepção, que nos permitiu obter filmes com melhores propriedades ópticas e eletrônicas. Após a descrição do reator, estas alterações serão apresentadas e discutidas.

4-1) O SISTEMA DE DEPOSIÇÃO ORIGINAL.

A figura 1-4 é um diagrama esquemático do reator de descarga luminescente de acoplamento capacitivo. Este reator foi construído na UNICAMP e seus detalhes de construção e funcionamento estão descritos na ref. [26]

O sistema de controle de fluxo de gases permite a dosagem de diferentes quantidades de silano (SiH_4), fosfina (PH_3), diborano (B_2H_6) e argônio (Ar). A câmara de vácuo é bombeada por dois sistemas distintos: um sistema de alto-vácuo para limpeza, composto por difusora e mecânica, e um sistema de trabalho usado durante a deposição que utiliza uma bomba mecânica. O controle da pressão é feito manualmente.



Figura(1-4) Diagrama do sistema de descarga luminescente.

Devido a toxicidade dos gases utilizados, eles são diluídos em nitrogênio e decompostos em um forno (700°C), antes de serem liberados para a atmosfera [27].

O plasma para a decomposição do silano é produzido por um gerador de rádio frequência, com potência máxima de 2KW e frequência de 13,6 MHz [28]. Os conectores usados são do tipo UHF. Como é sabido, a máxima transferência de potência é obtida quando a impedância de carga é o conjugado da impedância interna (saída) do gerador. Então, um casador de impedâncias ("matching box"), deve ser colocado entre o gera-

dor e o eletrodo alimentado para ajustar as impedâncias e garantir uma boa transferência de potência do gerador para o plasma.

Os parâmetros de deposição são de fundamental importância para a deposição de um filme com boas propriedades ópticas e elétricas. Por isso é necessário que tenhamos um bom controle destes durante a deposição. Os principais parâmetros medidos são: Voltagem de pico a pico, temperatura e polarização do substrato, auto-polarização, fluxo e pressão. As relações entre estes parâmetros e as propriedades do material serão vistas nos próximos capítulos.

O substrato é aquecido por resistências blindadas do tipo cartucho e sua temperatura mantida por um controlador de temperatura proporcional (figura 2-4).

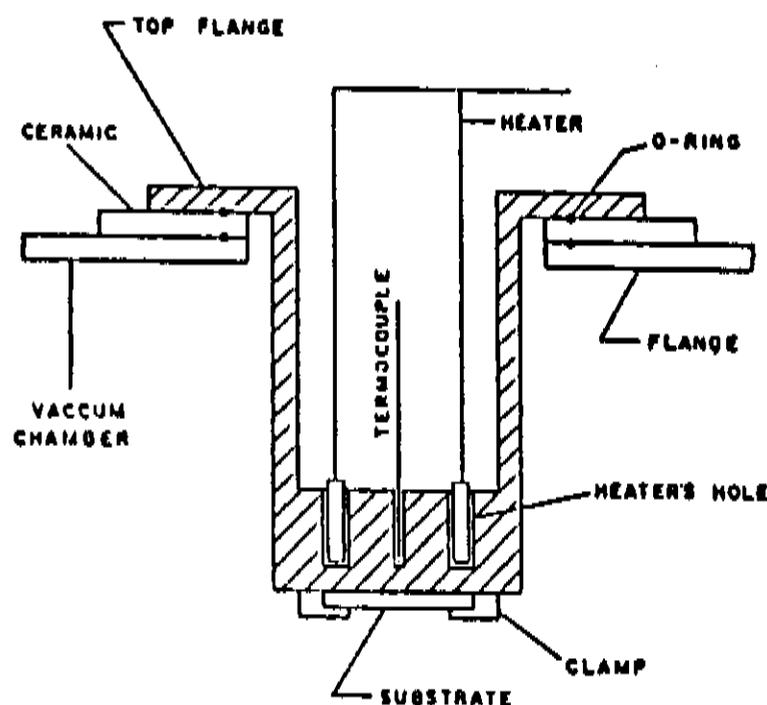


Figura (2-4) Vista do porta substrato e aquecedor (ref. 26)

O substrato pode ainda ser polarizado externamente por uma fonte de tensão D.C.. Isto nos permite obter resultados bastante interessantes nas propriedades dos materiais que serão discutidos poste-

riormente.

4-2) O SISTEMA DE DEPOSIÇÃO MODIFICADO.

O a-Si:H preparado em um sistema de descarga luminescente convencional (uma câmara), contém uma grande quantidade de impurezas. Além do hidrogênio que tem um importante papel na redução dos defeitos, já que ele basicamente remove os estados do gap (defeitos), formando estados ligantes e não ligantes fora do gap, o material possui ainda altos níveis de várias impurezas tais como: oxigênio, carbono, nitrogênio, cloro e fluor [29].

Como a concentração das impurezas influencia fortemente as propriedades do a-Si:H, no novo sistema foram introduzidas algumas modificações visando diminuir as impurezas contaminantes, a contaminação cruzada (resíduos de deposições anteriores), e as impurezas de interface. Os detalhes do sistema modificado são apresentados no item a seguir .Figura 3-4.

4-2-1) ALGUMAS QUESTÕES RELACIONADAS AS IMPUREZAS.

a) IMPUREZAS CONTAMINANTES.

Estas Surgem das espécies adsorvidas sobre as paredes da câmara de vácuo (reator) e da linha de gás, bem como o retorno dos hidrocarbonetos ("backstreaming"), das bombas de vácuo e impurezas das garrafas de gases.

b) CONTAMINAÇÃO CRUZADA.

É um grande problema no processo de deposição por plasma, pois durante a deposição de camadas intrínsecas, as impurezas residuais da camada anterior (dopada com boro ou fósforo), adsorvidas nas paredes do reator são liberadas, contaminando o filme.

c) IMPUREZAS NA INTERFACE.

A interface contém geralmente níveis de impurezas bem mais altos do que o volume do material. Não somente a superfície livre pode ser contaminada com oxigênio, nitrogênio e hidrocarbonetos, mas a superfície do substrato pode também ser uma das maiores fontes de impurezas.

Para tentar minimizar a contaminação das camadas de a-Si:H intrínseco ou dopados durante a deposição, nós adotamos as seguintes medidas:

- Aquecimento das paredes do reator e de uma parte das linhas de gases.
- Utilização de uma linha para cada tipo de gás.
- Blindar o eletrodo polarizado para diminuir a adsorção de espécies sobre as paredes do reator, devido ao confinamento do plasma.
- Depositar uma camada de silício puro como proteção antes de iniciar a deposição da camada intrínseca, protegendo o substrato com um "shutter" durante esta operação.
- Iniciar a deposição a partir de uma mínima pressão parcial de vapor de água, oxigênio, nitrogênio e dióxido de carbono. Estas pressões parciais são obtidas usando-se um analisador de gases residuais (RGA), e escolhidos com base nas experiências, visando otimizar a

qualidade e tempo de vácuo.

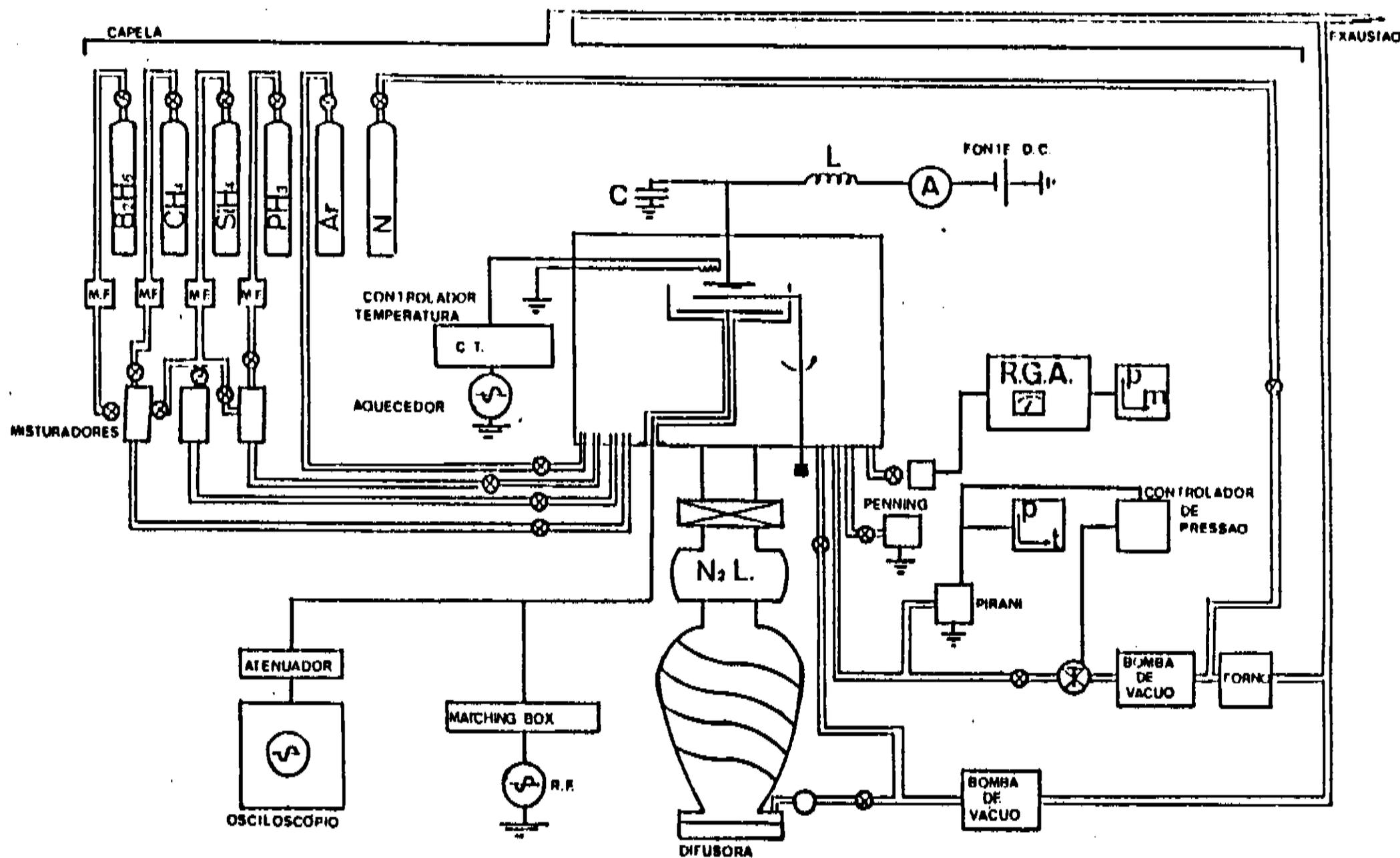


Figura (3-4) Diagrama do sistema de descarga luminescente modificado.

A utilização rotineira destas condições permitiu-nos obter filmes de boas qualidades, e dispositivos comparáveis com os obtidos em laboratórios de outros países.

CAPÍTULO 5

5) PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE a-Si:H e a-SiC_x:H.

O trabalho realizado neste capítulo pode ser dividido em duas fases.

A primeira consistiu em depositar filmes de a-Si:H (intrínseco e dopados), usando o sistema de descarga luminescente original. A segunda fase consistiu na deposição de carbeto de silício amorfo dopado com boro (a-SiC_x:H:B), utilizando a segunda versão de reator de descarga luminescente. A finalidade de se produzir dispositivos usando o a-SiC_x:H:B será analisada posteriormente.

5-1) RESULTADOS EXPERIMENTAIS.

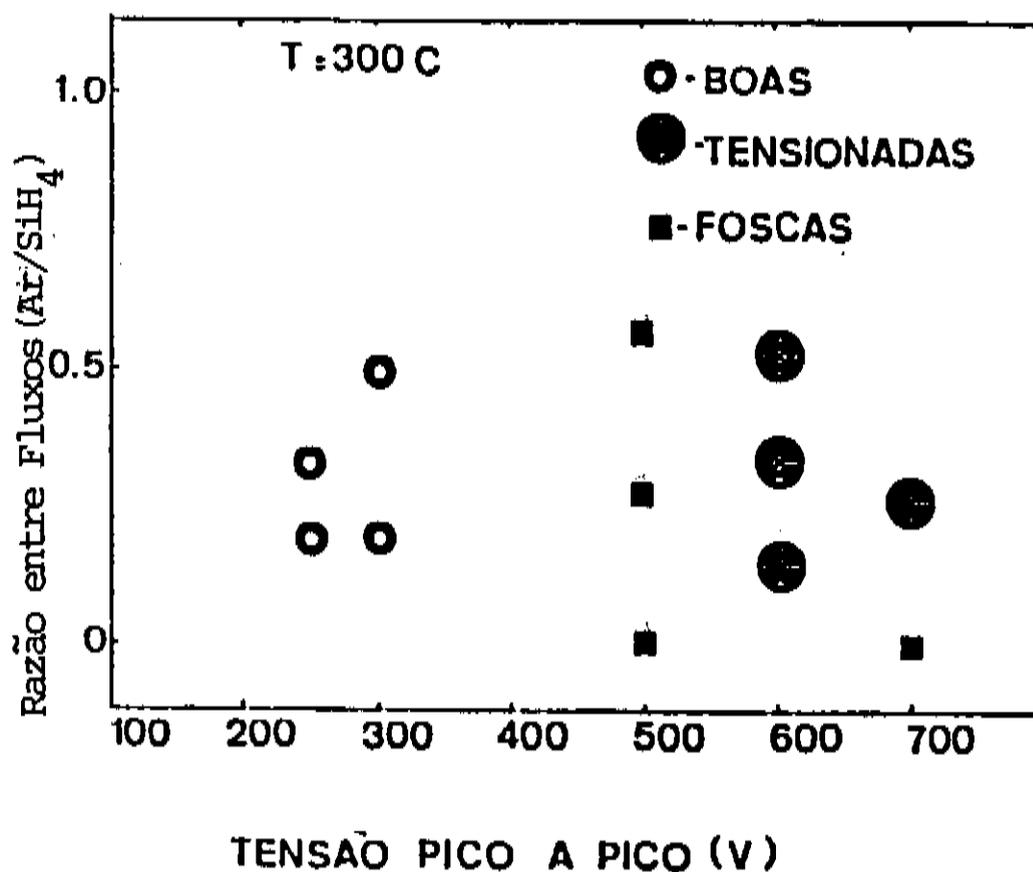
5-1-1) FILMES INTRÍNSECOS DE a-Si:H.

Utilizando-se o sistema original, preparou-se 43 amostras de a-Si:H intrínseco usando-se uma mistura de silano (SiH₄), e argônio (Ar). A concentração de argônio (usado devido ao fato de que os dopantes estão diluídos em argônio (5000 ppm), para reproduzir as condições de deposição), em silano variou entre 0 e 50%

As amostras foram depositadas sobre lâminas de vidro do tipo corning 7059 (com baixo teor de sódio) com áreas entre 2 e 5 cm². A temperatura de deposição foi de aproximadamente 300°C. O fluxo total dos gases variou entre 10 e 30 sccm, e a pressão de trabalho utilizada situou-se na faixa de 0.4 a 0.8 torr.

Os primeiros filmes obtidos descascaram, provavelmente devido a energia mecânica acumulada, que é liberada quebrando o filme. Observou-se que este fenômeno dependia de mistura gasosa entre o silano e o argônio e da potência de R.F. utilizada durante a deposição. Portanto, considerável trabalho foi dedicado a depositar filmes homogêneos, espelhados e com boas propriedades mecânicas (livres de "stress").

A figura 1-5 mostra que existem regiões do gráfico que fornecem filmes com boas qualidades, enquanto outras zonas tornam-se proibidas" para a fabricação dos mesmos.



Figura(1-5) Representação do tipo de morfologia encontrada nos filmes.

É interessante notar que Knights [30] obtém um diagrama semelhante, onde ele relaciona estas "áreas proibidas" com o aparecimento da morfologia colunar no a-Si:H. Este tipo de morfologia surge de uma coalescência imperfeita, que resulta em regiões com baixa densidade

intersticial de massa, cuja presença está relacionada com defeitos eletronicamente ativos.

Podemos observar na figura 1-5 que estas "áreas proibidas" estão identificadas com baixas concentrações de silano em argônio e alta potência, e ainda podem ser relacionadas com uma baixa temperatura de substrato durante a deposição.

A partir do início da operação com o sistema modificado, passamos a depositar filmes de a-Si:H intrínseco onde substituímos o argônio por hidrogênio na mistura com o silano. Como foi visto nos capítulos anteriores, a finalidade de se usar hidrogênio é devida ao fato de que o hidrogênio incorporado durante a deposição compensa as ligações pendentes, diminuindo a densidade de estados no gap do a-Si:H intrínseco [21]. Embora esta compensação seja desejável, este tipo de camada (a-Si:H intrínseco), foi descartada, já que a adição em excesso de hidrogênio ao silício amorfo aumenta o gap óptico exageradamente ($E_g \geq 1.85$ eV), tornando esta camada ineficiente como absorvedora de radiação, já que a parte do espectro solar em que se encontra o visível possui energia $h\nu \geq 1.8$ eV. [23].

Em seguida passamos a depositar o a-Si:H utilizando somente silano. O fluxo de SiH_4 foi de 6 sccm, a pressão utilizada foi de 0.4 torr, a tensão R.F. de pico a pico foi de 200 Volts. A velocidade de crescimento obtida foi de 3.5 \AA/s .

A condutividade destes filmes passou de $10^{-10} \text{ (\Omega cm)}$ no escuro (temperatura ambiente), para $10^{-6} - 10^{-5} \text{ (\Omega cm)}$ sob iluminação AM1, mostrando que o material é um bom fotocondutor.

5-1-2) FILMES DOPADOS DE a-Si:H E a-SiCx:H.

A dopagem do a-Si:H é obtida misturando-se na fase gasosa pequenas quantidades de gases dopantes (fosfina e diborano), diluídos em argônio (5000 ppm). Para estudarmos a condutividade foram depositadas amostras tipo n e p, das quais falaremos a seguir.

Utilizando o sistema original, foram preparadas 17 amostras dopadas com fósforo (tipo n). Cujas pressões de trabalho utilizadas foram de 0.3 torr e a temperatura do substrato foi de 250 °C. Depositamos também 3 amostras dopadas com boro (tipo p), com pressões de trabalho de 0.2 torr e a temperatura de substrato foi de 250 °C. As amostras foram estudadas em função das concentrações de PH_3 e B_2H_6 , misturadas durante a deposição, e da polarização externa do substrato. A forte dependência da condutividade com este parâmetro foi estudada em detalhes e será vista mais adiante.

A partir do início de operação do sistema modificado, passamos a depositar filmes de carbeto de silício amorfo dopado com boro como material "janela", já que este possui um alto gap óptico e baixo coeficiente de absorção, permitindo a passagem da radiação sem perdas para ser absorvida na camada 1, que é a camada ativa. O a-SiCx:H pode ser eficientemente dopado e portanto ser usado como "janela" em uma célula solar.

Para isto foi necessário depositar e caracterizar uma série de filmes de a-SiCx:H:B

Estes filmes são preparados através da decomposição de uma mistura gasosa de silano (SiH_4) e metano (CH_4) usando o sistema de

descarga luminescente.

Foram preparadas cerca de 30 amostras, com as seguintes condições de deposição.

Pressão - 0.4 torr

Temperatura - 120°C

Polarização do substrato - variável

Fluxo total ($\text{SiH}_4 + \text{CH}_4 + \text{B}_2\text{H}_6$) - entre 8 a 20 sccm

Todas estas amostras foram caracterizadas, e os resultados são apresentados a seguir.

5-2) CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E ELÉTRICA.

5-2-1) GAP ÓPTICO.

Como já vimos na seção 3-3-2 o gap óptico ($E_g(\text{opt})$) dos filmes de a-Si:H e a-SiCx:H foi determinado a partir da interseção da extrapolação da curva do gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ contra $(h\nu)$ para regiões de alta absorção ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$), usando medidas da transmitância (onde da parte transparente ($k=0$), da curva obtemos o índice de refração e da região de alta absorção extraímos o gap óptico). Um resultado típico pode ser visto na figura 2-5.

A seguir (figura 3-5) mostraremos um gráfico do gap óptico contra razão de metano em silano para o a-SiCx:H dopados com a mesma quantidade de boro (1.4 sccm). Observa-se a grande variação no E_{opt} com o aumento da razão de metano na mistura ($\text{SiH}_4 + \text{CH}_4 + \text{B}_2\text{H}_6$).

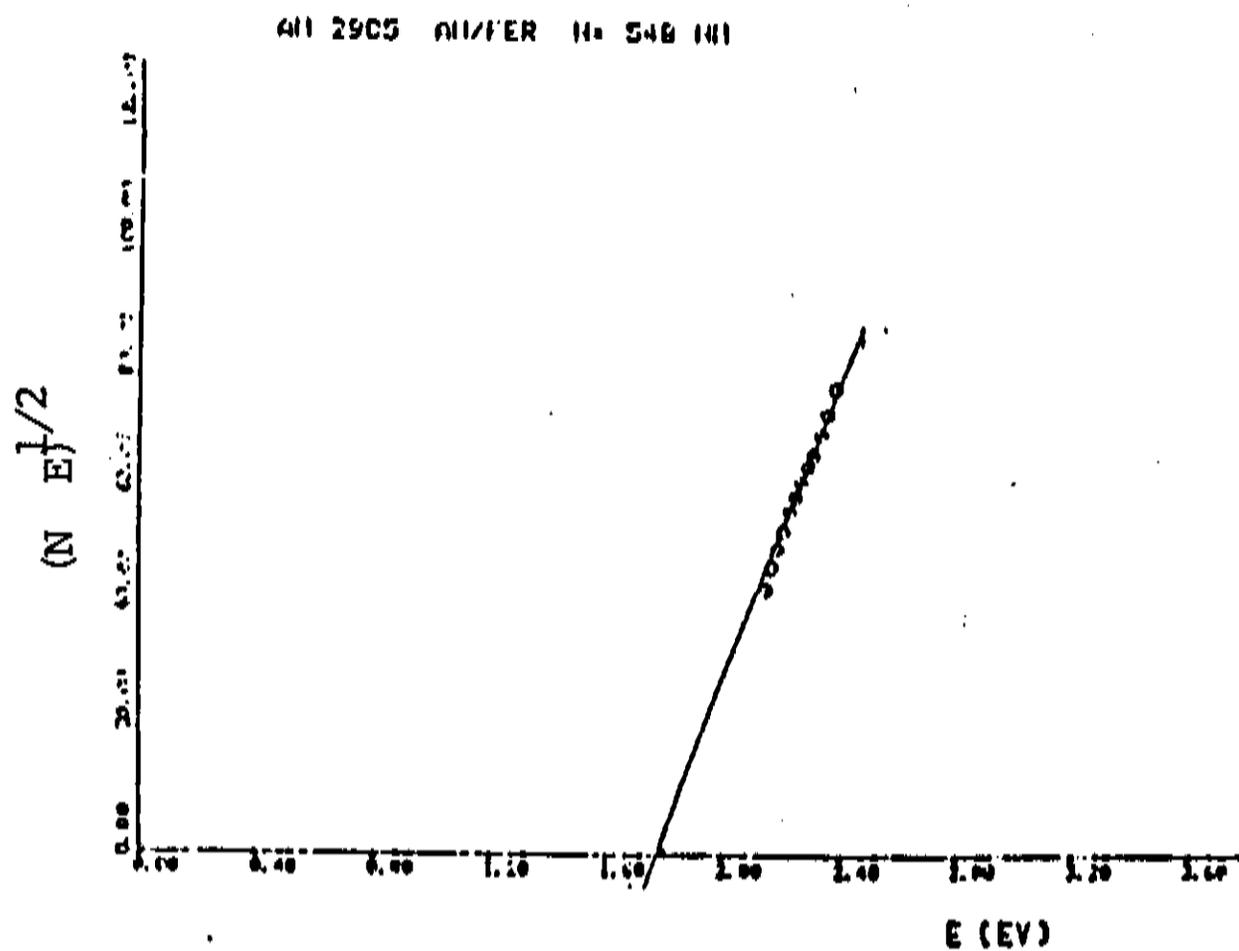
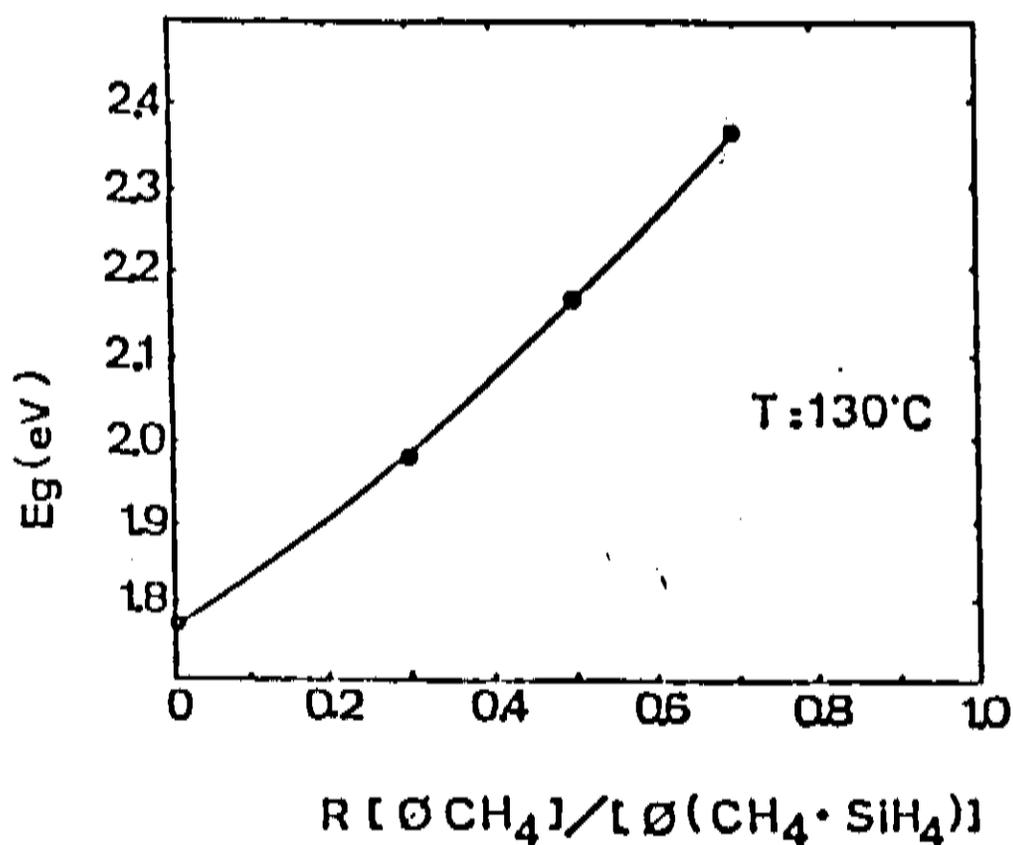


Figura (2-5) Gap óptico para uma amostra típica de a-Si:H.



Figura(3-5) Eopt contra razão de metano na mistura, para uma quantidade constante de 1.4 sccm de boro.

Estes resultados estão de acordo com os obtidos por outros

pesquisadores [42,43].

5-2-2) CONDUTIVIDADE NO ESCURO: ENERGIA DE ATIVAÇÃO.

Para temperaturas iguais ou maiores que a ambiente, a condução por estados estendidos é o processo de transporte de corrente dominante. Se a condução é por elétrons, a condutividade elétrica é dada pela equação 3-10, como pode ser visto no capítulo 3 (seção 3-3-1), onde tratamos das propriedades elétricas do a-Si:H.

$$\sigma_n = \sigma_0 \exp [-(E_c - E_f) / kT]$$

$$\sigma_0 = \mu_n N_c \quad (3-10)$$

Medindo-se a dependência da condutividade com a temperatura, pode-se determinar a posição do nível de Fermi dentro da banda proibida, o que nos dá informações a respeito da dopagem do material.

Foram feitas medidas de resistência no escuro contra a temperatura, o que permitiu calcular (usando a equação acima), as energias de ativação. Para tal caracterização utilizou-se um criostato com temperatura regulável e em vácuo primário (10^{-3} torr). As amostras não foram tratadas termicamente antes da realização das medidas.

A condutividade σ é definida pela equação da resistência elétrica R , para uma configuração de eletrodos planos e paralelos (stripes).

$$R = \left(\frac{l}{\sigma} \right) \frac{d}{A}$$

onde:

$R = V/I$ resistência elétrica do filme

d = distância entre eletrodos (contatos)

$A = e \times d$ = áreas da secção.

A espessura das amostras foi medida usando um microscópio interferométrico.

Inicialmente vamos apresentar os resultados das medidas referentes as amostras depositadas no sistema original.

A figura 4-5 mostra as curvas da condutividade contra temperatura para amostras intrínsecas e dopadas (boro ou fósforo). Observe a grande variação de σ que existe entre o filme intrínseco e os dopados.

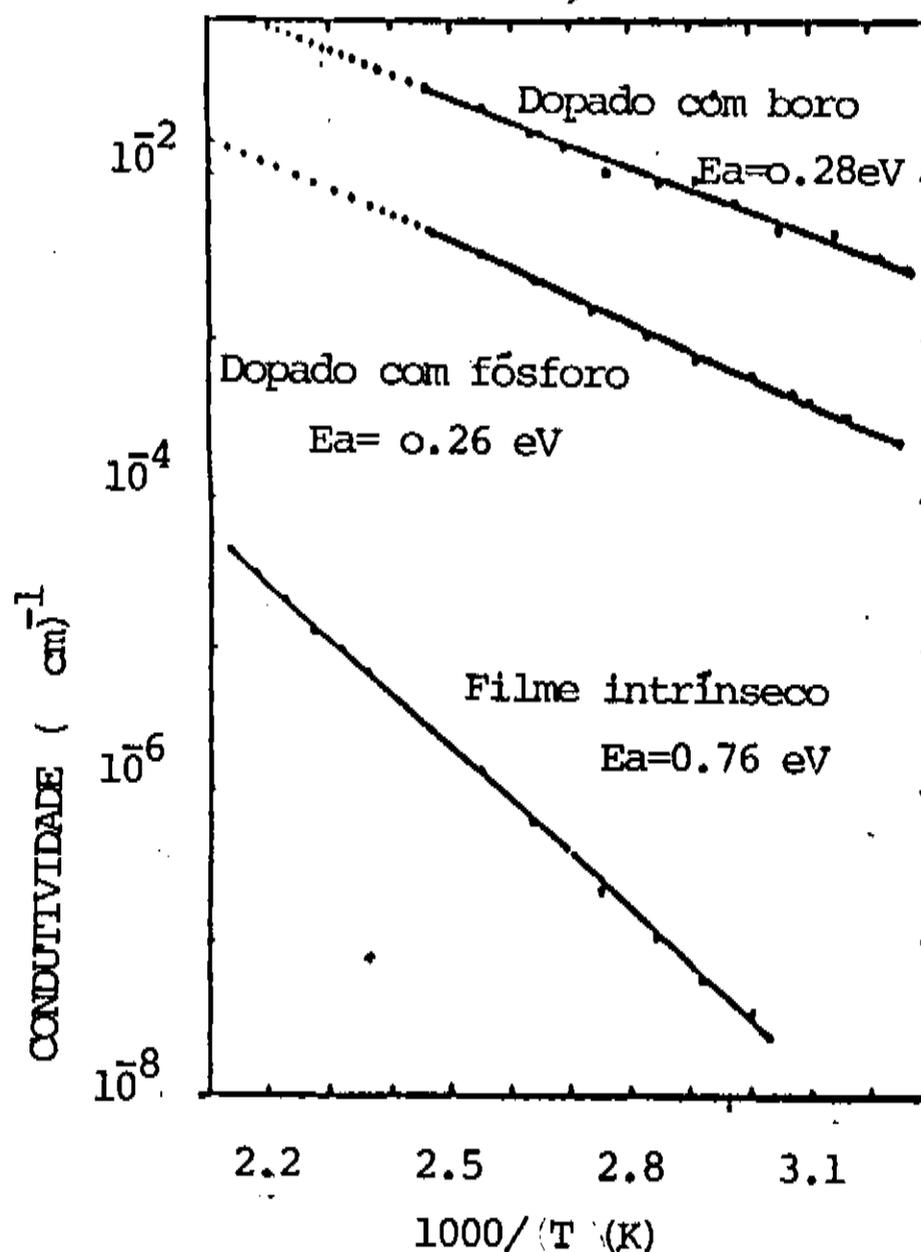


Figura (4-5) $\sigma \times 1000/T$ para amostras intrínsecas e dopadas.

Como já foi dito, a polarização do substrato durante a depo-

sição produz efeitos importantes nas propriedades eletrônicas do a-Si:H. Na tabela (1-5) listamos os valores de polarização de substrato (V_{sub}), usados durante a deposição de amostras dopadas com fósforo, bem como outros parâmetros importantes. Portanto a influência deste parâmetro foi estudada sistematicamente. (Para maiores detalhes veja (apêndice 1)).

SAMPLE	E_A (eV)	V_{sb} (V)	V_{sub} (V)	V_{pp} (V)	V_p (V)	$V_{sub}-V_{sb}$ (V)	$V_{sub}-V_p$ (V)	P (Pa)
56	0.26	50	32	160	65.0	-18	-33.0	25
57	0.32	70	44	160	75.0	-26	-31.0	25
58	0.32	40	20	150	57.5	-20	-37.5	25
59	0.40	60	34	150	67.5	-26	-33.5	25
60	0.30	60	36	170	72.5	-24	-36.5	25

V_{sb} = Auto polarização

V_{sub} = Voltagem no substrato

V_p = Voltagem do plasma

V_{pp} = Voltagem de pico a pico

Tabela(1-5) Principais parâmetros elétricos e do plasma(usados durante a deposição), de amostras de a-Si:H dopadas com fósforo.

A figura 5-5 mostra a condutividade (σ) e energia de ativação (E_a) para amostras dopadas com fósforo como função de uma polarização externa D.C. (V_{sub}), aplicada ao substrato. Observa-se a existência de um máximo na condutividade ($3 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), para um $V_{sub} \approx +30V$, correspondendo a uma energia de ativação de 0.24V [31]

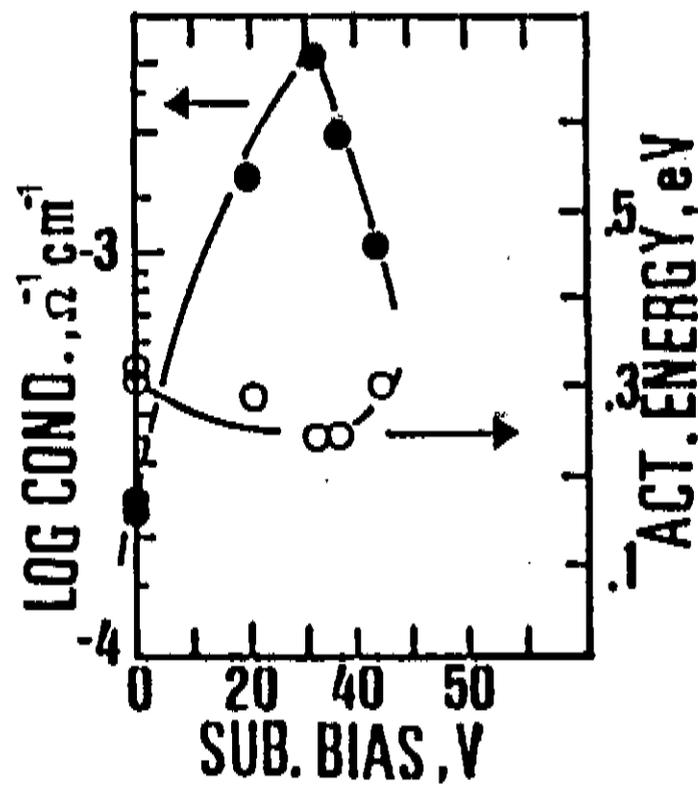


Figura (5-5) Condutividade e energia de ativação contra polarização do substrato para amostras dopadas com fósforo (razão $[PH_3]/[SiH_4] = 0.0033$) (Ref. 47).

Um modelo que explica a dopagem substitucional do fósforo no a.Si:H pode ser entendida através de uma leve modificação da regra 8-N de Mott, onde N é o número de valência (esta regra expressa a total ausência de vínculos topológicos na rede randomica dos amorfos)[2]. Este modelo supoe que o nível de Fermi esta sempre abaixo do nível de energia P_4^+ (onde o sinal + indica a carga do estado e o número fornece a coordenação atômica), de modo que as espécies ionizadas obedecem a regra 8-N. Argumento similar pode ser usado para a dopagem com boro, mas o nível de Fermi esta agora fixo acima do nível aceitador B .

Conseqüentemente o quase nível de Fermi na superfície do material durante o crescimento possui um importante papel na eficiência de dopagem e pode ser controlada através de uma polarização externa aplicada durante o processo de deposição.

De acordo com os resultados obtidos por nosso grupo e outros pesquisadores [32], observamos que se o substrato é positivamente polarizado (superfície carregada positivamente), o nível de Fermi é deslocado para baixo e aumenta o número de átomos de fósforo com coordenação 4 incorporados ao filme.

Podemos supor usando o modelo anterior que a eficiência de dopagem continuara aumentando até que um máximo seja obtido. A não continuidade deste aumento na condutividade pode ser explicada como sendo devida ao bombardeamento do substrato por íons durante a deposição do filme, originando um compromisso entre o entortamento da banda devido a polarização externa e os danos provocados à superfície devido ao bombardeamento.

Um resultado análogo, porém com polarização negativa foi feito para o caso dos filmes de a-Si:H dopados com boro. Neste caso obteve-se uma condutividade máxima de $\approx 6 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ com uma energia de ativação de $\approx 0.26 \text{eV}$, para uma tensão de $\approx -100 \text{V}$ aplicada ao substrato.

A seguir vamos apresentar os resultados das medidas de condutividade e fotocondutividade feitas com luz ELH (mercúrio halogênio) nas amostras de a-Si:H intrínseco e no carbeto de silício amorfo (a-SiCx:H), dopados com boro.

Nos filmes de a-Si:H intrínsecos depositados a partir da decomposição do silano puro, foram feitas medidas de condutividade no escuro ($T = \text{ambiente}$), e fotocondutividade sob iluminação ELH ($\text{AM1} \approx 100 \text{mW/cm}^2$). Resultados típicos podem ser observados a seguir.

Amostra	$\sigma_{\text{escuro}}(\text{Tamb}) (\Omega \text{ cm})^{-1}$	$\sigma_{\text{p}} (\Omega \text{ cm})^{-1}$
2885	$4,3 \times 10^{-8}$	$2,3 \times 10^{-4}$
2985	$4,5 \times 10^{-8}$	$2,2 \times 10^{-4}$

Observou-se que o a-Si:H produzido a partir da dissociação do silano puro apresenta um maior efeito fotocondutor (melhores propriedades de transporte), do que aqueles produzidos a partir da mistura silano mais argônio. Isto pode estar relacionado ao fato de que os íons de argônio danificam o filme de a-Si:H ao colidirem, aumentando a densidade de defeitos no material.

Devido ao alto coeficiente de absorção dos filmes de a-Si:H:B usados como camada frontal, que absorve grande parte da radiação incidente diminuindo a geração de pares na região ativa, nos passamos a depositar filmes de carbeto de silício amorfo hidrogenado dopado com boro, cujo gap pode ser controlado otimizando-se a quantidade de carbono no filme e reduzindo para cerca de 1/10 a absorção na camada "janela". Agora vamos apresentar os resultados referentes aos filmes de carbeto de silício amorfo dopado com boro (produzido a partir de uma mistura de $\text{SiH}_4 + \text{CH}_4 + \text{B}_2\text{H}_6$), não apresentavam efeito fotocondutor, possivelmente devido a estarem fortemente dopados, já que usávamos um grande fluxo de B_2H_6 na mistura (20 sccm).

Após reduzirmos a quantidade de B_2H_6 na mistura (10 sccm), o a-SiCx:H:B passou a apresentar um pequeno mas constante efeito fotocondutor, passando geralmente de $\approx 10^{-7} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ no escuro para $\approx 10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ sob iluminação ELH (100 mW/cm^2).

Medimos ainda a σ_d e σ_p para os filmes de a-SiC_x:H contra concentração de boro na mistura, mantendo os outros parâmetros constantes, como pode ser visto na figura 6-5, para uma tensão no substrato igual a zero ($V_{sub}=0$).

Nota-se neste gráfico a pequena fotocondutividade destes filmes. Isto pode ser devido ao aumento do número de estados criados no gap do material pela incorporação de átomos de carbono, provocando um aumento na densidade de defeitos (armadilhas), e uma diminuição no tempo de vida (τ) dos portadores fotogerados, reduzindo então a fotocondutividade [33].

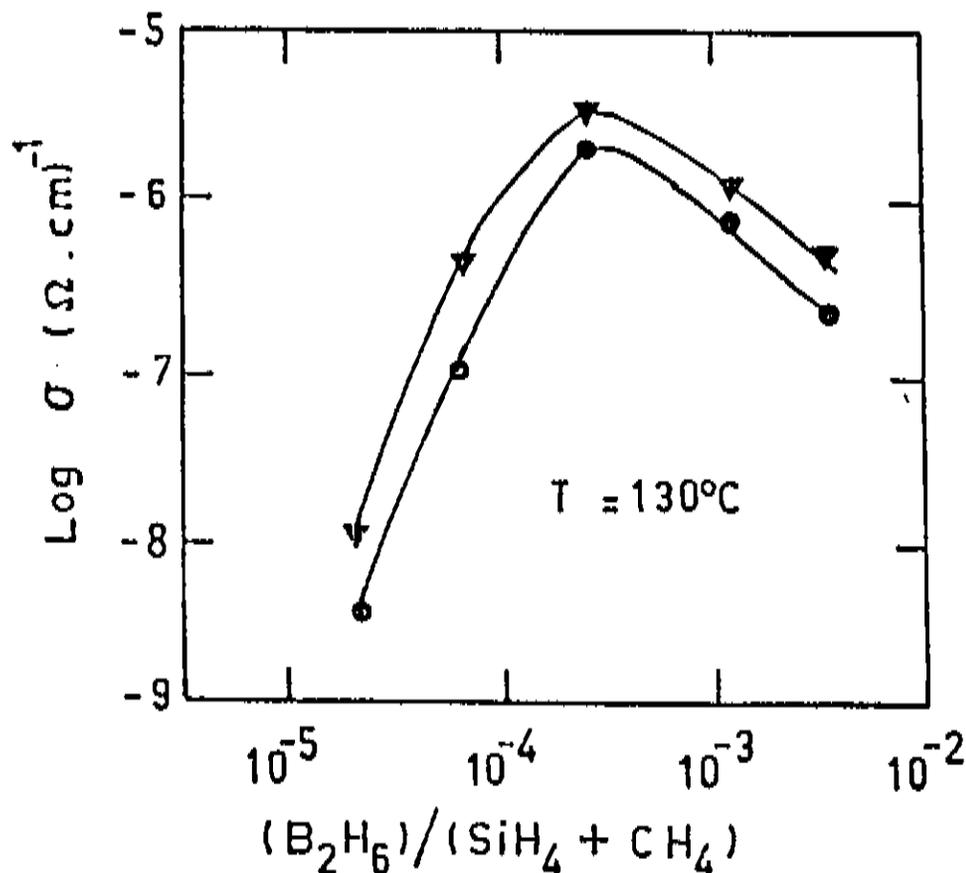


Figura (6-5) σ_d e σ_p contra concentração de boro na mistura.

Quando aumentamos a quantidade de diborano na mistura, aumenta a incorporação de boro, que modifica a estrutura eletrônica do a-Si:H próximo a borda da banda de valência, produzindo novos centros de recombinação, o que implica em uma diminuição na fotocondutividade do material.

Dando continuidade a caracterização destes filmes, resolvemos estudar o comportamento da condutividade e da energia de ativação com respeito a uma tensão aplicada ao substrato. A figura 7-5 mostra o comportamento de σ e E_a com a polarização do substrato.

Estas amostras foram depositadas variando-se a tensão aplicada ao substrato e mantendo-se todos os outros parâmetros constantes, inclusive a concentração de boro na mistura.

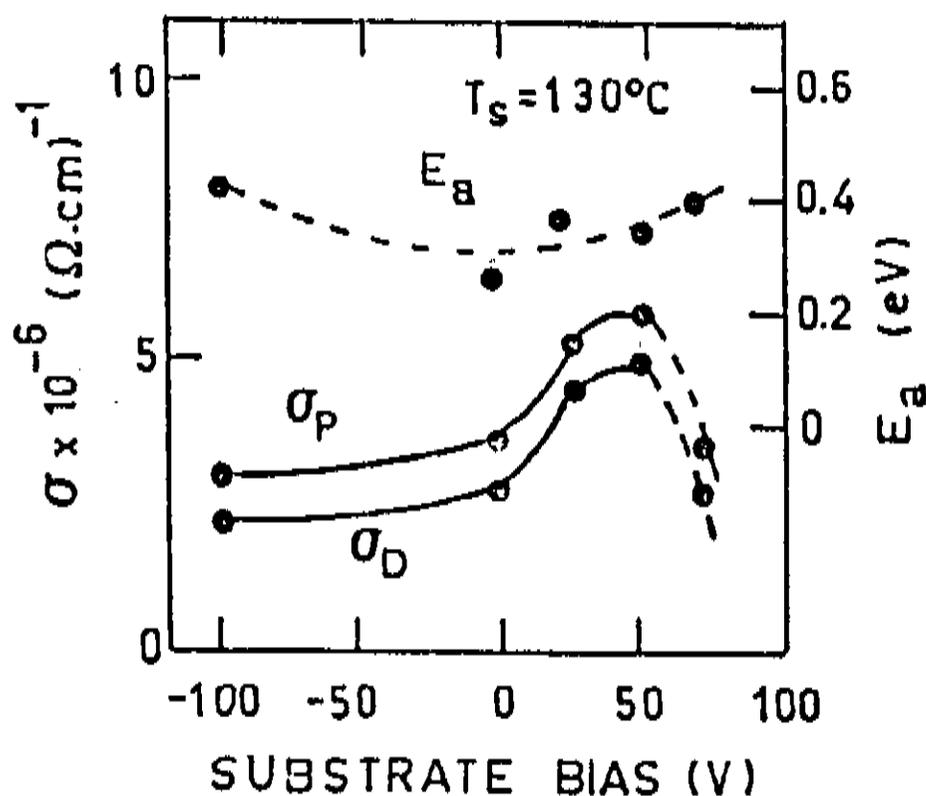


Figura (7-5) σ e E_a contra polarização do substrato para o carbeto de silício amorfo dopado com boro ($[\text{B}_2\text{H}_6]/[\text{SiH}_4 + \text{CH}_4] = 0.0070$).

Do gráfico observamos primeiramente a pequena variação que existe entre a condutividade no escuro e a fotocondutividade, independente de V_{sub} , como também pode ser visto na figura (6-5), onde variamos a quantidade de diborano na mistura.

Ao contrário das amostras de a-Si:H dopadas com fósforo e depositadas no reator original, que apresentavam um máximo na condutividade para V_{sub} negativos, nesta série de amostras (a-SiCx:H:B), o máximo em σ_d e σ_p é obtida para um V_{sub} (positivo) $\approx + 50\text{V}$, e com uma $E_a \approx 0,34\text{eV}$. Esta mudança no máximo de σ (mínimo de E_a), de V_{sub} negativo para positivo pode ser melhor entendida no apêndice II.

CAPÍTULO 6

6) CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS DAS CÉLULAS SOLARES

Neste capítulo vamos rever as propriedades gerais básicas de qualquer dispositivo fotovoltaico e relacionar estes resultados com as células de a-Si:H. Embora isto seja ilustrativo, a diferença fundamental existente entre uma célula cristalina e uma amorfa, que impede a aplicação direta dos resultados obtidos a seguir, são as propriedades de transporte, predominantemente de difusão nos cristalinos e de deriva (assistido por campo elétrico), nos amorfos.

6-1) MECANISMOS DE CONDUÇÃO DE CORRENTE.

Nesta seção faremos uma análise do comportamento de uma célula p-n, seguindo fundamentalmente o livro de Hovel [34]. Em todas as junções p-n, vários mecanismos de transporte de corrente (transporte de buracos e elétrons através da região de "depleção") podem estar presentes ao mesmo tempo, e a magnitude de cada um é determinada pelo nível de dopagem nos dois lados da junção e pela presença de uma barreira de energia nas heterojunções [34].

Em condições de polarização direta, tais mecanismos incluem a injeção de portadores sobre a junção, recombinação de elétrons e buracos dentro da região de depleção e a injeção de portadores até determinada altura da barreira seguida por tunelamento para estados de energia dentro da banda proibida (Gap). Este tunelamento pode ocorrer através de uma série de passos com recombinação entre eles. Estas cor-

rentes estão mostradas no diagrama a seguir.

Na ausência de efeitos de resistência em série e de fuga, a curva $I \times V$ de uma célula solar no escuro é dada pela soma de todos os mecanismos de corrente presentes.

Por exemplo, quando o número de defeitos (que podem ser causados por impurezas, "stress" e outros problemas introduzidos durante a fabricação do dispositivo), aumenta, ambos o tunelamento e a recombinação na região de depleção tornam-se os processos de condução mais importantes.

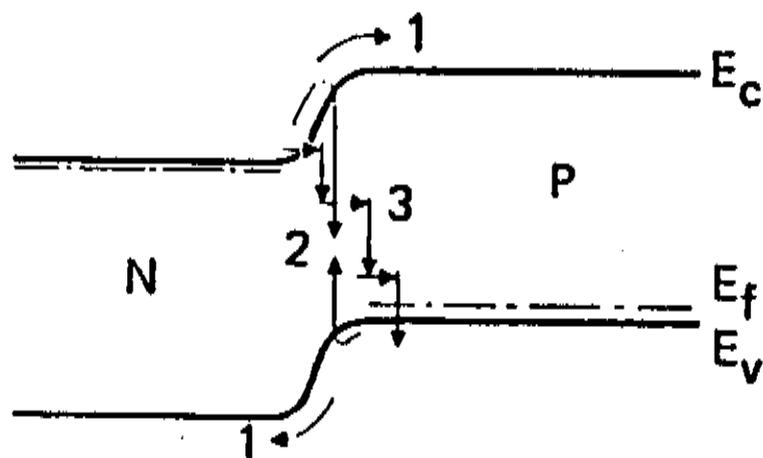


Figura (1-6) Mecanismos de transporte de corrente em uma junção p-n polarizada diretamente: (1) injeção; (2) recombinação dentro da região de depleção; (3) tunelamento via estados de energia causados por defeitos [Ref.34].

A seguir cada uma destas três componentes de corrente no escuro irão ser descritas com mais detalhes.

6-1-1) CORRENTE INJETADA.

Esta corrente (1 da fig. 1-6) consiste de elétrons injetados no lado-n sobre a barreira de potencial em direção ao lado-p, onde eles se difundem e deslocam-se pela ação do campo elétrico (caso exista) , para fora da junção e eventualmente recombina-se na superfície ou no volume. De modo análogo há uma corrente devida a buracos injetados do lado-p para o lado-n.

O comportamento destes portadores minoritários é governado pelas equações da continuidade.

$$\frac{1}{q} (d/dx)J_n - [(n_p - n_{p0})/\tau_n] = 0 \quad (6-1)$$

para elétrons do lado-p e,

$$\frac{1}{q} (d/dx)J_p - [(p_n - p_{n0})/\tau_p] = 0 \quad (6-2)$$

para buracos do lado-n.

Onde:

q = carga de elétrons

J_n = densidade de corrente de elétrons

J_p = densidade de corrente de buracos

n_p = densidade de elétrons de lado-p

n_{p0} = densidade de elétrons no equilíbrio

p_n = densidade de buracos no lado-n

p_{n0} = densidade de buracos no equilíbrio

τ_n = tempo de vida dos elétrons

τ_p = tempo de vida dos buracos

E também pelas equações de corrente

$$J_n = q\mu_n p E + qD_n (d/dx) n_p \quad (\text{lado-p}) \quad (6-3)$$

$$J_p = q\mu_p n E - qD_p (d/dx) p_n \quad (\text{lado-n}) \quad (6-4)$$

Onde.

μ = mobilidade

E = campo elétrico

D_n = coeficiente de difusão dos eletrons no lado-p

D_p = coeficiente de difusão dos buracos no lado-n

Para obtermos um resultado analítico é necessário supor que a mobilidade, tempo de vida, coeficiente de difusão e campo elétrico são constantes. Se esta suposição não for aplicável, deve-se usar métodos numéricos [35].

As condições de contorno para solucionar as equações (6-1) - (6-4) em uma célula tipo n-p são:

$$p_n = p_{n0} \exp(qV_j/kT) \quad (x=x_j) \quad (6-5)$$

$$n_p = n_{p0} \exp(qV_j/kT) \quad (x=x_j+w) \quad (6-6)$$

$$S_p (p_n - p_{n0}) = D_p (d/dx) (p_n - p_{n0}) - \mu_p p_n E_p \quad (x=0) \quad (6-7)$$

$$S_n (n_p - n_{p0}) = D_n (d/dx) (n_p - n_{p0}) - \mu_n n_p E_n \quad (x=H) \quad (6-8)$$

onde:

$x=0$ é o topo da célula

- $x = H$ é a base da célula
 x_j = profundidade da junção
 w = largura da região de depleção
 k = constante de Boltzmann
 T = temperatura
 V_j = voltagem através da região de depleção
 S_p = velocidade de recombinação superficial para buracos
 S_n = velocidade de recombinação superficial para elétrons

As equações (6-5) e (6-6) são as relações de Boltzmann para portadores nos dois lados da junção quando a voltagem através da junção V , é fornecida pela radiação ou por uma bateria.

A componente da corrente injetada pode ser obtida resolvendo-se as equações (6-1) e (6-2), usando como condições de contorno as equações (6-5), (6-6), (6-7) e (6-8). Então a componente de corrente injetada torna-se.

$$J_{inj} = J_0 \left[\exp(qV/kT) - 1 \right] \quad (6-9)$$

onde:

$$J_0 = J_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right]$$

J_0 = fator pré exponencial (corrente no escuro)

6-1-2) CORRENTE DE RECOMBINAÇÃO

Quando uma junção p-n está sob polarização direta, elétrons do lado-n e buracos do lado-p são injetados através da região de depleção da junção para os lados p e n, respectivamente. Mas ao mesmo

tempo, alguns destes portadores irão se recombinar nesta região, resultando em um aumento na corrente no escuro através do dispositivo.

Esta corrente de recombinação foi primeiramente discutida por Sah et al. [36] em 1957. Neste trabalho, supõe-se que o nível de dopagem era o mesmo sobre os dois lados da junção e a existência de um único centro de recombinação na proximidade do meio do gap.

Então, esta componente da corrente no escuro sob polarização direta foi derivada como.

$$J_{rec} = \frac{q n_i w}{\tau_{p0} \tau_{n0}} \times \frac{2 \sinh(qV/2kT)}{q(V_d - V)/kT} \times f(b) \quad (6-10)$$

Onde:

V_d = potencial construído

w = espessura da região de depleção

$\tau_{p0} \tau_{n0}$ = tempo de vida dos portadores minoritários sobre os dois lados da junção.

$f(b)$ = fator que envolve um nível de armadilha (E_t) e os dois tempo de vida.

Esta função $f(b)$ possui um valor máximo de $\pi/2$, o qual ocorre para pequenos valores de b .

Choo [37] estendeu a teoria de Sah et al para os casos de níveis de dopagem diferentes e onde o nível E_t pode estar fora do centro de gap, e τ_{n0} e τ_{p0} podem ter ordens de grandezas de diferença. Ele obteve uma equação idêntica a (6-10) exceto pelo fato de que $f(b)$ é menor que no primeiro caso, isto é, o efeito de assimetria da junção diminui a corrente de recombinação para valores abaixo dos preditos pela

teoria de Sah et al [36].

6-1-3) CORRENTE DE TUNELAMENTO.

A corrente de tunelamento é causada por elétrons ou buracos tunelando da banda de condução ou valência para estados com energia dentro do gap, que pode ser seguido por mecanismo de recombinação ou tunelamento para as bandas opostas.

Numa heterojunção, onde o tunelamento é o processo dominante a corrente de tunelamento pode ser escrita como [38].

$$J_{\text{tun}} = K_1 N_t \exp(BV) \quad (6-11)$$

Onde:

K_1 = constante que contém a massa efetiva, altura da barreira, nível de dopagem, constante dielétrica e de Planck

N_t = densidade de estados de energia permitido para um elétron ou buraco tunelar

$$B = (4/3 \hbar) \left(\frac{m^* E}{N_d a} \right)^{1/2} = \text{constante}$$

A corrente de tunelamento no escuro varia exponencialmente com a voltagem V , tal como J_{inj} e J_{rec} e pode facilmente ser confundida com estas.

O unico método para diferencia-la das correntes térmicas como J_{inj} e J_{rec} é através da medida com variação de temperatura, já que a J_{tun} é insensível à temperatura, ao contrário das outras duas.

6-1-4) A CORRENTE TOTAL.

Quando mais de uma componente de corrente no escuro está presente, a característica $I \times V$ é dada pela soma:

$$J_{\text{escuro}} = J_{\text{inj}} + J_{\text{rec}} + J_{\text{tun}} \quad (6-12)$$

No silício, GaAs e outros tipos de células sómente os dois-primeiros tipos são importantes, mas para $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Cds}$ e outros tipos de heterojunção, a corrente de tunelamento pode ser muito importante.

6.2) EFEITO FOTOVOLTAICO

O efeito fotovoltaico é basicamente um fenômeno de geração pela radiação, de uma diferença de potencial numa "porção" de um semicondutor não homogêneo [39].

Se dois semicondutores (tipo n e tipo p), são colocados juntos, uma barreira de potencial é formada. Isto é uma consequência da necessidade de se igualar os níveis de Fermi, que em equilíbrio termodinâmico devem ser constantes como na figura (2-6).

Quando a luz incide sobre o dispositivo, os portadores são gerados a partir da excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução. Se o circuito está aberto, o campo elétrico interno produz a separação dos portadores, criando uma diferença de potencial. Esta diferença de potencial (V_{oc}), é chamada de fotovoltagem e pode ser medida conectando-se um circuito externo (voltímetro), ao

dispositivo.

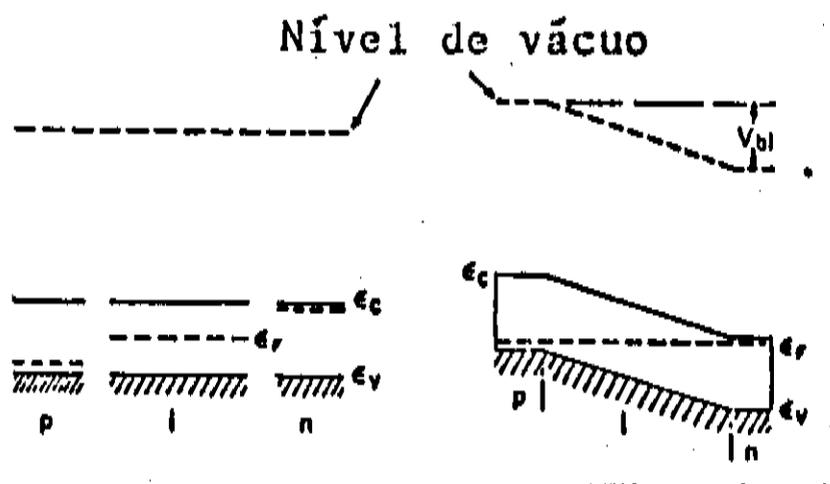


Figura (2-6) Posição do nível de Fermi para materiais intrínsecos e dopados no equilíbrio. (Ref. 21).

6.3) CORRENTE DE CURTO CIRCUITO - J_{sc} .

A partir deste ítem vamos discutir as características principais de uma célula solar de a-Si:H. Nestas células a principal componente de corrente é a parte devida a injeção de portadores cuja equação é a da densidade de corrente de um diodo no escuro, equação (6-9), onde a parte devida ao transporte por difusão deve ser desprezada, já que o comprimento de difusão dos portadores no a-Si:H é muito pequeno ($L_d = 50-100 \text{ \AA}$) [10].

$$J = J_0 \left[\exp(qV/kT) - 1 \right] \quad (6-9)$$

Onde:

J_0 = densidade de corrente de saturação

Supondo que o princípio da superposição é válido (o que não é evidente em células amorfas, e só ocorre para valores de tensão abaixo do V_{oc} ou para dispositivos que tenham baixa resistência em série), a densidade de corrente produzida pela radiação (J_{sc}) pode ser obtida curto-circuitando o dispositivo ($V=0$), e é dada pela equação.

$$J = J_0 \left[\exp(qV/kT) - 1 \right] - J_{sc} \quad (6-13)$$

A densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}) depende basicamente de dois parâmetros:

a) Do número de fótons que são absorvidos pelo material e que determinam a máxima corrente no dispositivo. O número de fótons absorvidos depende do coeficiente de absorção α (veja figura 3-3), e da espessura do material (d). Então para que tenhamos uma completa absorção da radiação (>90%), $\alpha d > 2$.

b) Da eficiência de coleção η_c , definida como a percentagem de pares elétron-buraco coletados pelo circuito externo por fóton incidente. Então a J_{sc} real é obtida multiplicando-se $J_{sc} (max)$ por η_c . Ainda mais, a eficiência de coleção depende do comprimento de difusão dos portadores minoritários (L_d), que é uma função do método de preparação usado.

A tensão de circuito aberto (V_{oc}) é a tensão na qual a fotocorrente é exatamente igual e oposta a corrente total no escuro.

A V_{oc} de uma junção, está diretamente relacionada com o gap do semiconductor, através da altura da barreira na junção, e é naturalmente escrita como uma função da densidade de corrente de curto-circuito, fazendo $J=0$ na equação 6-13.

$$V_{oc} = \frac{KT}{q} \ln \left(\left(\frac{J_{sc}}{J_0} \right) + 1 \right) \quad (6-14)$$

Então, quanto maior J_0 (corrente de saturação), menor será o V_{oc} .

A natureza logarítmica desta relação implica numa saturação do V_{oc} como função da intensidade da radiação incidente. Como J_0 é determinada principalmente pelo gap do material e da temperatura, J_0 decresce e o V_{oc} conseqüentemente cresce com o aumento do gap ou diminuição da temperatura.

A variação do V_{oc} com o "Gap" do material pode ser melhor entendida a partir da equação (6-15), que fornece o limite teórico máximo (a $T=0$), para o V_{oc} .

$$e \cdot V_{oc} \approx E_g - (\Delta f_n - \Delta f_p) \quad (6-15)$$

Onde:

E_g = "Gap" óptico.

Δf_n = Posição do nível de Fermi com respeito a banda de condução para elétrons do lado n.

Δf_p = Posição do nível de Fermi com respeito a banda de valência para buracos do lado p.

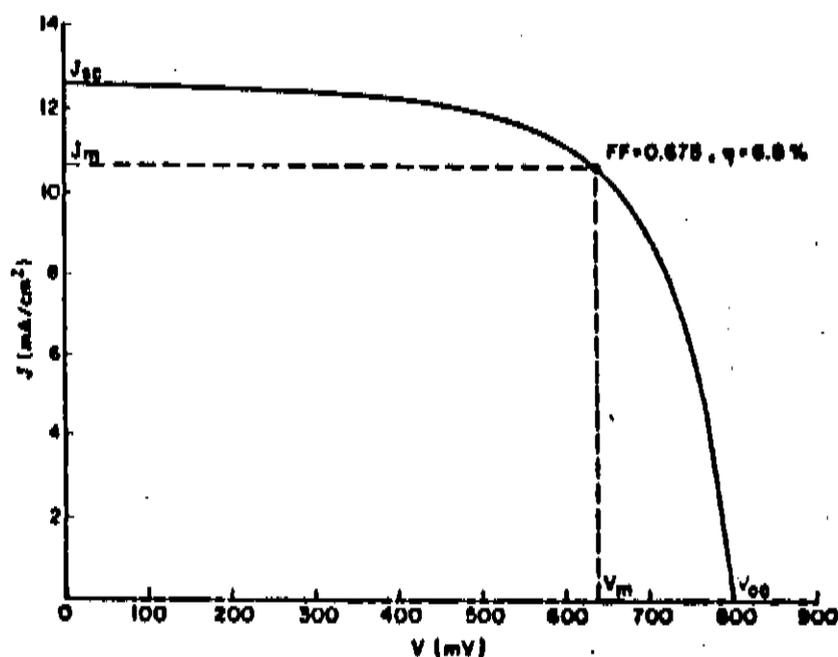
6-5) "FILL FACTOR" - F.F.

O fator de preenchimento (Fill Factor) em uma célula solar depende da resistência em série da célula e dos mecanismos físicos que determinam o V_{oc} e a J_{sc} .

O Fill Factor pode ser definido como a área máxima sob o gráfico de corrente contra voltagem, como pode ser visto na figura abaixo, é dado por:

$$F.F. = \frac{J_m V_m}{J_{sc} V_{oc}} \quad (6-16)$$

J_m e V_m são a densidade de corrente de saída e voltagem da célula operando sob condições de potência máxima.



Figura(3-6) Curva da corrente contra voltagem para uma célula solar. (ref 21).

6.6) EFICIÊNCIA DE CONVERSÃO FOTOVOLTAICA DE UMA CÉLULA SOLAR.

A eficiência de uma célula solar em converter a luz do sol em energia elétrica é o número mais importante para definir a qualidade da célula. Infelizmente não é bem clara a padronização das medidas de eficiência, pois números diferentes tem sido reportados para o mesmo tipo de célula sem as devidas condições espectrais da medida. Este problema surge da não uniformidade da resposta espectral da célula, que converte a radiação de alguns comprimentos de onda melhor do que outros. Então é necessário especificar muito bem as condições de medida para obtermos o valor real da eficiência de conversão da célula.

Existem algumas condições básicas para que uma célula solar apresente uma eficiência de conversão satisfatória. Vamos citar as principais:

a) O coeficiente de absorção óptica (α) da camada ativa (camada em que são fotogerados os portadores), deve ser suficientemente grande para que uma significativa fração da energia solar incidente seja absorvida na espessura do filme, produzindo pares elétron-buraco.

b) Os elétrons e buracos fotogerados na camada ativa devem ser eficientemente coletados pelos eletrodos (contatos), nos dois lados da junção.

c) A junção deve gerar o maior campo elétrico interno possível.

d) A resistência em série total (excluindo a carga), deve ser a menor possível para evitar perdas de potência (efeito Joule)

A eficiência de conversão η , definida como a porcentagem da potência total (incidente com a luz solar), que é convertida em energia elétrica é expressa como:

$$\eta = \frac{J_m V_m}{p_i} = \frac{F.F. J_{sc} V_{oc}}{p_i} \times 100 \quad (6-17)$$

Onde:

P_i = densidade de potência incidente.

O F.F. é obtido através da equação (6-16) Esta relação pode ser melhor compreendida através da figura 3-6.

6-7) CIRCUITO EQUIVALENTE.

Um circuito equivalente de uma célula solar em operação é mostrado na figura 4-6.

A fotocorrente é representada por um gerador de corrente I e é oposta a direção da corrente do diodo $I_{inj} + I_{rec}$ sob condições de polarização direta. As resistências em paralelo (R_{shunt}) podem ser causadas por fugas na superfície ao longo das bordas da célula, por difusão ou por defeitos no material. A resistência em série (R_s) surge devido as resistências dos contatos frontal e do contato traseiro. Circuitos equivalentes mais complicados podem ser formulados para levar em conta maior precisão para a natureza das resistências em série e da fonte de corrente [40].

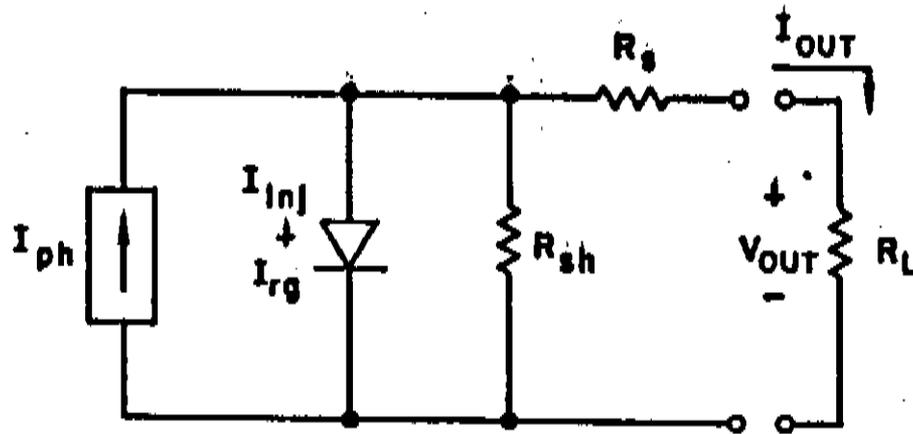


Figura (4-6) Circuito equivalente de uma célula solar, incluindo as resistências em série e em paralelo. (Ref. 34).

Do circuito equivalente da figura 4-6, podemos escrever uma relação entre a corrente de saída (I_{out}) e a voltagem de saída (V_{out}).

Supondo que a corrente no escuro é $I_{inj} + I_{rec}$ como nas equações (6-9) e (6-10), multiplicadas pela área total, teremos:

$$I_{out} [1 + (R_s / R_{shunt})] = I_{ph} - (V_{out} / R_{shunt}) - (I_{escuro}) \quad (6-18)$$

Onde:

I_{inj} e I_{rec} são funções da voltagem da junção V , a qual é por sua vez igual a $(V_{outp} + I_{outp} R_s)$.

CAPÍTULO 7

CÉLULAS SOLARES DE SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO

Desde que Carlson e Wronsky desenvolveram a primeira célula solar amorfa em 1976 [41], um notável progresso tem sido obtido, tanto no estudo do material como na tecnologia de fabricação destes dispositivos. Como resultado a eficiência de conversão da célula tem melhorado rapidamente passando dos 1% inicial para $\sim 11\%$ em poucos anos, devida a utilização de novos sistemas de deposição (reatores de 3 câmaras), e de novas estruturas e materiais (tais como o carbeto).

Neste capítulo vamos apresentar os principais resultados obtidos na Unicamp para o desenvolvimento de uma célula solar, inicialmente no reator original e em seguida no sistema modificado.

7-1) PORQUE CÉLULAS TIPO P-I-N?

Embora já tenha sido demonstrado que as células solares de a-Si:H do tipo barreira Schottky e MIS possam ser fabricadas, a maioria das células solares de a-Si:H produzidas tanto em escala industrial como em laboratório são estruturas de tipo p-i-n (ou n-ip).

Basicamente, as estruturas tipo p-i-n surgiram da impossibilidade de se fazer células solares de a-Si:H usando uma junção p-n, já que devido a grande quantidade de defeitos que existem nestas camadas, a zona vazia seria muito estreita, permitindo o tunelamento de portadores sem retificação. Então é necessário introduzir uma camada intrínseca entre as camadas p e n, impedindo o tunelamento dos portado-

res, e que tenha uma espessura suficiente para absorver a radiação incidente.

Mesmo que fossem formar uma barreira de espessura suficiente, ainda assim não poderíamos utilizar uma junção p-n, pois as propriedades de transporte destas camadas de a-Si:H dopadas, são muito ruins (produto $\mu\tau$ pequeno), quando comparados com as de material intrínseco, o que implica em um comprimento de difusão muito pequeno para os portadores, permitindo a recombinação.

7-2) HOMOJUNÇÕES DE a-Si:H.

Inicialmente foram feitas cerca de 40 estruturas tipo p-i-n (ou n-i-p), utilizando dois tipos de substrato, como na figura (1-7).

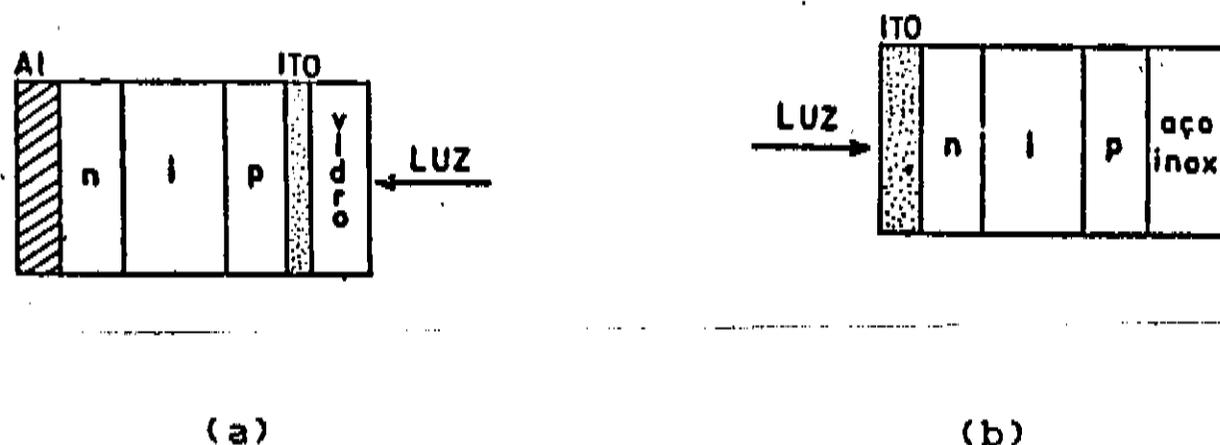


Figura (1-7) Esquema das estruturas das células solares discutidas nesta seção. (Ref. 46).

(a) Vidro Corning 7059, coberto com uma camada de ITO ("INDIUM-TIN-OXIDE"); um óxido semiconductor transparente usado como contato frontal, comercial e com $R = 10-20 \Omega/\square$

(b) Aço inox polido

Estas estruturas apresentam vantagens e desvantagens. A estrutura VIDRO/ITO/n-i-p iluminada pelo lado n permite uma maior passagem de radiação (pois o fósforo possui um coeficiente de absorção menor do que o boro), para a camada ativa (onde são gerados os portadores). Infelizmente o fósforo residual que fica nas paredes do reator incorpora-se à camada ativa degradando a sua qualidade. Embora este problema seja similar ao caso das células VIDRO/ITO/p-i-n (para a impureza boro), mas é mais dramático para o caso de fósforo, já que este deteriora em uma maior escala o comportamento do dispositivo. Além disso, demonstrou-se que pequenas quantidades de boro ($\approx 0.5\text{ppm}$) são benéficas para melhorar a eficiência do dispositivo [42].

Os resultados mais importantes obtidos com os dispositivos tipo p-i-n podem ser vistos na tabela (I-7). Na mesma tabela podemos notar que as células do tipo VIDRO/ITO/n-i-p apresentam um V_{oc} relativamente baixo (600 - 700mV).

Estes baixos valores de V_{oc} indicam a formação de uma barreira baixa, o que implica em uma eficiência relativamente ruim. Como o campo elétrico interno depende do potencial construído e este está relacionado com as posições do nível de Fermi de lado n e p, conclui-se que as junções não são suficientemente abruptas (isto pode significar que as camadas n e p não estão bem dopadas), ou uma alta densidade de estados na camada-i.

O V_{oc} de uma célula solar de a-Si:H pode ser estimado por:

$$eV_{oc} \approx E_g - (\Delta_{fn} - \Delta_{fp}) \quad (6-15)$$

Como $E_g \approx 1.7$ eV para o a-Si:H e $\Delta_{fn} \approx 0.30$ eV e $\Delta_{fp} = 0.30$ eV, poderíamos esperar um $V_{oc} \approx 1.0 - 1.1$ eV. Na literatura os melhores resultados são da ordem de $0.5 - 0.90$ eV. As nossas células tipo p-i-n / substrato estão longe destes valores e portanto foi necessário partir para a fabricação dos dispositivos tipo substrato/p-i-n, que apresentam melhores valores de V_{oc} .

Nº	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/Cm ²)	F.F. %	η %	td Camada i	td Camada n	td Camada p	ei (A)	Estrutura
6484	670	2,20	38,2	0,6	20'	2'	3'30"	7700	n-i-p
6584	665	1,90	45	0,6	24'	2'	3'30"	10400	n-i-p
6684	685	3,37	40	0,9	24'	3'30"	3'30"	7000	n-i-p
6884	675	2,73	37	0,7	24'	4'	5'	6300	n-i-p
6984	767	1,58	47	0,6	19'	4'	5'	6900	p-i-n
7084	775	5,0	45,5	2,9	17'	4'	5'	3400	p-i-n
7184	800	3,21	50	1,4	17'	2'	5'	2100	p-i-n
7284	830	7,1	45	2,8	15'	4'	5'	4500	p-i-n
7384	780	5,7	56	2,6	13'	4'	5'	2600	p-i-n
7484	860	8,06	50	3,6	15'	4'	2'30"	5400	p-i-n
0185	835	5,51	48	2,3	15'	4'	1'30"	6800	p-i-n
0285	875	10,61	30	2,3	15'	4'	2'30"	7000	p-i-n
0385	835	6,02	46	2,4	15'	4'	2'30"	6300	p-i-n
0485	810	6,02	40	2,1	15'	4'	2'30"	4000	p-i-n
0585	805	6,89	43	2,7	14'	4'	2'30"	5300	p-i-n
0885	750	7,65	30,6	2,0	14'	4'	2'30"	-	p-i-n
1185	775	4,9	47	1,8	18'	4'	2'30"	-	p-i-n
1385	825	4,1	30	1,1	15'	4'	2'30"	-	p-i-n

Table I-7) Comparaçao das características elétricas das células tipo VIDRO / ITO / P-I-N (N-I-P).

Todos os dispositivos possuem área de 0.05 cm².

7-3) HETEROJUNÇÕES DO TIPO a-SiCx:H / a-Si:H.

Estes dispositivos (cerca de 50), foram preparados no sistema de deposição modificado.

Embora as estruturas tipo p-i-n (ou n-i-p) possuam todas as qualidades citadas anteriormente, as células tipo VIDRO/ITO/p-i-n (homojunções de a-Si:H), possuem uma deficiência, isto é, uma grande absorção óptica na camada p, que possui um pequeno Gap óptico com uma alta densidade de centros de recombinação não radiativos.

Devido a absorção que ocorre na camada p, a densidade de corrente de curto decresce com o aumento da espessura da camada p, contrariamente ao aumento da tensão de circuito aberto. Portanto, existe uma espessura ótima para a camada p em uma célula de a-Si:H tipo p-i-n, que encontra-se em torno de 100 \AA [43].

A absorção na camada p pode ser estimada em torno de 12% para um comprimento de onda de 5000 \AA e se a espessura da camada p está em torno de 100 \AA .

A idéia do uso do a-SiCx:H se baseia na diminuição do coeficiente de absorção deste material (que compõe a camada p), para menos de 1/10 do coeficiente de absorção do a-Si:H, tornando a absorção desprezível nesta camada, e conseqüentemente aumentando o fluxo de fótons que chegam na camada intrínseca. Um material com maior Gap óptico ("janela"), poderá melhorar não somente a J_{sc} , mas também o V_{oc} , já que isto permite-nos aumentar a espessura da camada-p. [43].

Utilizando o a-SiCx:H como material janela no lado-p, células solares do tipo heterojunção (junções entre semicondutores com dife-

rentes "Band Gap"), de a-SiCx:H/a-Si:H tem sido produzidas por nós com eficiências superiores a 6.0% [46].

7-4) CARACTERIZAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS.

7-4-1) CURVA CORRENTE-VOLTAGEM.

Vamos analisar inicialmente uma curva $I \times V$ típica de uma célula solar tipo homojunção, como na figura (2-7).

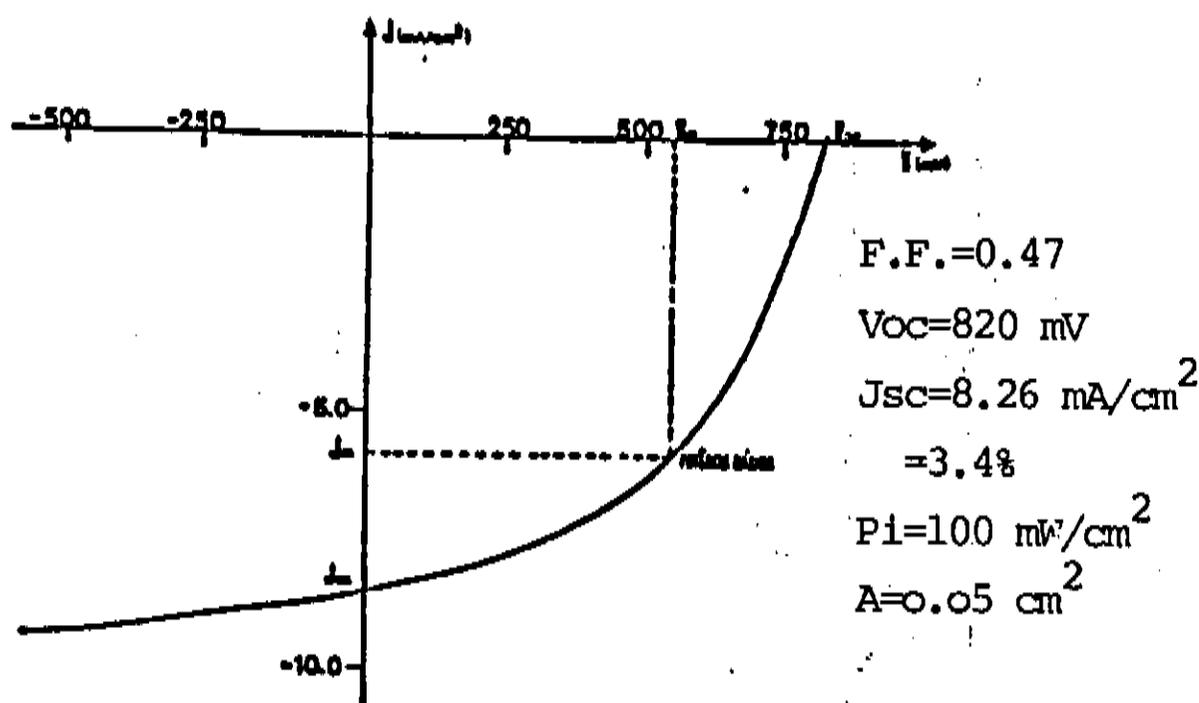


Figura (2-7) Curva $I \times V$ sob iluminação AM1 para uma estrutura tipo p-i-n. (Ref. 46).

Curvas similares foram obtidas para todas as outras células desta série. Os principais parâmetros destes dispositivos estão listados na tabela (1-7).

Podemos obter as seguintes conclusões a partir desta curva.

(a) O fator de forma ("Fill Factor"), é razoável ($\sim 50\%$) embora deva

ser melhorado, pois um grande problema quando tentamos aumentar a área da célula.

(b) De acordo com a discussão realizada no item 7-2, a Voc é muito boa, oscila entre 840-875 mV. Para obtermos uma melhora neste valor, teríamos que mudar a estrutura e controlar o processo de deposição das camadas dopadas, para diminuir Δf_n e Δf_p .

(c) A planicidade de curva para tensões reversas implica em baixas correntes de perda. Isto significa que temos pouca recombinação de portadores, ou seja, quase todos os portadores gerados pela radiação na camada intrínseca são coletadas.

(d) A J_{sc} é razoável ($\sim 8.0 \text{ mA/Cm}^2$), para este tipo de estrutura, embora deve ser aumentada para valores de $\sim 16 \text{ mA/Cm}^2$ sob iluminação AM1.

(e) A η desta amostra é muito baixa devido principalmente a grande absorção na camada frontal (a-Si:H:B).

Com o objetivo de melhorar a eficiência dos dispositivos nos mudamos a estrutura da camada-p (utilização de a-SiCx:H como material "janela"), melhor controle do processo e otimização das espessuras das camadas p e i.

Após otimizarmos cada uma das camadas da heterojunção no sistema de deposição modificada, nós passamos a fabricar estes dispositivos. As curvas IxV das primeiras células apresentavam uma forma do tipo S sob iluminação AM1 como pode ser vista na figura (3-7). No escuro

a curva $I \times V$ apresenta um formato normal.

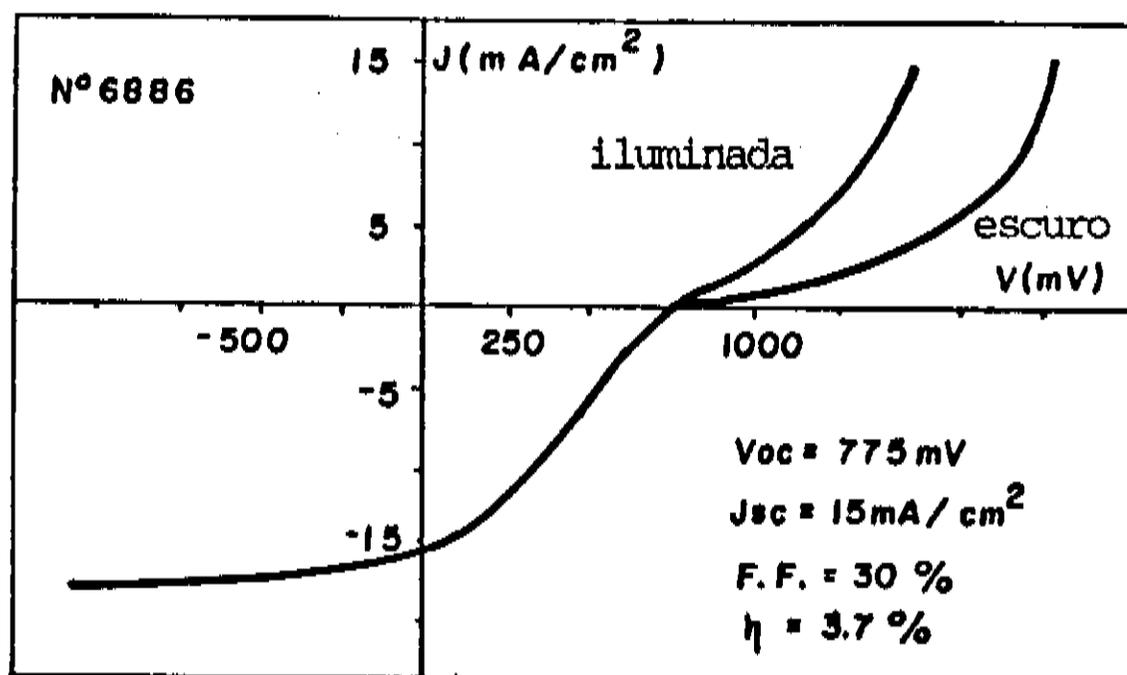


Figura (3-7) Curva $I \times V$ apresentando a forma em S para uma célula solar tipo heterojunção. (a-SiCx:H:B).

Em um trabalho recente, Niemann et al [44] investigando as características elétricas de heterojunções tipo a-SiCx:H/a-Si:H obtém um comportamento semelhante para a curva $I \times V$, mas utilizando uma camada janela dopada com fósforo, e além disso eles não observaram este comportamento para camadas dopadas com Boro, como em nosso dispositivo. Segundo estes pesquisadores, a descontinuidade das bandas na junção (devido a diferença entre os gaps dos materiais), atua como uma barreira para elétrons na banda de condução, como na figura (4-7).

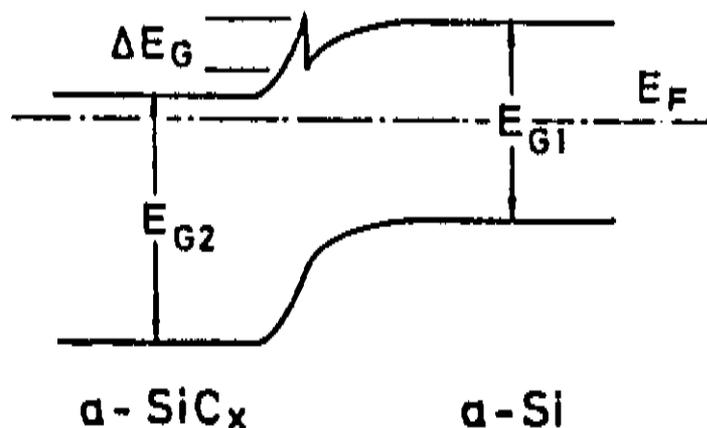


Figura (4-7) Diagrama das bandas de energia da heterojunção com o carbeto dopado com fósforo. (ref.44).

Nós acreditamos que esta forma em s na curva $I \times V$ das células solares esteja relacionada com a dopagem das camadas n e p .

Suponhamo-nos que a camada- p esteja mal dopada como na figura (5-7). Devido ao entortamento das bandas provocadas pela polarização direta ($V > 0$), surgirá uma barreira que impedirá o fluxo de buracos criados pela radiação para fora da camada i , provocando um "empilhamento" de buracos próximos a junção $p-i$ que leva a uma redução na V_{oc} e ao início de uma saturação da fotocorrente ($V = V_{oc}$). Se continuamos a aumentar a tensão ($V > V_{oc}$), a barreira se tornará mais fina e os buracos irão tunelar e ser coletados pelo contato e a curva voltará a forma normal. Para polarização reversa ($V < 0$), o efeito de barreira é diminuído e também temos uma forma normal para a curva $I \times V$.

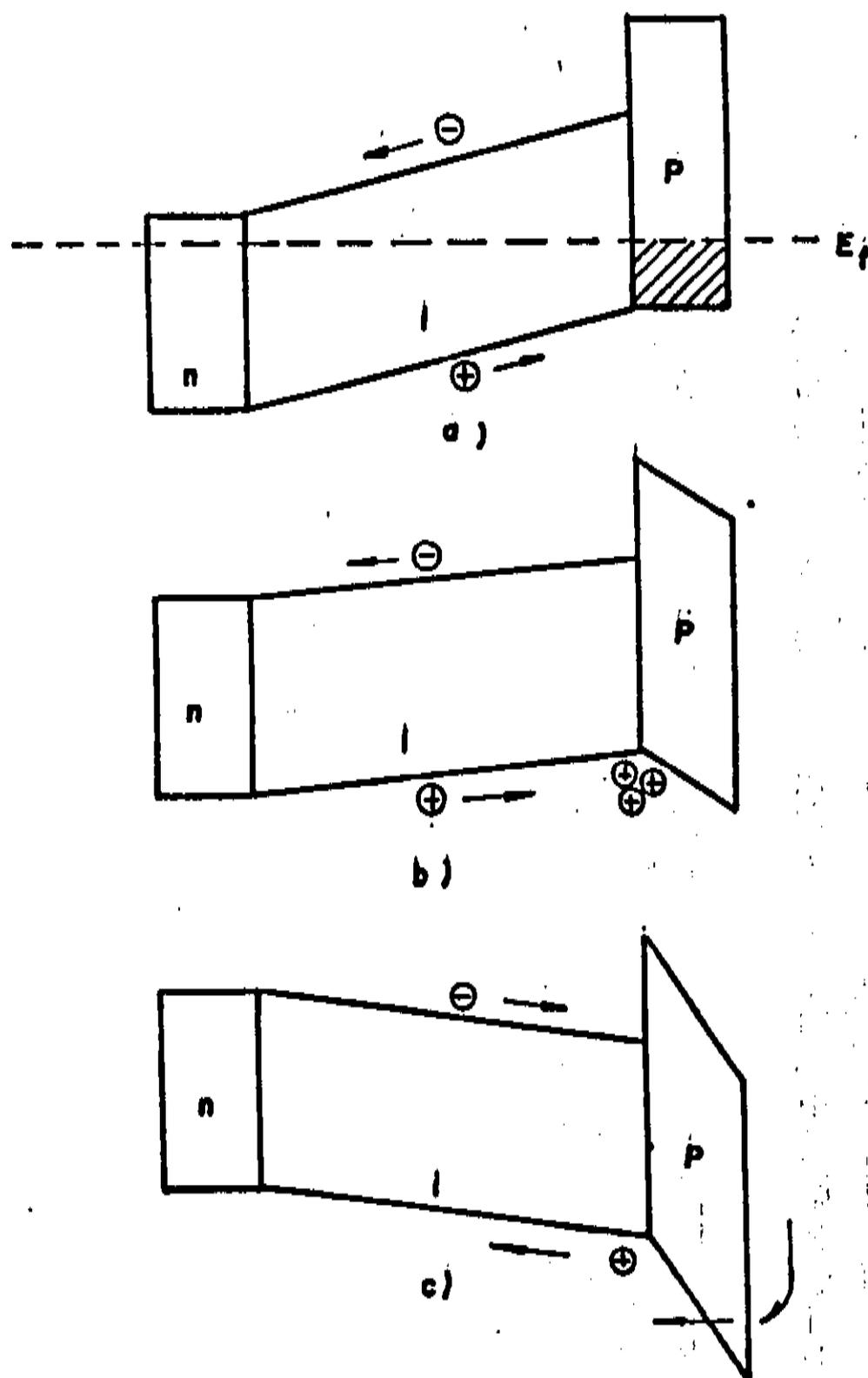


Figura (5-7) Esquema do diagrama de bandas da heterojunção para camada p mau dopada.

Para tentar solucionar este problema, nós voltamos a depositar uma série de camadas de a-Si:H dopadas com fósforo e de a-SiCx:H

dopadas com boro. Após otimizarmos a dopagem destas camadas (veja capítulo 5), nos voltamos a fabricar as células solares.

Na figura (6-7) mostramos uma curva $I \times V$ normal de uma célula solar tipo heterojunção. Nós vamos analisar e comparar os resultados obtidos para este dispositivo com os obtidos para a homojunção anterior.

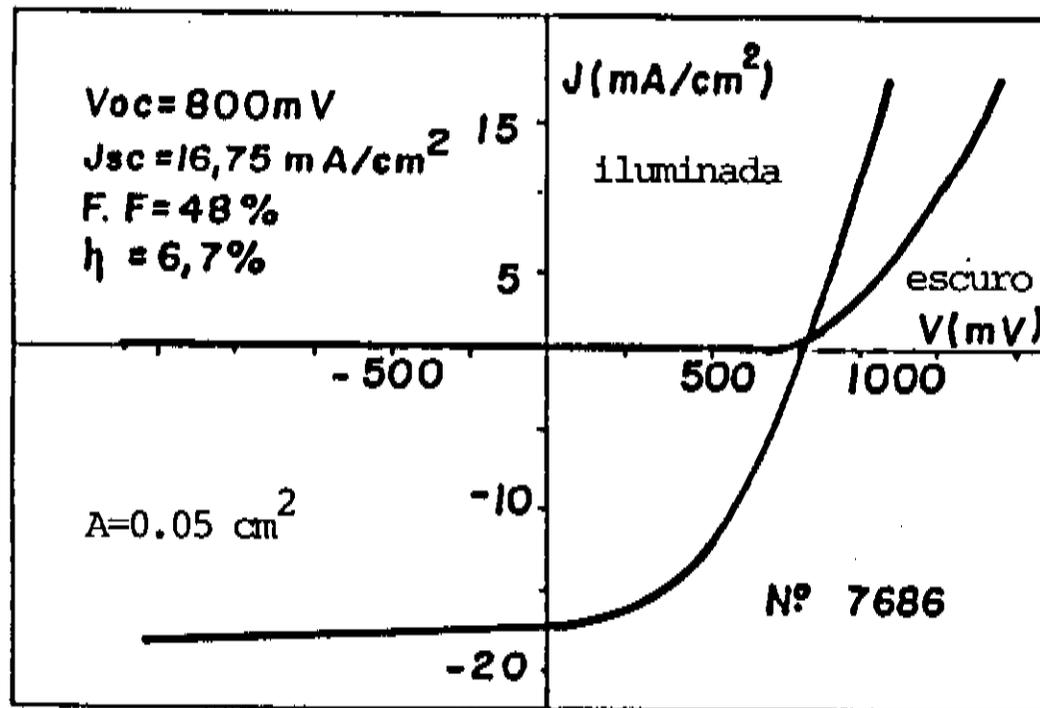


Figura (6-7) Curva $I \times V$ sob iluminação AM1 para uma célula solar tipo heterojunção.

Curvas similares foram obtidas para todas as outras células desta série. Os principais parâmetros destes dispositivos estão listados na tabela (II-7).

As seguintes conclusões podem ser obtidas a partir desta curva.

(a) O fator de forma ("FILL FACTOR"), continua apenas razoável ($\sim 50\%$) e deve ser melhorado. Para isto é necessário aumentar o V_{oc} , otimizando

do a espessura da camada p e melhorando a dopagem.

Nº	Voc (mV)	Jsc (mA/Cm ²)	F.F %	η %	td i	td n	td p	[B ₂ H ₆] [CH ₄ +SiH ₄] %	[PH ₃] [SiH ₄] %	Obs.
4585	375	8,16	-	-	25'	1'10"	2'	0,066	0,40	normal
4685	800	14,03	38	4,5	23'	3'	60"	0,066	0,40	-
4885	800	8,16	20	-	21'	3'	1'30"	0,066	0,40	forma-S
5185	800	5,8	30	-	23'	3'	3'30"	0,090	0,40	-
0286	830	6,0	40	2,0	23'	3'	2'15"	0,090	0,40	-
0886	750	3,0	32	-	20'	3'	2'50"	0,13	0,40	S
1086	740	10,0	30	-	20'	3'	2'30"	0,27	0,40	S
1186	250	2,0	20	-	20'	5'	5'	0,045	0,40	S
1786	500	10,0	27	-	20'	3'30"	45"	0,44	0,40	S
1986	825	12,0	29	3,0	20'	3'30"	45"	0,27	0,48	S
5386	687	14,5	41	4,0	20'	3'30"	45"	0,29	1,60	S
5586	750	13,5	38	4,0	20'	3'30"	45"	0,78	1,60	S
5686	775	16,3	42	5,6	21'	3'30"	45"	0,82	1,60	-
5886	725	15,0	40	4,6	21'	3'30"	45"	0,84	1,60	-
5986	778	15,0	42	5,2	21'	3'30"	45"	0,81	1,60	S
6586	775	14,5	45	5,2	21'	3'30"	45"	0,78	1,60	-
6686	775	12,5	35	3,6	17'	3'30"	45"	0,80	1,50	S
6886	775	15,0	30	3,7	21'	4'	45"	0,77	1,61	S
7386	788	11,0	30	-	21'	3'30"	46"	0,80	1,60	S
7486	775	15,0	40	4,9	21'	4'	46"	0,80	1,62	-
7586	687	12,0	42	3,7	15'	3'30"	46"	0,80	1,62	-
7686	800	16,75	48	6,7	19'	3'30"	46"	0,80	1,62	-
8686	830	15,0	45	5,8	19'	3'30"	46"	0,80	1,62	-

Tabela II-7) Características elétricas das células solares tipo heterojunção. $A = 0.05 \text{ cm}^2$.

(b) A Voc caiu bastante em relação a homojunção. Encontra-se na faixa entre 775-825 mV contra ~850mV obtidos anteriormente. Esta queda é devido a dificuldade de se dopar bem o carbeto de silício. Para Obtermos uma melhora na Voc devemos controlar melhor o processo de deposição das camadas dopadas e a espessura da camada p.

(c) A Jsc é excelente ($\sim 16\text{mA}/\text{cm}^2$). Este resultado foi obtido graças a utilização de carbeto como material janela. Este valor está, entre os melhores obtidos na literatura e é ele que garante a boa eficiência do dispositivo.

(d) A planicidade da curva para tensões reversas continua boa, o que implica em baixas correntes de perda.

(e) A eficiência dos dispositivos encontra-se entre 6 -7%. Para o tipo de sistema de deposição (reator de descarga luminescente com uma camara), este é praticamente o valor máximo que pode ser obtido. Para melhorar a eficiência será necessário mudar o material e a geometria dos contatos, controlar melhor o processo de deposição e de limpeza e otimizar a espessura das camadas.

7-4-2) RESPOSTA ESPECTRAL.

As células solares são dispositivos bipolares, cuja eficiên-

cia na operação depende da extração de ambos os portadores fotogerados no semicondutor. Como já foi dito no capítulo 6, as células utilizam o campo elétrico criado na junção para separar os portadores fotogerados.

O campo elétrico interno pode ser estimado de seguinte modo:

$$E \approx \frac{W}{\mu \tau}$$

Onde:

E = Campo elétrico interno

S = Espessura da camada ativa

μ = Mobilidade dos portadores

τ = Tempo de vida

Como no a-Si:H o produto $\mu\tau \approx 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$, e supondo uma espessura para a camada ativa de 5000 \AA , temos que um campo elétrico $E \approx 5 \times 10^4 \text{ Vcm}^{-1}$.

Devido a grande absorção óptica de a-Si:H, uma alta densidade de pares elétron-buraco são gerados na região das junções. Estes pares fotogerados são separados pelo campo elétrico e coletados pelos eletrodos.

A eficiência quântica de coleção é um parâmetro fundamental para se calcular as propriedades de transporte do dispositivo e é definida como a percentagem de pares elétrons-buracos geradas por fóton incidente que são coletadas pelo circuito externo.

Uma resposta em frequência típica é mostrada na figura (7-7) para uma homojunção VIDRO/ITO/p-i-n.

O decréscimo na eficiência de coleção para grandes comprimentos de onda, é causado pela diminuição do coeficiente de absorção do a-Si:H (camada 1) como pode ser visto na figura (3-3), e que esta relacionada com o "gap" do material.

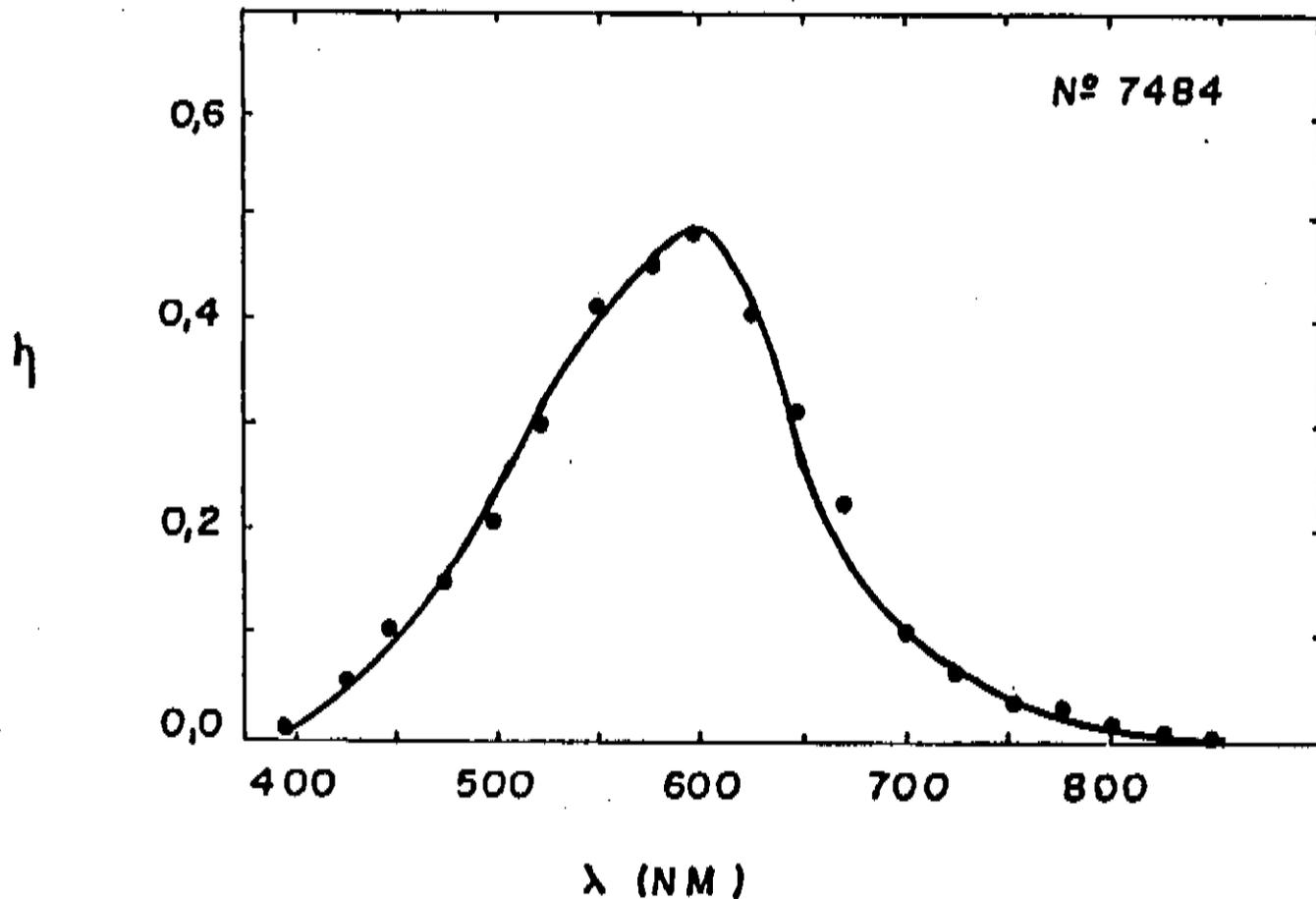


Figura (7-7) Eficiência quântica de coleção como função do comprimento de onda para uma homojunção VIDRO/ITO/p-i-n.

Para comprimentos de onda curtos existem dois fatores que podem estar contribuindo para a baixa eficiência de coleção desta curva.

(a) Absorção da luz na camada dopada anterior.

(b) A reflexão da luz na superfície frontal aumenta para comprimentos de onda pequenos.

A eficiência de coleção pode ainda ser reduzida por recombinação no volume do semiconductor.

A eficiência quântica relativa (EQR), definida como a razão entre a eficiência quântica de coleção sob polarização (direta ou reversa), e a eficiência quântica de coleção em condições de curto circuito, fornece-nos informações adicionais sobre o transporte dos portadores.

A seguir faremos a análise de uma curva típica de eficiência quântica relativa (figura (B-7)).

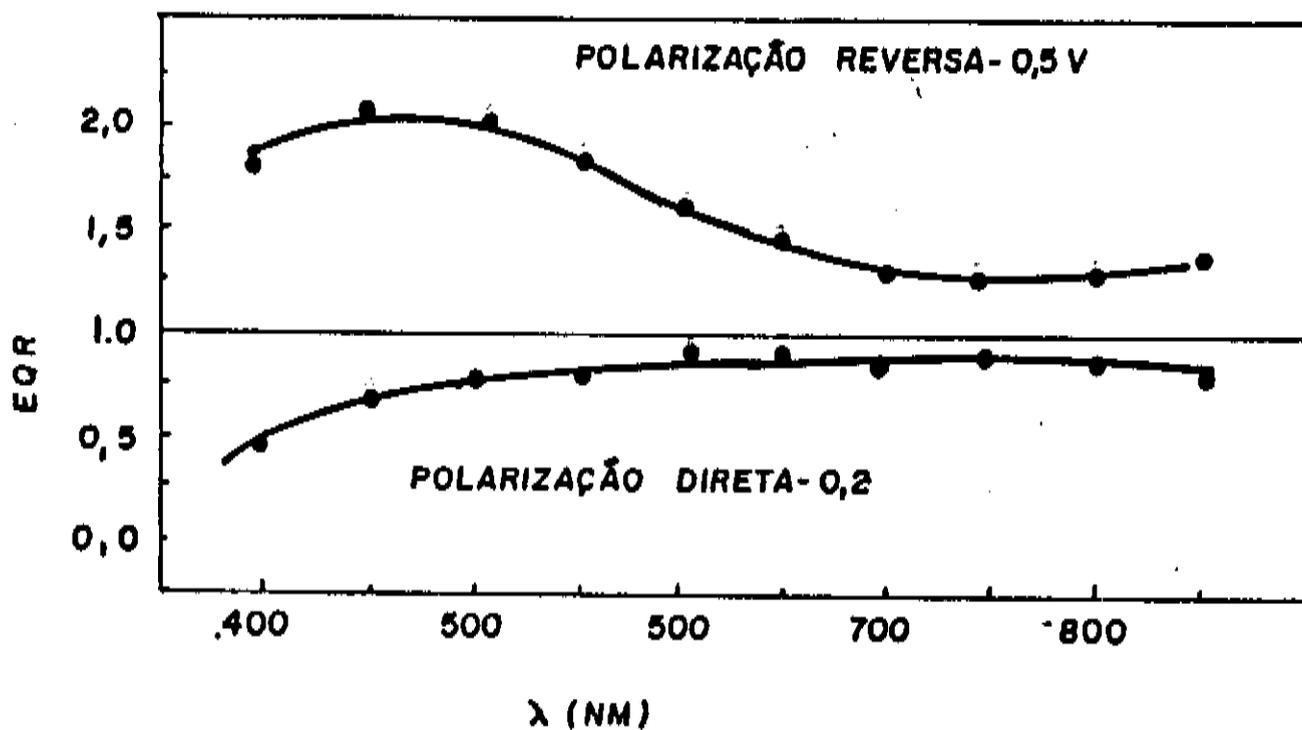


Figura (B-7) EQR contra comprimento de onda para uma célula p-i-n/substrato iluminada pelo lado n.

(a) O campo elétrico é fraco ($\mu [E \ll W)$), manifestado pela forte depen-

dência da EQR com a polarização aplicada, ou ainda a fraqueza do campo elétrico pode ser devida a uma grande espessura da camada intrínseca (não otimizada), bem como uma grande densidade de estados no gap do material, provocada pela contaminação com átomos de fósforo ($\mu\tau$ pequeno) re. A grande variação que ocorre para polarização reversa (-0.5V), pode indicar uma forte recombinação no volume do semiconductor.

(b) A forte dependência da EQR para comprimentos de onda curtos pode ser um indicativo do tipo de portador que está limitando a performance da célula $\mu_p\tau_p \ll \mu_n\tau_n$, como veremos a seguir [45].

Os portadores criados próximos da junção $n^+ - i$ pelos fótons de menor comprimento de onda são buracos que tem de "caminhar" até a junção $i - p^+$, e elétrons que tem de atingir a junção $n^+ - i$, que são facilmente coletados. Já os buracos tem de percorrer toda a camada i para atingir o lado- p . Neste trajeto eles possuem uma grande probabilidade de se recombinar. Isto os torna fortemente dependentes do campo elétrico externo, com polarização positiva ou negativa.

A figura (9-7) compara a EQR as amostras de numeros 0185 e 0285 fabricadas no sistema de deposição original. As camadas intrínsecas desta célula possuem espessuras aproximadamente iguais (5000 Å), considerando que o tempo de vácuo feito entre a deposição das camadas p e i na 0285 foi muito maior do que na 0185. Podemos observar que a EQR da amostra 0285 depende muito menos do campo elétrico aplicado do que a EQR da amostra 0185. Isto poderia ser explicado por uma baixa densidade de estados na camada i (devido a menor contaminação por boro residual), permitindo que o campo elétrico se estenda praticamente por toda

a camada intrínseca.

Este tipo de contaminação residual foi eliminado graças as modificações introduzidas no sistema de deposição original e ao melhor controle do processo de deposição (capítulo 4).

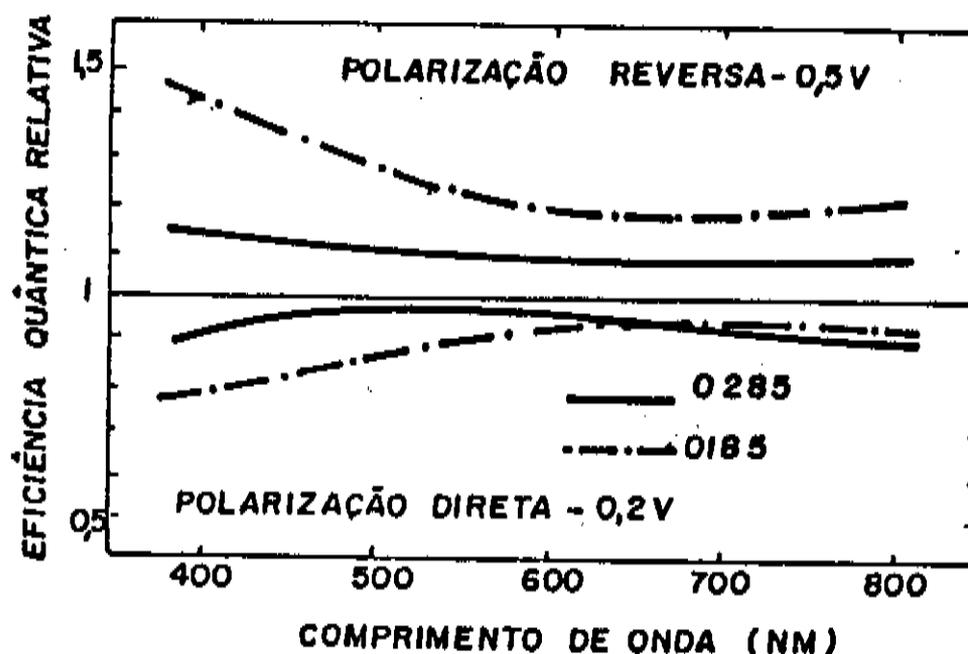


Figura (9-7) EQR contra comprimento de onda para as amostras 0185 e 0285. (ref.46).

Já a amostra 7384 (figura 10-7), apresenta uma camada intrínseca completamente depletada, sendo sua baixa eficiência devida provavelmente, a pequena absorção da radiação na camada intrínseca, já que esta é bastante fina (2600 \AA).

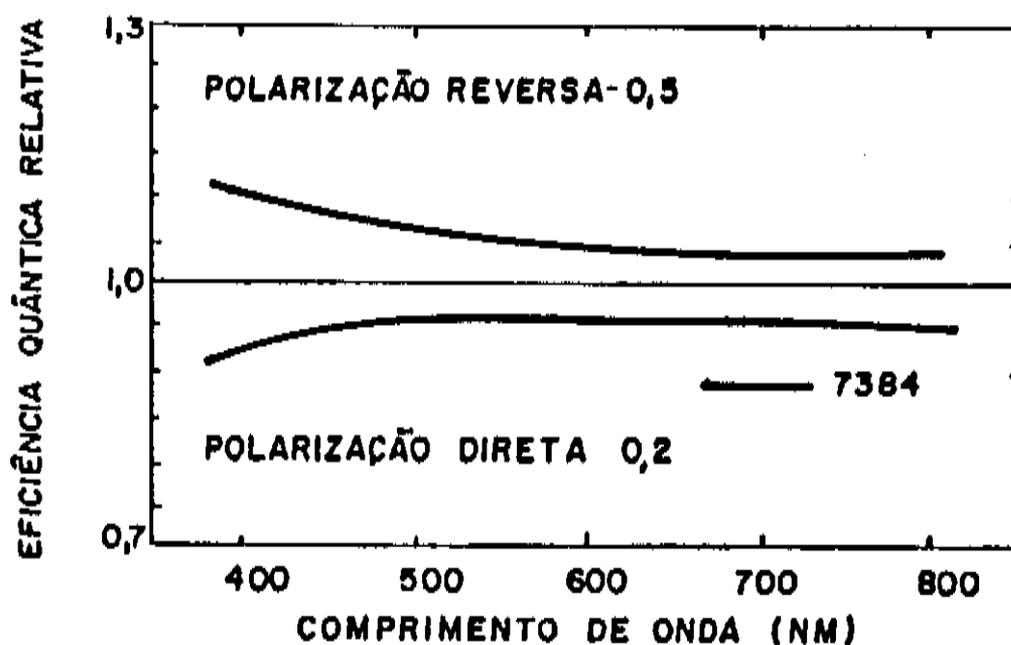


Figura (10-7) EQR contra comprimento de onda para a amostra 7384. (Ref. 46).

A figura 11-7 compara duas amostras de espessuras aproximadas (7000 Å), uma do tipo VIDRO/ITO/p-i-n (0185) e a outra do tipo VIDRO/ITO/n-i-p (6684). (Em ambas aparece a dependência da EQR com a polarização na primeira junção ($p^+ - i$ e $n^+ - i$), respectivamente, confirmando o problema da contaminação residual por boro e fósforo que ocorre após a deposição da camada dopada, seja do tipo-p ou tipo-n, que degradam as propriedades elétricas da camada intrínseca depositada logo em seguida [46]).

Como já foi dito na seção 5-2-2, a polarização do substrato durante a deposição influencia grandemente a incorporação de fósforo e boro em sítios eletricamente ativos portanto é de se esperar resulta-

dos diferentes (no que diz respeito a eficiência das células), so durante a deposição da camada o substrato é polarizado positiva ou negativamente.

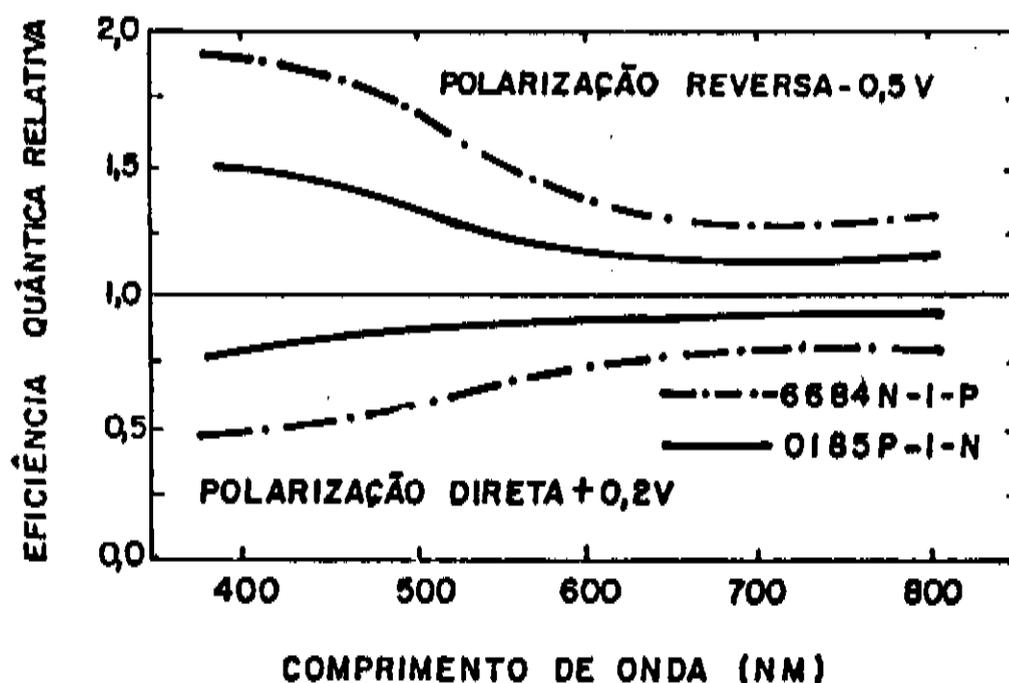


Figura (11-7) EQR contra comprimento de onda para a amostras 6684 e 0185 (Ref. 46).

Uma análise das curvas da figura (12-7) indicam que os portadores limitantes são os elétrons [42]. Como estas células são do tipo VIDRO/ITO/p-i-n (iluminadas pelo lado-p), o boro depositado sobre as paredes do reator é incorporado ao filme durante o crescimento da camada intrínseca. A dependência da EQR para a amostra 0885 cujo substrato foi polarizado negativamente durante o crescimento da camada intrínseca é muito mais importante do que o da amostra 7384, crescida com o substrato aterrado [47].

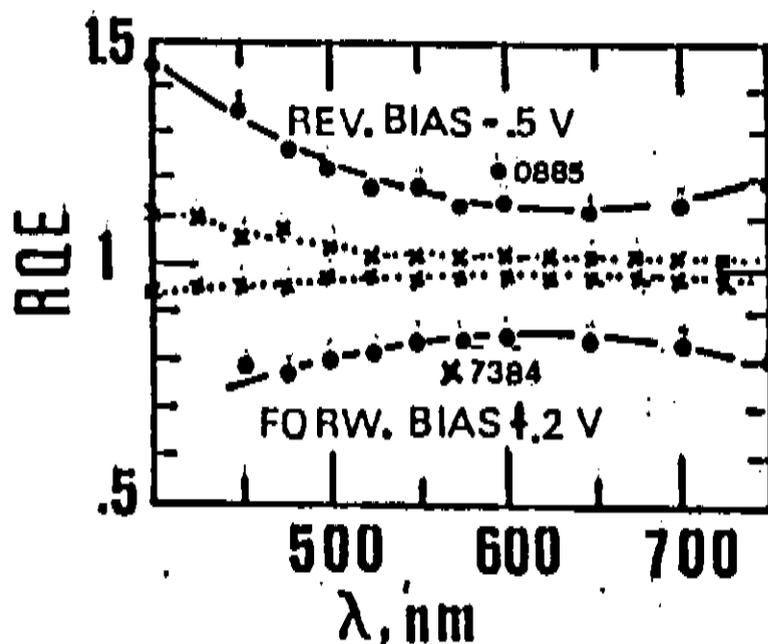


Figura (12-7) EQR contra comprimento de onda para as amostras 7384 e 0885 [47].

Como era de se esperar, um substrato negativamente polarizado aumenta a incorporação de boro, reduzindo o produto $\mu\tau$ para os elétrons. Embora estes resultados sejam coincidentes com os da seção 5-2-2 eles não são conclusivos. Um aumento na densidade de estados devido ao forte bombardeamento ($eV_{sp} = 135$ eV), também pode causar uma degradação da EQR, sendo necessário mais experimentos para desacoplar os dois efeitos.

CAPÍTULO 8

CONCLUSÕES

Este trabalho permitiu-nos obter conclusões importantes que podem ajudar no estudo do material (a-Si:H), e no desenvolvimento do dispositivo.

Verificamos que este tipo de material é fortemente dependente das condições de deposição e da presença ou não de hidrogênio e outros elementos incorporados a ele. Isto implica em se dar uma grande importância ao controle dos parâmetros de deposição (pressão, fluxo de gases, temperatura e polarização do substrato, tensão pico a pico, alto polarização, etc...), durante o crescimento das camadas intrínseca e dopadas. Quanto a presença de impurezas, observamos o importante papel do hidrogênio na remoção de estados do "Gap" (defeitos). O a-Si:H apresenta ainda impurezas tais como: Oxigênio, carbono, nitrogênio, cloro e fluor [26]. A contaminação devida a estas impurezas pode ser minimizada com alguns procedimentos desenvolvidos por nós:

- Aquecimento das paredes do reator.
- Utilização de uma linha para cada tipo de gás.
- Confinamento do plasma para diminuir a adsorção de espécies sobre as paredes do reator.
- Deposição de uma camada de proteção no reator antes de iniciar a deposição da camada intrínseca.

Observamos que para cada camada (p, i ou n), existem condições ótimas de deposição, que permitem a obtenção de filmes com boas

propriedades ópticas, mecânicas (livres de stress), e eletrônicas.

A análise composicional Auger detectou apenas silício e argônio (provavelmente devida a própria análise que usa um feixe de argônio para desbastar o a-Si:H), e pequenas quantidades (abaixo de 1%), de carbono, oxigênio e nitrogênio.

Observamos uma grande variação no Gap óptico dos carbetos (E_{opt}) com o aumento da razão de metano na mistura ($CH_4 + SiH_4$). Este resultado, mais os obtidos para o comportamento da condutividade contra esta mesma razão, é que nos permitiu escolher as condições de deposição para a camada "janela" (a-SiCX:H:B), do dispositivo fotovoltaico (veja apêndice II).

Notamos também que a polarização do substrato durante o crescimento do filme tem uma grande influência na eficiência de dopagem, tanto com boro como com fósforo. Uma polarização positiva aumenta a condutividade de filmes dopados com fósforo e uma polarização negativa melhora a condutividade das amostras dopadas com boro. Como consequência, aplicando-se uma polarização negativa ao substrato durante o crescimento da camada intrínseca de uma estrutura tipo VIDRO/ITO/p-i-n/Al tem-se um efeito danoso sobre a performance do dispositivo. Isto pode ser interpretado como um aumento na contaminação devido ao boro residual (camada p), que fica adsorvido nas paredes do reator, e que se incorpora ao filme durante a deposição da camada i.

Ao contrário destes resultados, as amostras depositadas no reator modificado (capítulo 4), passaram a apresentar um aumento a condutividade (maior incorporação de boro na camada p), para substratos polarizados positivamente, indicando uma forte dependência das propriedades do material com a geometria do sistema de deposição, o

que concorda com os resultados obtidos por Hotta [32].

Observamos também que as estruturas tipo homojunção apresentam um excelente Voc ($\sim 850\text{mV}$), mas a Jsc é bastante baixa ($\leq 10\text{mA/cm}^2$), devido principalmente a recombinação de portadores na camada ativa (ocasionado pela grande quantidade de defeitos), e ao alto coeficiente de absorção do a-Si:H:B (camada p). Quando mudamos para uma estrutura do tipo heterojunção, a Jsc aumentou (passou de $\sim 8\text{mA/cm}^2$ para $\sim 16\text{mA/cm}^2$), devido ao fato de usarmos uma camada "janela" (a-SiCx:H:B). Esta camada possui um grande "Gap" óptico (e um pequeno coeficiente de absorção), tornando desprezível a absorção da radiação no lado-p. Isto aumenta o fluxo de fótons incidentes que chegam a camada i, provocando um aumento na Jsc. Já a Voc diminui, e isto pode estar relacionado com a não otimização da espessura da camada p, e com a dificuldade em se dopar o a-SiCx:H.

Este mesmo comportamento para a curva IxV foi observado por nós em heterojunções do tipo a-SiCx:H:B/a-Si:H, devido a uma barreira que impede o fluxo de buracos para fora da camada i, ocasionando um "empilhamento" dos buracos próximos a junção p-i. Isto provoca uma redução na Voc e a saturação na fotocorrente. Nos acreditamos que esta anomalia na curva I x V, esteja relacionada com a dopagem das camadas n e p, já que ao otimizarmos a dopagem destas camadas, nos passamos a obter dispositivos com curva I x V normal. Niemann et al [41] obtém resultado semelhante.

Concluindo, estas mudanças introduzidas no sistema e nas condições de deposição, possibilitaram-nos obter dispositivos cujas melhores características são:

- Fill Factor de 50% ;
- Voc entre 775 e 825 mV;
- Jsc de aproximadamente 16 mA/cm^2 .

Estes valores fornecem dispositivos com eficiência entre 6 a 7%, que podem ser consideradas como muito boas para este tipo de reator (uma câmara), e de estrutura.

Esta eficiência é praticamente a máxima que pode ser obtida com este reator. Como o principal objetivo é melhorar a eficiência do dispositivo, podemos sugerir como continuação deste trabalho, a construção de um novo reator com tres câmaras, para que cada camada seja feita em câmaras diferentes, evitando a contaminação cruzada. Deverão também ser introduzidas determinadas mudanças na estrutura, principalmente nos contatos, para que possamos melhorar ainda mais a eficiência destes dispositivos.

REFERENCIAS

- [1] M.H.Brodsky. In Amorphous Semiconductors, Topics in Applied Physics. 36, Springer, Berlin (1981).
- [2] N.F.Mott and E.A.Davis. In Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. Clarendon Press, Oxford (1971). Chap.7 and chap.9.
- [3] H.Fritzsche and S.R.Ovshinsky. J.Non-Cryst. Solids. 2, 148 (1970).
- [4] A.E.Owen. Glass Ind. 48, 637 (1967).
- [5] S.C.Moss and J.F.Graczyk. Proceedings of the 10th Int. Conf. on the Physics of semiconductors, Cambridge, Mass., Ed: S.P.Kecler, J.C.Hemel and F.Stern. USAEC, Washington (1970). p.658.
- [6] D.Wearle and M.F.Thorpe. Phys. Rev., B4, 2508 (1971).
- [7] P.W.Anderson. Phys.Rev., 109, 1493 (1958).
- [8] N.F.Mott. Phylos.Mag. 22, 7 (1970).
- [9] M.H.Cohen, H.Fritzsche and S.Ovshinsky. Phys.Rev.Lett. 22, 1065 (1969).
- [10] P.G.LeComber and W.E.Spear. Doped Amorphous Semiconductor. Ed: M.H. Brodsky. Topics in Applied Physics. 36, Springer, Berlin (1981). p.253.
- [11] R.C, Chittick, J.H.Alexander and H.F.Sterling. J.Elect.Soc. 116, 77 (1969).
- [12] W.E.Spear and P.G.LeComber. Phylos.Mag. B38, 303 (1978).
- [13] B. Chapman. Glow Discharge Process. John Wiley & Sons. New York (1980).
- [14] G.Turban, V.Catherine and B.Grolleau. Thin Solid Films. 60, 197 (1979).
- [15] I.Haller. Appl.Phys.Lett. 37, 646 (1980).
- [16] M. Taniguchi, M. Hirose, T. Hamasaki and Y. Osaka. Appl. Phys.

Lett. 37,787 (1980).

[17] M.Hirose, T.Hamasaki, Y.Mishima, H.Kurata and Y.Osaka. Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductor. Ed: R.A.Stret (A.I.P., New York) (1980). p.10.

[18] B.A.scott, H.M.Brodsky, D.C.Green, P.B.Kirby, R.M.Piecenyk and E.E.Siminyi. Appl.Phys.Lett.37,725 (1980).

[19] S.Bouquard, D.Erni and J.M.Mayor. Proc. Inter.Symp. of Plasma Chemistry. Edinburgh.(1981).

[20] G.A.N.Connell. Optical Properties of Amorphous Semiconductors. Ed: M.H.Brodsky. Topics in Applied Physics, 36, Springer, Berlin.(1981).p.174.

[21] D.E.Carlson and C.R.Wronsky. Amorphous Silicon Solar Cells. Ed: M.H.Brodsky. Topics in Applied Physics, 36, Springer, Berlin.(1981).p.295.

[22] G.J.Clark, C.W.White, C.C.Allrec. B.R.Appleton, C.W.Magee and D.E.Carlson. Appl. Phys. Lett.31,582 (1977).

[23] B.Von Roedern, L.Ley and M.Cardona. Phys.Rev.Lett. 39,1576 (1976).

[24] A.Madan, P.G.LeComber and W.E.Spear. J.Non-Cryst.Solids, 20,239 (1976).

[25] M.H.Brodsky, M.Cardona and J.J.Cuomo. Phys.Rev.B16,3556 (1977).

[26] F.Alvarez. Rev. Bras.Física., 12,4 (1982).

[27] Mathesson, Tech/Brief, Safe Handling of Phosphine in Low Pressure Reactors.

[28] Polytron-Brasil.

[29] C.C. Tsai, J.C. Knights and M.J. Thompson. J. Non-Cryst. Solids. 66,45 1984).

[30] J.C.Knights and R.A.Lujan. Appl.Phys.Lett.35,244 (1979).

[31] F.Alvarez. Appl. Phys. Lett. 49,9 (1985).

[32] S.Hotta. Japan J.Appl. Phys. 21,5-21-1,289 (1982).

- [33] J.Schmidt, M.Bullot, P.Gauthier, I.Solomon and H.Ranquoc. Philos. Mag. B51,6,581 (1985).
- [34] H.J.Hovel. Solar Cells, Ed: R.K.Willardson and A.C.Beer. Semiconductors and Semimetals.11, Academic Press, New York (1975) Chap.3.
- [35] J.G.Fossem. Sandia Laboratories, Energy Report, SLA-740173, June (1974).
- [36] C.T.Sah, R.N.Noyce and W.Shockley. Proc.IRE, 45,1228 (1957).
- [37] S.C.Choo. Solid State Electron. 11,1069 (1968).
- [38] A.G.Milnes and D.L.Feucht. Heterojunctions and Metal-Semiconductor Junctions. Academic Press, New York. (1972).
- [39] J.I.Pankove. Optical Properties of Semiconductors. Dover, New York. (1971).
- [40] M.Wolf and K.Rauschenbark. Adv. Energy Conv.,3, 455 (1963).
- [41] D.E.Carlson and C.R.Wronsky. Appl. Phys. Lett.28,671 (1976).
- [42] Y.Uchida. Amorphous Semiconductor Technologies & Devices. Ed: Y. Hamakawa. North-Holland Publishing Co. (1984).
- [43] Y.Tawada, H.Okamoto and Y.Hamakawa. Appl.Phys.Lett. 39,237 (1981).
- [44] E.Niemann, R.Fischer, D.Leidich and B.Linhart. J. of Non-Cryst. Solids.
- [45] V.Dalal and F.Alvarez. J. de Physique. 42,C4-491 (1981).
- [46] C.A.C.Mendonça, A.L.Gobbi e F.Alvarez. Anais do V Simposio Brasileiro de Microeletronica. São Paulo , Julho (1985).
- [47] F. Alvarez, I. Chambouleyron, A.L.Gobbi, C.Mendonça and F.L. Castro. J. Non-Cryst. Solids. 77&78,527 (1985).

ON THE INFLUENCE OF AN EXTERNAL D.C. SUBSTRATE BIAS ON BORON
AND PHOSPHORUS DOPING EFFICIENCIES IN a-Si:H

F. ALVAREZ, I. CHAMBOULEYRON, A. GOBBI, C. MENDONÇA and F. L.
CASTRO

Institute of Physics, UNICAMP, P.O. Box 6165, Campinas, S.P.,
13.100 Brazil.

The influence of a substrate D.C. polarization on the doping efficiency in a-Si:H is reported. Intrinsic layers of solar cells and n-i-n structures were also grown under different substrate polarizations and their influence on i-layer properties is discussed.

1. INTRODUCTION

This work refers to the influence of an external D. C. bias on the doping efficiency of boron and phosphorus impurities in hydrogenated amorphous silicon produced in a conventional R.F. capacitively coupled glow discharge system. In our experiments a strong dependence of the doping efficiency with the D.C. substrate bias (V_s) was observed. However, intrinsic material grown under different bias conditions in our laboratories, show widely varying properties and thus make it difficult to identify the reasons for the improvement in the doping efficiencies. In the attempt to separate the effects n-i-n sandwiches, p-i-n solar cells and doped samples fabricated under different V_s were studied. In sandwich type samples the density of states near midgap was determined as a function of V_s . In solar cells the spectral response and the mobility-recombination time product $\mu_h \tau_r$ for excess carriers were also studied as function of V_s .

Generally, in an asymmetric capacitively coupled glow discharge system, the powered electrode is negatively self-polarized. However, using a suitable fixed electrode area and an external D.C. power supply, it is possible to increase (positive) or decrease (negative) the D.C. potential of the powered electrode. In Table I the V_s values used during the growth of the studied samples as well as other important parameters are listed.

2. EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the conductivity and activation energy of phos-

phorus doped samples as a function of external V_s . For boron doped samples a maximum conductivity (not represented) of $6 \times 10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ is attained at $V_s = -100\text{V}$. The minimum activation energy for boron doped samples is 0.26eV. Thus, a suitable positive (negative) substrate bias improves electronically active phosphorus (boron) incorporation.

In Figure 2 the Relative Quantum Efficiency (RQE) of p-i-n cells, defined as the collection quantum efficiency under forward (reverse) bias divided by the collection quantum efficiency under short circuit conditions is shown. An analysis of these curves indicate that the limiting carriers are electrons⁽¹⁾. As the cell fabrication started with the p-layer, part of the residual boron deposited in the reactor walls is incorporated to the film during the i-layer growth. The wavelength dependence of the RQE of sample NB8 (grown onto a negatively biased substrate) is much stronger than that of sample G73 (grown onto a grounded substrate). Consequently, a negatively biased substrate increases boron incorporation reducing the $\mu\tau$ product for electrons. However, an increasing density of states due to a strong bombardment can also cause a degradation of the RQE (see substrate-plasma potential values in Table I).

TABLE I

DEVICE	SAMPLE	L i-layer thickness (Å)	Sub.bias $-V_s$ (V)	Mean Value Subs.Plasma Potential $-V_{sp}$ (V)	Density of States $G(E) (\text{eV}^{-1} \text{cm}^{-3}) \times 10^{16}$ $E_c - E_f = 0.56\text{eV}$	$\mu h \tau_r$ $\times 10^{-9}$ ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1}$)
Al/p ⁺ i-n ⁺ /	NB8	3000	- 88	- 158	-	-
ITO/7059	G73	2800	0	- 75	-	-
Al/n ⁺ -i-n ⁺ /	09	6200	-100	- 151	(2.5 ± 0.5)	-
SS	14	8400	- 50	- 80	(2.5 ± 0.5)	-
Al/n ⁺ -i-n ⁺ /	06	11000	0	- 77	(2.0 ± 0.5)	-
ITO/7059	12	8500	+ 31	- 69	(3.5 ± 0.5)	-
Al/p ⁺ -i-n ⁺ /	0885	3046	- 88	- 158	-	0.84
ITO/7059	0485	4000	- 95	- 145	-	0.90
	1185	6125	- 45	- 82.5	-	3.2
	7484	5400	0	- 76	-	2.8
	0585	5300	+ 28	- 66	-	3.0
	0385	6300	+ 29	- 68	-	4.4
	1385	4260	+ 50	- 83	-	1.54
	0785	3500	+ 15	- 75	-	1.26

In order to measure the density of states, the i-layer of sandwiched samples n^+-i-n^+ were grown in similar conditions than those used in the deposition of the i-layer of the p-i-n structures (Table I). The DOS was obtained using the Space Charge Limited Current method (2). The DOS values at 0.56eV below the conduction band edge are listed in Table I. In the n-i-n samples, the contamination is due to residual phosphorus deposited on the reactor walls. The measured DOS is probably higher than in p-i-n structures since phosphorus increases the DOS. Figure 2 shows that the RQE of sample NB8 is approximately 40% higher than that of

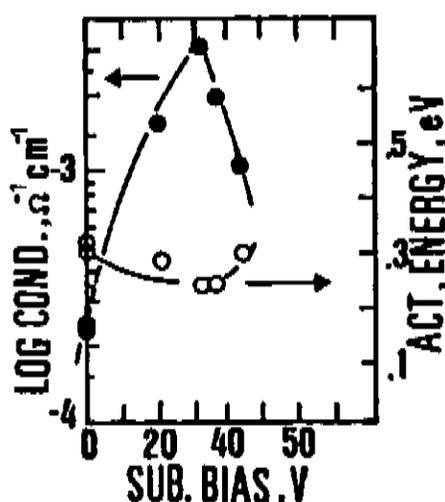


FIGURE 1

Conductivity and Activation energy vs. Substrate Bias for phosphorus doped samples. A constant -0.3 Vol. % of PH_3/SiH_4 gaseous mixture was used for doping.

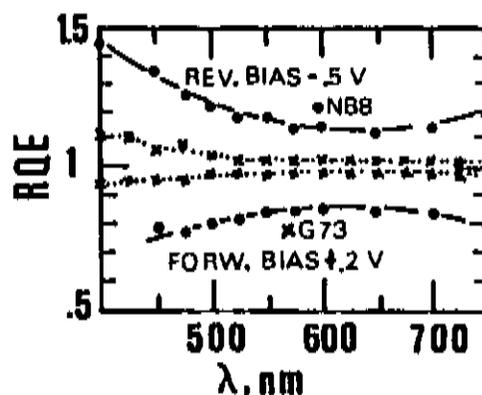


FIGURE 2

Relative Quantum Efficiency vs. Wavelength for reverse and forward bias. The i-layer were grown as indicate in Table I.

sample G73 for short wavelength photons. A rough calculation assuming: a) that the RQE is proportional to the depletion region width (W), b) the abrupt junction approximation and c) that W extends only in the i-layer, shows that in order to account for the 40% difference in the RQE the DOS of sample NB8 should be three times larger than that of sample G73. However, the measured DOS in n-i-n samples with the i-layer grown under similar polarization conditions as those of NB8 and G73 are not much different. This suggest that the RQE degradation is not mainly coming from a severe ion damage.

The $\mu_{h\tau_r}$ product for p-i-n structures was evaluated by the junction recovery technique (3), at the voltage where ~ 63% of the stored charge is recovered (see Table I). A quadratic dependence of $\mu_{h\tau_r}$ with sample thickness L was observed. However, an approximately constant $\mu_{h\tau_r} L^{-2}$ value was obtained for samples grown onto negatively biased substrates. For positive bias a small decrease in the $\mu_{h\tau_r} L^{-2}$ product was found. This might indicate a trend for positive bias that deserves a more careful investigation.

3. SUMMARY

a. A suitable positive bias on the substrate during film growth enhances the conductivity of phosphorus doped films (Figure 1) and a negatively biased substrate improves the conductivity of boron doped samples.

b. Applying a negative bias to the substrate during growth of the i-layer of glass/ITO/p-i-n/Al structures has a deleterious effect on the performance of the devices. This is interpreted as due to an increased contamination by residual boron. An analysis of Figure 2 allows to deduce that the limiting carriers are electrons.

c. The density of states of i-layers grown onto negatively biased substrates is approximately constant. On the contrary, positively biasing the substrates appears to slightly increase the DOS.

d. The $\mu_{h\tau_r} L^{-2}$ product is essentially constant for intrinsic samples grown onto negatively biased substrates. A slightly smaller value is observed for samples grown onto positively biased substrates, consistent with a smaller boron contamination.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors are indebted to H. Fragnito for helping with the recovery measurements. To V. S. Sundaran who provided part of the equipment for this experiment and reading the manuscript.

REFERENCES

- 1) V. Dalal and F. Alvarez, J. de Phys. 42 (1981) C4-491.
- 2) W. Den Böer, J. de Phys., 42, C-4 (1981), 451.
- 3) R. Könenkamp, A.M. Herman and A. Madan, Appl. Phys. Lett. 46, (4), (1985), 405.

ON THE INFLUENCE OF AN EXTERNAL DC SUBSTRATE BIAS ON BORON DOPING IN AMORPHOUS SILICON CARBIDE

F. Alvarez, A. Gobbi, F.C. Marques and I. Chambouleyron
Instituto de Fisica, UNICAMP, CP 6165, CAMPINAS, SP, 13081,
BRAZIL

ABSTRACT. Past works shows that a DC substrate polarization influences the impurities incorporation in hydrogenated amorphous silicon layers deposited by RF glow discharge. In the present paper these previous results are extended to the case of amorphous silicon carbide films, the final objective being the optimization of the deposition conditions of the window layers in solar cells heterostructures.

1. INTRODUCTION

In the past years considerable effort has been devoted to study the properties of amorphous silicon carbide alloys. Its band gap controllability, doping and photoconductivity properties are unique for its use as a window material in amorphous silicon solar cells heterostructures (1). It is also well documented that the optoelectronic properties of a-Si:C:H films depend strongly on the preparation conditions. However, a unified opinion on which plasma discharge conditions would produce the best material is not yet existent. The substrate temperature and the RF power density (defined as RF power/chamber pressure) are among the most important parameters controlling the film quality (2). The self polarization of the powered electrode is not generally controlled in an asymmetric capacitively glow discharge system, so far the most popular method used in the deposition of amorphous semiconductors for solar cells applications. The ion bombardment of the film, as well as the change of the plasma sheath, are then leaved as uncontrolled parameters. Nevertheless, using a suitable fixed electrode area and an external DC power supply, it is possible to increase (positive) or decrease (negative) the DC potential of the powered electrode and thus change the plasma-substrate potential (3).

In this work, the influence of several deposition parameters on the optoelectronic properties of amorphous silicon carbide were studied. Special emphasis was done on the (photo) conductivity dependence on substrate bias. The methodology follows. First, the optical gap of the material grown onto grounded substrates was investigated as a function of the $(\text{CH}_4)/(\text{SiH}_4 + \text{CH}_4 + \text{Ar})$ gaseous ratio. The use of Ar could not be avoided because the available doping impurities were argon diluted. Second, a material having an optical band-gap of 2 eV was chosen. Its dark and (photo) conductivity was afterwards optimized as a function of the diborane content in the gaseous mixture. Finally, the best boron doped material was deposited under different DC substrate biases.

2. EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 represents the optical gap (determined from a Tauc's type plot) as a function of the gaseous mixture. The methane + silane gaseous mixture flow was kept at approximately 7 sccm during the different runs. As already mentioned, the use of argon could not be avoided when preparing doped films. In the case of undoped material a constant argon flux was

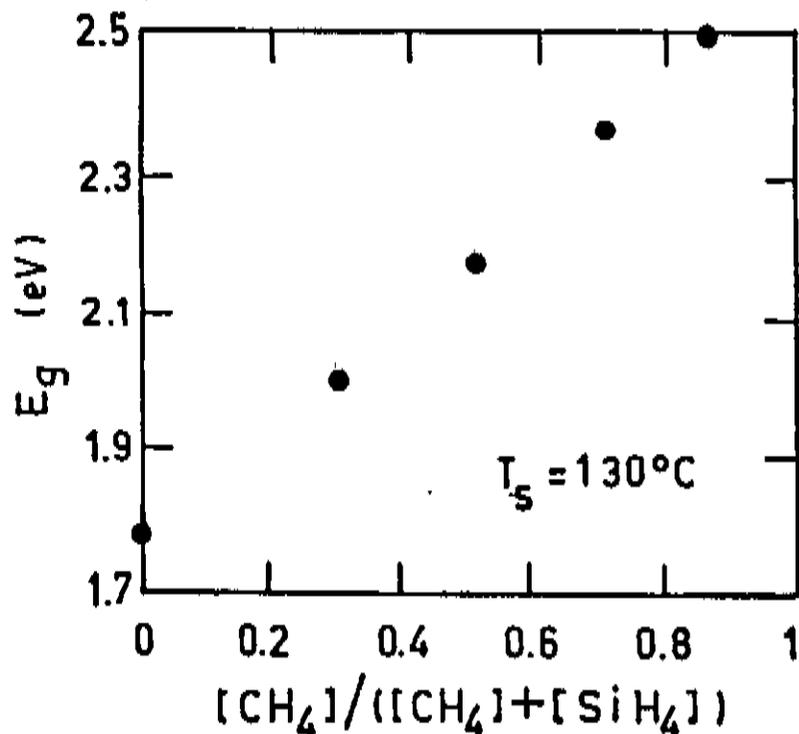


Figure 1. Optical gap vs. the ratio of methane/(methane + silane) in the deposition chamber. The (methane + silane) total flux was kept constant (7 sccm) for the different runs. A constant argon flux (5 sccm) was added to the mixture.

added to the (CH₄ + SiH₄) mixture in order to guarantee plasma conditions similar to those of the doped samples. In this way, excepting their impurity content, the materials will have close composition. The experimental dots of figure 1 correspond to samples grown onto grounded substrates (Corning glass 7059) at 130°C, total flux = 12 sccm, reactor pressure = 50 Pa and an RF power of 2.5 W. The optical gap increases monotonically up to 2.5 eV. The deposition rate however, slowly decreases up to a methane to (methane + silane) ratio of 0.7. For higher ratios it drops drastically. This experimental finding is explained assuming that the growth limiting species is silicon. The above results confirm that the incorporation of carbon has the primary effect of widening the band-gap. In our samples however, infra-red spectra (not displayed) indicate that samples having higher carbon content possess a much higher hydrogen concentration. As a consequence, it becomes difficult to quantify the respective carbon and hydrogen contributions to the band-gap widening effect. In figure 2 we have represented the (photo) conductivity against the diborane/(silane + methane) gaseous ratio for an alloy having a band-gap of 2 eV. The photoconductivity was measured in a planar geometry under 100 mW/cm² illumination from a mercury-halogen lamp (ELH). The maximum photoconductivity was found to happen for gaseous ratios in the range 10⁻⁴ and 10⁻³. This is an indication that too many boron atoms in the discharge increase the density of gap states in the deposited material. It is important to note that in amorphous silicon films, on the contrary, even larger amounts of boron do not produce this effect.

The dependence of the (photo) conductivity of films deposited with varying substrate DC biases is represented in figure 3. We remark the fact that "positive substrate bias" does not necessarily mean that the substrate-plasma potential (being more precise we should say the "potential mean value") is positive (4). For positive DC biases the substrate will only be "less negative" with respect to the plasma potential. Previous results show that, in hydrogenated amorphous silicon films, a negative (positive) DC substrate bias improves the incorporation of boron (phosphorous) (3,4). The results of figure 3 indicate, however, an opposite trend. Figure 2 may help to understand this peculiar behaviour. As already mentioned large amounts of boron atoms in silicon carbide alloys increase the density of gap defects, degrading the photoconductivity. Assuming that a negative bias enhances the incorporation of boron atoms in the material (as it

happens in a-Si:H), a concomitant increasing density of defects is being generated. Thus, the two opposite effects might mutually cancel giving no conductivity dependence on negative substrate biases.

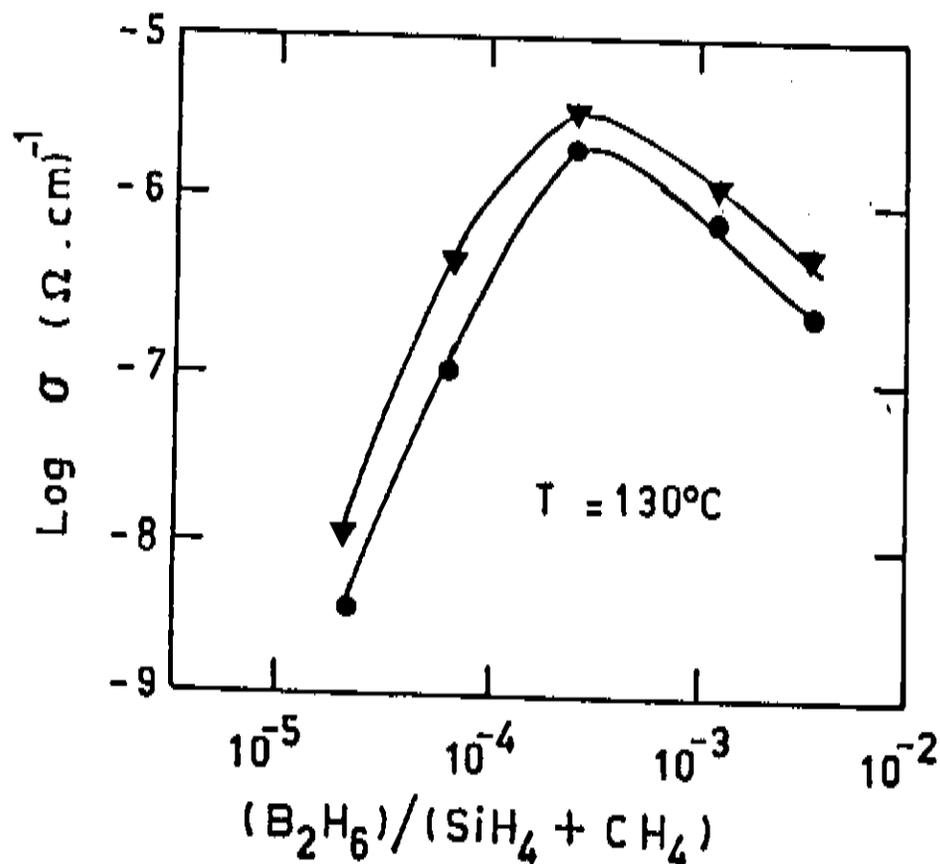


Figure 2. Dark and photo conductivity vs. the ratio of the dopant gas flux to (silane + methane).

Conversely, for positive bias substrate, the boron incorporation is prevented and a less defective material is obtained. Although smaller amounts of boron are incorporated, they act in a more effective way due to the relative low defect density.

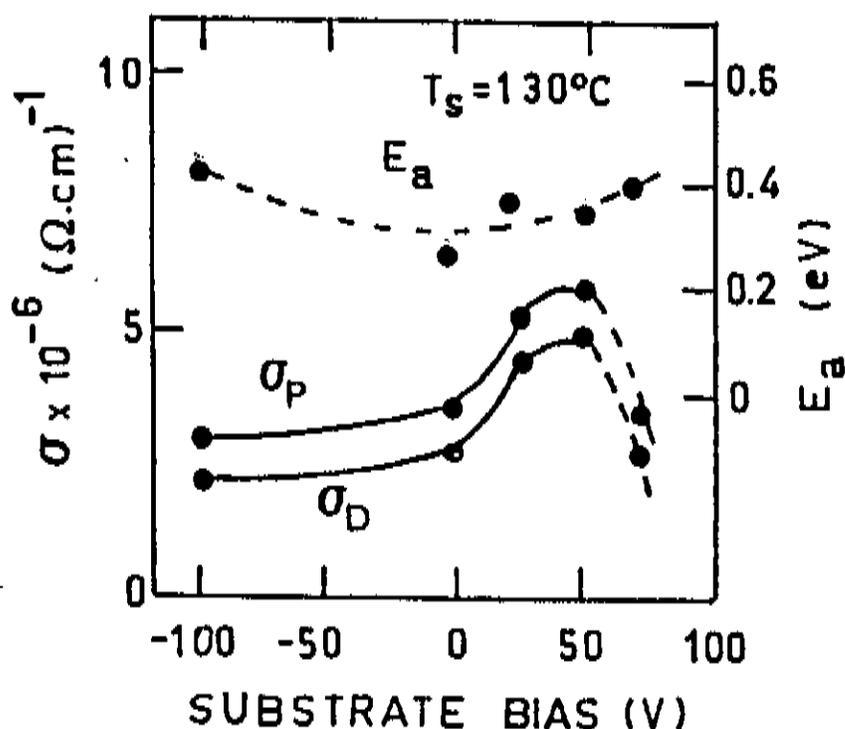


Figure 3. Conductivity and activation energy vs. DC substrate bias for boron doped amorphous silicon carbide films.

An alternative explanation could be found arguing that amorphous silicon carbide is very sensitive to ion bombardment. In this picture, a negative bias will produce severe ion damage in the material. This point of view agrees with the results of Mahan et al. (2). These authors have shown that due to ion bombardment, higher power densities (decreasing the reactor pressure) produce low quality intrinsic amorphous silicon carbide (higher density of midgap states and less photoconductivity). This is so because lowering the chamber pressure during the plasma discharge increases the self-polarization of the powered electrode, which is

equivalent to increase the plasma substrate potential. For positive bias substrate, the opposite effect should be expected. However, for a substrate potential varying between 0 to 50 V the substrate plasma potential changes 5 volts approximately. Incidentally, this is an expected result, since the plasma potential (due to the large mobility differences between ions and electrons) is always positive with respect to any potential inserted in the system. Nevertheless, for large positive substrate biases, the system becomes instable and the conditions for a controllable film deposition are no more met. In figure 3 the observed conductivity decreases for large positive substrate biased, could be attributed to such instabilities.

3. SUMMARY AND CONCLUSIONS

In agreement with other authors, the optical gap of amorphous silicon carbide films deposited onto grounded substrates, increases monotonically with the methane/silane gaseous ratio up to 2.5 eV. The incorporation of hydrogen however, is also increased (as determined by the integrated strength of the 2000 cm^{-1} absorption band). It has proven to be very difficult in this stage to evaluate the separate contribution of carbon and hydrogen to the optical gap widening mechanism.

An appropriate positive bias on the substrate during the material growth improves the (photo) conductivity of boron doped amorphous silicon carbide films of 2 eV optical gap. A negative bias substrate does not produces changes (within the experimental errors) in the (photo) conductivity. These results are interpreted assuming, either that a negative bias substrate enhance the boron incorporation increasing the defect density, or that a strong ion bombardment damage is produced by the negative substrate bias, with a consequent degradation of the material properties. An appropriate positive substrate bias on the contrary, produce a better material because of the reduction of the substrate-plasma potential and a concomitant ion bombardment decrease. The fewer boron atoms incorporated in the network become in fact a more effective dopant. The conclusions of the present work agree well with existing results on the influence of the deposition conditions (gaseous mixture, partial pressure and RF power) on the boron doping of amorphous silicon carbide films.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are indebted to R. Koropecski, M. Battioni and R. Buitrago, INTEC, Argentina, for their help with the optical measurements. This work was partially supported by TWAS, ICTP, Trieste, Italy, RG86-15, UNICAMP-FAP 74-87 and FAPESP, Proc. 87-0627-7, Brazil.

REFERENCES

- 1.- Y. Tawada, K. Tsuge, M. Kondo, K. Nishimura, H. Okamoto and Y. Hamakawa, 4th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf., Reidel, Holland, 698 (1982).
- 2.- A.H. Mahan, B. von Roedern, D.L. Williamson and A. Madan, J. Appl. Phys., 57, 2717 (1985).
- 3.- F. Alvarez, I. Chambouleyron, A. Gobbi, C. Mendonça and F.L. Castro, J. of Non-Cryst. Sol., 77&78, 527 (1985).
- 4.- F. Alvarez, Appl. Phys. Letters, 47, 960 (1986).