

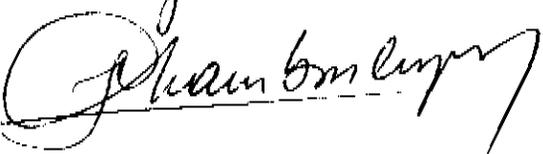
FILMES FINOS AMORFOS E POLICRISTALINOS
PARA APLICAÇÕES FOTOVOLTAICAS

por

Cesar Constantino

Este exemplar corresponde
a redação final da tese
defendida pelo aluno
Cesar Constantino e aprovada
pela comissão julgadora
no julho 1985

Orientador: Prof. Dr. Ivan Chambouleyron



Tese apresentada ao Instituto de Física
"Cleb Wataghin" da Universidade Estadual
de Campinas como parte dos requisitos à
obtenção do título de Doutor em Ciências.

À

Fafã e ã Lígia

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Ivan Chambouleyron, pela orientação e pelo estímulo para a realização deste trabalho.

A todos os professores e alunos do Laboratório de Conversão Fotovoltaica pela colaboração constante nas várias fases da tese. Em particular ao Roberto Assumpção, que colaborou no início do trabalho sobre o SnO_2 ; aos profs. Fernando Alvarez e Jorge Ivan Cisneros no estudo dos nitretos de silício; ao prof. Renê Brenzikofer e a Paulo Ventura Santos pela colaboração na deposição de amostras e caracterização de filmes e células de silício amorfo e a Francisco das Chagas Marques pelo auxílio nas medidas de resposta espectral. Aos técnicos Maria Isabel L. Guimarães e Carlos Alberto Piacenti, cuja competência tem sido extremamente valiosa para todos os trabalhos realizados em nosso laboratório.

A Márcia Fantini, pela caracterização das amostras por raios-x; à profa. Zoraide Arguello, a Clotilde Diogo, João Roberto Moro e Cássia pelo uso dos espectrofotômetros.

À Companhia Energética de São Paulo (CESP), à Financiadora de Estudos e Projetos (Finep), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo financiamento dos projetos do Laboratório de Conversão Fotovoltaica da UNICAMP, onde este trabalho foi realizado. À FAPESP e ao CNPq agradecemos também pelas bol-

sas de estudo concedidas.

Ao Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, em particular aos profs. João de Deus Freire e José Cláudio Galzerani, pelo estímulo na fase final deste trabalho.

RESUMO

Estudam-se filmes finos semicondutores de óxido de estanho, silício amorfo hidrogenado e nitretos de silício amorfo hidrogenado, para aplicações fotovoltaicas.

O óxido de estanho preparado pelo método de spray químico a temperaturas baixas (275°C) conserva boa transparência e alta condutividade (devida principalmente à incorporação de cloro) que o fazem adequado às aplicações como camada anti-refletora e eletrodo transparente.

Os nitretos de silício são obtidos com gap óptico variável entre 1.8 e 2.2 eV e podem ser eficientemente dopados do tipo p, sendo indicados como material "de janela" em estruturas pin.

Foram fabricadas células tipo Schottky, utilizando as junções paládio-silício amorfo e óxido de estanho-silício amorfo. A interface SnO_2 / a-Si:H apresenta reduzida velocidade de recombinação superficial para os portadores foto-gerados, mas uma altura de barreira menor que a estrutura Pd / a-Si:H. Obteve-se uma eficiência de conversão de 0.46% que se acredita estar limitada essencialmente pelas impurezas no material.

ABSTRACT

We study tin oxide, hydrogenated amorphous silicon and hydrogenated amorphous silicon nitride thin semiconductor films for photovoltaic applications.

Highly conductive and transparent tin oxide films were prepared by the chemical spray method at a temperature as low as 275⁰C.

Off stoichiometric silicon nitride intrinsic and boron doped films with variable nitrogen content ($E_g = 1.8 - 2.2$ eV) were prepared. They can be used as window material in photovoltaic devices.

Pd-amorphous silicon and SnO₂-amorphous silicon Schottky-type solar cells were made. The SnO₂/a-Si:H interface presents a reduced surface recombination velocity and a lower barrier height. A conversion efficiency of 0.46% was obtained for the Pd/a-Si:H structure which appears to be limited by impurities in the material.

INDICE

	Página
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO II - ÓXIDO DE ESTANHO.....	4
II.1- Preparação.....	4
II.2- Propriedades estruturais.....	14
II.3- Rugosidade.....	14
II.4- Composição química.....	15
II.5- Propriedades ópticas.....	22
II.6- Taxa de crescimento.....	40
II.7- Propriedades elétricas.....	41
II.8- Camada anti-refletora.....	46
CAPÍTULO III - NITRETOS.....	49
III.1- Preparação.....	50
III.2- Gap Óptico.....	52
III.3- Dopagem.....	54
CAPÍTULO IV - SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO.....	59
IV.1- Descrição do equipamento.....	60
IV.2- Preparação de amostras.....	64
IV.3- Propriedades ópticas.....	66
IV.4- Taxas de crescimento.....	74

IV.5- Condutividade elétrica.....	76
CAPÍTULO V - CÉLULAS.....	81
V.1- Preparação.....	81
V.2- Curvas I x V.....	84
V.3- Resposta espectral.....	90
V.4- Capacitância e Condutância.....	94
CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES.....	100
CAPÍTULO VII - REFERÊNCIAS.....	104

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Neste trabalho estudam-se filmes finos semicondutores, amorfos e policristalinos, para aplicações em dispositivos de conversão fotovoltaicas. Os materiais estudados são o óxido de estanho, o silício amorfo hidrogenado e nitretos de silício amorfo hidrogenado. Foram também confeccionadas e analisadas células solares tipo Schottky, utilizando as junções paládio-silício amorfo e óxido de estanho-silício amorfo.

Filmes finos de óxido de estanho são amplamente utilizados em conversão fotovoltaica como eletrodo transparente, camada anti-refletora, ou camada ativa em dispositivos a barreira superficial. Entre os métodos utilizados para preparar estes filmes (1), o de spray químico, utilizado neste trabalho, se apresenta como um dos mais simples e melhor adaptado para aplicações em larga escala. Filmes preparados por este e outros métodos, a temperaturas relativamente altas ($>350^{\circ}\text{C}$) tem sido bastante estudados. Neste trabalho estendemos a faixa de temperaturas para baixo, até 200°C , compreendendo filmes amorfos e policristalinos. Do ponto de vista das aplicações é interessante trabalhar em temperaturas mais baixas, se pudermos preservar a transparência dos filmes, combinada com boa condutividade elétrica. A preparação de amostras e sua caracterização em termos de propriedades estruturais, rugosidade, composição química, propriedades ópticas e elétricas, bem como sua utilização como

camada anti-refletora sobre silício são tratadas no Capítulo II.

A partir dos trabalhos pioneiros de Chittick e colaboradores (2) e Spear e colaboradores (3), os quais mostraram que o silício amorfo obtido por descarga luminescente ("glow discharge") em silano apresentava uma densidade de estados na banda proibida suficientemente baixa para que pudesse ser dopado para a fabricação de junções, este material tem sido muito estudado em todo o mundo. Do ponto de vista da conversão fotovoltaica ele oferece a possibilidade de se produzirem células de baixo custo devido às temperaturas de preparação relativamente baixas e a seu elevado coeficiente de absorção no espectro visível, que reduz a espessura necessária para absorver toda a radiação do sol.

Um progresso significativo na direção de eficiências de conversão mais altas foi obtido com estruturas do tipo p-i-n em que as camadas i e n são de silício amorfo hidrogenado, mas a camada p, sobre a qual incide a luz é feita de carbeto de silício amorfo, cuja banda proibida é mais larga que a do silício amorfo (4), diminuindo assim as perdas por absorção na camada p. No presente trabalho (Capítulo III) são estudados filmes de nitretos não-estequiométricos de silício amorfo, preparados por descarga luminescente em uma mistura de silano e nitrogênio. Mostra-se que estes compostos podem ser obtidos com banda proibida variável e eficientemente dopados do tipo p, sendo portanto indicados para aplicação como camada frontal em estruturas p-i-n.

No Capítulo IV são tratadas a preparação de filmes de silício amorfo hidrogenado e sua caracterização em

termos de propriedades ópticas e elétricas. As células fabricadas com este material são descritas e caracterizadas no Capítulo V através de medidas de curvas $I \times V$, resposta espectral, capacitância e condutância. Embora as células tipo Schottky não sejam as mais promissoras do ponto de vista da eficiência de conversão fotovoltaica, são bastante úteis para o diagnóstico dos materiais.

Finalmente no Capítulo VI são apresentadas as conclusões deste trabalho.

CAPÍTULO II

ÓXIDO DE ESTANHO

Filmes finos de óxido de estanho encontram ampla utilização em dispositivos fotovoltaicos como eletrodos transparentes, camada anti-refletora ou camada ativa em células a barreira superficial. Filmes policristalinos, depositados por vários métodos e a temperaturas relativamente elevadas tem sido bastante estudados (5).

Em vista do interesse nas propriedades dos materiais amorfos e também das vantagens para aplicações de processos de deposição a temperaturas mais baixas, empreendemos um estudo bastante amplo de filmes de óxido de estanho preparados pelo método de spray químico, a temperaturas de deposição entre 200 e 490 °C, abrangendo filmes amorfos e policristalinos. A preparação de amostras é descrita na secção II.1.

As secções II.2 a II.7 tratam da caracterização dos filmes em termos de estrutura, rugosidade, composição química, propriedades ópticas, taxas de crescimento, e propriedades elétricas.

Na secção II.8 mostra-se a aplicação do óxido de estanho amorfo como camada anti-refletora sobre silício.

II.1 SnO₂ - Preparação

O método de preparação de filmes de SnO₂ por

spray químico (ref. 6) baseia-se na seguinte reação de hidrólise do tetracloreto de estanho:



Para produzi-la aspergimos uma solução de tetracloreto de estanho penta-hidratado em etanol sobre o substrato aquecido a temperaturas entre 200 e 490 °C.

A reação acima ocorre completamente no limite superior ou acima da citada faixa de temperaturas. A temperaturas menores a hidrólise é incompleta, resultando filmes não-estequiométricos e com um certo conteúdo de cloro e hidrogênio, como veremos mais adiante.

Na figura II.1-1 temos um desenho esquemático do sistema utilizado para a deposição de filmes. No alto à esquerda temos o reservatório de solução, que se comunica a través de uma torneira de duas vias com uma bureta graduada em décimos de mililitros.

Manipulando-se a torneira de duas vias, enche-se a bureta até a altura desejada e em seguida deixa-se escoar a solução em direção ao bico de spray (Spraying Systems Co. nº 1650).

Do lado direito entra o gás portador, neste caso nitrogênio (White Martins Super Seco) à pressão de 1 Kgf/cm², passando por uma válvula de agulha e pelo rotâmetro antes de chegar ao bico de spray.

O porta-substratos, situado 32 cm abaixo do bico de spray é um disco de aço inoxidável, com 17 cm de diâmetro e 6 mm de espessura, aquecido eletricamente através

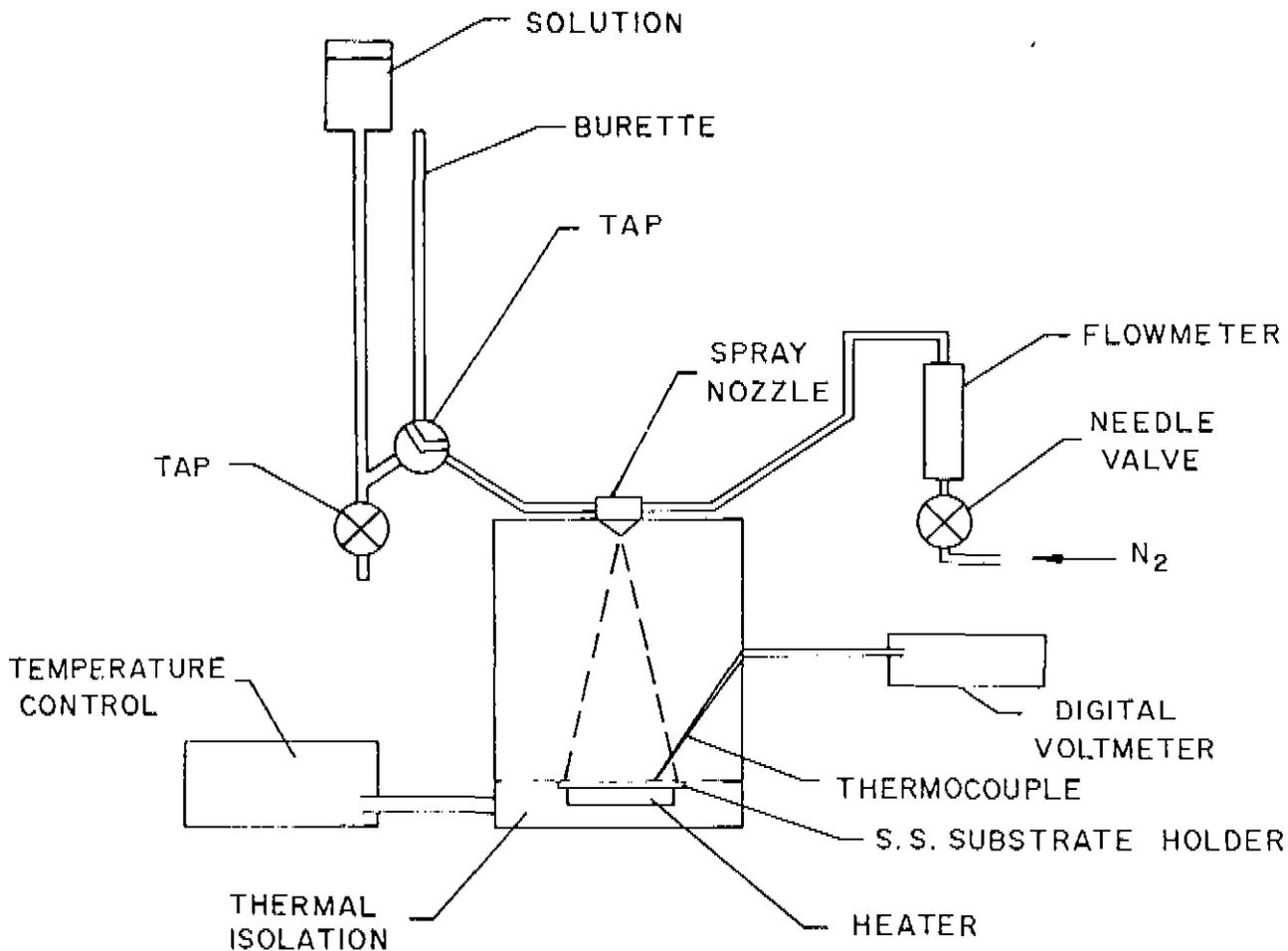


Figura 11.1-1: Montagem experimental para a deposição de filmes de óxido de estanho pelo método de spray químico (Ref. 10).

de um resistor de fio. Este resistor, na fase inicial do trabalho, era alimentado por um transformador variável ajustado para obter-se a temperatura de substrato desejada; posteriormente passou-se a utilizar para esse fim um controlador eletrônico de temperatura (ref. 7).

A temperatura dos substratos é medida através de um termopar Chromel-Alumel de formato especial: para se obter um bom contato térmico com a superfície do substrato, o termopar foi fabricado laminando-se as pontas dos dois fios e soldando-as a ponto; a parte laminada atua como mola, pressionando a junção do termopar contra o substrato. Os fios foram embutidos em uma haste de porcelana que se apoia na parede da caixa onde está o porta-substratos.

Neste sistema os parâmetros que influenciam as propriedades dos filmes e que precisam ser controlados em cada deposição são os seguintes:

a) o volume de solução, que determina, fixados os demais parâmetros, a espessura do filme depositado e é medido com precisão de 0,1 ml por meio da bureta graduada.

b) a concentração da solução: ao longo deste trabalho foi sempre utilizada nominalmente a mesma concentração da solução, a saber, 70 g de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ por litro de solução (0.2 molar). Entretanto podem ter ocorrido variações devido a que o tetracloreto é um sal higroscópico.

c) o fluxo de solução, que deve ser suficientemente pequeno para que se mantenha estável a temperatura do substrato e pode ser controlado variando-se a condutância

do tubo que conduz a solução para o bico de spray. Experimentamos fluxos contínuos entre 0,5 e 6 ml/minuto e intermitente de 0,5 em 0,5 ml a intervalos de 15 s. Para a maioria das amostras consideradas neste trabalho o fluxo de solução foi de 1 ml/minuto, que permite manter estável a temperatura do substrato até o extremo inferior da faixa estudada (200 °C). Entretanto, para temperaturas de substrato maiores que 340 °C foi necessário usar fluxos maiores, para evitar a ocorrência da reação antes de a solução atingir o substrato. O fluxo de solução a que nos estamos referindo é, na verdade, o fluxo médio durante a deposição, pois devido à variação do nível de solução na bureta há uma diminuição do fluxo em até 20% entre o início e o fim da deposição, dependendo do volume utilizado.

d) o fluxo de gás, que é medido pelo rotâmetro. Em todas as deposições utilizamos um fluxo de gás de 7 l/minuto à pressão de entrada de 1 Kgf/cm². Este valor foi escolhido empiricamente, procurando-se otimizar a área útil e a uniformidade da deposição.

e) a temperatura do substrato: é um parâmetro que influencia muito fortemente as propriedades dos filmes (absorção óptica, condutividade elétrica, composição, etc.), como veremos mais adiante. Entretanto a temperatura do substrato é bastante difícil de medir ou controlar, principalmente numa situação de não equilíbrio como é a deposição por spray, em que uma solução inicialmente à temperatura ambiente é aspergida sobre uma superfície aquecida. Apesar dos cui

dados especiais na construção do termopar, estimamos que o erro na reprodutibilidade da temperatura de uma deposição para outra, feitas em dias diferentes, seja na ordem de 10°C . Já para deposições feitas em seqüência sem desmontar-se o equipamento, o erro será bem menor.

f) a localização do substrato, sobre o porta-substratos, em relação ao jato de spray: como a deposição não é uniforme em toda a área do porta-substratos, é necessário escolher onde colocar o substrato. Para isso faz-se uma deposição diretamente sobre o porta-substratos, até que sobre este se forme uma figura de interferência, devida às variações na espessura do filme depositado. Esta figura é formada por um círculo central cercado por anéis concêntricos coloridos. O círculo central, onde a deposição é uniforme, tem um diâmetro de aproximadamente 4 cm e a variação da temperatura sobre ele é inferior a 2°C . É dentro deste círculo que se colocam os substratos, inclusive aquele sobre o qual se apoia o termopar que mede a temperatura.

g) a natureza do substrato: foram utilizados neste trabalho vários tipos de substratos, a saber, (1) vidro comum, de lâminas para microscopia, (2) vidro sem sódio Corning nº 7059, (3) quartzo fundido, (4) pastilhas de silício mono-cristalino e (5) vidro Corning 7059 revestido com um filme de silício amorfo hidrogenado. A limpeza dos substratos foi feita com solventes orgânicos em ultra-som, na seguinte ordem: dois banhos de tricloroetileno, um de acetona e um de etanol, enxague em dois banhos de água deionizada

e secagem com nitrogênio seco. Para avaliar a qualidade da limpeza utilizou-se como critério a continuidade do filme de água sobre o substrato ao ser retirado do último banho.

Na tabela I a seguir tem-se a lista das amostras consideradas neste trabalho, com as respectivas condições de preparação, a saber, substrato, temperatura do substrato (T_s), fluxo de solução e volume de solução.

Os códigos utilizados na tabela são os seguintes:

Substratos:

VC - vidro comum de lâminas para microscopia, de 1 mm de espessura.

c-Si - silício monocristalino.

c-Si(n^+) - silício monocristalino fortemente dopado com fósforo por difusão.

quartzo - lâminas de quartzo fundido de 1,5 mm de espessura.

7059 - vidro Corning 7059 de 1 mm de espessura.

a-Si - vidro Corning 7059 revestido com um filme fino de silício amorfo hidrogenado.

Fluxo:

itt - fluxo intermitente de 0.5 em 0.5 ml, com intervalos de 15 segundos.

TABELA I

CONDIÇÕES DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE
ÓXIDO DE ESTANHO

AMOSTRA	SUBSTRATO	T _s (°C)	FLUXO (ml / min)	VOLUME (ml)
02-A	VC	290	~3	25
02-B	c-Si	290	itt	3.5
02-C	VC	265	3	25
02-D	VC	240	3	25
02-E	VC	220	3	25
04-A	VC	260	itt	25
04-B	VC	320	4	25
04-C	VC	400	3	25
05-A	VC	320	itt	25
05-B	VC	340	itt	25
05-C	VC	400	itt	25
05-D	VC	440	itt	25
SA-1	c-Si(n ⁺)	260	itt	5
SA-2	c-Si(n ⁺)	320	itt	5
SA-3	c-Si(n ⁺)	400	itt	5
SA-4	c-Si(n ⁺)	490	itt	4
06/260/1	VC	260	1	25
06/260/2	VC	260	1	25
08/320/1-Q	quartzo	320	1	25
08/320/2-Q	quartzo	320	1	40
09/300-1-Q	quartzo	300	1	25
09/300/2-Q	quartzo	300	1	40

continua

..... continuação da TABELA I

AMOSTRA	SUBSTRATO	T _s (°C)	FLUXO (mL / min)	VOLUME (mL)
09/280/1-Q	quartzo	280	1	25
09/280/2-Q	quartzo	280	1	17.5
10/260/25	VC	260	1	25
10/260/15	VC	260	1	15
10/280/25	VC	280	1	25
10/280/15	VC	280	1	15
10/300/25	VC	300	1	25
10/300/15	VC	300	1	15
10/320/25	VC	320	1	25
10/320/15	VC	320	1	15
10/340/25	VC	340	1	25
11/220/25	VC	220	1	25
11/240/25	VC	240	1	25
11/280/25	VC	280	1	25
AR/220/SiW	c-Si	220	1	4
12/200/25-A	7059	200	1	25
12/200/25-B	VC	200	1	25
12/200/25-C	a-Si	200	1	25
12/225/25-A	7059	225	1	25
12/225/25-B	VC	225	1	25
12/245/25-A	7059	245	1	25
12/245/25-B	VC	245	1	25
12/245/25-C	a-Si	245	1	25
12/265/25-A	7059	265	1	25

continua

..... continuação da TABELA I

AMOSTRA	SUBSTRATO	T _s (°C)	FLUXO (ml / min)	VOLUME (ml)
12/265/25-B	VC	265	1	25
12/285/25-A	7059	285	1	25
12/285/25-B	VC	285	1	25
12/285/25-C	a-Si	285	1	25
12/305/25-A	7059	305	1	25
12/305/25-B	VC	305	1	25
12/325/25-A	7059	325	1	25
12/325/25-B	VC	325	1	25
12/325/25-C	a-Si	325	1	25
12/345/25-A	7059	345	1	25
12/345/25-B	VC	345	1	25
T-15	a-Si	225	1	4

II.2- Propriedades estruturais

Os filmes de óxido de estanho preparados por spray são amorfos ou policristalinos, dependendo da temperatura do substrato T_s durante a deposição.

O estudo da estrutura destes filmes por difração de raios-x foi feito por Márcia Fantini no Laboratório de Cristalografia da UNICAMP. Citaremos aqui os resultados mais importantes para o presente trabalho.

Foram examinados filmes crescidos sobre substratos de vidro, quartzo fundido, silício cristalino e silício amorfo hidrogenado. Os filmes preparados a temperaturas de substrato $T_s < 260^\circ\text{C}$ são amorfos e aqueles preparados a $T_s > 300^\circ\text{C}$ são policristalinos, com orientação preferencial na direção (200). Na faixa intermediária $260 < T_s < 300$ tem-se provavelmente um material misto, constituído por ilhas cristalinas dentro de um material amorfo. Através da análise da forma dos picos de difração, foi deduzido um tamanho de grão de 300 \AA para material crescido a $T_s = 280^\circ\text{C}$.

II.3- Rugosidade

Estudou-se o perfil superficial dos filmes de SnO_2 utilizando um aparelho Talystep; estas medidas foram feitas no Laboratório de Microeletrônica da USP pelo eng. M. Sanematsu (8). Neste aparelho um estilete percorre a superfície do filme e tem seu movimento amplificado eletronicamente, resultando um gráfico da altura do filme em fun-

ção da distância ao longo de um eixo paralelo à superfície do substrato.

Os filmes policristalinos apresentam elevada rugosidade superficial, conforme se pode ver na figura II.3-1. Para algumas aplicações, como por exemplo camadas anti-refletores em células solares, esta rugosidade não constitui um problema. Os filmes amorfos, por outro lado, são bastante mais planos, como se vê na figura II.3-1. Deve-se observar que as escalas horizontal e vertical nesta figura são bastante diferentes. Na verdade o ângulo entre a superfície do filme e a do substrato é de no máximo 2° , o que significa que eles podem ser tratados como filmes de faces paralelas, para efeito da determinação das propriedades ópticas (secção II.5).

II.4- Composição química

O óxido de estanho quando perfeitamente estequiométrico é um semicondutor com uma banda proibida de 3.7 eV, devendo comportar-se como um isolante à temperatura ambiente. Entretanto uma deficiência de oxigênio em relação à composição estequiométrica faz aumentar sua condutividade; Samson e Fonstad (ref. 9) mostraram que vacâncias de oxigênio produzem níveis doadores 30 meV e 150 meV abaixo do mínimo da banda de condução.

Quando o material é produzido a partir do cloreto de estanho, como no presente trabalho, há outros mecanismos que fazem aumentar a condutividade. Elétrons livres

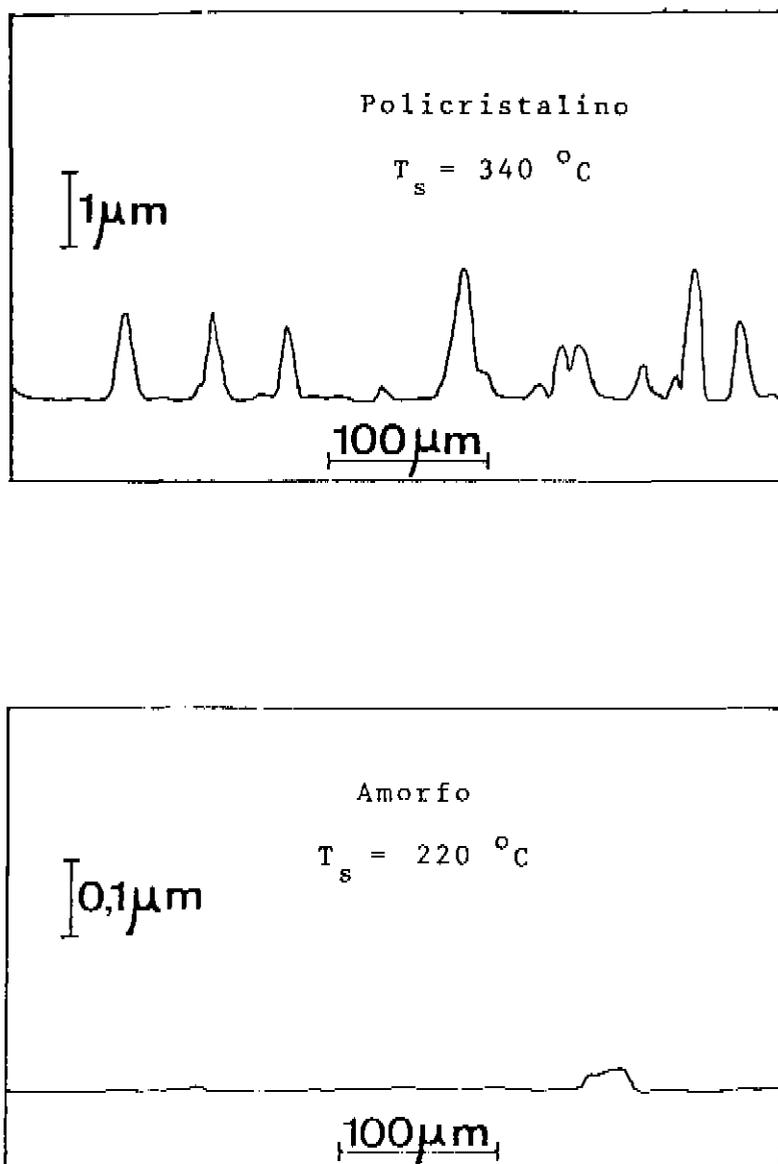


Figura II.3-1: Perfis superficiais de um filme policristalino ($T_s = 340 \text{ }^\circ\text{C}$) e um amorfo ($T_s = 220 \text{ }^\circ\text{C}$) de SnO_2 .

podem ser devidos à inclusão de cloro, hidrogênio e grupos OH na rede.

Num modelo simples de ligação iônica os elétrons de valência 5s e 5p do estanho são transferidos ao oxigênio. Vacâncias de oxigênio ou estanho intersticial deveriam dar eletrons livres na banda de condução. Átomos de cloro, hidrogênio ou grupos OH substitucionais em sítios do oxigênio produziriam um efeito semelhante.

Para estudar a relação entre a incorporação das referidas impurezas e a temperatura de deposição dos nossos filmes de SnO_2 foi feita uma análise de composição química de amostras depositadas a temperaturas entre 260 e 490 °C. As amostras foram depositadas sobre substratos de silício monocristalino fortemente dopado tipo n e foram analisadas por espectroscopia de elétrons Auger (AES) e espectroscopia de massa de ions secundários (SIMS). Este trabalho foi realizado em colaboração por Ivan Chambouleyron, Márcia Fantini, Mario Farias (do Instituto Politécnico Nacional do México, onde foram realizadas as medidas) e pelo autor desta tese (ref. 10).

A análise Auger foi utilizada para identificar o componente principal dos filmes e para quantificar o conteúdo de impurezas dando assim uma escala para os espectros de SIMS. Uma análise Auger de óxido de estanho de alta pureza foi feita por Powell (11). Ele mostrou que a diferença principal entre SnO_2 e SnO estava na relação entre as intensidades dos picos associados ao estanho e ao oxigênio. Esta relação é ~2.0 para o SnO_2 e ~2.4 para o SnO. Para os nossos filmes a relação encontrada foi 2.0 para o material prepara

do a $T_s = 260^\circ\text{C}$ e 1.9 para $T_s = 320^\circ\text{C}$, indicando que o material é SnO_2 em ambos os casos.

Para os filmes depositados a 260°C o conteúdo de cloro é suficientemente elevado para ser detetado por espectroscopia Auger. A concentração relativa de cloro foi calculada como:

$$(\text{Cl}) = \frac{I_{\text{Cl}}}{S_{\text{Cl}}} \left(\sum_x \frac{I_x}{S_x} \right)^{-1}$$

onde I_x e S_x são as intensidades dos picos Auger e as sensibilidades Auger para todos os elementos detetados (ref. 12). O valor obtido da concentração relativa de cloro foi 4.2%. Considerando que no SnO_2 puro existem 8.4×10^{22} átomos por cm^3 (13), a concentração de cloro é de $3.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

Dos espectros SIMS e com a calibração fornecida pela análise Auger foram deduzidas as concentrações de cloro nos filmes depositados a temperaturas mais altas, cujo conteúdo de cloro não era detetável por Auger.

Na figura II.4-1 temos os perfis de concentração de cloro para amostras depositadas a 260, 320, 400 e 490°C . O conteúdo de cloro diminui fortemente à medida que aumenta a temperatura de deposição. Para os materiais policristalinos ($T_s > 300^\circ\text{C}$) há uma pequena variação da concentração de cloro em função da distância.

Nos espectros SIMS também foi observada a presença de hidrogênio e grupos OH, além de outras impurezas como fluor, sódio e potássio, cuja concentração não pode entretanto ser quantificada.

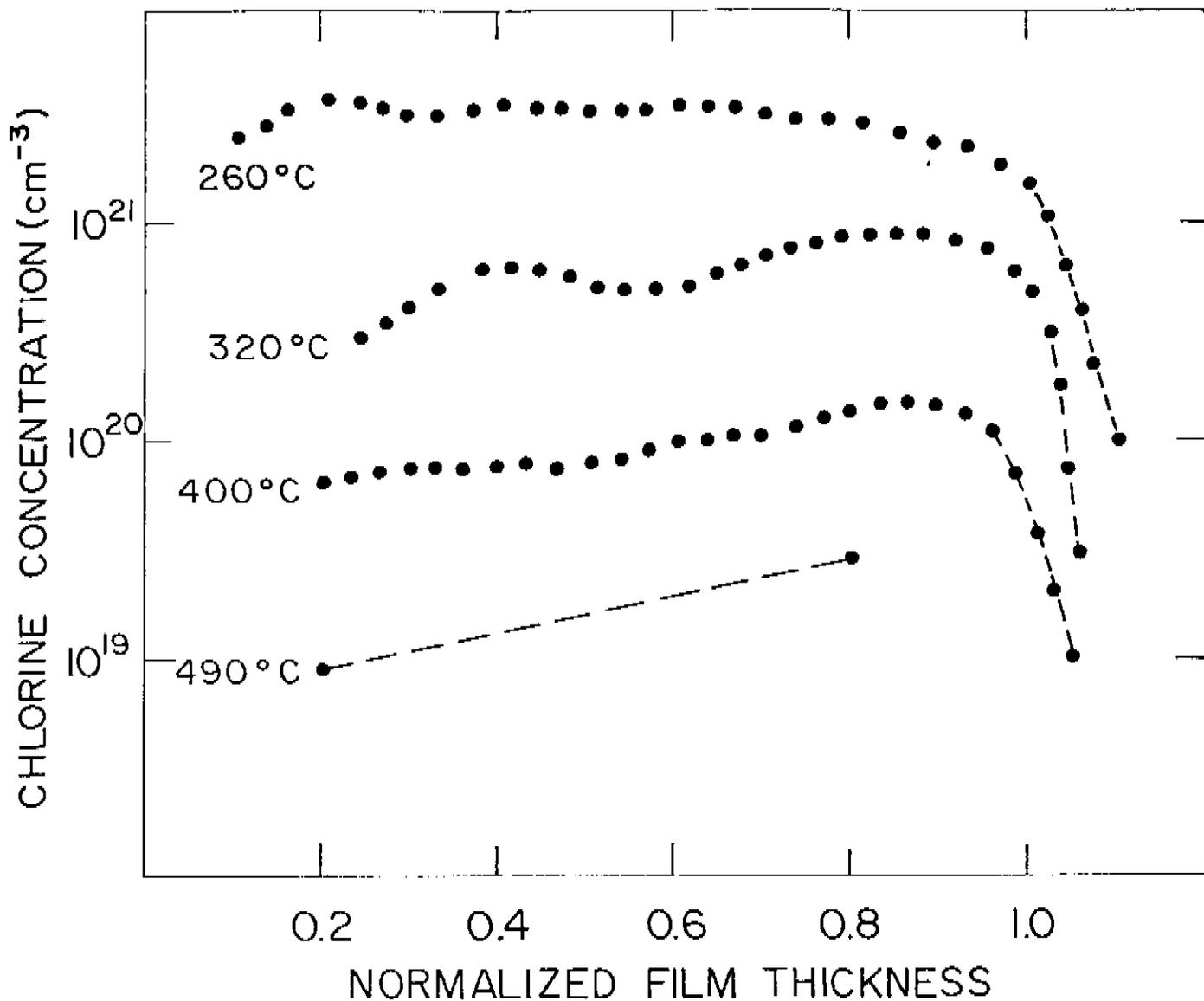


Figura 11.4-1: Concentração de cloro em função da profundidade em filmes de óxido de estanho crescidos a diferentes temperaturas (Ref. 10).

Na figura II.4-2 temos a concentração de cloro em função do inverso da temperatura de deposição. Pode-se notar que os pontos estão alinhados numa reta com uma inclinação de aproximadamente 0.8 eV.

Para interpretar precisamente esta "energia de ativação" seria necessário conhecer os mecanismos de reação de formação dos filmes. No método de preparação por spray químico a reação de hidrólise é certamente incompleta e ocorre em condições de não-equilíbrio. Uma explicação fenomenológica dos resultados mostrados na figura II.4-2 pode ser dada supondo-se dois mecanismos competitivos: 1) a volatilização do cloro liberado na reação na forma de Cl_2 ou HCl e 2) adsorção do cloro na superfície do filme em formação com sua conseqüente inclusão na rede. Se as velocidades k_1 e k_2 dos dois mecanismos forem dadas por leis do tipo Arrhenius, com energias de ativação E_1 e E_2 , respectivamente, a razão entre cloro adsorvido e cloro volatilizado será:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{A_2}{A_1} \exp \left[- \frac{1}{RT} (E_2 - E_1) \right]$$

onde A_1 e A_2 são fatores de freqüência, R é a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta.

Como o cloro adsorvido é sempre uma fração pequena do cloro total liberado, podemos considerar:

$$\frac{(Cl)_{\text{adsorvido}}}{(Cl)_{\text{volatilizado}}} = \frac{(Cl)_{\text{adsorvido}}}{(Cl)_{\text{total}}} = \frac{k_2}{k_1}$$

e portanto

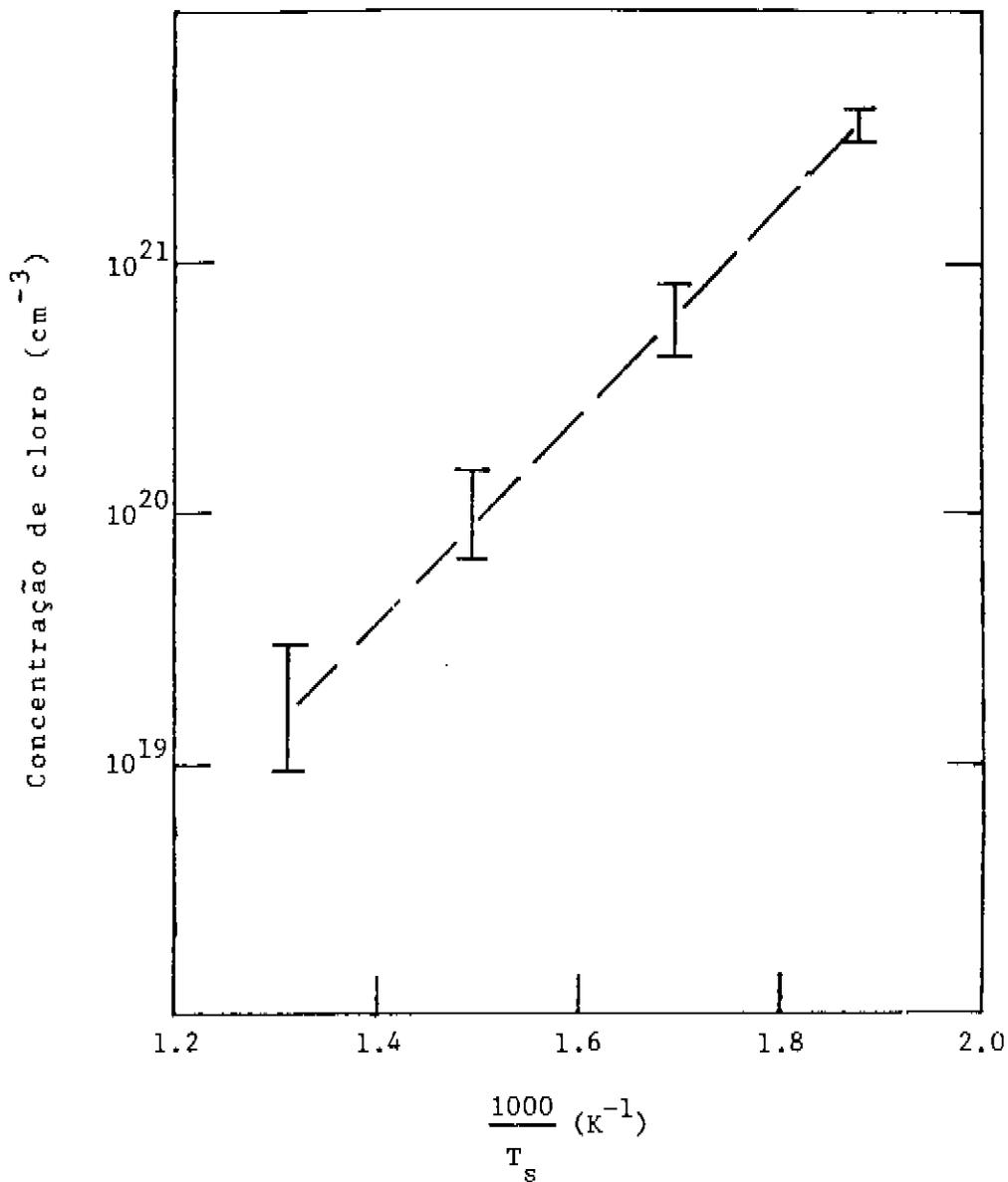


Figura II.4-2: Concentração de cloro nos filmes de SnO₂ em função do inverso da temperatura de deposição (Ref. 10).

$$\ln (Cl)_{\text{adsorvido}} \propto \ln \frac{A_2}{A_1} - \frac{1}{RT} (E_2 - E_1)$$

Se a energia de ativação para adsorção de cloro E_2 for menor que a correspondente à volatilização, teremos uma inclinação positiva como na figura II.4-2. A "energia de ativação" medida, de 0.8 eV corresponde então à diferença entre E_1 e E_2 .

Aumentando a temperatura de reação é de se esperar uma melhor oxidação do estanho e provavelmente alguma exodifusão de cloro. O cloro é menos eletronegativo que o oxigênio e tem um raio iônico bem maior; a ligação Sn-O deve ser mais estável que Sn-Cl. Este comportamento do cloro é confirmado pelos espectros SIMS, onde para o material preparado a $T_s = 260^\circ\text{C}$ aparecem picos intensos associados ao grupo SnCl, os quais praticamente desaparecem para $T_s = 490^\circ\text{C}$.

II.5- Propriedades ópticas

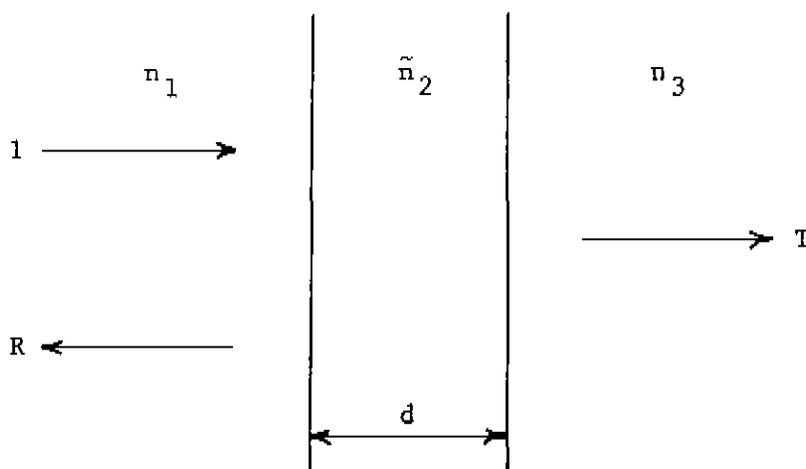
No que diz respeito às propriedades ópticas, nossos filmes de óxido de estanho foram caracterizados por medidas do índice de refração e do coeficiente de absorção, em função do comprimento de onda.

Experimentalmente estas quantidades foram deduzidas a partir de medidas espectrofotométricas da transmitância e da refletância, sob incidência normal ou quase normal. Para realizar estas medidas, foram utilizados, ao lon-

go do trabalho, três diferentes espectrofotômetros: Beckman DK2A, Zeiss DMC 25 e Zeiss DMR 21. A faixa de comprimentos de onda vai do ultravioleta (2700 \AA) ao infravermelho (25000 \AA). O tratamento desses dados experimentais para obter o índice de refração e o coeficiente de absorção será descrito a seguir e pressupõe algumas hipóteses, a saber: os filmes são considerados planos, de faces paralelas e meios homogêneos, isotrópicos e lineares. Além disso supõe-se que a energia absorvida da radiação incidente seja ou transformada em calor ou reemitida como luminescência em frequências distantes daquela da radiação incidente.

II.5.1- Óptica de filmes finos

Consideremos um filme fino absorvente, de espessura d , confinado entre dois meios transparentes infinitos, de índices de refração reais n_1 e n_3 , como mostra a figura abaixo:



O filme, sendo um meio absorvente, é descrito por um índice de refração complexo:

$$\tilde{n}_2 = n_2 + i k_2$$

Na prática o meio 1 é o ar ($n_1 = 1$) e o meio 3 é um substrato espesso de vidro ou quartzo ($n_3 \sim 1.5$).

Façamos agora incidir normalmente sobre o filme uma onda plana monocromática de comprimento de onda λ . Uma fração R da energia incidente é refletida e uma fração T é transmitida. R e T são chamadas, respectivamente refletância e transmitância. Uma fração A da energia incidente, a que se chama absorptância, será absorvida pelo filme.

Para que haja conservação da energia deve-se ter:

$$R + T + A = 1 \quad (1)$$

O cálculo de R e T em função de n_1 , n_2 , k_2 , n_3 , d e λ , embora trabalhoso, é elementar e está feito em vários livros (14,15). Consiste em calcular a amplitude resultante do campo elétrico da onda, de cada lado do filme, considerando as múltiplas reflexões dentro do filme; em seguida calculam-se os vetores de Poynting associados às ondas refletida e transmitida. A razões entre os módulos destes vetores e o do vetor de Poynting associado à onda incidente dão, respectivamente R e T . O resultado pode ser expresso de forma compacta como se segue:

$$T = \frac{n_3}{n_1} |\bar{t}|^2 \quad (2)$$

$$R = |\bar{r}|^2 \quad (3)$$

onde

$$\bar{t} = \bar{t}_{12} \bar{t}_{23} \exp(i\delta) \bar{z} \quad (4)$$

$$\bar{r} = \bar{r}_{12} + \bar{t}_{12} \bar{t}_{21} \bar{r}_{23} \exp(2i\delta) \bar{z} \quad (5)$$

$$\delta = \frac{2\pi \tilde{n}_2 d}{\lambda} = \frac{2\pi n_2 d}{\lambda} + i \frac{2\pi k_2 d}{\lambda} \quad (6)$$

$$\bar{z} = \{1 - \bar{r}_{21} \bar{r}_{23} \exp(2i\delta)\}^{-1} \quad (7)$$

Os coeficientes de Fresnel complexos são definidos como:

$$\bar{t}_{ij} = \frac{2 \tilde{n}_i}{\tilde{n}_i + \tilde{n}_j} \quad (8)$$

$$\bar{r}_{ij} = \frac{\tilde{n}_i - \tilde{n}_j}{\tilde{n}_i + \tilde{n}_j} \quad (9)$$

Pequenas correções das fórmulas para T e R podem ser feitas, para levar em conta a espessura finita do

substrato (16,17). No presente trabalho entretanto utilizamos quase sempre as fórmulas referentes ao substrato infinito para analisar os espectros medidos, pois a diferença que isso acarreta nos resultados finais não é significativa dentro das nossas condições experimentais.

II.5.2- Análise dos espectros medidos

Uma vez conhecidas as expressões para a transmissão e a refletância apresentadas na secção anterior, nosso problema agora é como aplicá-las à análise de espectros medidos de T e R para deduzir a espessura, d, e as constantes ópticas n e k ou n e α do filme (o coeficiente de extinção k está relacionado com o coeficiente de absorção α por $\alpha = 4\pi k/\lambda$).

Do ponto de vista matemático é impossível determinar analiticamente (ou mesmo numericamente) d, n e k utilizando unicamente as medidas de R e T. Sejam T_M e R_M os valores medidos de R e T, para um dado comprimento de onda. Supondo conhecidos os índices de refração (reais) do ar e substrato, temos um sistema de duas equações a três incógnitas:

$$T(d, n, k) = T_M \quad (10)$$

$$R(d, n, k) = R_M \quad (11)$$

Poderíamos acrescentar uma terceira equação,

medindo também a refletância R' quando a luz incide do lado do substrato, que é diferente de R para um filme absorvente (18):

$$R'(d, n, k) = R'_M \quad (12)$$

Ocorre entretanto que o sistema formado pelas equações (10), (11) e (12) possui múltiplas soluções.

O procedimento adotado no presente trabalho foi o de utilizar argumentos físicos juntamente com propriedades e formas aproximadas das funções R e T , válidas em regiões particulares do espectro, que permitissem deduzir, analítica ou graficamente, d , n e k a partir dos espectros medidos.

Parte da informação desejada pode ser obtida exclusivamente do espectro de transmitância. Vejamos agora como isto se faz.

A expressão apresentada na secção II.5.1 para a transmitância de um filme fino, quando escrita explicitamente em função dos índices de refração reais n_i , dos coeficientes de extinção k_i e da espessura d do filme, tomando-se:

$$n_1 = 1, \quad k_1 = 0 \quad \text{para o ar,}$$

$$n_2 = n, \quad k_2 = k \quad \text{para o filme,}$$

$$n_3 = n_s, \quad k_3 = 0 \quad \text{para o substrato,}$$

assume a forma:

$$T = \frac{16 n_s (n^2 + k^2) e^{-\alpha d}}{A + B e^{-2\alpha d} + 2 e^{-\alpha d} (C \cos \vartheta + D \sin \vartheta)} \quad (13)$$

onde $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$ (14)

$$A = ((n+1)^2 + k^2)((n+n_s)^2 + k^2) \quad (15)$$

$$B = ((n-1)^2 + k^2)((n-n_s)^2 + k^2) \quad (16)$$

$$C = -(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - n_s^2 + k^2) + 4 k^2 n_s \quad (17)$$

$$D = 2 k n_s (n^2 - 1 + k^2) + 2 k (n^2 - n_s^2 + k^2) \quad (18)$$

$$\vartheta = \frac{4\pi n d}{\lambda} \quad (19)$$

Na figura II.5-1 temos um espectro típico de transmitância de um filme de óxido de estanho (amostra 09/300/1-Q) ao qual faremos referência para maior clareza da exposição.

Na faixa espectral compreendida aproximadamente entre 500 e 1300 nm, o filme é fracamente absorvente. Esta condição pode ser descrita matematicamente por:

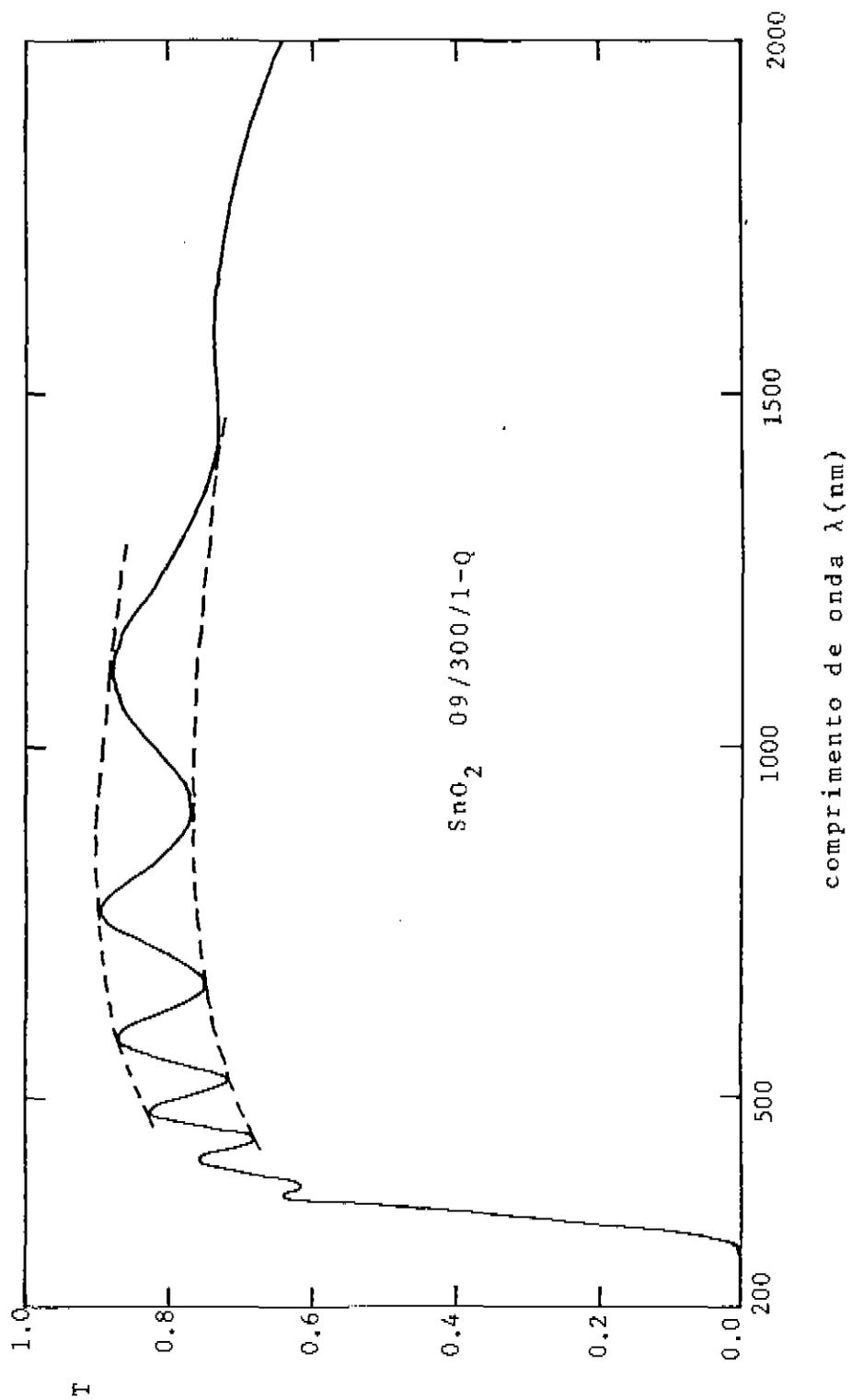


Figura II.5-1: Transmitância de um filme de SnO_2 típico (amostra 09/300/1-Q).

$$k^2 \ll (n-1)^2$$

$$k^2 \ll (n-n_s)^2$$

Neste caso, as expressões (15) a (18) podem ser aproximadas por:

$$A = (n+1)^2 (n+n_s)^2 \quad (15')$$

$$B = (n-1)^2 (n-n_s)^2 \quad (16')$$

$$C = -(n^2-1)(n^2-n_s^2) \quad (17')$$

$$D = 2kn_s(n^2-1) + 2k(n^2-n_s^2) \quad (18')$$

Pode-se notar que $D \ll C$ e conseqüentemente o termo $(D \operatorname{sen} \vartheta)$ pode ser desprezado na expressão da transmissão, equação 13.

Portanto as oscilações observadas na transmissão em função do comprimento de onda na região de baixa absorção, onde a dispersão de n e k é pequena, são devidas essencialmente ao termo $C \cos \vartheta$ da equação 13. Como o coeficiente C em nosso caso é negativo, pois $n > 1$ e $n > n_s$, os máximos (e mínimos) de T correspondem aos máximos (e mínimos) de $\cos \vartheta$:

$$T_{\text{MAX}} \rightarrow \vartheta = \frac{4\pi n d}{\lambda} = (2p + 2) \pi$$

$$T_{\text{MIN}} \rightarrow \vartheta = \frac{4\pi n d}{\lambda} = (2p + 1) \pi$$

onde $p = 0, 1, 2, \dots$

Resumindo, a localização dos máximos e mínimos de T na região de baixa absorção é determinada pela fórmula:

$$\frac{4 n d}{\lambda_m} = m \quad , \quad (m = 1, 2, 3, \dots) \quad (20)$$

A m par corresponde um máximo de T e a m ímpar corresponde um mínimo.

Aplicando a equação 20 a dois extremos quaisquer de T , de ordens m_1 e m_2 , correspondentes aos comprimentos de onda λ_1 e λ_2 , temos:

$$\frac{4 n (\lambda_1) d}{\lambda_1} = m_1 \quad (21)$$

$$\frac{4 n (\lambda_2) d}{\lambda_2} = m_2 \quad (22)$$

Resolvendo para a espessura geométrica d do fil

me, obtemos:

$$d = \frac{m_2 - m_1}{4} \cdot \frac{\lambda_2 \lambda_1}{n(\lambda_2) \lambda_1 - n(\lambda_1) \lambda_2} \quad (21)$$

Portanto podemos calcular a espessura do filme pela equação (21) se conhecermos os índices de refração em dois extremos, $n(\lambda_1)$ e $n(\lambda_2)$, mesmo sem conhecer as ordens m_1 e m_2 destes extremos.

Para calcular o índice de refração nos extremos, utilizamos o método proposto por Manifacier e colaboradores (ref. 19).

Na região de baixa absorção a transmitância se reduz a:

$$T = \frac{16 n_s n^2 e^{-\alpha d}}{A + B e^{-2\alpha d} + 2C e^{-\alpha d} \cos \phi} \quad (22)$$

com os coeficientes A, B e C dados pelas equações 15', 16' e 17'.

Definindo

$$C_1 = (n+1)(n+n_s) \quad (23)$$

$$C_2 = (n-1)(n_s-n) \quad (24)$$

a equação (22) pode ser escrita como:

$$T = \frac{16 n_s n^2 e^{-\alpha d}}{C_1^2 + C_2^2 e^{-2\alpha d} + 2C_1 C_2 e^{-\alpha d} \cos \vartheta} \quad (25)$$

Os máximos de T correspondem a $\cos \vartheta = +1$ e os mínimos a $\cos \vartheta = -1$. Portanto os valores de T nos extremos são:

$$T_{\text{MAX}} = \frac{16 n_s n^2 e^{-\alpha d}}{(C_1 + C_2 e^{-\alpha d})^2} \quad (26)$$

$$T_{\text{MIN}} = \frac{16 n_s n^2 e^{-\alpha d}}{(C_1 - C_2 e^{-\alpha d})^2} \quad (27)$$

O método de Manificier (ref. 19) consiste em tratar T_{MAX} e T_{MIN} definidos pelas equaoes (26) e (27) como funoes contínuas do comprimento de onda. Estas funoes são respectivamente as envoltórias dos máximos e dos mínimos do espectro de transmitância (curvas tracejadas na figura II.5-1.

Dividindo-se a equação (26) pela equação (27) e resolvendo para $e^{-\alpha d}$ obtemos, para um dado comprimento de onda:

$$e^{-\alpha d} = \frac{C_1 (1 - (T_{\text{MAX}}/T_{\text{MIN}})^{1/2})}{C_2 (1 + (T_{\text{MAX}}/T_{\text{MIN}})^{1/2})} \quad (28)$$

Substituindo esta expressão para $e^{-\alpha d}$, por exemplo, na equação (26), obtemos uma expressão onde a única incognita é o índice de refração do filme, n .

Definindo

$$N = \frac{n_s^2 + 1}{2} + 2 n_s \frac{T_{MAX} - T_{MIN}}{T_{MAX} + T_{MIN}} \quad (29)$$

o índice de refração do filme pode ser escrito explicitamente como:

$$n = (N + (N^2 - n_s^2)^{1/2})^{1/2} \quad (30)$$

Assim podemos determinar o índice de refração, para um dado comprimento de onda λ , em função apenas dos valores de $T_{MAX}(\lambda)$ e $T_{MIN}(\lambda)$, que são determinados diretamente do espectro medido e do índice de refração do substrato, n_s , que é conhecido a priori.

Resumindo, a análise dos espectros de transmissão dos filmes de óxido de estanho, na região de baixa absorção, obedece ao seguinte roteiro:

a) Traçam-se sobre o espectro medido as curvas envoltórias dos máximos e mínimos, $T_{MAX}(\lambda)$ e $T_{MIN}(\lambda)$.

b) Calcula-se, em cada máximo e em cada mínimo de T , o índice de refração do filme.

c) Conhecendo-se os índices de refração calcu-

la-se a espessura do filme pela expressão (21). Havendo vários pares de extremos no espectro medido, podemos obter diversos valores da espessura, conforme o par escolhido. Estes valores não são todos iguais devido ao erro na determinação dos índices de refração e na localização dos máximos e mínimos. Toma-se então a média destes valores como sendo o melhor valor da espessura. A dispersão dos diversos valores calculados varia para os filmes de SnO_2 entre 1 e 13%, dependendo da amostra.

d) Sabendo os índices de refração e a espessura do filme, calcula-se o coeficiente de absorção α , usando a equação (28).

Consideremos agora a região de absorção forte do espectro de transmitância. Nesta região a maior parte da luz incidente é absorvida na primeira travessia do filme e já não se observam oscilações na transmitância. Nestas condições a transmitância é, com boa aproximação, proporcional a $\exp(-\alpha d)$. Utilizando duas amostras crescidas em condições idênticas, mas de espessuras diferentes, d_1 e d_2 , temos:

$$\frac{T_1}{T_2} = \exp(-\alpha d_1 + \alpha d_2) \quad (31)$$

onde T_1 e T_2 são as transmitâncias das amostras de espessuras d_1 e d_2 , respectivamente. Através da equação (31) podemos calcular o coeficiente de absorção:

$$\alpha = \frac{1}{d_2 - d_1} \ln \frac{T_1}{T_2} \quad (32)$$

Alternativamente podemos utilizar a expressão da conservação da energia, equação (1), para determinar o coeficiente de absorção. Esta equação é válida em todo o espectro, mas sua utilidade para determinar o coeficiente de absorção depende de podermos expressar a absortância A de maneira simples em termos de α , o que só é possível fazer na região de absorção forte. Neste região podemos escrever, aproximadamente

$$A = (1 - R)(1 - \exp(-\alpha d)) \quad (33)$$

onde $(1 - R)$ é a fração da energia incidente que penetra no filme. $(1 - \exp(-\alpha d))$ é a fração absorvida na primeira travessia do filme. Combinando a equação (33) com a equação (1) obtemos o coeficiente de absorção:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \frac{T}{1 - R} \quad (34)$$

A equação (34) fornece portanto uma maneira alternativa de se determinar o coeficiente de absorção, na região de absorção forte, medindo-se a transmitância e a refletância da amostra.

Para os filmes de óxido de estanho considerados neste trabalho, os valores de α determinados pela equação (34) e pela equação (32) estão em muito bom acordo.

II.5.3- Resultados

Nesta secção são apresentados e discutidos os resultados obtidos para o índice de refração e o coeficiente de absorção dos filmes de óxido de estanho.

O índice de refração foi determinado, na região transparente, segundo o método de Manifacier e colaboradores descrito na secção anterior. Na região transparente é de se esperar que o índice de refração seja aproximadamente constante com o comprimento de onda, para uma dada amostra. Além disso não foram encontradas variações significativas do índice de refração dos filmes com a temperatura de deposição, dentro da precisão do método.

Na figura II.5-2 são apresentados os resultados do índice de refração em função do comprimento de onda para um conjunto de 21 amostras, compreendendo temperaturas de deposição entre 220 e 340 °C, e dois tipos de substrato: vidro comum e quartzo fundido. Todos os valores encontrados estão dentro de uma faixa de $\pm 5\%$ em torno de 1.91.

Para a determinação do coeficiente de absorção foram utilizados pares de amostras crescidas em condições idênticas mas de espessuras diferentes. Estas amostras foram depositadas sobre quartzo fundido e sua transmitância medida nas regiões visível e ultravioleta do espectro. Na figura II.5-3 temos o coeficiente de absorção em função da energia do foton para filmes de SnO_2 , crescidos a temperaturas de 280 °C e 320 °C; na mesma figura temos, para comparação, o coeficiente de absorção do monocristal de SnO_2 (ref. 20,21).

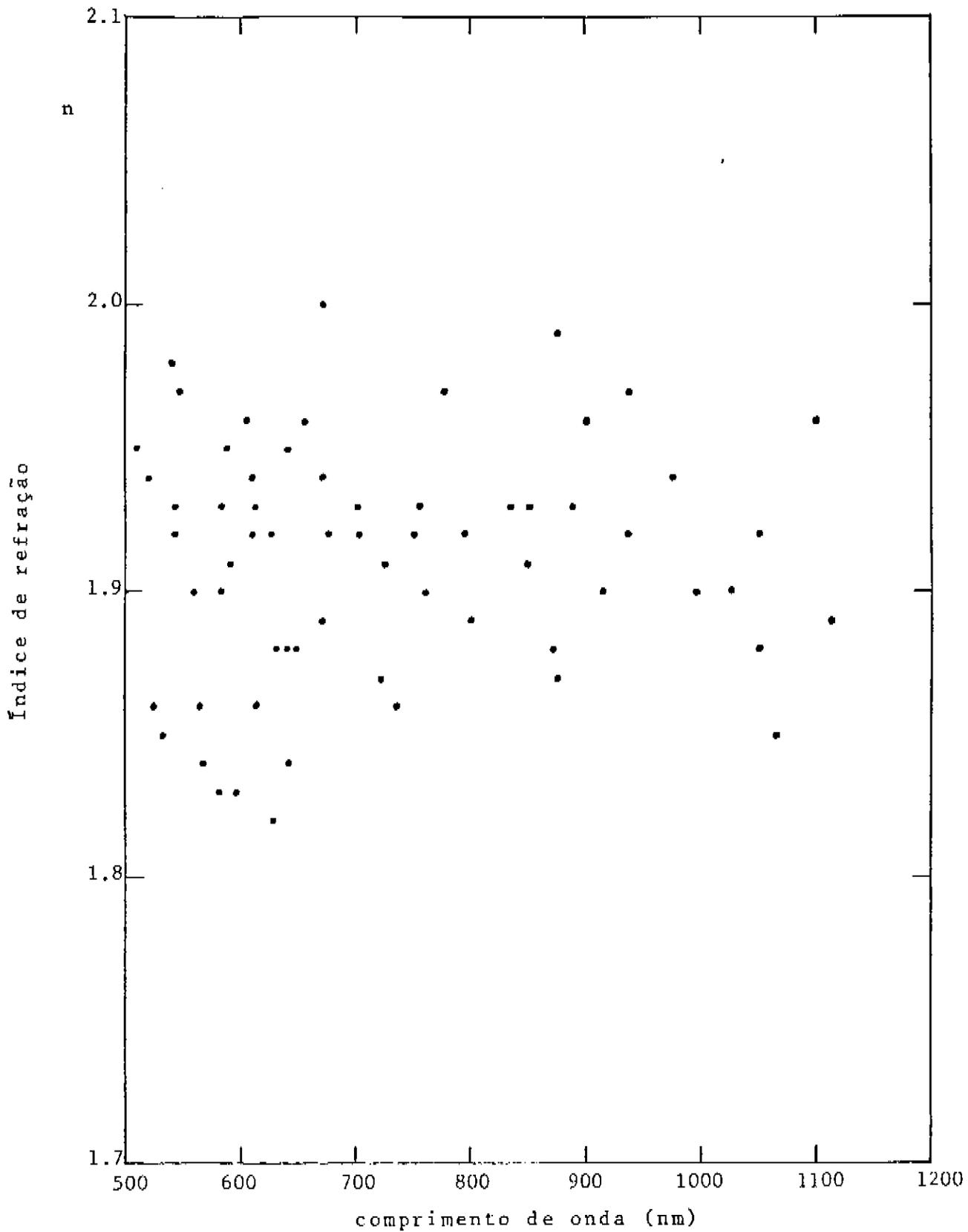


Figura II.5-2: Índice de refração em função do comprimento de onda para os filmes de SnO_2 , na região transparente.

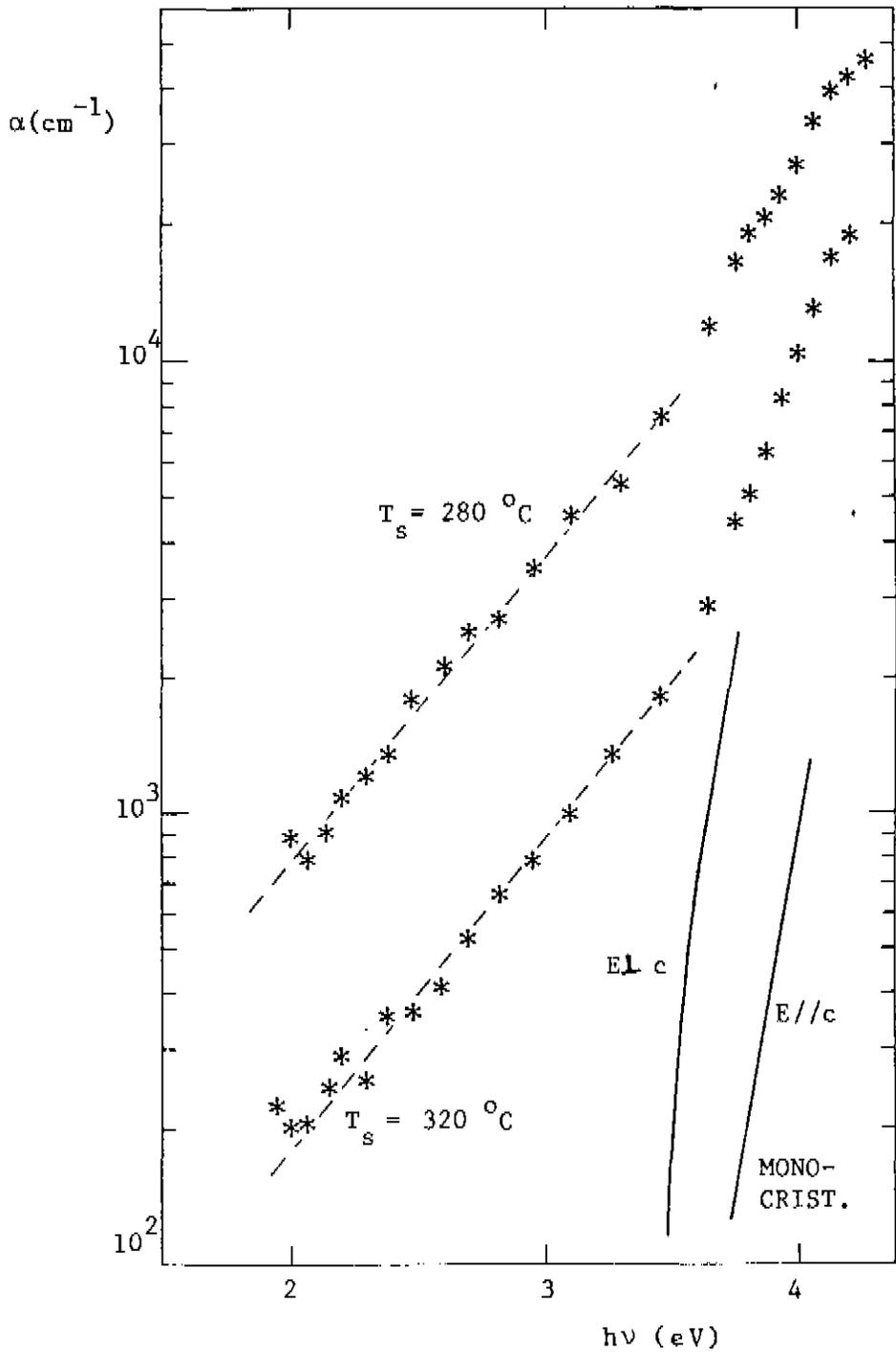


Figura II.5-3: Coeficiente de absorção em função da energia do foton para filmes de SnO_2 , amorfo ($T_s = 280^\circ\text{C}$) e policristalino ($T_s = 320^\circ\text{C}$) e para o monocristal de SnO_2 (Journal de Physique 42 (1981) C4-1009).

Verificou-se por difração de raios-x serem as amostras depositadas a 280 °C amorfas e as depositadas a 320 °C policristalinas.

O coeficiente de absorção dos filmes apresenta diferenças importantes em relação ao monocristal. Por um lado α para o material amorfo é maior do que para o monocristal em toda a faixa de energias. Por outro lado ambos os materiais, policristalino e amorfo, apresentam, próximo à frente de absorção fundamental, um coeficiente de absorção que depende exponencialmente da energia. Este tipo de dependência tem sido observado em muitos semicondutores amorfos.

Dois efeitos poderiam contribuir para as variações observadas do coeficiente de absorção: o alargamento da frente de absorção pelo campo elétrico devido a impurezas carregadas e a existência de caudas de bandas com densidade de estados variando exponencialmente com a energia. Esta interpretação é consistente com o fato de que temperaturas de deposição mais altas resultam em absorção menor. Quando se aumenta a temperatura de deposição diminuem a concentração de impurezas e os desvios da estequiometria (oxidação incompleta do estanho); ambos os efeitos contribuem para "limpar" a banda proibida.

II.6- Taxas de crescimento

As taxas de crescimento dos filmes de óxido de estanho foram calculadas utilizando-se as espessuras das amostras deduzidas a partir de seus espectros de transmitân

cia.

As taxas de crescimento em função da temperatura do substrato são mostradas na figura II.6-1. As espessuras destas amostras estão entre 3000 e 10000 Å. Como a taxa de crescimento depende do fluxo de solução, incluímos nesta figura apenas as amostras preparadas com um fluxo controlado de 1 ml por minuto. As taxas de crescimento variam aproximadamente entre 150 e 400 Å por minuto.

Cada linha na figura II.6-1 corresponde a uma série de amostras depositadas no mesmo dia (Ver a seção II.1 sobre a preparação de amostras). Para a série 09 foram utilizadas lâminas de quartzo fundido como substratos e para as demais séries lâminas de vidro comum. As diferenças encontradas entre as várias séries podem ser atribuídas a erros na determinação da temperatura do substrato e a variações de concentração da solução devidas a que o tetracloreto de estanho é bastante higroscópico. Em particular para a série 12 foi utilizado um sal novo, supostamente menos hidratado e foram obtidas taxas mais altas para $T_s > 280^\circ\text{C}$, indicando que nesta faixa a taxa está controlada pela quantidade de cloreto fornecida.

II.7- Propriedades elétricas

No que diz respeito às propriedades elétricas os filmes de óxido de estanho foram caracterizados por medidas da resistência de folha, à temperatura ambiente, pelo método da sonda de quatro pontas (ref. 22), utilizando-se um

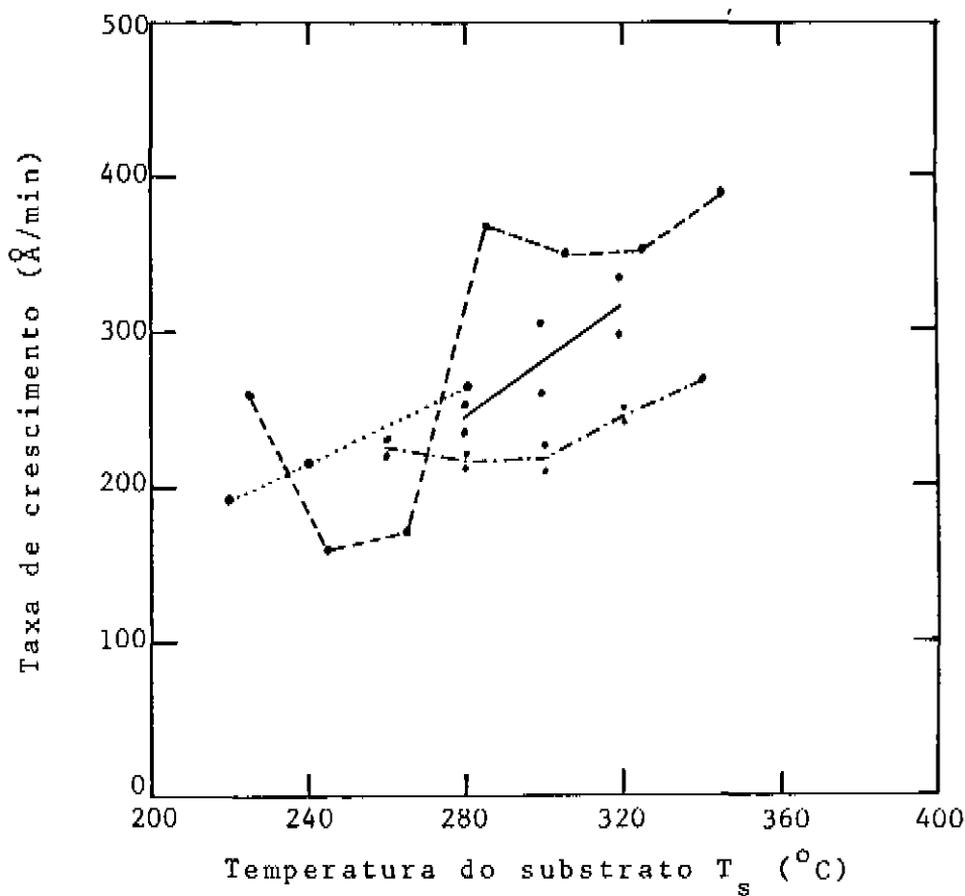


Figura II.6-1: Taxas de crescimento dos filmes de SnO₂ em função da temperatura do substrato.

- série 09, substrato quartzo
- - - - série 10, substrato vidro
- série 11, substrato vidro
- - - - série 12, substrato vidro

medidor Matheson RTM 111. Do ponto de vista das aplicações como camada anti-refletora e eletrodo transparente seria interessante obter um material de baixa temperatura de deposição e elevada condutividade elétrica. Em particular, para a aplicação sobre silício amorfo hidrogenado, T_s não poderá exceder 300°C para evitar a evolução do hidrogênio.

Na figura II.7-1 temos a resistência de folha em função da temperatura de preparação. Todas as amostras incluídas nesta figura foram preparadas com um volume de solução de 25 ml. Cada amostra foi medida em três pontos diferentes e em cada ponto a medida repetida sempre que possível em três diferentes escalas de corrente, entre $10\ \mu\text{A/V}$ e $1\ \text{mA/V}$. As três medidas no mesmo ponto coincidem dentro de 1%, mas variações de até 20% foram encontradas de um ponto a outro da mesma amostra. Os dados apresentados na figura correspondem à média dos diversos valores obtidos para cada amostra. Podemos observar que a resistência de folha está em torno de $100\ \Omega/\square$ para temperaturas de substrato maiores que 280°C e abaixo desta temperatura (na faixa correspondente aos filmes amorfos) aumenta de três ordens de grandeza, à medida que T_s diminui até 220°C .

Na figura II.7-2 temos a condutividade elétrica das mesmas amostras, calculada a partir da resistência de folha e da espessura obtida dos espectros de transmitância (Para o método de cálculo da espessura, ver a secção II.5).

O comportamento da condutividade em função da temperatura pode ser compreendido em termos da atuação do cloro como dopante. A região de máxima condutividade ($280^\circ\text{C} < T_s < 400^\circ\text{C}$) corresponderia às condições mais favoráveis

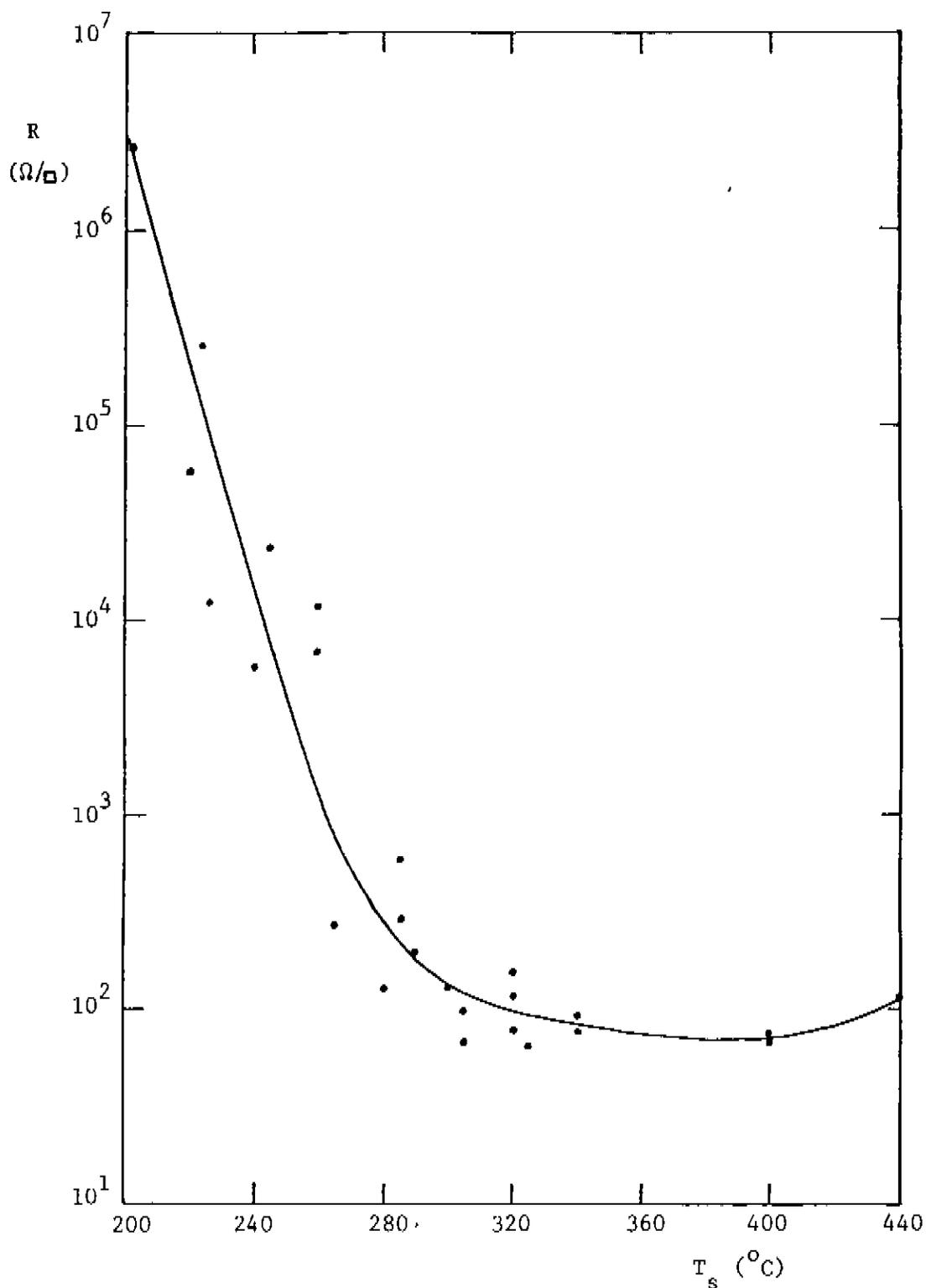
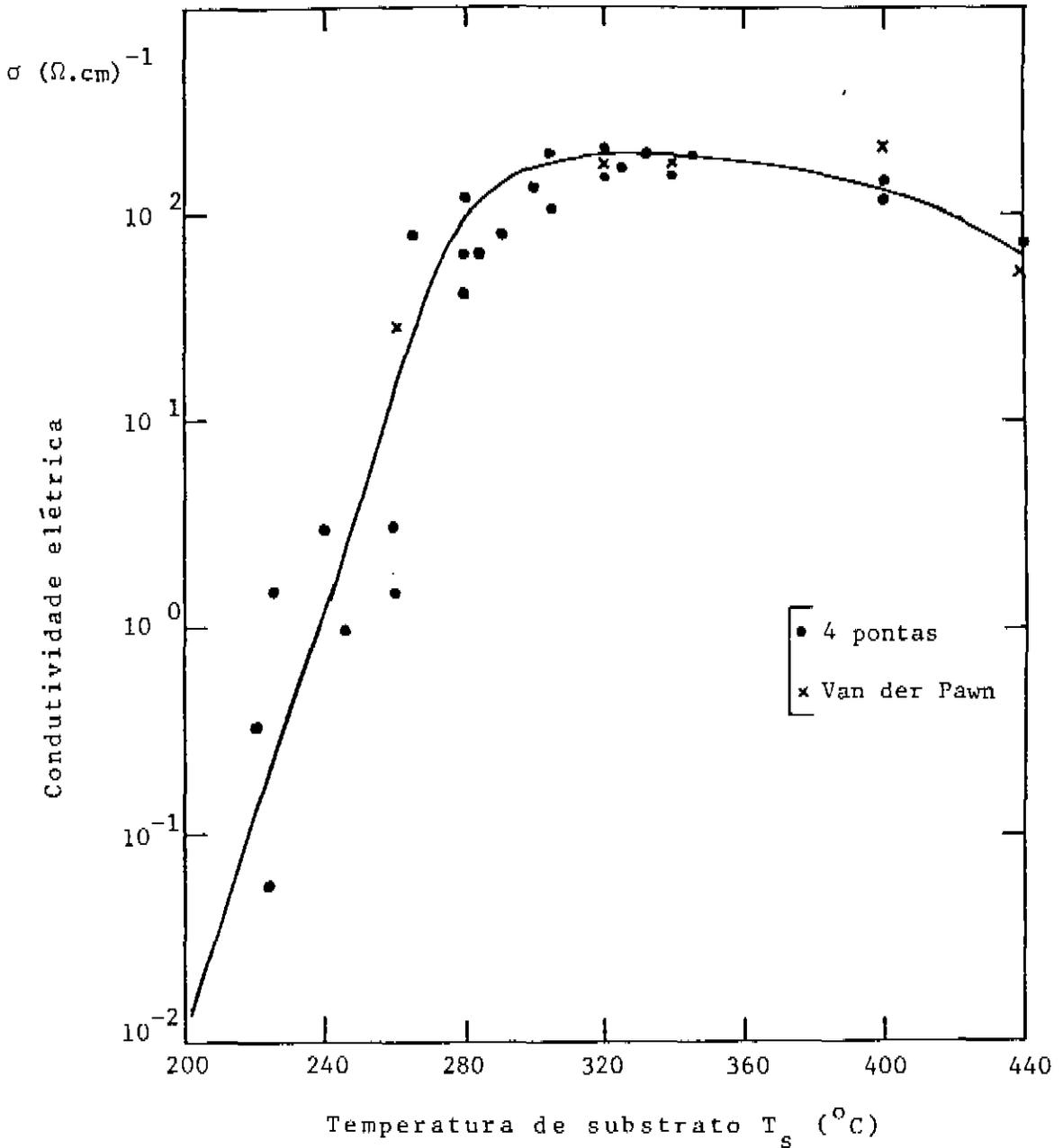


Figura II.7-1: Resistência de folha de filmes de SnO_2 em função da temperatura de deposição (volume de solução = 25 ml).



à inclusão do cloro substitucionalmente em sítios de oxigênio, onde ele atuaria como dopante. Acima desta faixa de temperaturas a condutividade tende a diminuir porque a oxidação do estanho vai-se tornando progressivamente mais completa, à medida que aumenta a temperatura de reação. Do lado amorfo ($T_s < 280^\circ\text{C}$) a condutividade tende a diminuir porque à medida em que aumenta a desordem na rede, o cloro poderia ligar-se com sua própria valência, não produzindo níveis doadores. Além disso aumenta a densidade de estados dentro da banda proibida e diminui a mobilidade eletrônica.

II.8- Camada anti-refletora

Nesta seção é mostrada a aplicação do óxido de estanho como camada anti-refletora sobre silício cristalino. A refletância de um filme fino de índice de refração n sobre substrato espesso de índice de refração n_s se calcula pelos métodos indicados na seção II.5. Para $n < n_s$, os mínimos de refletância sob incidência normal ocorrerão quando a espessura do filme for

$$d = \frac{m\lambda}{4n}, \quad m = 1, 3, 5, \dots$$

onde λ é o comprimento de onda. Nos pontos de mínimo, a refletância vale:

$$R_{\text{MIN}} = \left(\frac{n_s - n^2}{n_s + n^2} \right)^2$$

Portanto pode-se obter refletância nula em um comprimento de onda determinado desde que os materiais utilizados satisfaçam a relação $n = (n_s)^{1/2}$. O óxido de estanho sobre silício satisfaz aproximadamente esta condição, como se pode ver na figura II.8-1, onde temos a refletância de uma camada de óxido de estanho depositada sobre silício cristalino. A espessura do filme é de aproximadamente 750 Å e a temperatura de deposição foi de 220 °C. Obteve-se um mínimo de refletância menor que 1% para $\lambda = 5800$ Å. Na mesma figura se mostra a refletância do silício sem camada anti-refleto-ra. O ganho em número de ftons é de aproximadamente 40%, comparável ao obtido com filmes policristalinos.

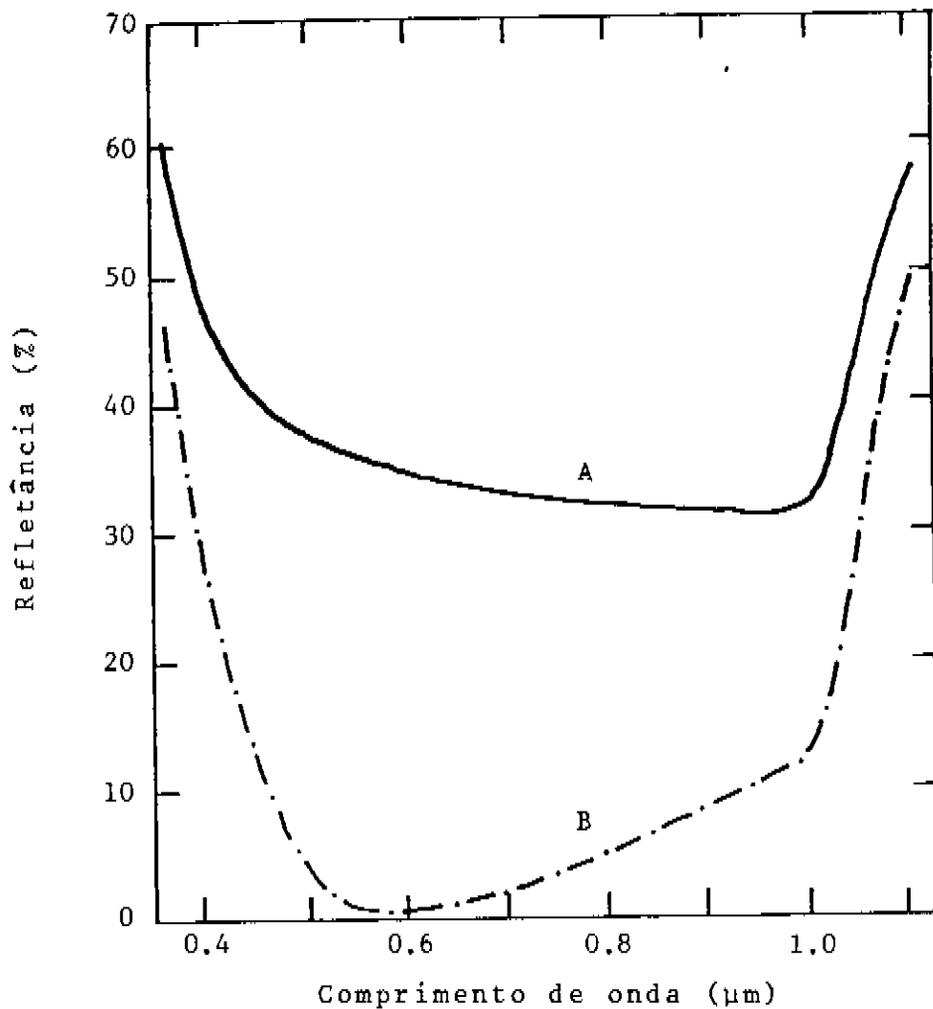


Figura II.8-1: Refletância em função do comprimento de onda (A) silício cristalino e (B) silício cristalino com camada anti-refletora de óxido de estanho amorfo, depositada a 220 °C.

CAPÍTULO III

NITRETOS

O uso do silício amorfo produzido por descarga luminescente ("glow discharge") em aplicações fotovoltaicas teve um impulso muito grande nos últimos anos. Um progresso significativo na direção de eficiências de conversão mais altas foi obtido com a fabricação de estruturas do tipo p-i-n em que as camadas i e n são de silício amorfo hidrogenado, mas a camada p, sobre a qual incide a luz é feita de carbeto de silício amorfo, um material cuja banda proibida é mais larga que a do silício amorfo (4). Com este recurso diminuem as perdas por absorção na camada p, aumentando o número dos ftons que serão absorvidos na região de campo elétrico na camada intrínseca.

Tentativas de desenvolver novos materiais para a mesma aplicação (materiais "de janela") foram feitas com óxidos (23) e nitretos (24) não-estequiométricos de silício amorfo, mas os materiais obtidos não possuíam boas propriedades semicondutoras.

Mais recentemente, Kurata e colaboradores (25) prepararam nitretos de silício amorfo ($a\text{-SiN}_x\text{:H}$) pela de composição por plasma de misturas de silano (SiH_4) e amônia (NH_3). Como estes dois gases têm energias de dissociação semelhantes, foram obtidos materiais com diferentes conteúdos de nitrogênio (e conseqüentemente diferentes gaps ópticos) variando-se a proporção SiH_4/NH_3 na mistura utilizada. Experimentos de dopagem foram feitos adicionando-se dibora-

no ou fosfina à mistura gasosa. A dopagem com boro revelou-se bastante eficiente, ao passo que as variações da condutividade produzidas pelo fósforo foram muito menores.

No Grupo de Conversão Fotovoltaica da UNICAMP o trabalho com nitretos teve início com o primeiro reator experimental, construído pelo professor René Brenzikofer, para a deposição de filmes de silício amorfo hidrogenado por descarga luminescente. As primeiras experiências neste reator foram realizadas com silano diluído em nitrogênio e verificou-se que o gap óptico das amostras obtidas dependia da potência RF aplicada ao plasma, para a mesma mistura gasosa (26).

Um trabalho sistemático de estudo da variação do gap com a potência RF e dos efeitos de dopagem nos nitretos de silício amorfo foi realizado mais tarde (27) em nosso grupo e constitui o objeto deste capítulo. Este estudo foi realizado em cooperação pelos professores Fernando Alvarez, Ivan Chambouleyron, Jorge Cisneros e pelo autor desta tese.

Trataremos a seguir da preparação de amostras (secção III.1), a variação do gap com a potência (secção III.2) e dos experimentos de dopagem (secção III.3).

III.1- Preparação de Amostras

As amostras foram preparadas pelo professor Fernando Alvarez em um reator por ele construído (28), do qual tem-se um esquema simplificado na figura III.1.

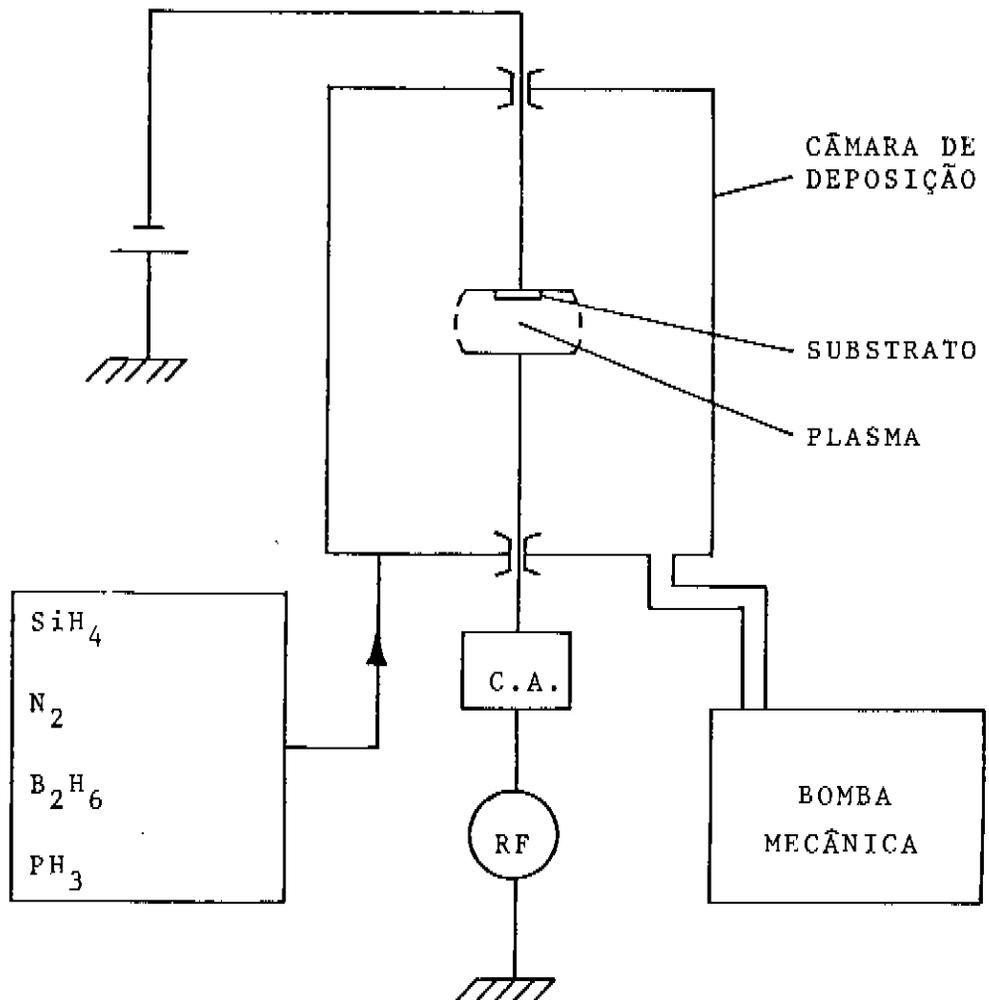


Figura III.1: Esquema do equipamento de deposição de amostras de nitretos.

C.A. - circuito acoplador

RF - gerador de rádio-freqüência

A câmara de deposição é constituída por um cilindro de aço inox e o acoplamento RF é capacitivo. A mistura de gases é injetada no reator e bombeada por uma bomba mecânica. A proporção SiH_4/N_2 utilizada nestas amostras foi sempre a mesma (33%). A temperatura do substrato foi sempre 280°C e a pressão durante as deposições variou de 0,6 a 0,8 Torr. A tensão RF (10 MHz) aplicada foi monitorada continuamente e a potência RF medida por um medidor do tipo utilizado por radio-amadores colocado bem próximo ao eletrodo de entrada. Uma tensão contínua de -100 V foi aplicada ao substrato, sendo todas as amostras do tipo anódico. Os substratos utilizados nestas deposições foram de vidro Corning 7059, que não contém sódio, o qual poderia difundir-se nas amostras. Para os experimentos de dopagem foram acrescentados à mistura gasosa ou diborano ou fosfina em quantidade controladas, ambos diluídos em argônio. As taxas de crescimento observadas foram da ordem de $1.5 \text{ \AA}/\text{s}$.

III.2- Gap Óptico

Foi analisada uma série de amostras preparadas com a mesma mistura de silano e nitrogênio, variando-se a potência RF aplicada ao plasma. O coeficiente de absorção em função da energia do foton foi calculado pelo professor Cisneros, por um método iterativo, a partir dos espectros de transmitância, obtidos em um espectrofotômetro Zeiss DMC 25.

O gap óptico foi determinado pela extrapolação do gráfico $(\alpha E)^{1/2} \times E$ para $\alpha = 0$, como se vê na figura III.2.

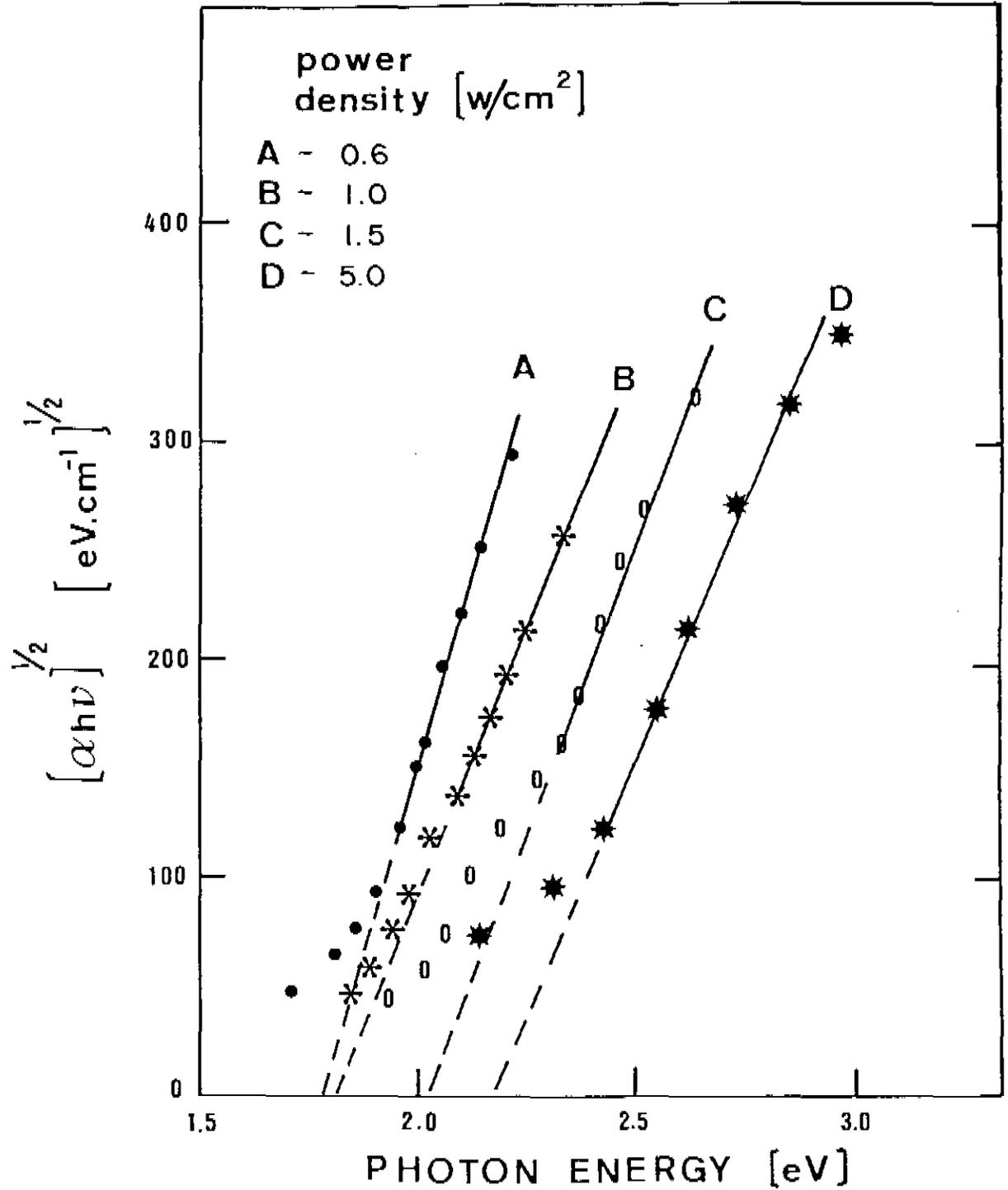


Figura III.2: Determinação do gap óptico de quatro amostras de nitretos, preparadas a diferentes potências RF (Ref. 27).

Esta maneira de se definir o gap óptico, bastante usual em semicondutores amorfos baseia-se no modelo de Tauc (29) para transições interbandas, com elementos de matriz constantes exigindo apenas conservação da energia e não do momentum.

Foram obtidos gaps desde 1.8 até 2.2 eV, aumentando com a potência RF. Este comportamento é devido a que a energia de dissociação do nitrogênio é aproximadamente três vezes maior que a do silano. A baixas potências são dissociadas essencialmente sã as moléculas de silano e o material depositado será bem próximo do silício amorfo hidrogenado. Aumentando a potência produz-se cada vez mais nitrogênio ativo no plasma, aumentando o número de átomos de nitrogênio incorporado na rede do material depositado que tenderia no limite ao nitreto estequiométrico cujo gap é da ordem de 5 eV.

III.3- Dopagem

Para o estudo da dopagem no nitreto de silício amorfo foram escolhidas as condições de preparação correspondentes à amostra não-dopada com um gap óptico de aproximadamente 2.1 eV, exceto pelo acréscimo de diborano ou fosfina, em diversas concentrações, à mistura gasosa.

Para cada amostra mediu-se a condutividade em função da temperatura. Para tanto foram depositados, por evaporação térmica a vácuo, eletrodos coplanares de alumínio, em forma de duas barras paralelas, de 1 cm de comprimento e separadas por uma distância de 0.5 mm. A estes eletrodos fo

ram colados fios de cobre com resina de prata. A amostra era colocada dentro de um forno com atmosfera de nitrogênio para evitar o efeito da umidade, dada a alta resistividade da amostra. As tensões aplicadas foram de 9 a 54 V e todas as amostras se revelaram ôhmicas nesta faixa. A corrente foi medida com um eletrometro e registrada por um registrador x-t. O uso do registrador se fez necessário para se obter, a cada temperatura e tensão aplicada, uma média sobre o ruído (especialmente a temperaturas baixas e para as amostras mais resistivas) e sobre as pequenas oscilações de corrente devidas a oscilações da temperatura do forno, que era controlada eletronicamente.

A condutividade foi medida na faixa de temperaturas de 70 a 210 °C, a intervalos de 20 °C tanto na subida como na descida da temperatura, não se encontrando diferenças significativas entre um e outro caso.

Todas as amostras mostraram uma dependência da condutividade em função da temperatura da forma

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / kT)$$

onde E_a é a energia de ativação.

Na figura III.3 temos a condutividade extrapolada à temperatura ambiente e a energia de ativação, em função da concentração de impurezas. Também é mostrada nesta figura o estreitamento do gap óptico com a dopagem tipo p.

Pequenas concentrações de boro fazem diminuir a condutividade e aumentar a energia de ativação, indicando

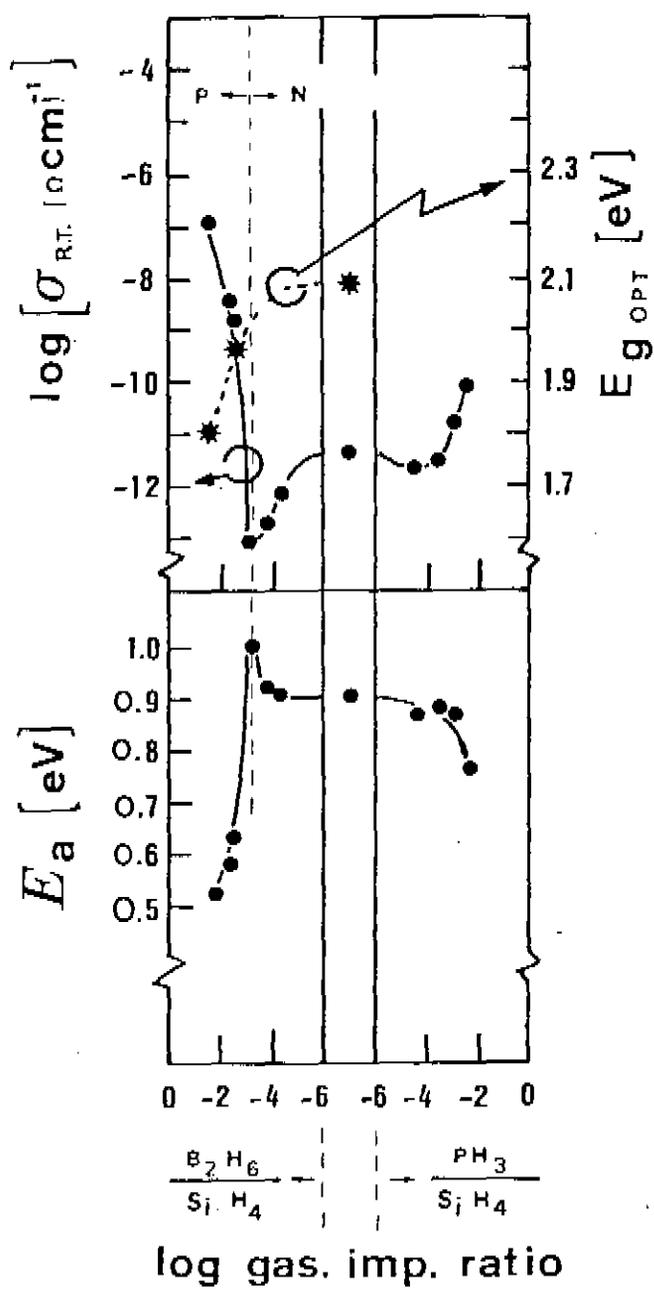


Figura III.3: Condutividade à temperatura ambiente, energia de ativação e gap óptico das amostras de nitreto de silício em função da concentração de dopantes na mistura gasosa. (Ref. 27)

que o material não intencionalmente dopado é ligeiramente tipo n. Para concentrações de diborano maiores que 0.1% a condutividade aumenta com a concentração de seis ordens de grandeza. Para uma concentração de 1.2% a energia de ativação cai a 0.53 eV.

Do lado direito da figura III.3, as variações da condutividade e da energia de ativação são bem menores, mostrando que o fósforo é um dopante muito menos eficiente do que o boro. Este resultado é semelhante ao obtido por Kurata e colaboradores (25) com nitretos preparados a partir de misturas de silano e amônia. Acreditamos que as diferenças nas eficiências de dopagem estejam relacionadas à estrutura química do material e não ao particular método de preparação.

Há um certo tempo explicava-se a dificuldade em dopar semicondutores amorfos pelo argumento de que, não tendo as restrições de posição impostas por uma rede cristalina, o átomo de impureza formaria ligações satisfazendo a sua própria valência. Hoje sabe-se que nem sempre é assim. No silício amorfo hidrogenado impurezas como boro e fósforo são parcialmente incorporados em sítios substitucionais e são dopantes efetivos.

Dentro desse quadro nossos resultados indicam que o boro é predominantemente incorporado em uma configuração de valência 4, em sítios do silício, atuando como impureza aceitadora. O fósforo, por outro lado, prefere formar ligações com sua própria valência; em sítios do nitrogênio ele não produz um elétron extra na banda de condução. Entretanto parte do fósforo deve estar incorporada com valência 4,

já que um pequeno efeito de dopagem foi observado.

Esta interpretação é apoiada pelos resultados de Kurata e colaboradores (25) que nos espectros de transmissão no infravermelho de suas amostras de nitretos dopados observaram um aumento das ligações boro-nitrogênio com a dopagem tipo p, em detrimento das ligações nitrogênio-silício. No material tipo n entretanto eles não observaram a banda correspondente à ligação fósforo-nitrogênio, que seria de se esperar se o fósforo substituisse o silício.

CAPÍTULO IV

SILÍCIO AMORFO

A partir dos trabalhos pioneiros de Chittick e colaboradores (2) em 1969 e Spear e Le Comber (3) em 1975, que demonstraram que o silício amorfo preparado por descarga luminescente em silano apresentava uma densidade de estados no gap suficientemente baixa para permitir a dopagem e a fabricação de junções, este material vem sendo intensamente pesquisado em todo o mundo. No campo fotovoltaico o interesse está principalmente na possibilidade de se fabricarem células a um custo inferior ao das que utilizam silício cristalino, devido ao elevado coeficiente de absorção e às temperaturas de preparação relativamente baixas.

Neste capítulo relata-se um trabalho de preparação e caracterização de filmes de silício amorfo realizado no Laboratório de Conversão Fotovoltaica da UNICAMP. Os filmes foram depositados por descarga luminescente ("glow discharge") e caracterizados quanto a propriedades ópticas, taxas de crescimento e condutividade elétrica em função da temperatura.

Na deposição e caracterização das amostras o autor desta tese contou com a valiosa colaboração de Paulo Ventura Santos e do professor Renê Brenzikofer.

IV.1- Descrição do equipamento

Na figura IV.1-1 temos um esquema geral do equipamento utilizado para a deposição de filmes de silício amorfo. A câmara de deposição foi projetada pelo professor René Brenzikofer e o circuito de acoplamento e medição de RF foi desenvolvido pelo engenheiro Paulo Ventura Santos.

A câmara de deposição é constituída por um cilindro de vidro tipo Pyrex de 30 cm de altura e diâmetro interno de 18 cm, fechado por dois flanges de aço inoxidável 316. O porta-substratos, também de aço inox 316, está preso ao flange superior, pode ser aquecido por um resistor e tem sua temperatura controlada eletronicamente. Permite a colocação de cinco substratos quadrados de 2,5 cm de lado. A mistura gasosa é admitida através do flange inferior e bombeada através do flange superior por uma bomba mecânica. A pressão dentro do reator é medida por um medidor Pirani e registrada em um registrador x-t. Esta pressão pode ser controlada através de uma válvula de impedância variável situada entre o reator e a bomba mecânica. Os gases utilizados no presente trabalho foram hélio ultra-puro, silano e fosfina diluída em argônio (5000 ppm), os dois últimos de grau eletrônico. O fluxo de cada gás é medido separadamente por fluxômetros do tipo rotâmetro. Após a saída da bomba mecânica os gases são neutralizados por decomposição térmica em um forno, à temperatura de 800 °C.

A potência RF é aplicada através de dois eletrodos que abraçam o cilindro de pyrex. Estes eletrodos são chapas de cobre de 4 cm de largura dobradas em forma semi-

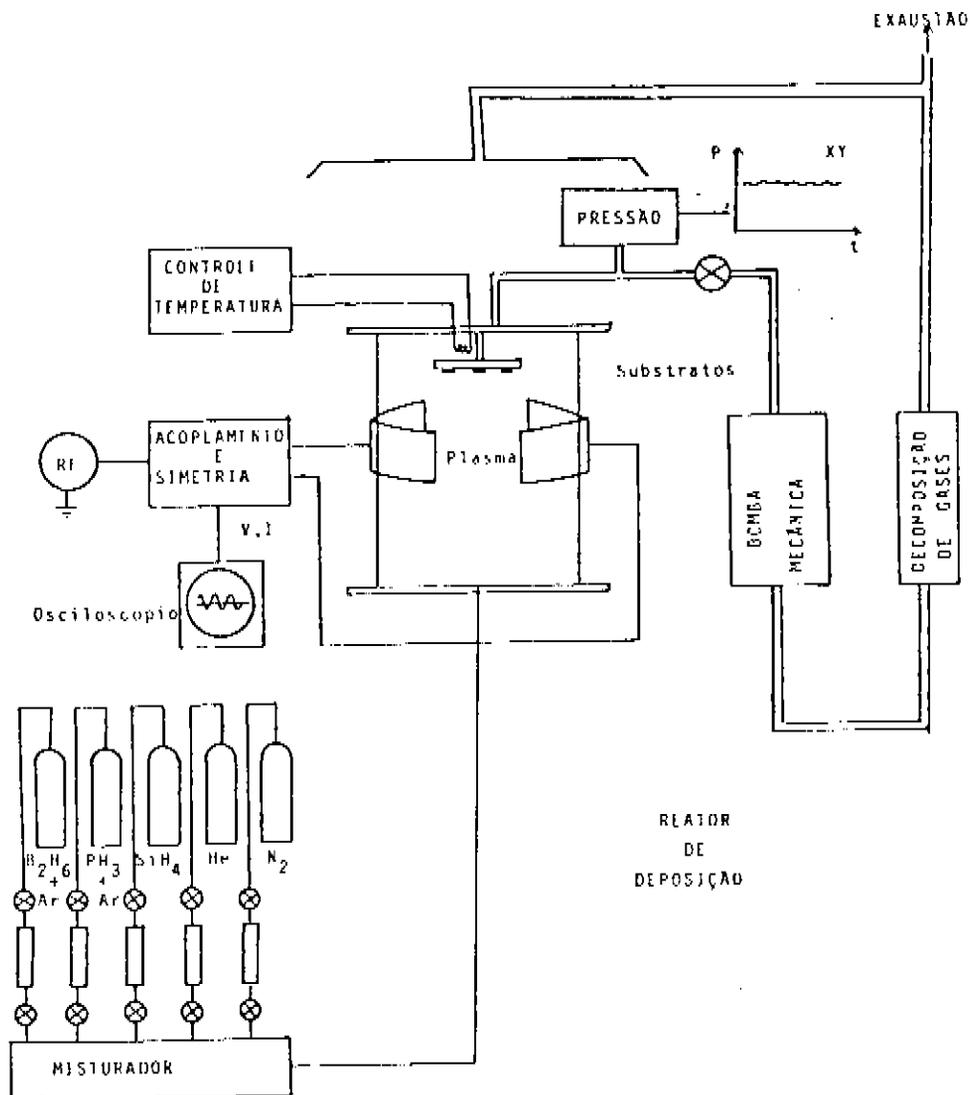


Figura IV.1-1: Esquema geral do equipamento utilizado para a deposição de filmes de silício amorfo por descarga luminiscente.

-circular e estão situados 16 cm acima do flange inferior. O gerador RF é um modelo comercial (Politron) que pode fornecer uma potência de até 2,5 kilowatts. Entretanto as potências utilizadas foram bem mais baixas, como veremos mais adiante. A frequência nominal do gerador é 13.56 MHz.

O circuito de acoplamento RF foi elaborado de forma que as tensões nos dois eletrodos fossem simétricas em relação ao terra e conseqüentemente ao potencial dos substratos. Assim o plasma concentra-se na região entre os dois eletrodos e minimiza-se o bombardeamento do filme por espécies iônicas do plasma. Na figura IV.1-2 temos um diagrama do circuito de acoplamento e medição. O casamento de impedâncias é realizado pelo circuito π , constituído por C_1 , L_1 e C_2 . Os transformadores TR1 e TR2 simetizam as tensões em relação ao terra. O ajuste da simetria se faz através dos capacitores C3 e C4: ajustando-os, consegue-se obter a diferença de fase de 180° entre V_1 e V_2 .

As tensões V_1 e V_2 são medidas através de dois divisores resistivos e as correntes são medidas por meio dos transformadores TR3 e TR4. A tensão e a corrente em cada canal, bem como a diferença de fase entre elas são medidas com um osciloscópio e a potência transferida ao reator é calculada pela expressão:

$$P = \frac{1}{2} \left[\frac{V_1 i_1}{2} \cos \phi_1 + \frac{V_2 i_2}{2} \cos \phi_2 \right]$$

onde as tensões e correntes são dadas em valores de pico; ϕ_1 e ϕ_2 são as diferenças de fase entre tensão e corrente em

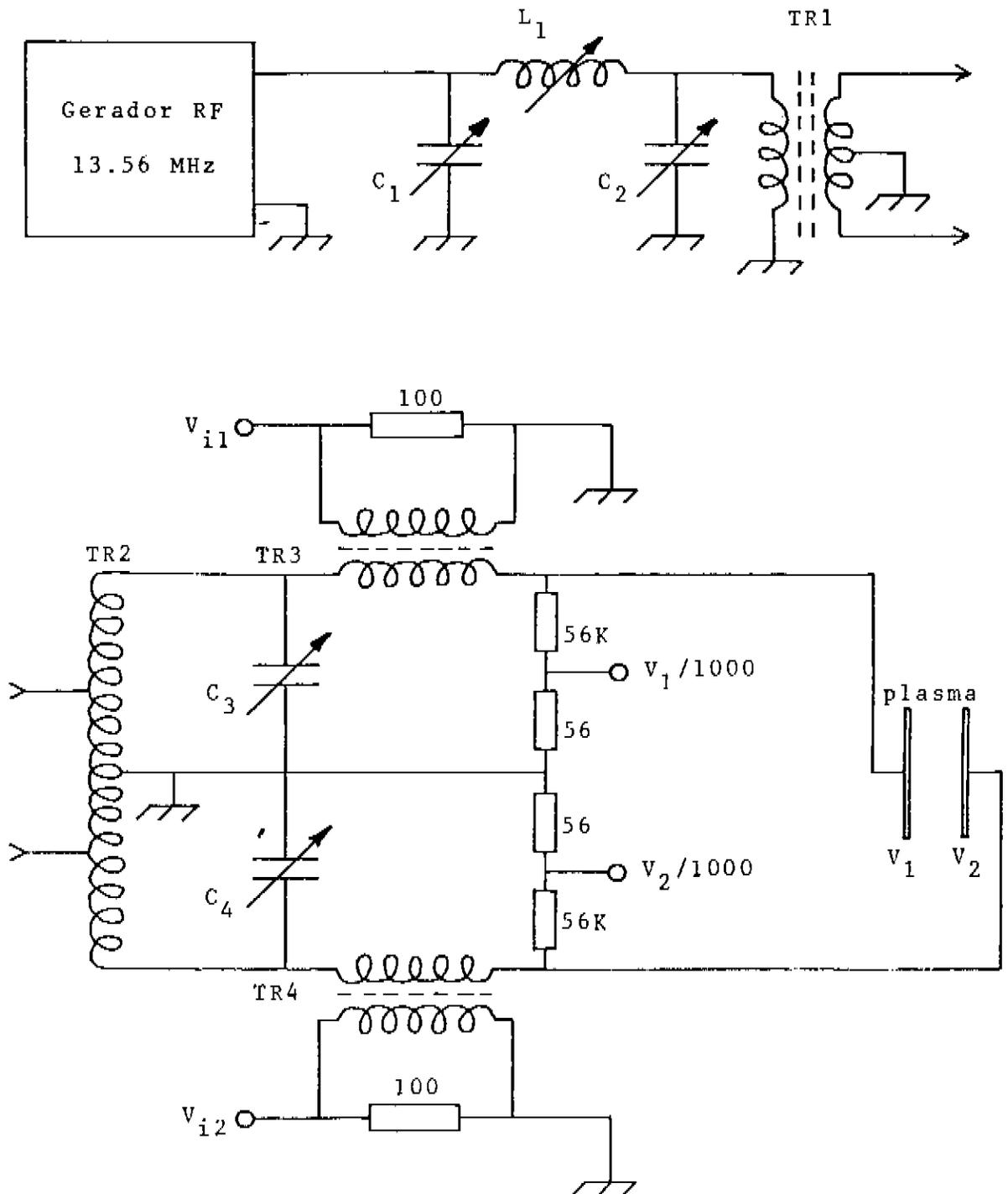


Figura IV.1-2: Circuito de acoplamento e medição de RF.

Capacitores variáveis: 150 pF

TR1: núcleo de ferrite em E, primário 8 espiras, secundário 2 x 8 espiras.

TR2: núcleo de ar primário 2 x 13 espiras, secundário 2 x (13+10) espiras.

TR3 e TR4: núcleo toroidal de ferrite, primário 2 espiras, secundário 20 espiras.

cada canal. A corrente neste sistema está adiantada em relação à tensão devido à capacitância do vidro do reator em série com a impedância do plasma. O fator multiplicativo 1/2 se deve ao fato de que a tensão de saída do gerador é modulada por uma envoltória de 60 Hz.

IV.2- Preparação de amostras

Com o objetivo de encontrar condições de deposição que nos permitissem obter filmes de silício amorfo adequados à fabricação de células solares foi feita uma série de deposições de amostras intrínsecas e uma deposição para obter filmes dopados tipo n, utilizando a fosfina como dopante.

Os seguintes parâmetros foram comuns a todas as deposições:

- temperatura dos substratos $T_s = 275 \text{ }^\circ\text{C}$
- pressão no reator $p = 0.4 \text{ torr}$.
- tempo de deposição, 90 minutos.
- fluxo gasoso total: $0.05 \text{ torr } \ell/\text{s}$.

Nas deposições de amostras intrínsecas variou-se a potência RF entre 10 e 150 W e foram utilizadas duas diferentes misturas de silano e hélio: uma com 25% e outra com 75% de silano. Observou-se que a tensão de ignição do

plasma é maior (-125 V) para a mistura mais rica em silano do que para a mais pobre (-90 V).

Para a deposição das amostras dopadas utilizou-se uma mistura contendo 65% de silano e 35% de fosfina diluída em argônio, o que dá uma relação de 0.2% entre as concentrações de fosfina e silano.

A tabela IV.2 mostra as tensões, potências e misturas utilizadas nas várias deposições.

TABELA IV.2

CONDIÇÕES DE DEPOSIÇÃO

DEPOSIÇÃO	V_{RF} (VOLT)	P_{RF} (WATT)	He	SiH_4	$PH_3 + Ar$
PØ2	300	90	75%	25%	-
PØ3	400	150	75%	25%	-
PØ4	100	10	75%	25%	-
PØ5	100	10	75%	25%	-
PØ6	150	20	75%	25%	-
PØ7	150	15	25%	75%	-
PØ8	200	40	25%	75%	-
PØ9	200	30	-	65%	35%

Em cada deposição foram colocados no reator cinco substratos, sendo quatro de vidro comum e um de vidro Corning 7059, para as medidas de condutividade elétrica. As

variações de espessura das amostras depositadas sobre os cinco substratos são menores que 10%. Os substratos foram limpos com solventes orgânicos, segundo o mesmo procedimento utilizado para os filmes de SnO_2 (secção II.1).

Antes de cada deposição o vidro pyrex do reator foi banhado internamente com uma mistura 1:1 dos ácidos nítrico e fluorídrico para remover o material anteriormente depositado, a seguir enxaguado com água deionizada e seco em estufa.

Para promover degasagem das paredes internas do reator após fechá-lo fazia-se um plasma de hélio durante 1 hora, mantendo o porta-substratos aquecido. Após este procedimento media-se a taxa de aumento da pressão com o reator fechado, para verificar se havia algum vazamento. O fluxo assim determinado era tipicamente da ordem de 5×10^{-4} torr l/s, ou seja, 1% do fluxo total de gases durante a deposição propriamente dita. Acreditamos portanto que os filmes produzidos tenham alguma contaminação devida ao vazamento de ar atmosférico para dentro do reator.

Muitos dos filmes depositados a potências mais altas (PØ2 e PØ3) encresparam-se e se soltaram dos substratos alguns dias após a deposição. No que diz respeito às propriedades ópticas e elétricas apresentaremos apenas os resultados relativos aos filmes duráveis.

IV.3- Propriedades Ópticas

Os filmes de silício amorfo foram caracteriza-

dos opticamente através de medidas da transmitância em função do comprimento de onda, realizadas em um espectrofotômetro Zeiss DMR 21, na faixa de 365 a 2500 nm. Na figura IV.3-1 temos o espectro de transmitância de uma amostra típica.

O índice de refração na região transparente e a espessura dos filmes foram calculados a partir dos máximos e mínimos observados no espectro de transmitância.

O índice de refração foi determinado pelo método de Cody e colaboradores (17) que se baseia no fato de que, na região transparente e para um dado substrato, a transmitância é função apenas do índice de refração do filme. Construimos então um gráfico da transmitância em um ponto de mínimo calculada em função do índice de refração do filme. Tendo este gráfico determina-se diretamente o índice de refração, dado o valor medido da transmitância em um ponto de mínimo. O índice de refração nos pontos de máximo da transmitância foi a seguir obtido por interpolação. O método de Manifacier e colaboradores (19), descrito na secção II.5, aplicado a estes filmes de silício amorfo fornece valores do índice de refração que diferem menos de 2% dos obtidos pelo método de Cody, mas este último tem a vantagem de ser muito mais rápido quando se tem um grande número de espectros a analisar.

A espessura dos filmes foi calculada pela mesma fórmula aplicada aos filmes de SnO_2 (secção II.5). A dispersão encontrada nos diferentes valores da espessura de uma mesma amostra calculados a partir de diferentes pares de máximos e mínimos é da ordem de 5%.

Para a determinação do coeficiente de absorção

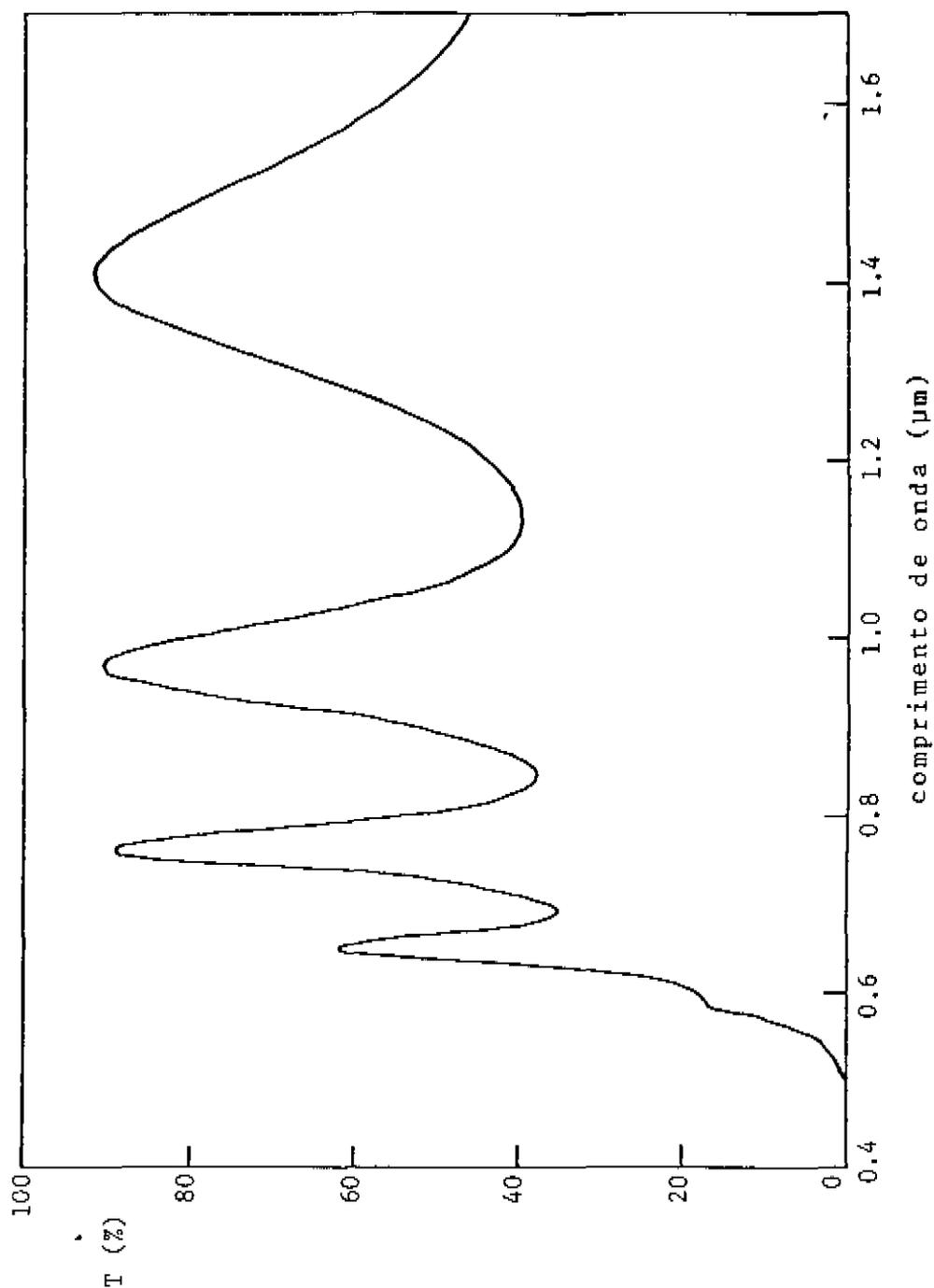


Figura IV.3-1: Transmitância em função do comprimento de onda para um filme de silício amorfo sobre vidro Corning 7059 (Amostra P07-0).

na região de absorção forte utilizou-se o fato de que nesta região a transmitância depende pouco do índice de refração do filme, mas é basicamente uma função do produto (αd), onde α é o coeficiente de absorção e d a espessura do filme. Traçamos então um gráfico da transmitância em função de αd , para um valor fixo do índice de refração, $n = 4$. Usando o valor medido da transmitância determina-se a partir deste gráfico o produto (αd) e em seguida o coeficiente de absorção, usando o valor da espessura previamente calculado. Para avaliar o erro deste método devido a supor um índice de refração constante, repetimos o procedimento para $n = 3.5$ e $n = 4.5$. Os valores obtidos do coeficiente de absorção concordam em todos os casos, dentro de $\pm 5\%$.

Dentro da precisão dos métodos utilizados não foram encontradas diferenças significativas entre amostras depositadas a diferentes potências de RF (10 - 150 W) e diferentes concentrações de silano (25% e 75%) nem no índice de refração nem no coeficiente de absorção.

A figura IV.3-2 mostra o índice de refração em função do comprimento de onda para todas as amostras estudadas e na figura IV.3-3 temos o coeficiente de absorção em função da energia de foton para o mesmo conjunto de amostras, onde se vê que os valores obtidos para diferentes amostras diferem menos de 10%.

O gap óptico destes filmes foi determinado, como é usual em semicondutores amorfos, pela extrapolação para $\alpha = 0$ do gráfico $(\alpha E)^{1/2}$ versus E , onde α é o coeficiente de absorção e E a energia do foton. Esta dependência, proposta por Tauc (29), corresponde a transições entre bandas

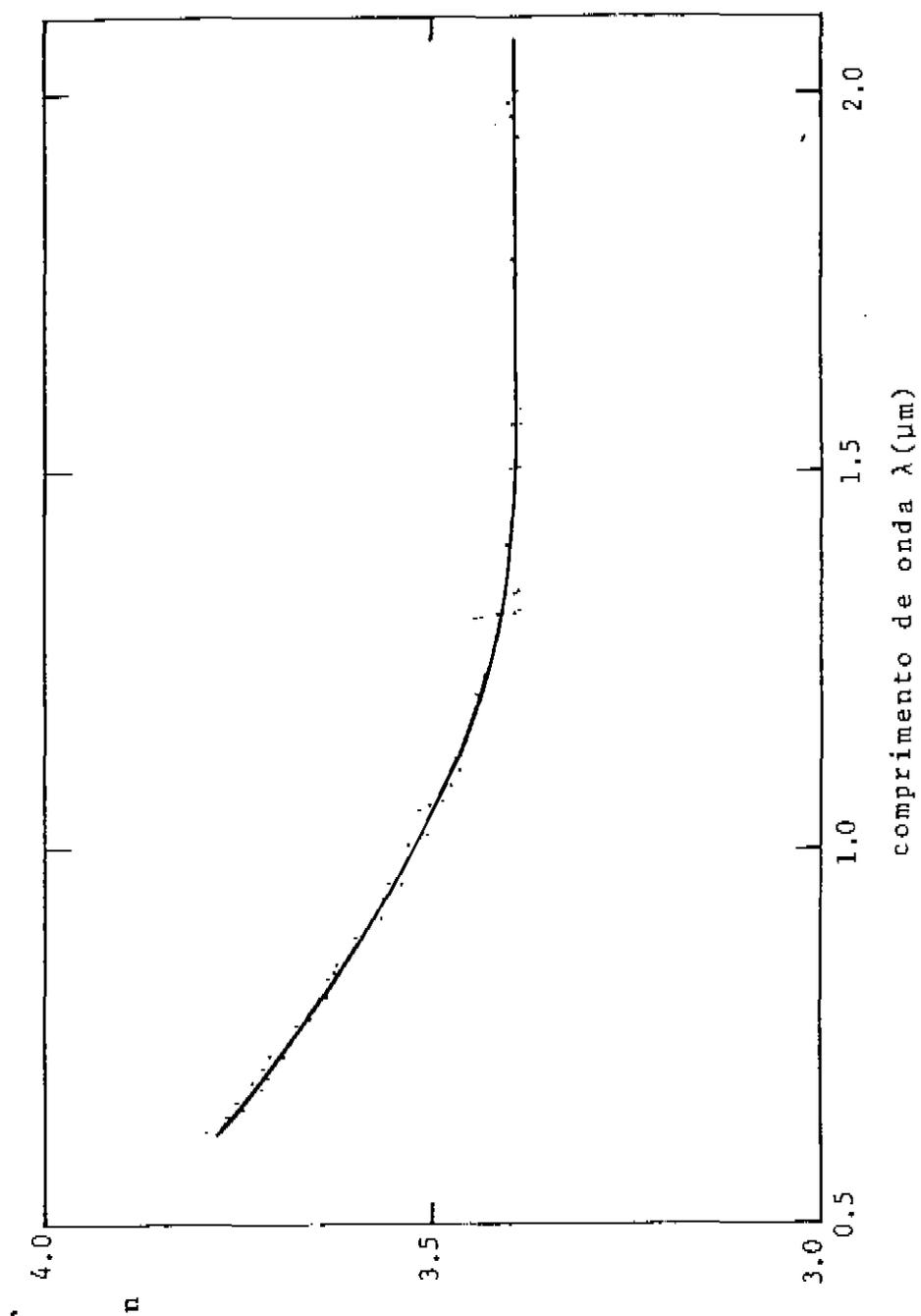


Figura IV.3-2: Índice de refração em função do comprimento de onda para as amostras de silício amorfo (P02, P03, P04, P05, P06, P07, P08 e P09).

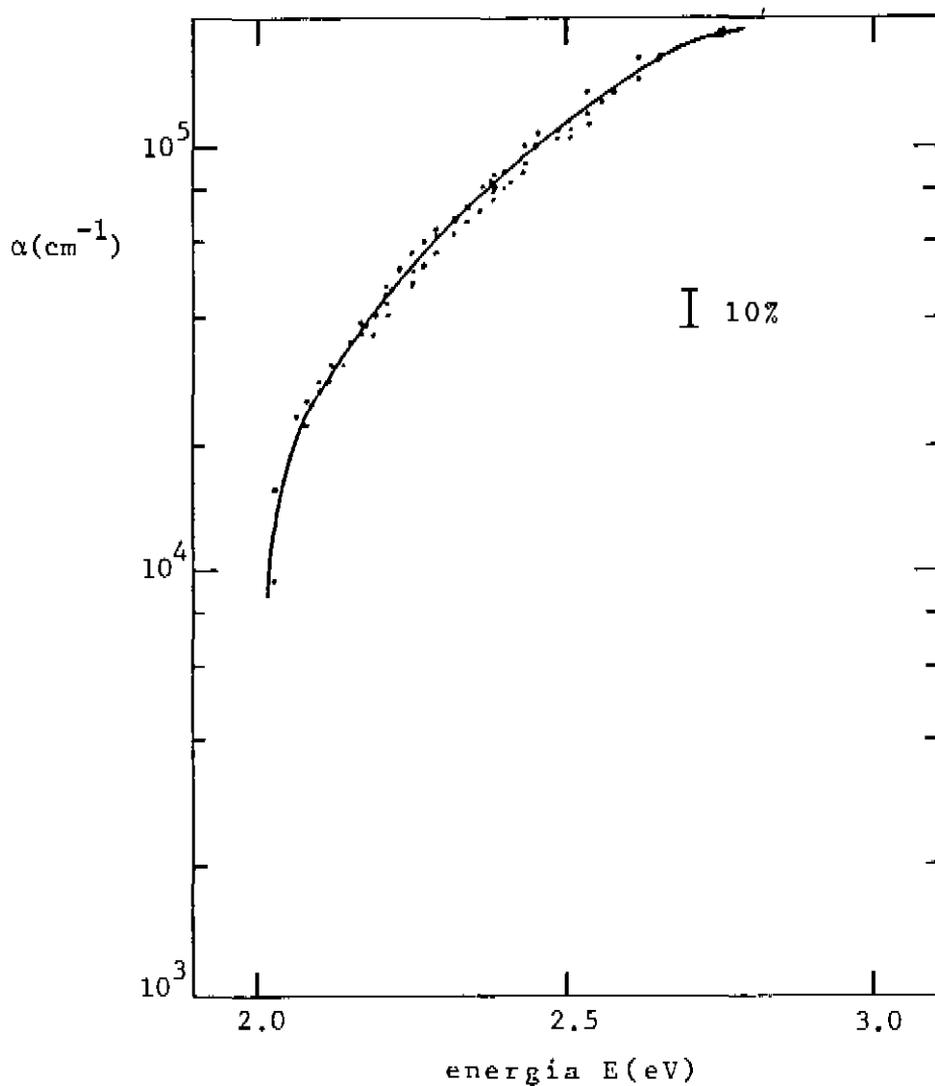


Figura.IV.3-3: Coeficiente de absorção em função da energia do foton para todas as amostras de silício amorfo.

em um material desordenado, sem conservação de momentum. Na figura IV.3-4 temos o gráfico da determinação do gap para a amostra PO8-O; a extrapolação foi feita por mínimos quadrados e o valor do gap é 1.79 eV. Os valores obtidos para todas as demais amostras estão na faixa de (1.80 ± 0.02) eV.

Um grande número de fatores como a temperatura do substrato, o conteúdo de hidrogênio e a contaminação por impurezas, concorre para determinar o gap óptico do silício amorfo (30). O valor obtido em nossas amostras corresponde a um conteúdo de hidrogênio de cerca de 20%. Entretanto não está afastada a possibilidade de contaminação por impurezas como H_2O , N_2 e O_2 do ar atmosférico, bem como hidrocarbonetos provenientes do sistema de vácuo.

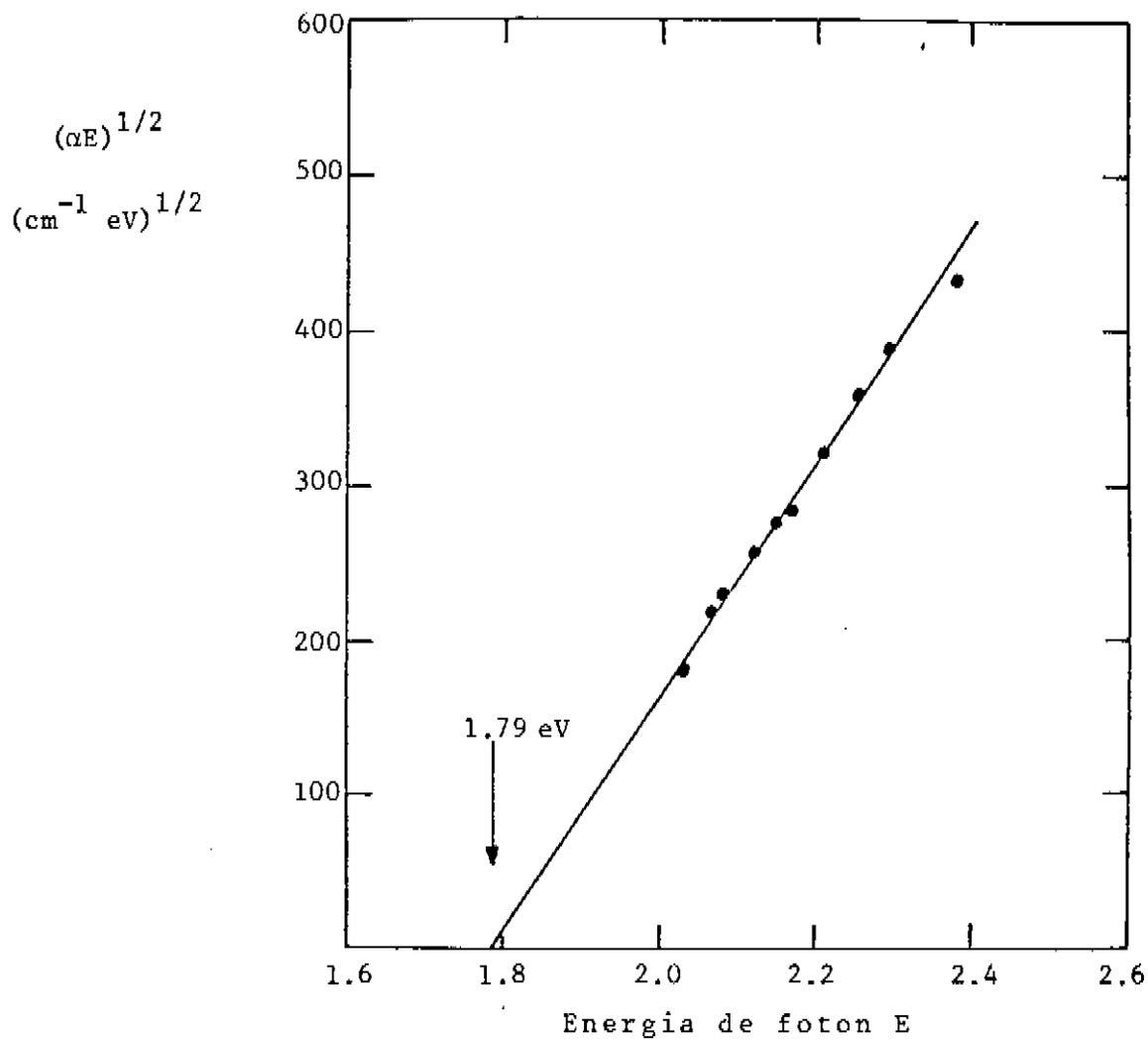


Figura IV.3-4: Determinação do gap óptico da amostra P08-0 de silício amorfo.

IV.4- Taxas de crescimento

O único parâmetro que apresentou variações importantes com as condições de deposição foi a taxa de crescimento. A figura IV.4 mostra a variação da espessura e da taxa de crescimento com as condições de deposição. Para a mistura de 25% de silano e 75% de hélio a taxa de crescimento cresce inicialmente com a potência RF, depois se estabiliza e chega a mostrar um pequeno decréscimo na potência mais alta, indicando um processo competitivo de formação e decapagem por bombardeamento do filme a altas potências. As amostras P02 e P03 encresparam-se e se soltaram parcialmente dos substratos alguns dias após a deposição, mostrando que nessas condições de altas potências formam-se filmes com muitas tensões internas.

Na região de baixas potências foram feitas duas deposições em condições nominalmente idênticas (P04 e P05) e se vê que a reprodutibilidade da taxa de crescimento é excelente. Para a mistura mais rica em silano a taxa aumentou de um fator ~1.5. As condições de deposição P08 foram escolhidas para a fabricação da camada intrínseca das células de que trataremos no capítulo V.

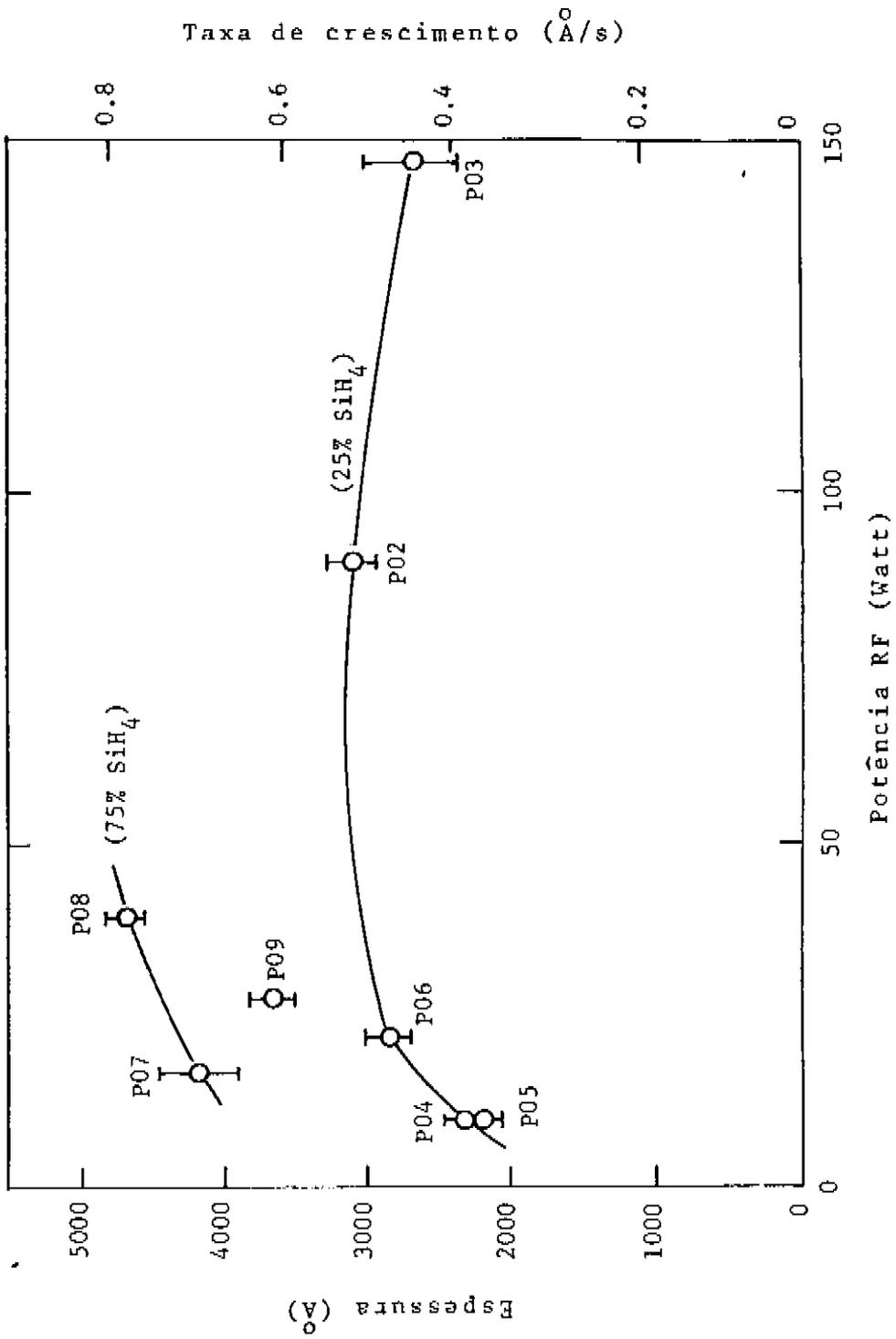


Figura IV.4: Taxa de crescimento e espessura dos filmes de silício amorfo em função da potência RF utilizada na deposição, para diferentes misturas gasosas.

IV.5- Condutividade elétrica

A condutividade elétrica das amostras de silício amorfo foi medida em função da temperatura entre 50 e 220 °C. Para realizar estas medidas foram utilizados eletrodos coplanares de alumínio, depositados por evaporação térmica, de 8 mm de comprimento e separados por uma distância de 0.5 mm.

As amostras não-dopadas foram medidas sob vácuo de bomba mecânica, utilizando-se um sistema automático desenvolvido em nosso laboratório pelo engenheiro Paulo Ventura Santos, que fornece diretamente um gráfico do logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura.

Uma das amostras dopadas (PO9-0) foi medida em um forno com atmosfera de nitrogênio seco, o mesmo utilizado para as amostras de nitretos referidas no capítulo III.

Em todos os casos as amostras foram mantidas a 200 °C durante meia hora, antes de se iniciarem as medidas, para se eliminar a eventual influência de vapor de água adsorvido na superfície e variações da condutividade produzidas pela iluminação anterior, o chamado efeito Staebler-Wronski (31). Foi verificada a ohmicidade dos contatos em toda a faixa de temperaturas. As tensões aplicadas foram de 5 a 25 V e a corrente foi medida com eletrômetro.

As figuras IV.5-1 e IV.5-2 mostram o logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura, respectivamente para as amostras intrínsecas e para a amostra dopada.

Em um semicondutor não-degenerado, onde a con-

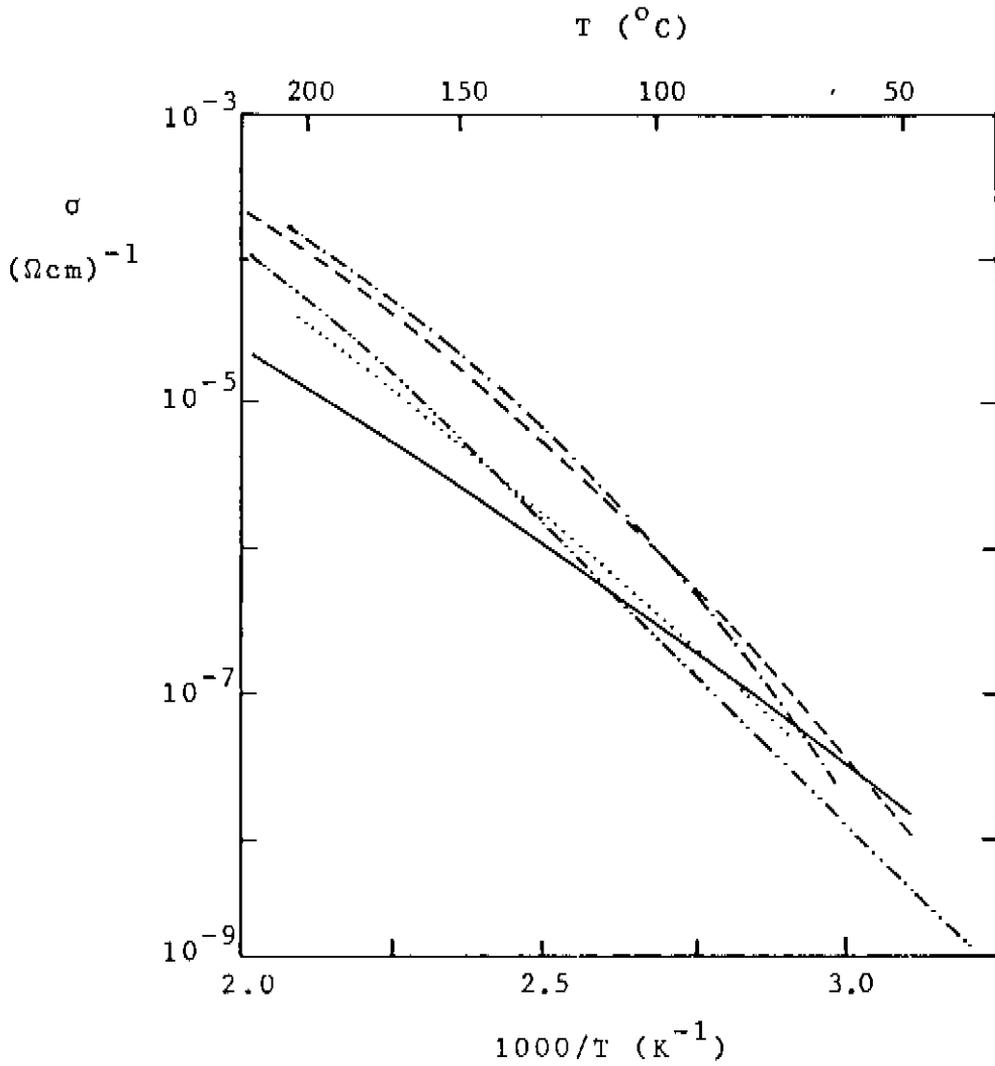


Figura IV.5-1: Condutividade em função do inverso da temperatura para as amostras intrínsecas de silício amorfo.

— · — · — P04

..... P05

———— P06

----- P07

- - - - - P08

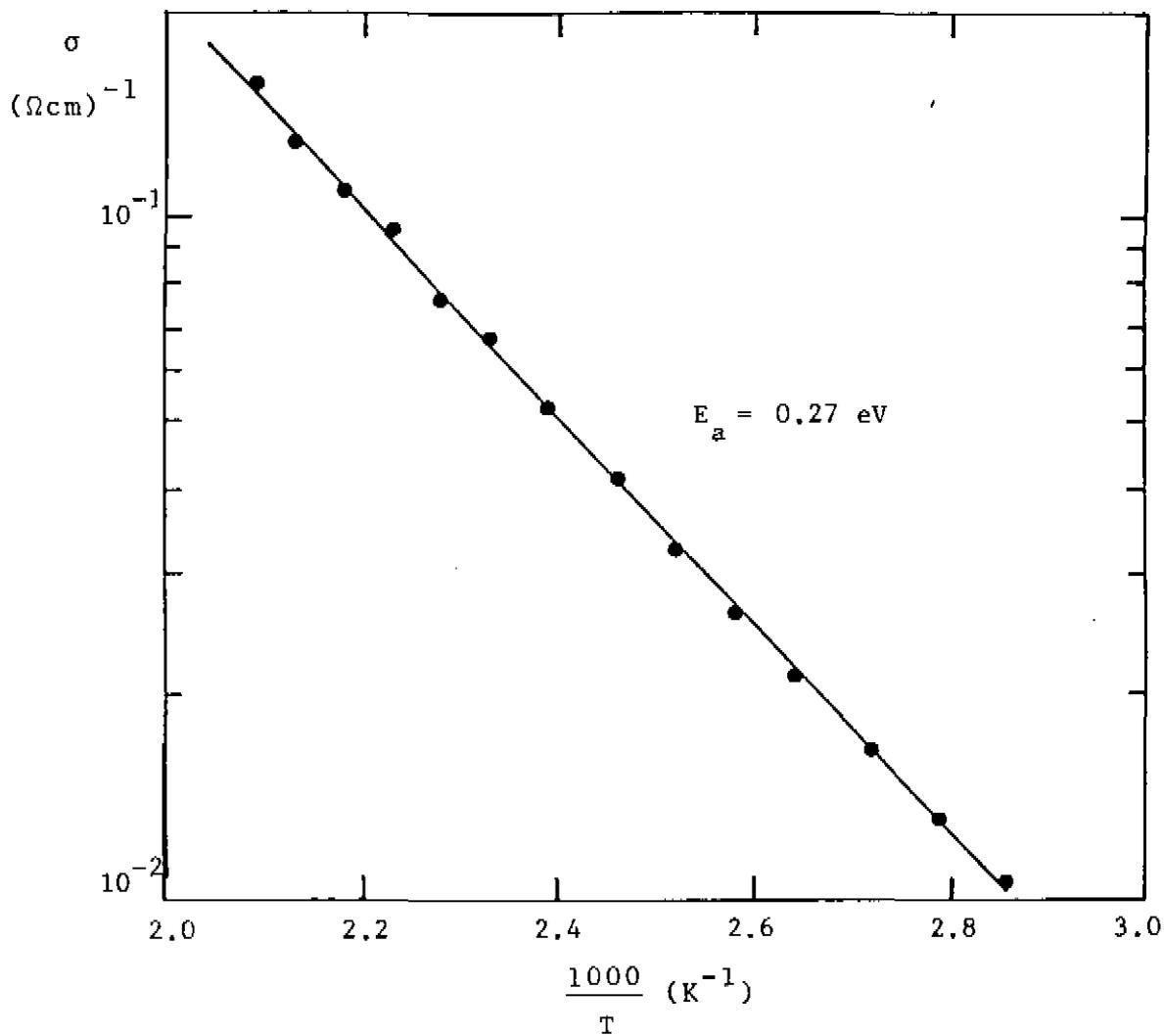


Figura IV.5-2: Condutividade em função do inverso da temperatura-amostra de silício amorfo dopada.

dução se faz por portadores livres em estados estendidos, a dependência da condutividade com a temperatura é dada aproximadamente por:

$$\sigma = \sigma_0 \exp (-E_a / kT)$$

onde E_a é a energia de ativação e corresponde à diferença entre o nível de Fermi e o nível de separação entre estados estendidos e localizados (32). Neste caso o gráfico $\log \sigma \times (1/T)$ é uma reta, cuja inclinação dá a energia de ativação.

Para nossas amostras intrínsecas a inclinação do gráfico em geral diminui com o aumento da temperatura, de modo que a condutividade não pode ser descrita em termos de uma única energia de ativação. Este tipo de comportamento foi descrito por outros autores (33), mas não se tem uma explicação satisfatória para ele. Poderia estar relacionado com defeitos estruturais ou impurezas nas amostras.

Calculamos, para efeito de comparação, uma energia de ativação média a partir da inclinação entre 100 e 200 °C.

Os valores obtidos estão entre 0.71 e 0.80 eV, com exceção da amostra PO6 para a qual $E_a = 0.57$ eV. Tendo em vista que o gap óptico é de 1.8 eV, tais valores indicam serem os filmes do tipo n.

A condutividade da amostra dopada, por outro lado, pode ser descrita por uma energia de ativação $E_a = 0.27$ eV (fig. IV.5-1) mostrando a boa eficiência de dopagem pelo fósforo. As condições de deposição desta amostra

foram utilizadas para preparar a camada n das células que serão tratadas no próximo capítulo.

CAPÍTULO V

CELULAS

Neste capítulo tratamos da preparação e da caracterização de células solares de silício amorfo fabricadas no reator descrito no capítulo anterior. Para avaliar o desempenho fotovoltaico do material estudaram-se duas diferentes junções: paládio-silício amorfo e óxido de estanho-silício amorfo. Como o óxido de estanho preparado pelo método de spray químico é um semicondutor degenerado, ambas as junções podem ser tratadas como barreiras Schottky. Embora estas junções não sejam as mais promissoras do ponto de vista da eficiência fotovoltaica, se comparadas às estruturas p-i-n (34), elas são de fabricação relativamente mais simples e são geralmente utilizadas para o diagnóstico do material de base.

As células, cuja preparação será descrita na secção V.1 foram caracterizadas por medidas de curvas $I \times V$ no escuro e sob iluminação (sec. V.2), resposta espectral (sec. V.3) e capacitância e condutância a polarização zero, em função da frequência do sinal aplicado (sec. V.4). Todas as medidas foram feitas no ar e à temperatura ambiente.

V.1- Preparação

A figura V.1-1 mostra a estrutura física das células fabricadas. Como substratos foram utilizadas lâmi-

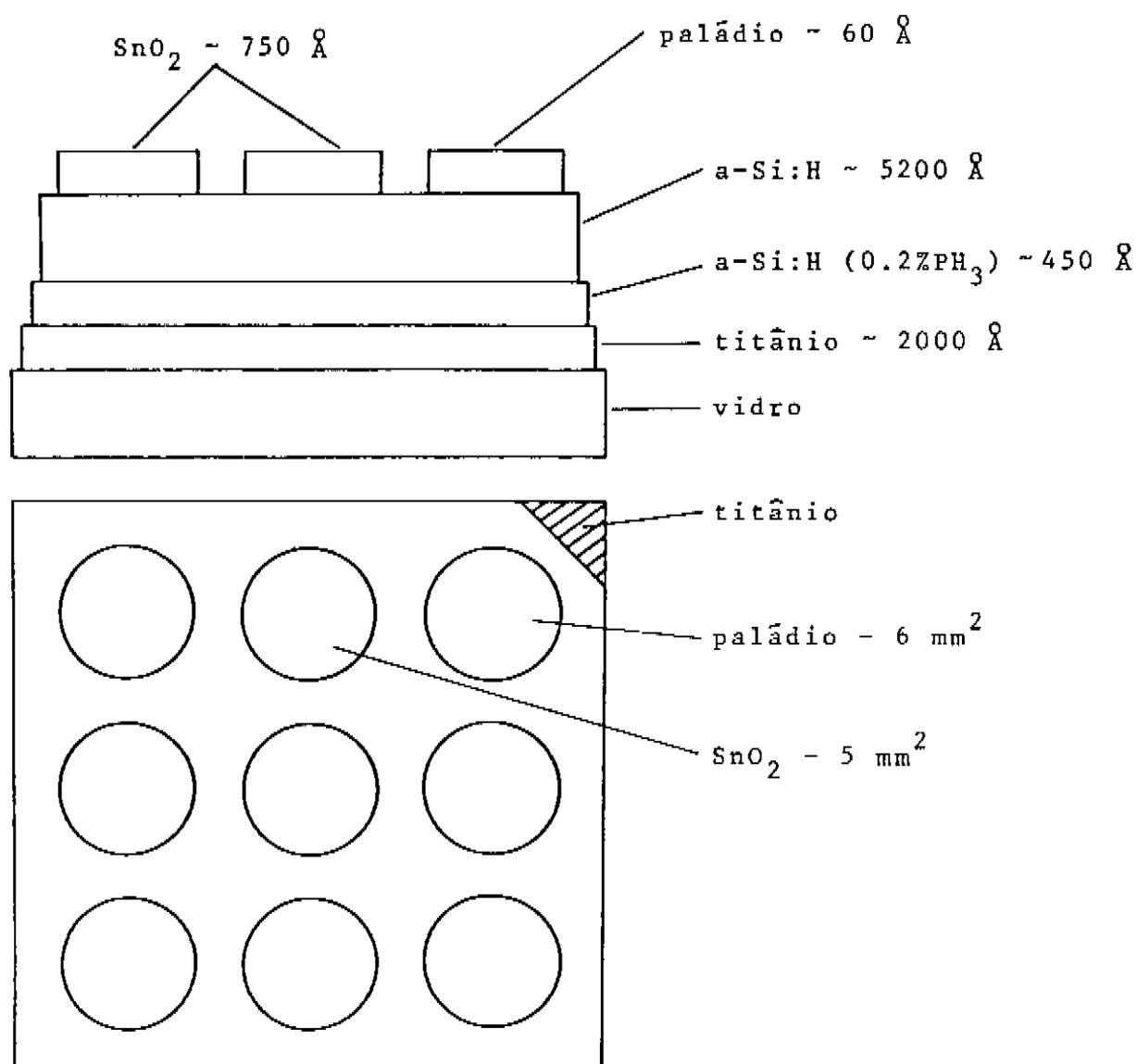


Figura V.1-1: Estrutura física das células fabricadas.

nas de vidro comum de $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$. Sobre o vidro foi depositado por evaporação térmica um filme de titânio de aproximadamente 2000 \AA de espessura, que constitui o contato traseiro da célula.

Em seguida foram sucessivamente depositadas uma camada de silício amorfo dopado tipo n, de aproximadamente 450 \AA de espessura e uma camada intrínseca de aproximadamente 5200 \AA . Estas espessuras foram estimadas a partir das taxas de deposição previamente determinadas (Cap. IV). As condições de deposição das camadas dopada e intrínseca foram aquelas utilizadas, respectivamente, nas deposições P09 e P08, descritas no capítulo anterior, exceto pelo tempo de deposição, que foi de 11 minutos para a camada dopada e 100 minutos para a intrínseca. Entre uma e outra camada, o reator foi purgado 4 vezes com hélio, entre 10^{-3} e 1 torr, para minimizar a contaminação da camada intrínseca pela fosfina residual. O papel da camada dopada é proporcionar um contato ôhmico com o eletrodo de titânio.

Juntamente com os substratos para células foi colocado no reator um substrato de vidro nũ, cuja transmitância foi posteriormente medida, permitindo calcular a espessura total de silício amorfo. O valor assim obtido está em excelente acordo (3%) com o estimado através das taxas de crescimento.

Para a formação das barreiras foram depositados sobre a camada intrínseca círculos ou de óxido de estanho ou de paládio. O óxido de estanho foi depositado pelo método de spray químico a uma temperatura de $275 \text{ }^\circ\text{C}$, que corresponde a uma condutividade elétrica de aproximadamente

$50 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. A espessura do filme de óxido de estanho é de aproximadamente 750 \AA , ou seja a espessura mínima de uma camada anti-refletora (cap. II). Para a definição dos circuitos foram utilizadas máscaras de vidro de 0.15 mm de espessura.

O paládio foi depositado por evaporação térmica, com uma pressão de base de 5×10^{-6} torr, e uma espessura de aproximadamente 60 \AA , estimada pela massa de material evaporado. A transmitância de um filme depositado simultaneamente sobre um substrato de vidro colocado ao lado das células é de aproximadamente 45% e plana em todo o espectro visível e infra-vermelho próximo. Para a deposição do paládio foram utilizadas as mesmas máscaras de vidro acima referidas.

A área das células foi medida com o auxílio de um microscópio e é de 5 mm^2 para as células de SnO_2 e 6 mm^2 para as de paládio. A diferença se deve ao efeito de borda na deposição do SnO_2 .

V.2- Curvas I x V

As células foram caracterizadas por medidas da corrente em função da tensão aplicada, no escuro e sob iluminação em duas épocas diferentes: primeiro dentro de alguns dias após a fabricação e depois passados entre nove e dez meses.

Para aplicar a tensão foi utilizado um gerador de rampa de baixa velocidade (10^{-2} V/s), a corrente foi me-

dida por um conversor corrente-tensão ou por um eletrômetro com saída analógica e as curvas $I \times V$ foram obtidas em um registrador xy.

A comparação entre as curvas $I \times V$ no escuro obtidas nas duas oportunidades mostra que as células apresentaram uma degradação neste período, que se caracteriza por um aumento da resistência em série, do fator de idealidade e da corrente de saturação. A figura V.2-1 mostra a corrente em função da tensão direta aplicada, para uma célula de paládio, medida nas duas ocasiões. As duas curvas obtidas podem ser aproximadamente descritas, para tensões acima de 0.3 V, pela equação de um diodo com resistência em série (35):

$$I = I_0 \exp \frac{q (V - IR_s)}{n kT}$$

onde I_0 é a corrente de saturação, R_s a resistência em série, n o fator de idealidade, k a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

Os valores de R_s , n e I_0 mostrados na figura V.2-1 foram obtidos pelo ajuste das curvas à expressão acima. Podemos notar que a célula quando nova já apresentava um fator de idealidade 2.9 relativamente alto. O mais baixo fator de idealidade obtido em nossas células foi de 1.4, para uma célula de paládio. Fatores de idealidade maiores que a unidade são geralmente atribuídos à presença de uma camada de óxido entre o metal e o semicondutor, estados superfi-

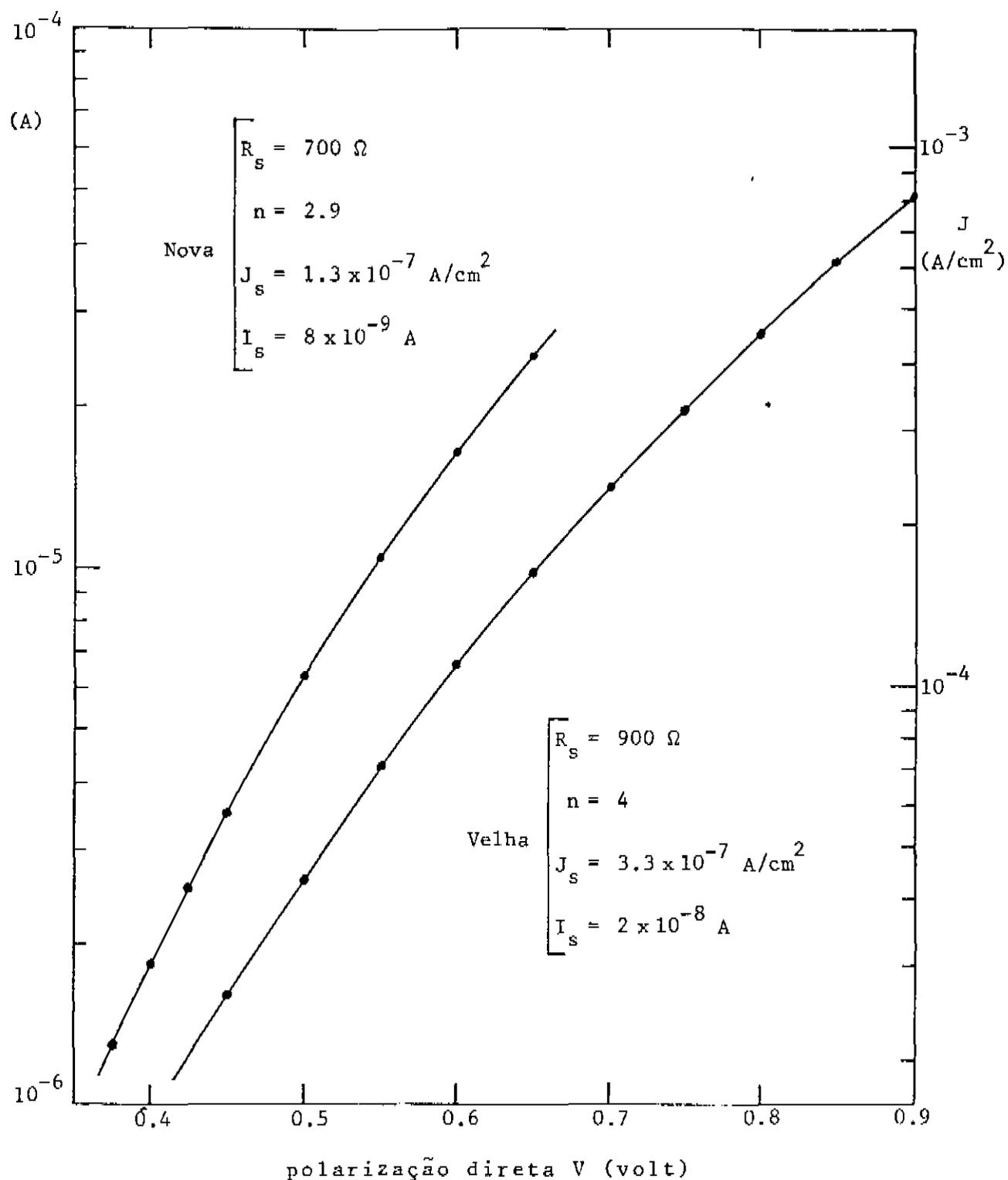


Figura V.2-1: Corrente I e densidade de corrente J, em função da polarização direta, para uma célula de paládio. Intervalo entre as duas medidas: 10 meses.

ciais ou correntes de recombinação na barreira. Por outro lado fatores de idealidade até maiores do que 10 foram obtidos em células Schottky aumentando-se a concentração de fôfosforo na camada intrínseca (36), embora a temperaturas mais baixas e foram atribuídos a condução por saltos ("hopping") numa banda de impurezas. Outras impurezas como H_2O e O_2 da atmosfera incorporados durante a preparação ou difundindo-se no filme também poderiam explicar tanto os valores inicialmente altos do fator de idealidade como a degradação das células com o tempo.

Passemos agora a considerar as curvas $I \times V$ sob iluminação. Neste caso não podemos fazer uma comparação direta entre as medidas feitas em épocas distintas, pois foram utilizadas lâmpadas diferentes. Logo após a preparação as curvas foram obtidas com uma lâmpada de filamento de tungstênio em condições tais que a potência incidente sobre a célula fosse de 100 mW/cm^2 , mas com uma distribuição espectral em que predominam os comprimentos de onda do extremo vermelho. A outra série de medidas foi feita com uma lâmpada ELH, mais rica em comprimentos de onda mais curtos e portanto mais próxima do espectro solar (37). Como as células deste trabalho tem o máximo de resposta espectral na região azul do espectro, era de se esperar maior eficiência sob a iluminação ELH.

Outro fator deve ser levado em conta em relação às medidas feitas sob luz: o contato elétrico com as células foi feito através de duas pontas de cobre apoiadas uma sobre o eletrodo traseiro de titânio e a outra sobre o filme de paládio ou SnO_2 , de modo que uma parte da célula fica

va sombreada. Tentou-se minimizar este sombreamento, mas de qualquer forma ele reduz a máxima corrente que se pode obter de uma dada célula.

Consideremos em primeiro lugar os resultados obtidos com as amostras recém-fabricadas, sob iluminação da lâmpada de tungstênio, 100 mW/cm^2 . Na figura V.2-2 temos as curvas $I \times V$ para uma célula de paládio e uma de SnO_2 representativas das maiores eficiências obtidas com luz de tungstênio. Essas curvas apresentam características que são comuns a todas as células estudadas:

a) As tensões de circuito aberto são sempre maiores para as células de paládio (365 a 475 mV) do que para as de SnO_2 (230 a 330 mV). Este fato indica que a altura da barreira SnO_2 - silício amorfo é menor que a da barreira Pd-silício amorfo.

b) A corrente de curto-circuito é geralmente maior para as células de SnO_2 . Isto pode ser atribuído ao fato de que o filme de SnO_2 atua como camada anti-refletora, com um mínimo de refletância num comprimento de onda de aproximadamente 6000 \AA (ver a secção II-8) que é bem adaptado ao espectro da lâmpada de tungstênio.

c) A corrente não atinge um valor de saturação a polarização zero, nem a polarizações negativas de até 2 V (não mostrada na figura), para ambos os tipos de células. Isto indica que a barreira de potencial não se estende por toda a espessura da camada intrínseca de silício amorfo. Portanto nem todos os portadores foto-gerados são coletados.

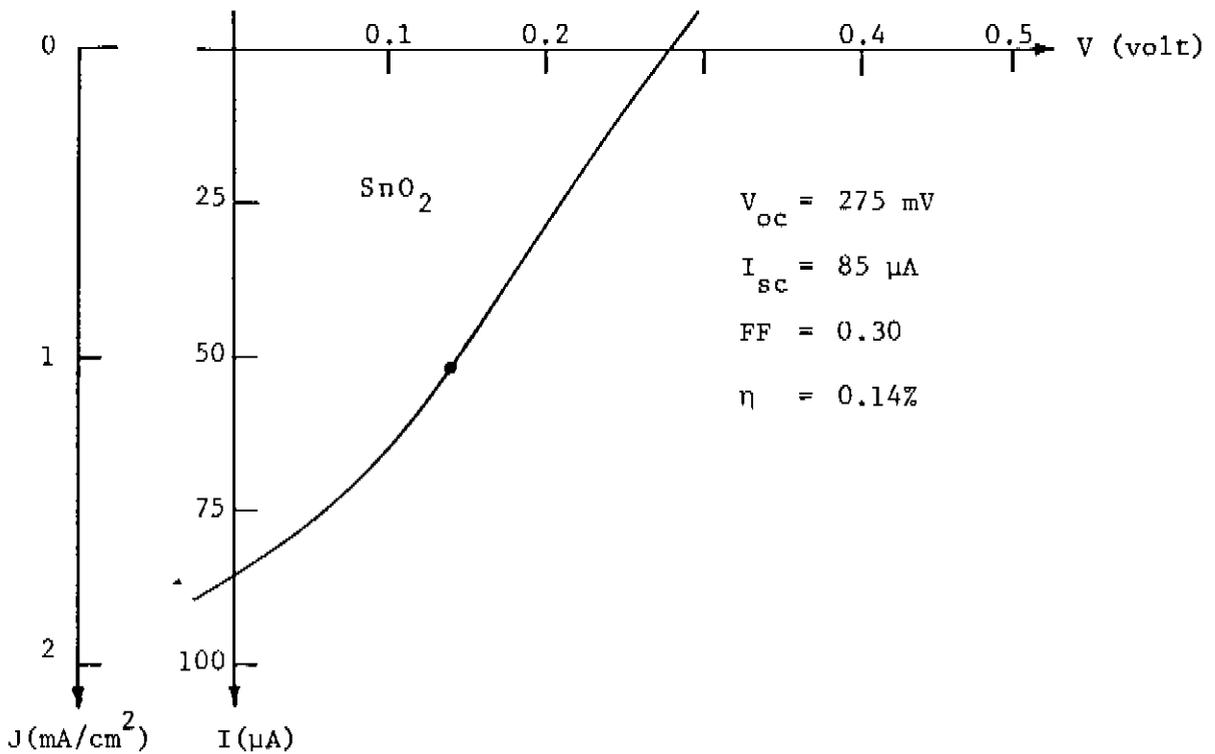
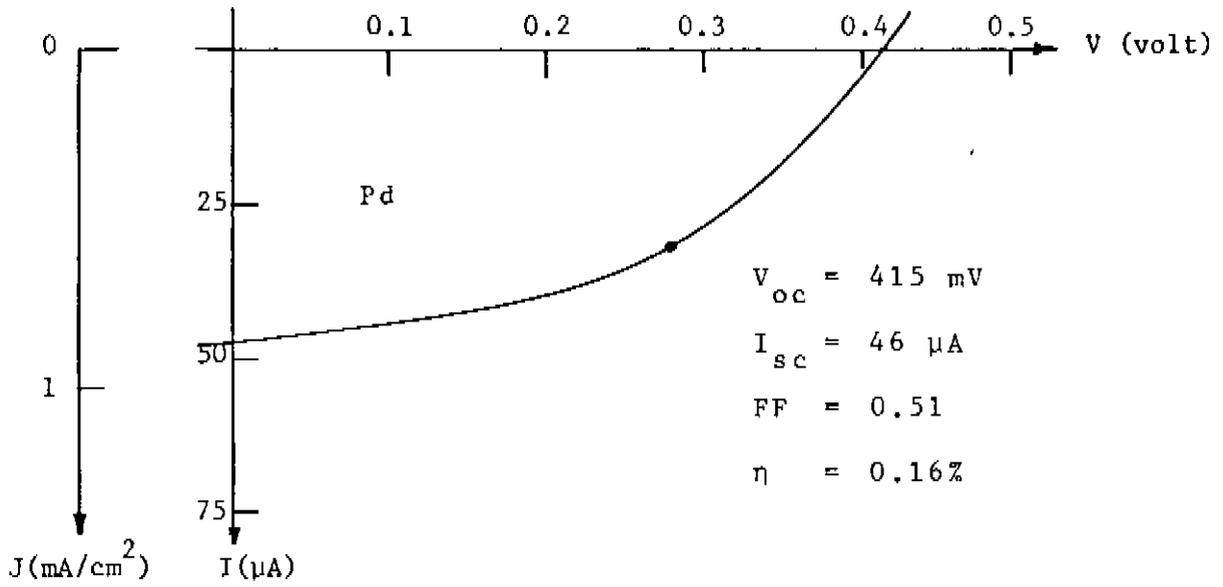


Figura V.2-2: Curvas $I \times V$ de células de paládio e SnO_2 recém-fabricadas, sob iluminação de 100 mW/cm^2 , lâmpada de tungstênio.

d) O fator de preenchimento é sempre menor para as células de SnO_2 que para as de paládio e está associado a uma resistência em série mais alta. Esta pode ser devida a uma maior espessura da região morta (sem campo elétrico) nas células de SnO_2 ou à formação de uma camada resistiva na interface SnO_2 -silício amorfo (38).

Consideremos agora os resultados sob iluminação ELH: as observações acima continuam válidas exceto no que diz respeito às correntes de curto-circuito que neste caso foram da mesma ordem para os dois tipos de células. Como esperado, devido à composição espectral desta luz, houve um aumento das tensões de circuito aberto, das correntes de curto-circuito e da eficiência de conversão. A curva $I \times V$ da amostra que apresentou maior eficiência (0.46%) é mostrada na figura V.2-3. Houve uma diminuição do fator de preenchimento, associado ao aumento da resistência em série pela degradação. Para as células de SnO_2 a maior eficiência obtida foi de 0.23%, com uma tensão de circuito aberto de 330 mV, corrente de curto-circuito de 137 μA (2.7 mA/cm^2), mas um fator de preenchimento de apenas 0.24.

V.3- Resposta espectral

A resposta espectral, definida como a razão entre o número de ftons por unidade de tempo que atinge a célula e a corrente que ela produz, em função do comprimento de onda da luz incidente foi medida utilizando-se uma lâmpa

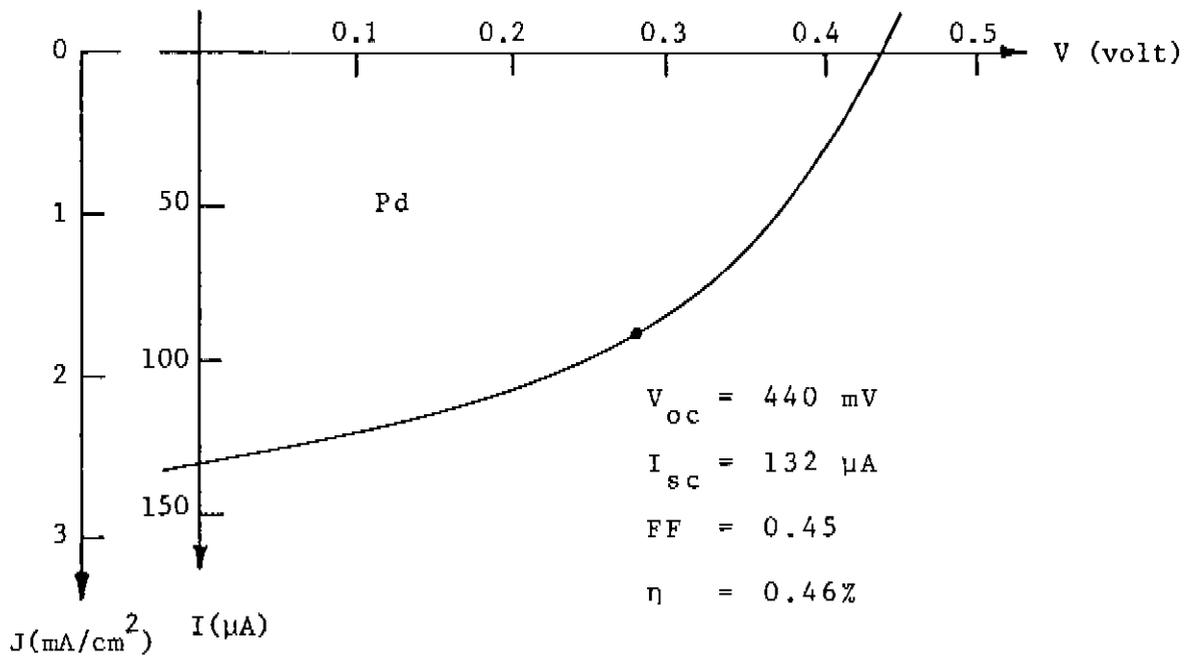


Figura V.2-3: Curva I x V da célula de maior eficiência, obtida sob ilumina o ELH, $95 \text{ mW}/\text{cm}^2$.

da de tungstênio-halogêneo e um monocromador UNICROM 100 (Funbec) na faixa de 4000 a 8000 Å. O monocromador estava equipado com fendas de 1.2 mm de largura, dando uma largura de banda de 50 Å.

Para medir o fluxo de ftons foi utilizada uma célula de silício cristalino, fabricada e calibrada em nosso laboratório por Francisco das Chagas Marques. Os fluxos medidos, a uma distância de 20 cm da fenda de saída do monocromador, são da ordem de $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

A corrente foi medida por um eletrômetro Keithley 616, operando no modo de realimentação, de modo que a tensão sobre a célula era praticamente nula. Cabe aqui a mesma observação que foi feita a respeito das curvas I x V: há uma pequena incerteza no valor absoluto das correntes, já que uma pequena área da célula era coberta pelo contato elétrico.

Foram analisadas 12 células de SnO₂ e de paládio e todas as células de um mesmo tipo apresentaram o mesmo comportamento. Na figura V.3 temos a resposta espectral para uma célula de paládio e uma de SnO₂ típicas.

A resposta espectral da célula de paládio apresenta um máximo em aproximadamente 500 nm. O decaimento para comprimentos de onda maiores se deve à diminuição do coeficiente de absorção do silício amorfo. Na direção dos comprimentos de onda mais curtos o decaimento se deve a que, sendo o coeficiente de absorção muito alto, os portadores (elétrons) são gerados bem próximo à superfície, para onde se difundem contra o campo elétrico e onde se recombinaem.

A célula de SnO₂, por outro lado tem o máximo

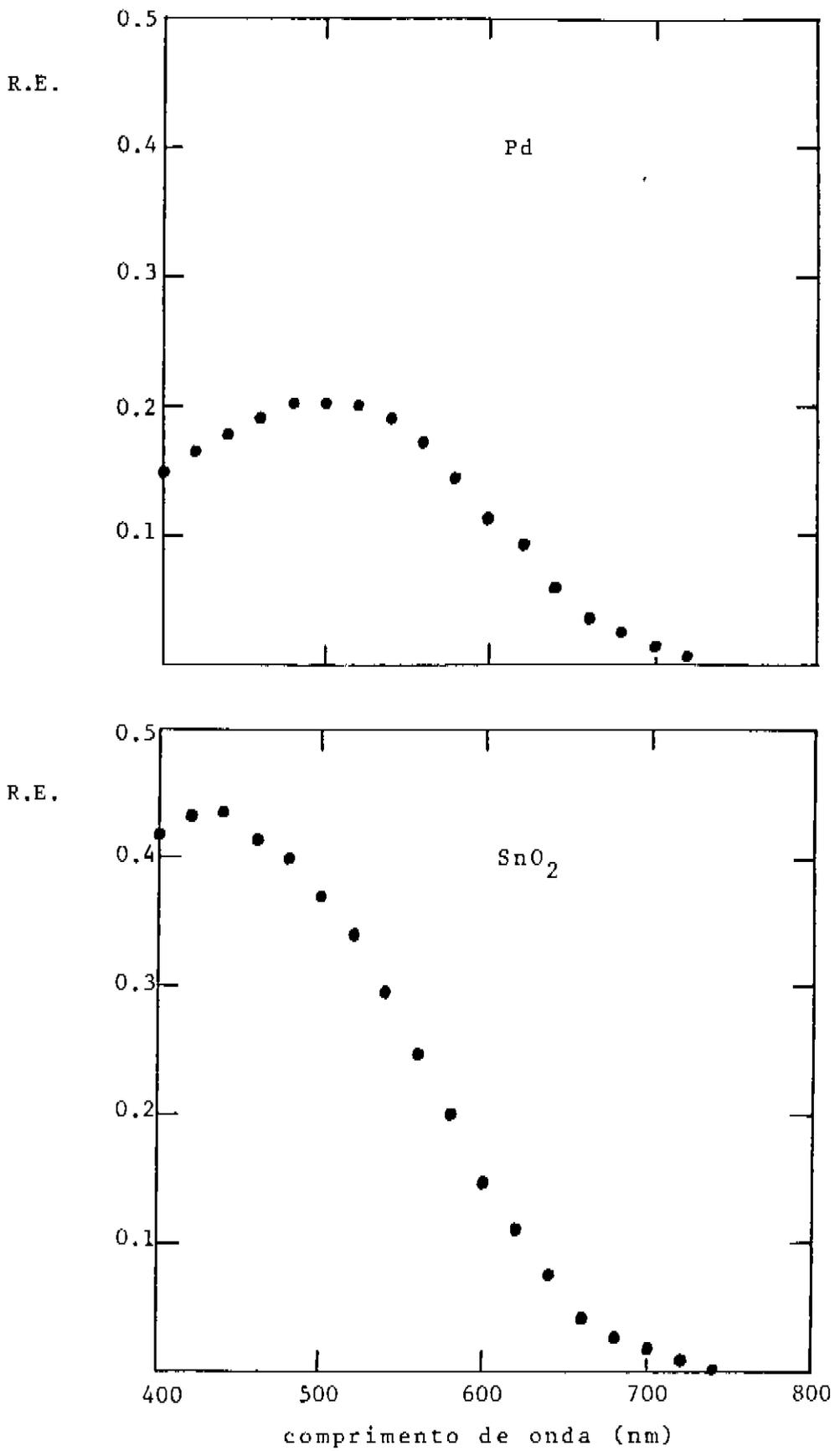


Figura V.3: Resposta espectral de células de paládio e SnO₂.

de resposta deslocado na direção de comprimentos de onda mais curtos (420 nm). Um estudo teórico da eficiência de coleção de células Schottky (39) mostra que esse deslocamento pode ser explicado por uma diminuição da velocidade de recombinação superficial na interface SnO_2 -silício amorfo. Este efeito passivador do SnO_2 preparado pelo método de spray químico também foi observado em células pn de silício cristalino que tem o SnO_2 como camada anti-refletora (40).

V.4- Condutância e capacitância

O estudo da condutância e da capacitância de diodos de silício amorfo pode fornecer informações sobre os estados dentro da banda proibida e os mecanismos de condução (41,42).

Neste trabalho medimos a capacitância $C(f)$ e a condutância $G(f)$ de nossas células no escuro, a polarização zero e temperatura ambiente, em função da frequência da tensão alternada aplicada. $G(f)$ e $C(f)$ foram deduzidas das componentes da corrente em fase e em quadratura, respectivamente, com a tensão aplicada, medidas com um amplificador lock-in, na faixa de 2 Hz a 100 KHz. Para medir as correntes foi colocado um resistor em série com a célula. O cálculo de $G(f)$ e $C(f)$ a partir das quantidades medidas foi feita utilizando-se a teoria elementar de circuitos, sendo a célula representada por um circuito equivalente constituído por $R(f) = 1/G(f)$ e $C(f)$ em paralelo. A amplitude da tensão aplicada foi de 5 mV.

A figura V.4-1 mostra a capacitância em função da frequência do sinal aplicado para uma célula de SnO_2 e uma de paládio, típicas de todas as que foram medidas.

Para interpretar a variação da capacitância com a frequência, devemos considerar que a carga espacial nas células amorfas está situada em estados localizados, dentro da banda proibida (41). Estes estados são populados e depopulados em resposta ao sinal aplicado de acordo com o seu tempo de resposta, que é o tempo necessário para entrarem em equilíbrio térmico com os estados condutores. Este tempo é dado por (42):

$$\tau(x) \approx \exp \frac{E_c(x) - E_f}{kT}$$

onde E_c é o mínimo da banda de condução, E_f é o nível de Fermi, k a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. O tempo de resposta é função da coordenada x ao longo da direção perpendicular ao filme, devido ao entortamento das bandas.

A frequências altas o período do sinal aplicado é muito menor que os tempos de resposta de todos os estados envolvidos, de modo que a capacitância medida é apenas a capacitância geométrica da célula

$$C_g = \frac{\epsilon A}{d}$$

onde ϵ é a permissividade dielétrica, A é a área da célula e d a espessura da camada intrínseca. O valor de C_g , medido

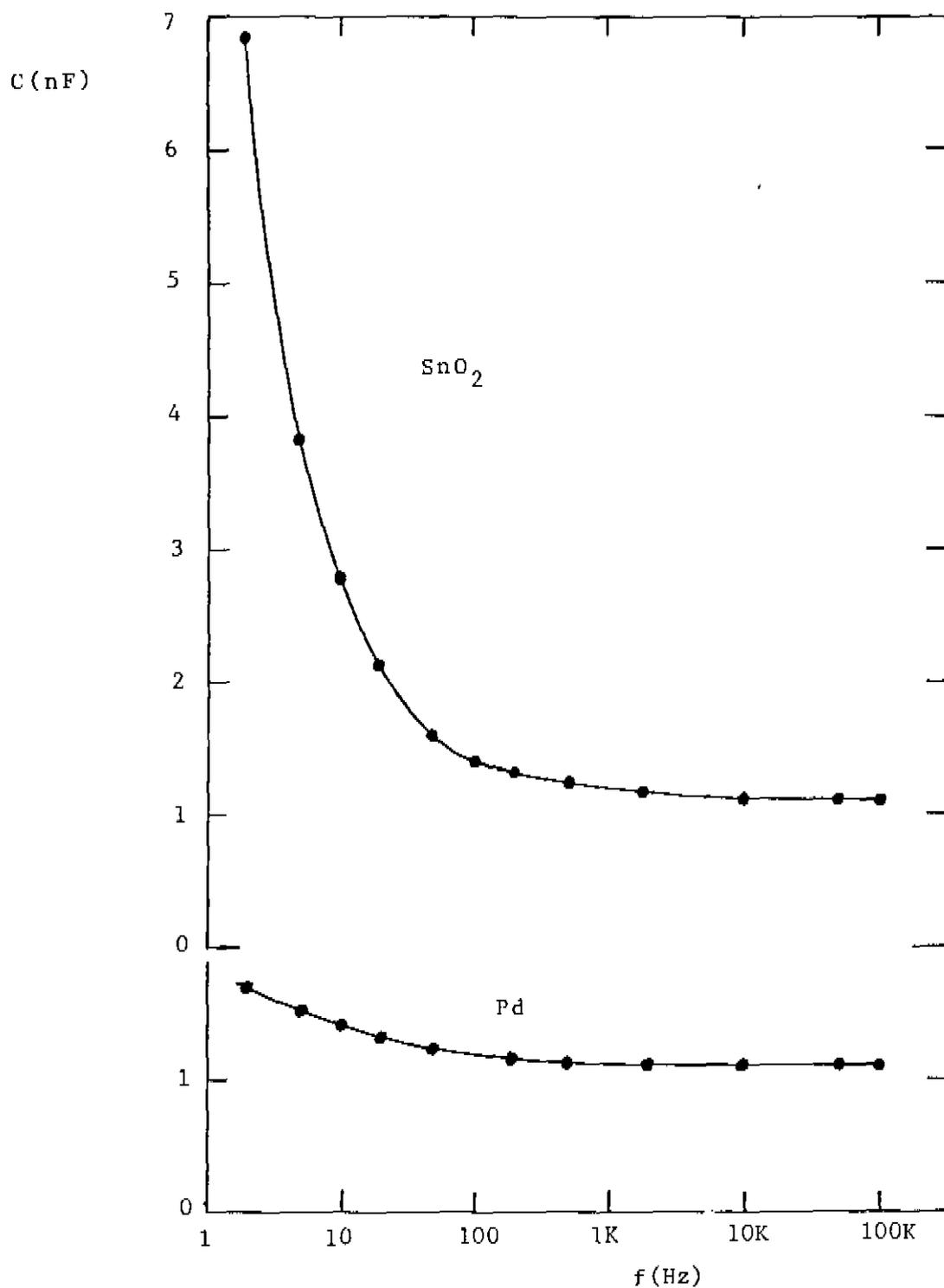


Figura V.4-1: Capacitância em função da frequência para uma célula de SnO_2 e uma de paládio, sobre silício amorfo.

a 100 KHz está em excelente acordo com o calculado pela fórmula acima, usando-se a espessura estimada pelas taxas de crescimento.

À medida que diminui a frequência do sinal aplicado, começa a haver um número cada vez maior de estados capazes de responder à perturbação e a capacitância aumenta em direção às frequências baixas. Este aumento dependerá da distribuição em energia dos estados localizados e do entortamento das bandas. Para as células de SnO_2 , as tensões de circuito aberto sob iluminação indicam uma altura da barreira menor que para as de paládio. Conseqüentemente o entortamento das bandas é menor e os estados envolvidos são mais rápidos. Isso explica o aumento mais acentuado da capacitância das células de SnO_2 do que para as de paládio, como se observa na figura V.4-1.

No limite de frequências muito baixas deveríamos obter uma saturação da capacitância, quando todos os estados fossem capazes de responder ao sinal aplicado (42). Em nosso caso entretanto não se observa a saturação até o limite inferior da faixa de frequência, 2 Hz. Provavelmente obteríamos uma saturação da capacitância realizando as medidas a uma temperatura mais alta, de modo a diminuir os tempos de resposta.

Consideremos agora a variação da condutância com a frequência. A figura V.4-2 mostra a condutância em função da frequência para uma célula de SnO_2 e uma de paládio típicas. Vemos que para uma dada célula o gráfico $G \times f$ pode ser ajustado por duas retas, que se cruzam aproximadamente em $f = 1$ KHz, ou seja, a condutância é proporcional a uma

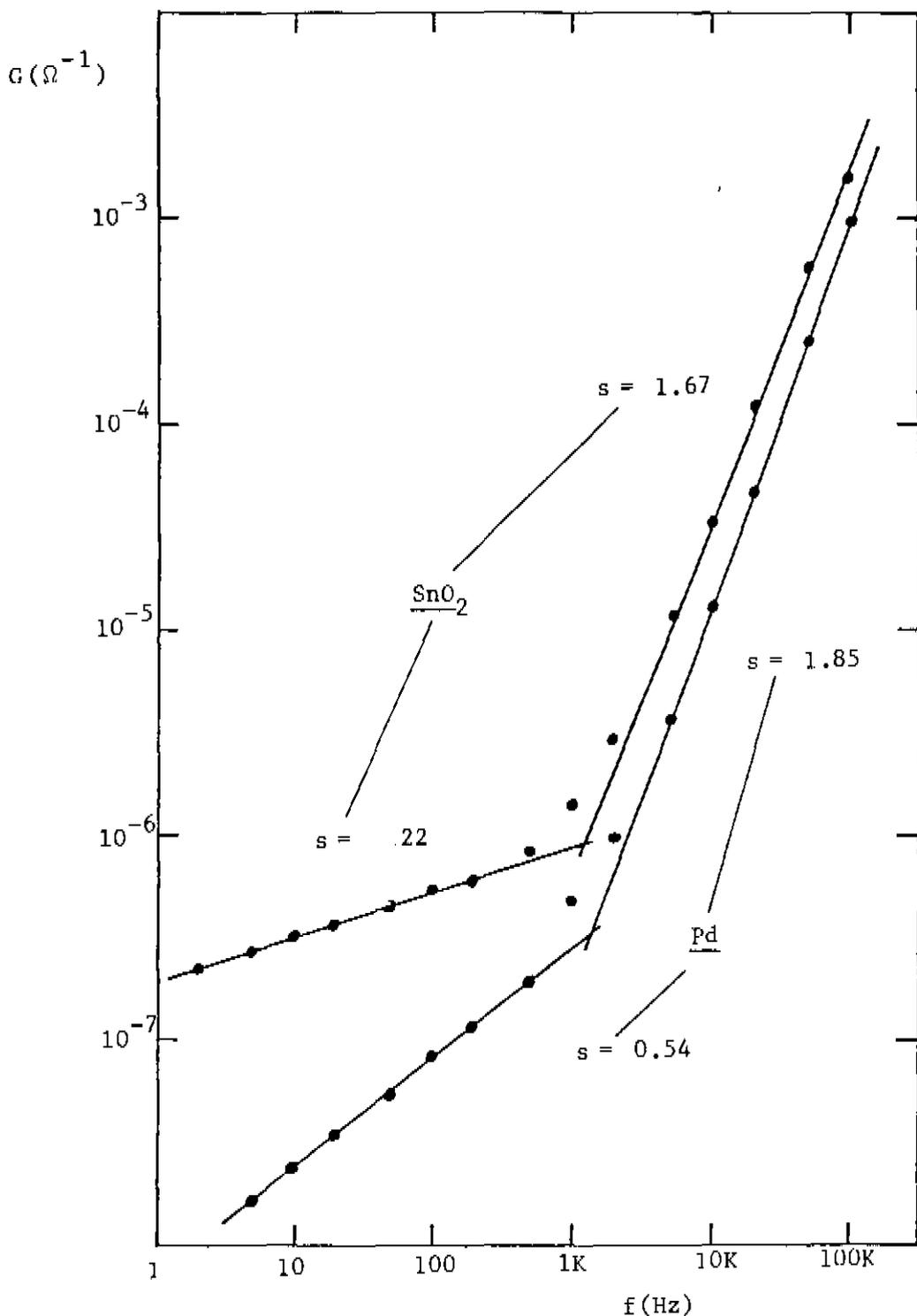


Figura V.4-2: Condutância em função da frequência para uma célula de SnO_2 e uma de paládio sobre silício amorfo ($G \propto f^s$).

potência da frequência:

$$G = f^s$$

O expoente s é sempre menor que 1 para frequências menores que 1 KHz e próximo de 2 acima desta frequência. Embora não tenhamos presentemente uma explicação completa para a dependência observada, este tipo de comportamento foi obtido teoricamente por Jonscher (43) com um modelo de condução por saltos entre estados localizados ("hopping"). Embora uma análise mais detalhada seja necessária para se estabelecer a aplicabilidade deste modelo aos nossos resultados, este tipo de condução poderia ser devido a defeitos ou impurezas presentes nos filmes.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudados filmes de óxido de estanho, silício amorfo hidrogenado e nitretos de silício amorfo hidrogenado. Foram também confeccionadas e analisadas células solares tipo Schottky, utilizando as junções óxido de estanho-silício amorfo e paládio-silício amorfo.

Os filmes de óxido de estanho foram depositados pelo método de spray químico, a temperaturas de substrato T_s entre 200 e 490 °C e suas propriedades investigadas em função de T_s . Abaixo de 260 °C e acima de 300 °C resultam filmes amorfos e policristalinos, respectivamente. A condutividade elétrica é aproximadamente constante para T_s entre 280 e 400 °C, com um valor da ordem de $100 (\Omega \text{ cm})^{-1}$, mas diminui até 4 ordens de grandeza na direção das temperaturas de deposição mais baixas. Para aplicações em que a condutividade seja um fator limitante, $T_s = 275$ °C é a mínima temperatura aceitável. O comportamento da condutividade em função de T_s foi explicado em termos da estrutura do material e da atuação do cloro (proveniente da reação de formação dos filmes) como dopante. A transparência dos filmes no espectro visível e infravermelho próximo permanece boa para toda a faixa de temperaturas de deposição, apenas com um ligeiro aumento da absorção no extremo azul, para as temperaturas mais baixas.

Os filmes de nitretos de silício, preparados por descarga luminescente em uma mistura de silano e nitro-

gênio, foram obtidos com gap óptico variável entre 1.8 e 2.2 eV, dependendo da potência RF aplicada ao plasma. Este efeito de variação do gap se explica pelas diferentes energias de dissociação das moléculas de silano e nitrogênio. Experimentos de dopagem mostraram que o boro é um dopante bastante eficiente neste material, ao passo que o fósforo produz uma variação bem mais discreta da condutividade e da energia de ativação. Acreditamos que o boro seja incorporado em sítios do silício, onde atua como impureza aceitadora; o fósforo pelo contrário seria incorporado predominantemente em configurações que satisfaçam sua própria valência, como em sítios do nitrogênio, onde não é uma impureza eletricamente ativa.

Os filmes de silício amorfo hidrogenado foram preparados por descarga luminescente RF em diferentes misturas de silano e hélio, variando-se a potência RF entre 10 e 150 W. Para uma dada mistura a taxa de crescimento cresce inicialmente com a potência, atinge um patamar e decai ligeiramente nas potências mais altas, indicando um processo competitivo de formação e decapagem dos filmes. Dentro da faixa de condições de preparação estudada, não se encontraram diferenças significativas nas propriedades ópticas (índice de refração e coeficiente de absorção) dos filmes obtidos. O gap óptico é de aproximadamente 1.8 eV. A condutividade elétrica foi medida em função da temperatura e não pode ser exatamente descrita por uma energia de ativação constante, indicando a possível presença de impurezas ou defeitos no material. Estas impurezas poderiam provir do vazamento de H_2O , O_2 ou N_2 do ar para dentro do reator, bem como de

hidrocarbonetos devidos ao óleo da bomba mecânica. Apesar desse material não ser de alta qualidade, pode ser dopado eficientemente com uma concentração de 0.2% de fosfina na mistura gasosa, obtendo-se uma energia de ativação da condutividade elétrica de 0.27 eV.

Tendo o silício amorfo como material de base, foram confeccionadas células solares tipo Schottky de paládio-silício amorfo e óxido de estanho-silício amorfo. Estas células foram caracterizadas por medidas de curvas I x V no escuro e sob iluminação, resposta espectral e capacitância e condutância em função da frequência. As tensões de circuito aberto sob iluminação foram de 360 a 475 mV para as células de paládio e de 220 a 330 mV para as de SnO₂, indicando uma altura de barreira menor neste último caso, o que é confirmado pelas variações da capacitância em função da frequência.

As maiores eficiências obtidas foram de 0.46% e 0.23%, respectivamente para as células de paládio e óxido de estanho, sob iluminação ELH de 95 mW/cm². As curvas I x V não apresentam saturação da corrente a polarizações negativas, indicando a existência de uma camada morta, isto é, as barreiras não se estendem por toda a espessura da camada intrínseca. Isto pode ser atribuído a uma alta densidade de estados no gap.

As curvas de resposta espectral indicam que a velocidade de recombinação superficial dos portadores foto-gerados é menor na interface SnO₂ - silício amorfo do que nas células de paládio. As de SnO₂ tem o máximo de resposta deslocado em direção aos comprimentos de onda mais curtos.

O comportamento da condutância em função da frequência é compatível com um mecanismo de condução por saltos ("hopping") que pode ser devido a impurezas ou defeitos presentes nos filmes de silício amorfo.

As curvas I x V no escuro mostraram uma degradação das células num período de 10 meses, caracterizada por um aumento da resistência em série, da corrente de saturação e do fator de idealidade. Esta degradação pode ser devida à difusão de contaminantes (H_2O , O_2) do ar atmosférico para os filmes. O encapsulamento das futuras células poderia esclarecer este ponto.

Para o prosseguimento deste trabalho julgamos indispensável melhorar as condições de vácuo do reator, de modo a se reduzir a possível contaminação por impurezas, que ao que tudo indica é o principal fator limitante da qualidade dos nossos filmes de silício amorfo. Uma análise do conteúdo de impurezas em nossas células, do tipo da que foi feita para os filmes de SnO_2 , poderá confirmar este ponto. Seria também muito recomendável instalar-se um sistema de diagnóstico do plasma por espectroscopia óptica, que permitiria identificar as espécies ativas durante a deposição, bem como avaliar a qualidade da limpeza prévia do reator.

CAPITULO VII

REFERÊNCIAS

- (1) Z.M. Jarzebsky & J.P. Marton, J. Electrochem. Soc. 123
(1976) 199.
- (2) R.C. Chittick, J.H. Alexander & H.F. Sterling, J.
Electrochem. Soc. 116 (1969) 77.
- (3) W.E. Spear & P.G. Le Comber, Solid State Commun. 17
(1975) 1193.
- (4) Y. Tawada, K. Tsuge, M. Kondo, H. Okamoto & Y. Hamakawa,
J. Appl. Phys. 53 (1982) 5273.
- (5) Para uma revisão do assunto, ver os três artigos de Z.
M. Jarzebsky & J.P. Marton, J. Electrochem. Soc. 123
(julho, setembro e outubro de 1976).
- (6) R.E. Aitchinson, Australian J. Appl. Sci. 5 (1954) 10.
- (7) O controlador de temperatura foi montado em nosso labo
ratório por Anderson Moll.
- (8) Agradecemos ao eng. Mario Sanematsu e ao prof. Adnei
Melges de Andrade pelo acesso ao aparelho Talystep.
- (9) S. Samson & C.G. Fonstad, J. Appl. Phys. 44 (1973) 4618.

- (10) I. Chambouleyron, C. Constantino, M. Fantini & M. Farias, *Solar Energy Materials* 9 (1983) 127-138.
- (11) R.A. Powell, *Appl. Surface Sci.* 2 (1979) 397.
- (12) *Handbook of Auger Spectroscopy*, ed. Perkin Elmer (Physical Electronics, Eden Prairie, Minnesota, USA).
- (13) W.H. Baur, *Acta Cryst.* 9 (1956) 515.
- (14) O.S. Heavens, "Optical Properties of Thin Solid Films", Dover, New York, 1965.
- (15) M. Born & E. Wolf, "Principles of Optics", 5th ed., Pergamon, New York, 1975.
- (16) J.I. Cisneros, G.B. Rego, M. Tomyiama, S. Bilac, J.M. Gonçalves, A.E. Rodriguez & Z.P. Argüello, *Thin Solid Films* 100 (1983) 155-167.
- (17) G.D. Cody, C.R. Wronski, B. Abeles, R.B. Stephens & B. Brooks, *Solar Cells* 2 (1980) 227-243.
- (18) Ver, por exemplo, ref. (14), pág. 76-77.
- (19) J.C. Manificier, J. Gasiot & J.P. Fillard, *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 9 (1976) 1002-1004.

- (20) S. Reddaway & D. Wright, Brit. J. Appl. Phys. 16 (1965) 195.
- (21) Summit, Marley & Borelli, J. Phys. & Chem. Solids 25 (1964) 1465.
- (22) L.B. Valdes, Proc. of the IRE 42 (1954) 420.
- (23) J.C. Knights, R.A. Street & G. Lucovsky, J. Non-Cryst. Solids 35 & 36 (1980) 279.
- (24) D.A. Anderson & W.E. Spear, Philos. Mag. 35 (1976) 935.
- (25) H. Kurata, H. Hi Yamoto, M. Hirose & Y. Osaka, 3rd Photovoltaic Science and Engineering Japan, Kyoto, 1982.
- (26) R. Brenzikofer & I. Chambouleyron, 7º Simpósio Latino-Americano de Física do Estado Sólido, Gramado, 1981 (não publicado).
- (27) F. Alvarez, I. Chambouleyron, C. Constantino & J.I. Cisneros, Proc. 5th European Community Photovoltaic Solar Energy Conf., D. Reidel Pub. Co., Dordrecht, Holand (1983) 818.
Appl. Phys. Lett. 44 (1984) 116.
- (28) F. Alvarez, Rev. Bras. Fís. 12 (1982) 832.
- (29) J. Tauc, in: "Optical Properties of Solids", ed. F.

Abeles, North-Holland, Amsterdam (1972).

- (30) H. Fritzsche, Solar Energy Materials 3 (1980) 447-501.
- (31) D.L. Staebler & C.R. Wronski, Appl. Phys. Lett. 31
(1977) 292.
- (32) P. Nagels, in: "Amorphous Semiconductors", ed. M.H.
Brodsky, Springer-Verlag, 1979.
- (33) D.A. Anderson & William Paul, Phil. Mag. B 44 (1981)
187-213.
- (34) D.E. Carlson, Solar Energy Materials 3 (1980) 503-518.
- (35) E.H. Rhoderick, "Metal-Semiconductor Contacts", Clarendon,
Oxford, 1979.
- (36) A. Madan, W. Czubytyj, J. Yang, M.S. Shur & M.P. Shaw,
Appl. Phys. Lett. 40 (1982) 234.
- (37) R.C. Neville, "Solar Energy Conversion: The Solar Cell",
Elsevier, Amsterdam, 1978.
- (38) D.E. Carlson, IEEE Trans. on Electron Devices ED-24
(1977) 449.
- (39) D. Gutkowitz-Krusin, J. Appl. Phys. 52 (1981) 5370.

- (40) I. Chambouleyron & E. Saucedo, Solar Energy Materials 1 (1979) 299-311.
- (41) W.E. Spear, P.G. Le Comber & A.J. Snell, Phil. Mag. B 38 (1978) 303-317.
- (42) P. Viktorovitch & G. Moddel, J. Appl. Phys. 51 (1980) 4847-4854.
- (43) A.K. Jonscher, in: "Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors", eds. P.G. Le Comber and J. Mort, Academic Press, London, 1973.