

PROPRIEDADES DE CÉLULAS SOLARES DE HOMOJUNÇÃO
E HETEROJUNÇÃO DO SISTEMA GaAs-CaAlAs

AUTOR: ANTONIO CARLOS GRAVATO BORDEAUX RÉGO

ORIENTADOR: JOSÉ ELLIS RIPPER FILHO

TESE APRESENTADA
AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB
WATAGHIN" PARA OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE MESTRE EM CIÊNCIAS

- JULHO DE 1977 -

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA
BIBLIOTECA

AGRADECIMENTOS

Aos meus amigos Mauro de Carvalho, Antonio Sachs e José Senna pela ajuda fundamental durante o trabalho.

Aos técnicos Paulo César Silva (evaporação), Luiz Antonio da Silva (eletrodeposição) e Armanda Voltan (Química) pela dedicação e excelentes serviços.

À José Lino Gonçalves (técnico) e o Professor Sérgio Bilac pelo crescimento epitaxial das células.

À Marisa pelo excelente trabalho de datilografia.

À Angelina e Zé Luiz pela compreensão e excelentes desenhos realizados.

À Luiz Mantovani pelo serviço de fotogração.

Aos Professores José Ripper e Navin Patel pela orientação e apoio.

Ao CNPq e Telebrás pelo suporte financeiro.

A todos, que me ajudaram e contribuíram neste trabalho.

À Bia.

Í N D I C E

<u>CAPÍTULO I</u> - INTRODUÇÃO	1
<u>CAPÍTULO II</u> - MODELO FÍSICO: CÉLULAS DE HOMOJUNÇÃO E HETEROJUNÇÃO.....	2
II.1- Descrição qualitativa.....	2
II.2- Análise dos fatores que influenciam o rendimento das células de homojunção p-n.....	5
II.3- Células de GaAs: homojunção e heterojunção.....	25
<u>CAPÍTULO III</u> - PROJETO E CONSTRUÇÃO DAS CÉLULAS.....	40
III.1- Polimento Mecânico e Químico.....	41
III.2- Limpeza e ataque químico.....	43
III.3- Difusão.....	44
III.4- Crescimento Epitaxial.....	47
III.5- Fotogravação e Contatos.....	49
III.6- Projeto das Células.....	50
<u>CAPÍTULO IV</u> - MÉTODO DE MEDIDAS E RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	52
IV.1- Espessura das camadas e concentração de impurezas.....	52
IV.2- Medidas da característica espectral.....	53
IV.3- Medidas da Corrente - Tensão.....	56
IV.4- Outras Medidas.....	58
<u>CAPÍTULO V</u> - CONCLUSÃO.....	59
<u>REFERÊNCIAS</u>	60

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, consideráveis esforços foram despendidos para a obtenção de células solares com um melhor rendimento. O silício tem sido utilizado na maioria das aplicações em células solares, mas, em particular, o GaAs se destaca como sendo um dos mais promissores na conversão de energia solar. Contudo, muitas são as dificuldades em se obter uma eficiência razoável com este material, motivadas por diversas características do GaAs. Heteroestrutura tem revelado recentemente suas qualidades em melhorar o rendimento das células solares. As vantagens da heteroestrutura, associadas com as do GaAs apresentadas por sistema AlAs/GaAs, coloca este dispositivo em posição privilegiada no aproveitamento de energia solar. Pesquisas recentes com $Ga_{1-x}Al_xAs$ de alto rendimento mostram uma grande vantagem no uso destas células com concentração de luz solar. Sistemas que combinam concentradores óticos e células solares de AlAs/GaAs apresentam rendimento fotovoltaico de 15-19 %, produzindo uma potência de $1/4$ de MW/m^2 .

Achamos interessante desenvolver um estudo detalhado sobre o desempenho destes dispositivos, considerando o aspecto físico das heterojunções e das limitações tecnológicas. Um modelo geral para heterojunções, mostrando a importância da espessura da camada superior no aproveitamento do espectro solar, foi aplicado considerando o envolvimento real dos principais parâmetros. Nesta apresentação mostraremos inicialmente um estudo teórico do modelo de homojunção e heterojunção, considerando o caso particular do GaAs/AlAs. A seguir, detalharemos o processo de fabricação dos dispositivos e a maneira de calcular a influência dos vários parâmetros. Finalmente, os métodos de medidas e a montagem experimental serão explicados, como também, os resultados obtidos.

MODELO FÍSICO: CÉLULAS DE HOMOJUNÇÃO E HETEROJUNÇÃOII.1 Descrição Qualitativa

Geralmente, os dispositivos foto-elétricos⁽¹⁾ se baseiam em efeitos de várias naturezas: sem campo externo aplicado em material homogêneo (efeito de foto-difusão); com campo elétrico aplicado em material homogêneo (foto-condutividade); com campo magnético aplicado (efeito elétrico-magnético); sem campo externo aplicado em material não homogêneo (efeito foto-voltaico). Neste último, a fotocorrente aparecerá devido à existência de um campo elétrico interno, proveniente da não homogeneidade do material.

As células solares são dispositivos eletrônicos que, baseando-se no efeito foto-voltaico, convertem radiação solar em energia elétrica.

A operação de uma célula solar é extremamente simples. O dispositivo é exposto a uma radiação (do sol, ou outras) que cria pares elétron-buraco ao ser absorvida. Se estes pares elétron-buraco são criados na região do campo elétrico interno, ou na vizinhança dele (de tal

forma que estes portadores possam se difundir até a região do campo), o campo elétrico fará com que portadores carregados de sinais opostos movam-se em direções opostas. E dependendo da resistên

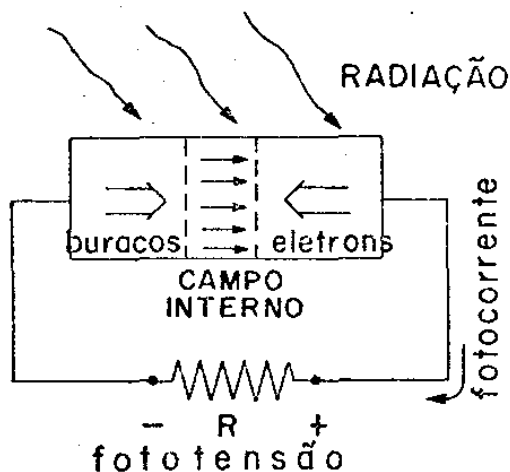


FIGURA I
Esquema da Célula Solar

cia externa do circuito, aparecerá uma fotocorrente e/ou uma foto-voltagem.

Existem várias estruturas nas quais aparece o efeito foto-voltaico: homojunção p-n, heterojunção p-n, interface metal-semicondutor, etc. Neste presente trabalho, estamos interessados no estudo de células solares de homojunção e heterojunção, usando os materiais GaAs e $Ga_{1-x}Al_xAs$.

As células utilizadas consistem em uma lâmina semi-condutora de área razoável onde se introduz, paralelo às faces, uma junção. Esta junção poderá ser feita através de difusão de impurezas ou através de crescimento epitaxial. A face próxima à junção será exposta à radiação, sendo, em nosso caso, esta região do tipo p, enquanto que o substrato dopado tipo n. Na face superior é feito um contato parcial, permitindo a passagem da radiação, e na face inferior um contato que a cubra totalmente.

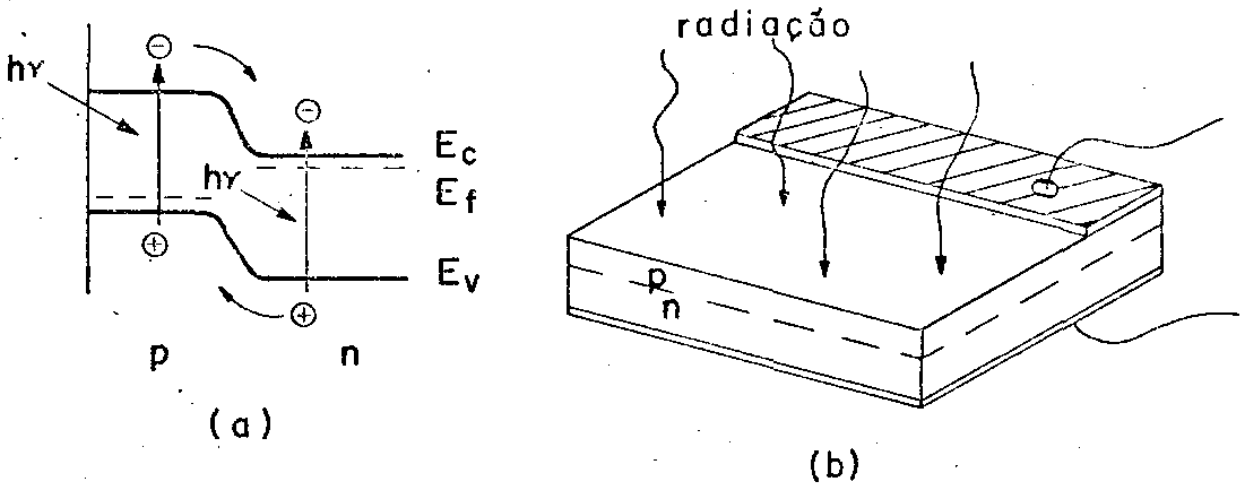


FIGURA 2
(a) Diagrama de energia (b) Vista de uma célula p-n

Como veremos mais tarde, o modelo ⁽²⁾ de uma célula de junção p-n pode ser feito considerando-se um diodo de junção p-n (ideal) com uma fonte de corrente constante, paralela à junção. A fonte de corrente resulta de excesso de portadores, provocados pela absorção da radiação, que difundem até a região de carga espacial. A característica I - V deste dispositivo é dada por:

$$I = I_0 (e^{\beta V} - 1) - I_{\ell} \quad (\text{II-1})$$

onde: I_0 = corrente de saturação reversa do diodo ideal; $\beta = q/AKT$; A = fator empírico⁽³⁾ que varia entre 1 e 2, de acordo com a influência dos mecanismos de difusão ou recombinação; I_{ℓ} = foto-corrente devido à radiação incidente, aumenta com a intensidade da radiação.

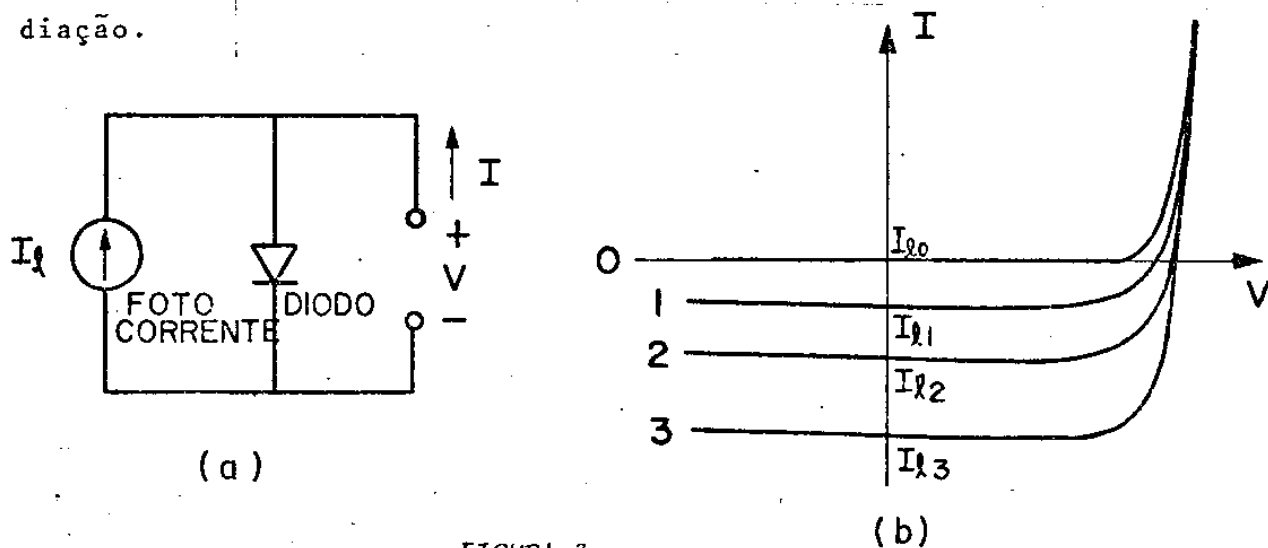


FIGURA 3

(a) Esquema de Circuito Equivalente (b) Característica I-V c/ radiação

Desde que a célula é um conversor de energia solar e não um conversor de luz em geral, precisamos nos preocupar com a natureza da radiação solar e sua distribuição espectral. A célula terá melhor eficiência se suas características estiverem de acordo com o espectro solar. Outra característica importante é o ângulo de incidência e a temperatura de operação das células. Para simplificar nosso estudo, vamos considerar o sol como sendo um corpo negro ideal estando a temperatura $T = 5762^{\circ}\text{K}$. A intensidade de radiação será multiplicada por um fator que inclui: o ângulo na superfície da órbita terrestre e a absorção da atmosfera (74%).

$$\left(\frac{\text{W}}{\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}}\right) P_s = \frac{0,604}{\lambda^5 \left[\exp\left(\frac{2,497}{\lambda}\right) - 1 \right]} \quad (\text{II-2})$$

A incidência da radiação na célula será sempre considerada normal e sua temperatura constante, igual a 25°C . No gráfico abaixo, podemos comparar a radiação solar fora da atmosfera, na

superfície da Terra e a aproximação usada. Verificamos que esta aproximação não invalida os resultados obtidos.

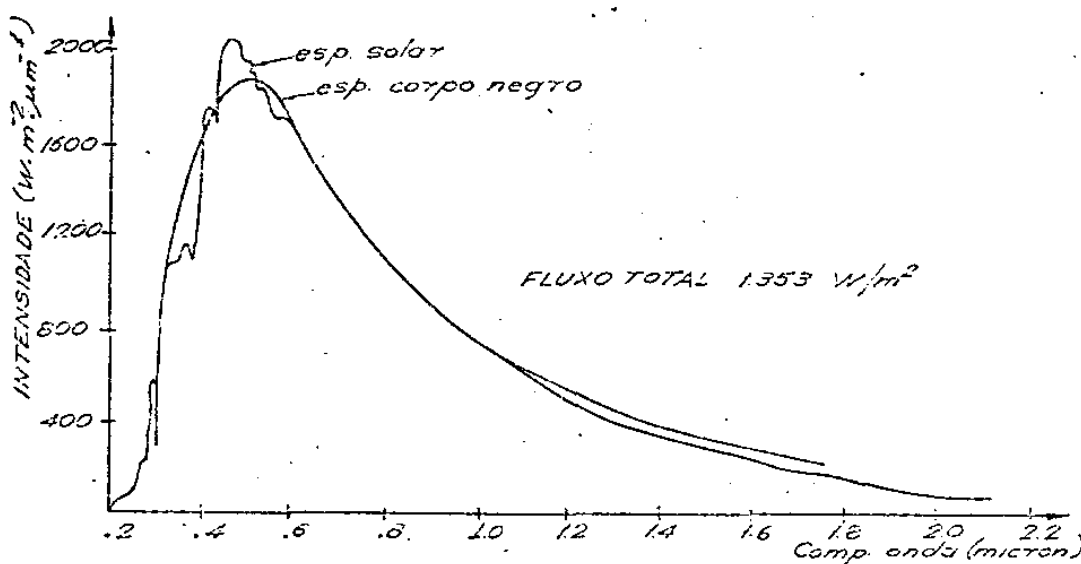


FIGURA 4

Escolhemos a temperatura ambiente para a operação da célula já que os dados existentes na bibliografia são, geralmente, nesta temperatura ou abaixo desta. No caso prático, é de interesse analisar a eficiência em temperaturas superiores por dois fatores: utilização fora da Terra (4-5) e utilização de concentradores de luz (espelhos, lentes, etc) (6).

II.2 Análise dos fatores que influenciam o rendimento das células de homojunção p-n.

Para determinarmos qual o valor de cada parâmetro e os processos de construção das células solares de homojunção com melhor rendimento, é necessário, antes, analisarmos os fatores que limitam a conversão da energia solar.

Estes fatores que interferem na conversão de energia solar contribuem com perdas, o que diminui o rendimento das células. Algumas perdas são limitadas pela natureza física do material, enquanto que outras são, principalmente, determinadas pela maneira de construir as células. Estas últimas, com o aperfeiçoamento das técnicas, possibilitam a eliminação quase total de suas influências.

Enunciamos a seguir os principais ⁽⁷⁾ fatores que influenciam o rendimento:

- (a) absorção incompleta;
- (b) aproveitamento parcial da energia do foton na criação do par eletron-buraco;
- (c) diferença entre a tensão de circuito aberto V_{oc} e o potencial da banda proibida do semiconductor E_g/e .
- (d) diferença entre a potência máxima disponível e o produto da tensão de circuito aberto vezes a corrente curto circuito ($V_{oc} \times I_l$);
- (e) perdas por reflexão;
- (f) diminuição da eficiência espectral devido à recombinação dos portadores;
- (g) dissipação interna de energia devido às resistências internas.

(a) Absorção incompleta ⁽⁸⁻⁹⁾

No processo de absorção, um foton de energia conhecida excita um eletron de um estado de energia menor a um estado de energia maior. Entretanto, existem várias possibilidades de transição: banda-banda, excitons, sub-bandas, entre impurezas e bandas, transições de portadores livres dentro da banda, e ressonâncias causadas por estados vibracionais da rede ou das impurezas.

A radiação que entra na célula é em grande parte absorvida, criando um par eletron-buraco e destruindo um foton. A parte da radiação absorvida desta maneira é chamada de radiação útil na produção de energia. Os fotons com energia superior a E_g (largura da banda proibida) produzem pares eletron-buraco, e os fotons de energia menor perdem-se, produzindo transições de portadores livres dentro das bandas. Existe ainda energia perdida quando pares de eletron-buraco são criados através de transições de

banda proibida indireta. Parte da energia do foton \tilde{e} transformada em energia vibracional da r \tilde{e} de (fonon), devido \tilde{a} conserva \tilde{c} o do momento cristalino na intera \tilde{c} o.

Pela escolha de semicondutores com menor E_g , e que tenham absor \tilde{c} o por transi \tilde{c} o de banda proibida direta, estas perdas s \tilde{a} o consideravelmente reduzidas.

(b) Aproveitamento parcial da energia do foton

A maioria dos fotons absorvidos possuem mais energia do que a necess \tilde{a} ria para a gera \tilde{c} o do par eletron-buraco. Os fotons com energia superior a E_g transmitem aos eletrons um excesso de energia, que ser \tilde{a} dissipado em energia vibracional da r \tilde{e} de. Na figura vemos o esquema do processo de absor \tilde{c} o de fotons, onde $h\nu > E_g$. Podemos calcular a porcentagem de energia aproveitada em fun \tilde{c} o de E_g , relativa ao espectro de radia \tilde{c} o solar.

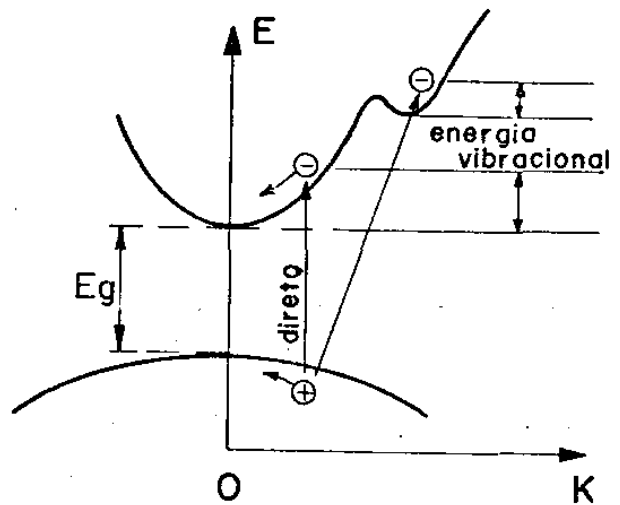


FIGURA 5
Diagrama E x K, absor \tilde{c} o direta

$$p(E_g) = \frac{E_g \int_0^{\infty} \frac{hc}{E_g} N_s(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} P_s(\lambda) d\lambda} \quad (II-3)$$

$$N_s = P_s(\lambda) / h\nu = \frac{P_s(\lambda)\lambda}{hc} \quad (\text{n}^\circ \text{ de fotons p/unid. comp.de onda do espectro solar})$$

O numerador representa a energia dispon \tilde{v} el da c \tilde{e} lula, sendo o produto de E_g (energia real de cada par eletron-buraco) pelo n \tilde{u} mero de pares eletron-buraco gerados. E o denominador

é a energia total da radiação solar.

O gráfico mostra que o GaAs pode ter um aproveitamento de 40% e o Si de 44%. Esta curva combina os efeitos de perdas dos fatores (a) e (b), e dão o limite básico de aproveitamento, sendo completamente independente de fatores técnicos.

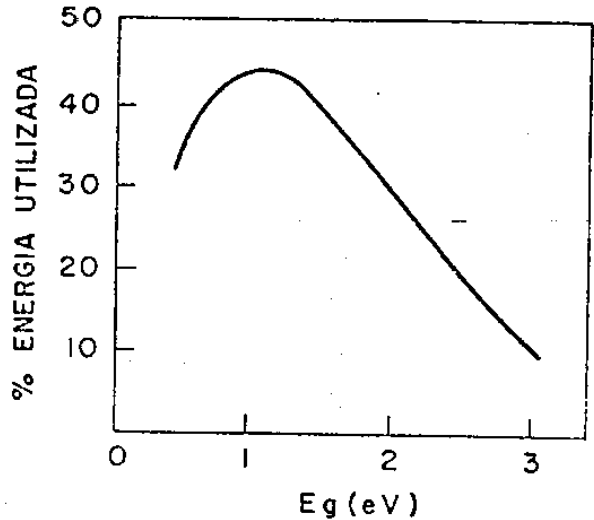


FIGURA 6

(c) Diferença entre a tensão em aberto e a banda proibida do semiconductor

A tensão desenvolvida pela célula solar é devida ao excesso de concentração dos portadores minoritários. Esta tensão, contudo, é consideravelmente menor do que a energia (em unidades de eletron-volts) utilizada na geração do par eletron-buraco, que é igual à banda proibida de energia E_g . Esta perda de energia pode ser referida como "perdas de junção". A maior tensão recuperada pela célula é a tensão de circuito aberto V_{oc} , que é menor do que E_g .

A primeira explicação para isso vem do fato de que a altura da barreira (ver fig. 2), que é igual à máxima tensão direta aplicada, é determinada pela diferença dos níveis de Fermi nos lados n e p da junção. Como estes níveis geralmente estão localizados dentro da banda proibida, a altura da barreira é menor do que E_g .

Tal explicação, entretanto, não é suficiente, pois a diferença seria bem pequena entre V_{oc} e E_g . O motivo, na verdade, vem do fato de que V_{oc} só será igual à altura da barreira quando a densidade de portadores minoritários aproximar-se da densidade

de portadores majoritários. E este limite corresponde a uma intensidade de radiação muito grande.

O valor de V_{oc} pode ser determinado da expressão (II-1), colocando a corrente de saída igual a zero.

$$V_{oc} = A \frac{KT}{q} \ln \left(\frac{I_l}{I_o} + 1 \right) \quad (II-4)$$

A razão entre a tensão de circuito aberto V_{oc} e a largura da banda proibida E_g é chamada de fator de tensão.

$$F_v = \frac{V_{oc}}{E_g} = \frac{A}{E_g} \frac{KT}{q} \ln \left(\frac{I_l}{I_o} + 1 \right) \quad (II-5)$$

O fator F_v é determinado diretamente da corrente de curto circuito I_l , da corrente de saturação I_o , e da constante A .

Os dois últimos parâmetros (I_o , A) são determinados por meio das propriedades do material e da configuração da junção. A corrente de saturação, é diretamente proporcional à N_i (concentração intrínseca de portadores) o que nos permite dizer:

$$I_o \propto e^{-E_g/KT} \quad (II-6)$$

que o fator de curva melhora com E_g maiores.

O parâmetro A é determinado pela natureza da corrente, através da junção p-n, e varia de 1 (Shockley, teoria de difusão)⁽¹⁰⁾, a 2 (Shockley-Noyce-Sah, teoria de recombinação)⁽¹¹⁾, ou pode ser maior do que 2 ⁽¹²⁾. Vemos que o fator de tensão melhora para valores altos de A .

A variação destes fatores não é satisfatoriamente explicada. Mais tarde, mostraremos experimentalmente que estas características não se devem à integridade da célula, mas variam em cada região. Na prática, tais características ficam limitadas pelos

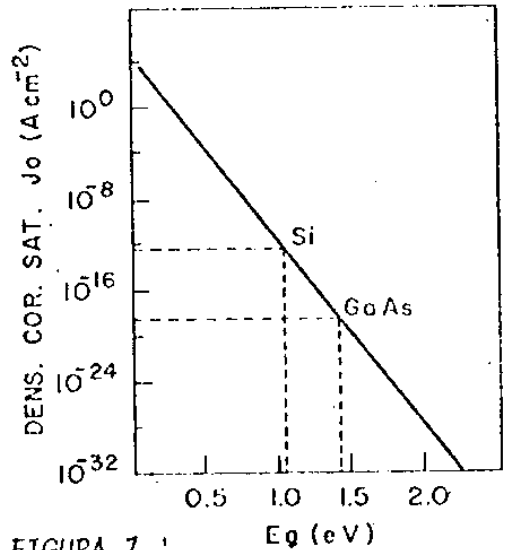


FIGURA 7 E_g (eV)

fatôres técnicos. Comparando o S_i com GaAs, vemos que na temperatura ambiente o V_{oc} do GaAs deveria ser 1,3 vezes maior que o S_i ($E_{gGaAs} = 1,4$ ev, $E_{gSi} = 1,1$ ev). Mas, na realidade este fator é de 1,6 a 1,7 vezes maior. O fator que leva a este comportamento é devido à corrente de saturação; impurezas metálicas provocam o aumento das correntes de fuga. Esta diferença é examinada em (13) e está associada a fatôres técnicos.

(d) Diferença entre potência máxima disponível e o produto $I_{\ell} \times V_{oc}$

Na curva I-V das células solares, mostrada na Fig.8 podemos observar que parte dela está no quarto quadrante. A potência fornecida será igual a área do retângulo inscrito na curva por um dado I e V da célula. Por uma escolha apropriada da resistência de carga, teremos máxima potência fornecida (retângulo de maior área), correspondendo aos pontos I_m e V_m .

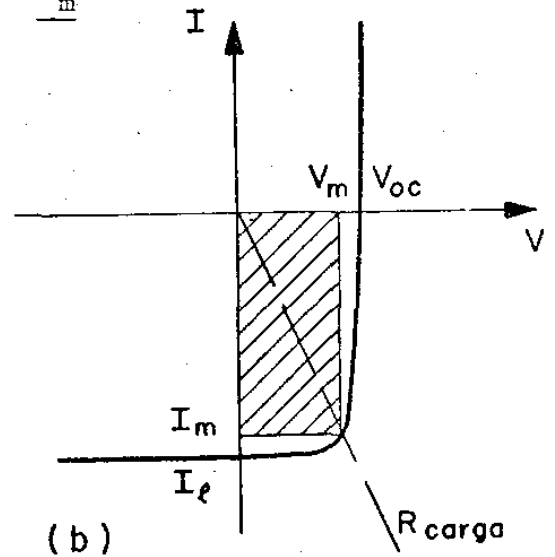
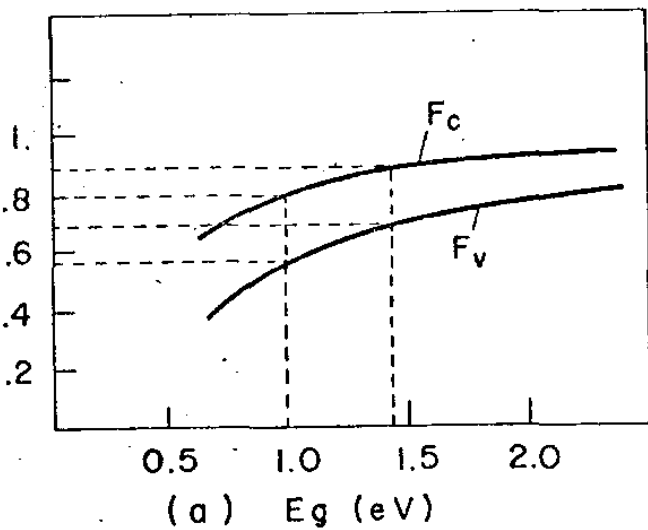


FIGURA 8
(a) Fator de tensão e de curva (b) Potência Máxima

A relação entre a área do retângulo de potência máxima ($I_m \times V_m$) e a área do produto ($I_{\ell} \times V_{oc}$) é chamada de fator de curva ou fator de forma. Quanto mais retangular for a característica I - V da célula, menor será o fator de curva e melhor será o rendimento da célula.

$$F_c = \frac{I_m V_m}{I_\ell V_{oc}} \quad (\text{II-7})$$

A condição de máxima potência é dada por

$$P = \frac{I}{\beta} \ln \left(\frac{I + I_\ell}{I_o} + 1 \right) ; \quad \frac{dP}{dI} = 0 \quad (\text{II-8})$$

e encontramos a equação que nos dá $\frac{I_m}{I_o}$,

$$\ln \left(\frac{I_m + I_\ell}{I_o} + 1 \right) = - \frac{I_m}{I_m + I_\ell + I_o} \quad (\text{II-9})$$

substituindo (II-4) e (II-9) em (II-7) vemos que $\frac{I_m}{I_o}$ se aproxima de I_ℓ para valores muito pequenos de I_o . E com as mesmas considerações do parágrafo anterior, o fator de curva se aproxima da unidade para valores crescentes de E_g .

Vemos que não se pode fazer muito no desenvolvimento do fator de curva ou fator de tensão, a menos que se escolha melhores materiais, relacionando convenientemente o E_g do semicondutor e tecnologia de processamento, visando otimizar os parâmetros \underline{A} e I_o .

(e) Perdas por reflexão

A radiação incidente na face superior da célula é em parte refletida e em parte transmitida através da célula. Esta reflexão pode se tornar uma perda importante, desde que a refletividade dos semicondutores seja em torno de 30% no intervalo (0.4 μ a 1 μ).

Em 1892, H.D.Taylor descobriu que a transmissividade da luz para certas lentes aumentava com o tempo. Desde então sabe-se que com processos adequados é possível reduzir reflexões indesejáveis. A refletância, de incidência normal, em uma superfície de índice de refração \underline{n} no ar, é dada por $(n-1)^2 + k^2 / (n+1)^2 + k^2$ onde \underline{k} é coeficiente de extinção. Se fôsse possível cobrir a superfície com um filme, cujo índice de refração variasse continuamente de \underline{n} a um (numa espessura comparável com o comprimento de

onda da luz incidente), a refletância seria aproximadamente zero. Este ideal não se pode pôr em prática devido ao índice de refração dos sólidos não serem suficientemente pequenos. Uma maneira de diminuir em parte a reflexão da superfície da célula é cobri-la com uma camada de material com índice de refração menor que o do semiconductor. No comprimento de onda para o qual a espessura do filme é um quarto deste comprimento de onda, o raio refletido da superfície superior e da superfície inferior do filme diferem em fase de π , diminuindo a reflexão.

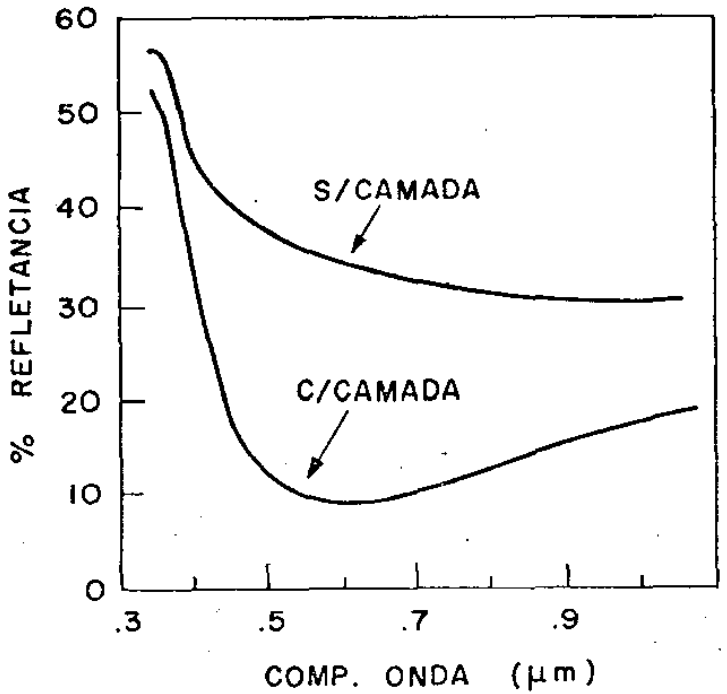
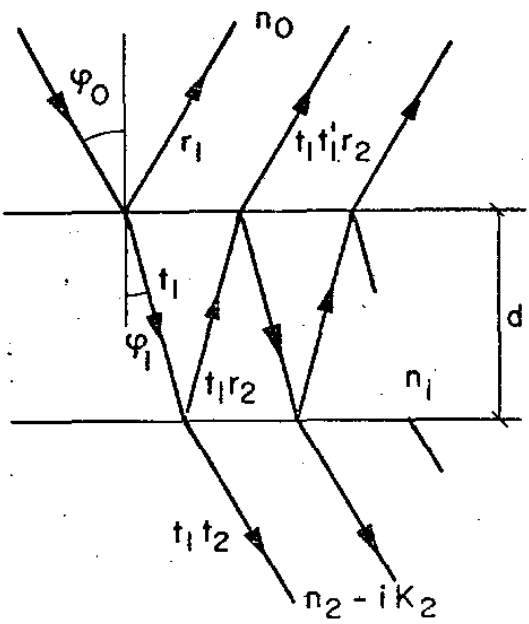


FIGURA 9

(a) Reflexões sucessivas (b) 1-s/camada, 2-c/camada

Suponhamos que um feixe paralelo, de amplitude unitária e comprimento de onda λ incida numa superfície coberta de uma camada, de lados paralelos, homogênea e isotrópica. Esta camada tem a espessura d e índice de refração n_1 , suportada por um substrato de índice de refração $n_2 - ik_2$. O índice de refração do primeiro meio é n_0 e o ângulo de incidência ψ_0 .

A refletância e transmitância saem das seguintes equações (14):

$$r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}$$

$$\delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 d \cos \psi_1$$

$$g_2 = \frac{n_1^2 - n_2^2 - k_2^2}{(n_1 + n_2)^2 + k_2^2} \quad h_2 = \frac{2n_1 k_2}{(n_1 + n_2)^2 + k_2^2}$$

$$r_2^2 = g_2^2 + h_2^2 \quad k_2 = \frac{\alpha_2 \lambda}{4\pi}$$

$$R = \frac{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1(g_2 \cos 2\delta_1 + h_2 \sin 2\delta_1)}{1 + r_1^2 r_2^2 + 2r_1(g_2 \cos 2\delta_1 + h_2 \sin 2\delta_1)} \quad (\text{II-10})$$

$$T = \frac{n_2}{n_0} \frac{(1 + r_1^2) [(1 + g_2)^2 + h_2^2]}{1 + r_1^2 r_2^2 + 2r_1(g_2 \cos 2\delta_1 + h_2 \sin 2\delta_1)} \quad (\text{II-11})$$

Nas equações acima, convém lembrar que para cada comprimento de onda haverá uma refletância e uma transmitância, não são devido ao parâmetro δ_1 , mas também aos outros parâmetros. O índice de refração e a absorção variam com o comprimento de onda, influenciando no resultado final.

(f) Diminuição da eficiência espectral devido à recombinação dos portadores

Alguns dos portadores minoritários produzidos pela absorção da radiação movem-se por difusão até a região de depleção. Estes são os portadores que contribuem para a fotocorrente da célula. Outros portadores difundem-se para fora da região de depleção e recombinam-se na superfície ou no interior da célula. A razão dos portadores separados pelo campo elétrico da junção pelo número total de portadores gerados pela radiação é chamada de eficiência de coleção (η). A recombinação dos portadores minoritários é uma perda importante no rendimento das baterias solares. A eficiência de coleção é determinada pelo modelo utilizado e pelos parâmetros do material (a região onde são gerados os portadores pelo processo de absorção, a difusão e recombinação pela mobilidade e o tempo de vida dos portadores).

Denomina-se a distância média que um portador percorre, antes de se recombinar, de comprimento de difusão ($L = \sqrt{D\tau}$, D - coeficiente de difusão, τ tempo de vida), sendo o inverso da constante de absorção α , a distância média percorrida por um foton antes de ser absorvido. Vemos que a profundidade da junção deve se relacionar com estes parâmetros. No semiconductor GaAs, em geral estes valores são pequenos (da ordem de 1 μm), tornando-se necessário as junções rasas para reduzir estas perdas.

Para determinarmos quantitativamente a eficiência de coleção, é preciso que analisemos as células utilizadas (material e construção) e que formulemos o modelo mais conveniente⁽¹⁵⁾. Como nossas células de homojunção foram construídas a partir de difusão de impureza aceitadora em substrato tipo n , o perfil de concentração de impurezas não deve ser retangular, e nem a junção totalmente abrupta. Esta variação na concentração de impurezas resulta, num campo elétrico que depende da variação dos portadores. Um valor médio para esse campo seria dado pela razão da densidade de portadores majoritários na superfície e a densidade de portadores na junção N_s/N_j ($\epsilon_{med} = KT / qx_j \ln N_s / N_j$). Como nas junções rasas, este valor N_s/N_j é muito pequeno, não fugimos à realidade ao considerarmos um perfil retangular e junção abrupta.

Nas células de GaAs, em geral, a espessura da célula pode ser considerada muito maior do que a profundidade da junção, comprimento de difusão e o inverso da absorção ($t_n \gg x_j$; $t_n \gg L$; $t_n \gg 1/\alpha$), de tal modo que, para efeito de cálculo, consideramos espessura infinita. Consideraremos, também, nos contatos de base uma velocidade de recombinação superficial muito grande, fazendo com que não haja excesso de portadores nesta região.

Se a concentração dos portadores minoritários é pequena comparada com a concentração de portadores majoritários, a

equação que descreve a produção, difusão e recombinação dos portadores minoritários é (16).

$$\text{região n: } D_p \nabla^2 (\delta p) - \mu_p \vec{E} \cdot \nabla (\delta p) + g - \frac{\delta p}{\tau_{po}} = \frac{\partial (\delta p)}{\partial t} \quad (\text{II-12})$$

$$(n_{no} \gg p_{no}, \delta p)$$

$$\text{região p: } D_n \nabla^2 (\delta n) + \mu_n \vec{E} \cdot \nabla (\delta n) + g - \frac{\delta n}{\tau_{no}} = \frac{\partial (\delta n)}{\partial t} \quad (\text{II-13})$$

$$(p_{po} \gg n_{po}, \delta n)$$

- onde: p_n - concentração de buracos minoritários
 δ_p - concentração de buracos minoritários em excesso
 N_p - concentração de eletrons minoritários
 δ_n - concentração de eletrons minoritários em excesso
 D_n, D_p - coeficiente de difusão de eletrons e buracos minoritários
 τ_n, τ_p - tempo de vida de eletrons e buracos minoritários
 μ_n, μ_p - mobilidade de eletrons e buracos minoritários
 g - taxa de geração de portadores em excesso.

Da Lei de Lambert sôbre absorção obtem-se o número de fotons absorvidos por unidade de tempo na unidade de área de uma camada de espessura dx a uma distância x abaixo da superfície:

$$g'(x) dx = \alpha N_o(\lambda) e^{-\alpha x} dx \quad (\text{II-14})$$

onde $N_o(\lambda)$ é o fluxo de fotons que entram no semiconductor por unidade de área e unidade de tempo, numa radiação composta do comprimento de onda $d\lambda$ em torno de λ .

As equações II-12 e II-13 podem ser simplificadas de várias maneiras:

- (1) utilizando-se de uma dimensão, perpendicular à superfí-

cie da célula, desde que a largura e o comprimento sejam muito maiores do que o comprimento de difusão dos portadores minoritários, e também assumindo-se que as células em estudo são suficientemente uniformes em toda sua área;

- (2) o campo elétrico \vec{E} é anulado pelos motivos já vistos;
- (3) desprezando-se o segundo termo da equação, assumindo-se a fonte de radiação uniforme no tempo;
- (4) $g' = g$, se a eficiência quântica for unitária, todo foton absorvido gera um portador em excesso.

Região tipo - p

A equação de continuidade pode ser escrita para os elétrons

$$\frac{d^2(\delta n)}{dx^2} - \frac{\delta n}{L_n^2} + \frac{\alpha N_o(\lambda)}{D_n} e^{-\alpha x} = 0 \quad (\text{II-15})$$

sob as seguintes condições de contorno:

- (1) em $x=0$, na superfície existe uma corrente de recombinação dada por

$$j_{n_s} = S \delta n(0) \quad (\text{II-16})$$

e podemos expressar

$$D_n \left. \frac{\partial \delta n}{\partial x} \right|_{x=0} = S \delta n(0) \quad (\text{II-17})$$

onde S é a velocidade de recombinação superficial

- (2) em $x=x_j$, na junção, o excesso de portadores é dado por

$$\delta n(x_j) = n_{po} (e^{qV/\Delta KT} - 1) \quad (\text{II-18})$$

onde n_{po} é a concentração de portadores minoritários sem absorção.

Podemos resolver a equação aplicando as condições de

contorno, resultando em dois sistemas lineares de equações para $\alpha L_n = 1$ e $\alpha L_n \neq 1$. A densidade de corrente é determinada pelo gradiente de concentração de portadores junto a junção.

$$J_{n\ell} = q^D n \frac{dn}{dx} \Big|_{x=x_j} \quad (\text{foto-corrente de elétrons})$$

Vamos considerar a operação sem polarização externa (corrente de curto circuito). A operação com polarização não é considerada aqui por causa da suposição de independência da fotocorrente (I_{ℓ}) e da tensão na junção. Com isso, a corrente total é a superposição da corrente devido a tensão na junção e a fotocorrente (vide fig.3).

e assim teremos:

$$j_{n\ell}(\lambda) = \frac{q \alpha(\lambda) L_n^2 N_o(\lambda)}{1 - \alpha^2(\lambda) L_n^2} \left\{ \frac{S + \alpha(\lambda) D_n - (D_n/L_n \sinh x_j/L_n + S \cosh x_j/L_n) e^{-\alpha(\lambda)x_j}}{L_n (D_n/L_n \cosh x_j/L_n + S \sinh x_j/L_n)} - \alpha(\lambda) e^{-\alpha(\lambda)x_j} \right\}; \quad \alpha L_n \neq 1 \quad (\text{II-19})$$

$$j_{n\ell}(\lambda) = \frac{q N_o(\lambda)}{2} \left\{ e^{-x_j/L_n} - \frac{D_n/L_n + (D_n/L_n + S) x_j/L_n}{D_n/L_n \cosh x_j/L_n + S \sinh x_j/L_n} \right\}; \quad \alpha L_n = 1 \quad (\text{II-20})$$

Região tipo - n

Analogamente, a equação de continuidade para os buracos pode ser escrita:

$$\frac{d^2(\delta p)}{dx^2} - \frac{\delta p}{L_p^2} - \frac{\alpha N_o(\lambda)}{D_p} = 0 \quad (\text{II-21})$$

sob as seguintes condições de contorno:

- (1) $x=x_j$, na junção, o excesso de portadores é dado por:

$$\delta_p(x_j) = p_{no} (e^{qV/AKT} - 1)$$

mas como consideramos o caso sem polarização

(II-22)

$$\delta_p(x_j) = 0$$

(2) $x \gg x_j$, a região n é muito grande, o excesso de portadores cai a zero

$$\delta_p(x) = 0 \quad x \gg x_j \quad (II-23)$$

e assim teremos a corrente para os buracos,

$$j_{p\ell} = -qD_p \frac{dp}{dx} \quad x=x_j$$

$$j_{p\ell} = -q \frac{N(\lambda) \alpha(\lambda) L_p}{\alpha(\lambda) L_p + 1} e^{-\alpha(\lambda)x_j}$$

(II-24)

a densidade de corrente total será dada por:

$$J_\ell = \int_0^\infty [j_{n\ell}(\lambda) - j_{p\ell}(\lambda)] d\lambda$$

(II-25)

a eficiência de coleção espectral será dada por:

$$\eta(\lambda) = \frac{j_{n\ell}(\lambda) - j_{p\ell}(\lambda)}{qN_o(\lambda)}$$

(II-26)

Ao analisarmos os fatores que influenciam a eficiência de coleção espectral, notamos a predominante influência da velocidade de recombinação superficial S . Devido à absorção ser feita em pequena profundidade, a junção para receber os portadores deverá ser bastante rasa. E, quanto maior for o S mais rasa deve ser a junção, ainda que isso aumente as perdas devido a um outro fator, que veremos na próxima seção. O que também influencia fortemente é o comprimento de difusão dos portadores, que deve ser o maior possível, principalmente no lado da base se a absorção for pequena (caso S_i), e no lado da camada difundida se a absorção for grande (caso GaAs). No caso de aumentarmos o comprimento de difusão na camada difundida aumentamos também a resistividade da camada o que influencia nas perdas por resistência interna.

(g) Dissipação interna de energia devido a resistências internas.

O último fator que consideramos na análise do rendimento das células foi o da perda por dissipação interna de energia. Os primeiros trabalhos em células já consideravam este tipo de perda de e^-

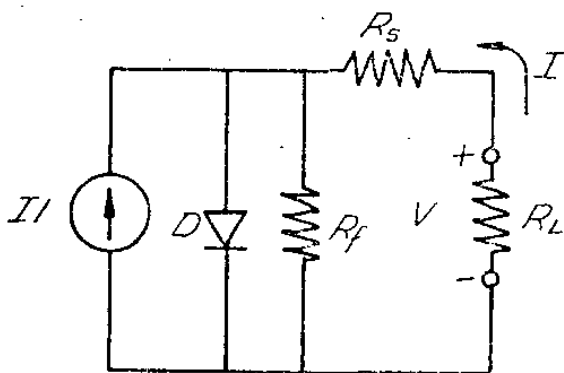


FIGURA 10
Esquema de circuito Equivalente considerando a resistência interna e a resistência de fuga

nergia^(17,2,7). De acordo com o modelo considerado anteriormente temos de introduzir dois novos parâmetros: uma resistência série R_s e uma resistência de fuga R_{sh} . A resistência série R_s decorre de duas características principais: uma resistência distribuída devido a não uniformidade da corrente superficial na camada superior; e outra resistência encontrada normalmente nos dispositivos devido a corrente uniforme transversal. A resistência de fuga R_{sh} é proveniente da corrente que escoo pelas bordas do dispositivo sem passar pela resistência de carga. No esquema da figura veremos como ficam colocados os novos parâmetros da célula. A nova equação do dispositivo será:

$$I = I_o [e^{\beta(V-IR_s)} - 1] - I_l + (V-IR_s)/R_{sh} \quad (II-27)$$

Nesta equação, a influência da resistência série e da resistência de fuga será importante em face aos valores de I_l e V_{oc} do dispositivo. Por exemplo, se V_{oc} é da ordem de 500mv e I_l da ordem de 10 mA, uma R_s de 5Ω provoca uma perda de 10% na tensão e na potência total. Enquanto que, se V_{oc} é da ordem de 1v e I_l da ordem de 5mA, com mesma $R_s = 5\Omega$, a perda será de 2,5%. No trabalho de Prince⁽²⁾, podemos ver que o R_{sh} de 100Ω não influen

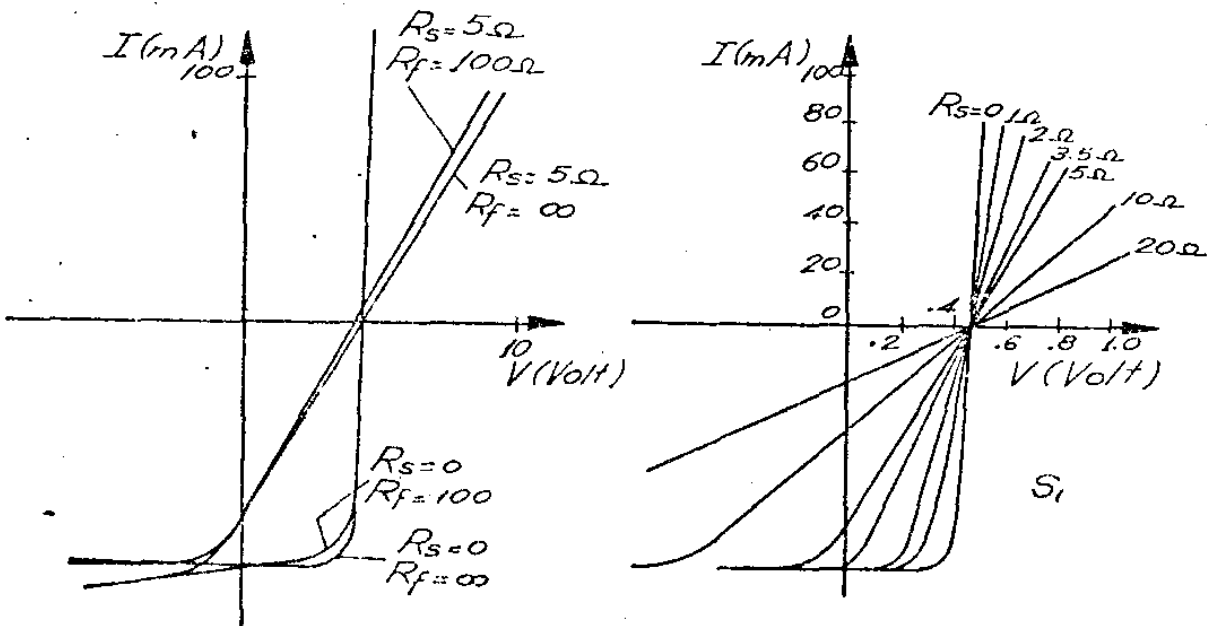


FIGURA II
Característica I-V variando R_{sh} e R_s

cia muito as características de potência, já que a R_{Lm} (resistência de carga para a potência máxima) é da ordem de 5Ω . Numa célula em que $I_{\ell} = 5\text{mA}$ e $V_{oc} = 1\text{V}$, o R_{Lm} é da ordem de 200Ω e um R_{sh} de 100Ω afetará fortemente o rendimento da célula.

A resistência de fuga R_{sh} geralmente introduz pequena redução na potência da célula, sendo assim, eliminamos a sua influência nos cálculos. Considerando a resistência série, as equações II-27 e II-8 se transformam em:

$$V = 1/\beta \ln [(I + I_{\ell}) / I_o + 1] + IR_s \quad (\text{II-28})$$

$$P = I/\beta \ln [(I + I_{\ell}) / I_o + 1] + I^2 R_s \quad (\text{II-29})$$

O último termo da equação II-29 representa a potência dissipada no R_s . Convém, entretanto, lembrar que a resistência série afeta grandemente o fator de curva da célula, provocando diminuição sensível na potência máxima disponível. Tanto que a redução da potência disponível se faz exponencialmente com o R_s , e

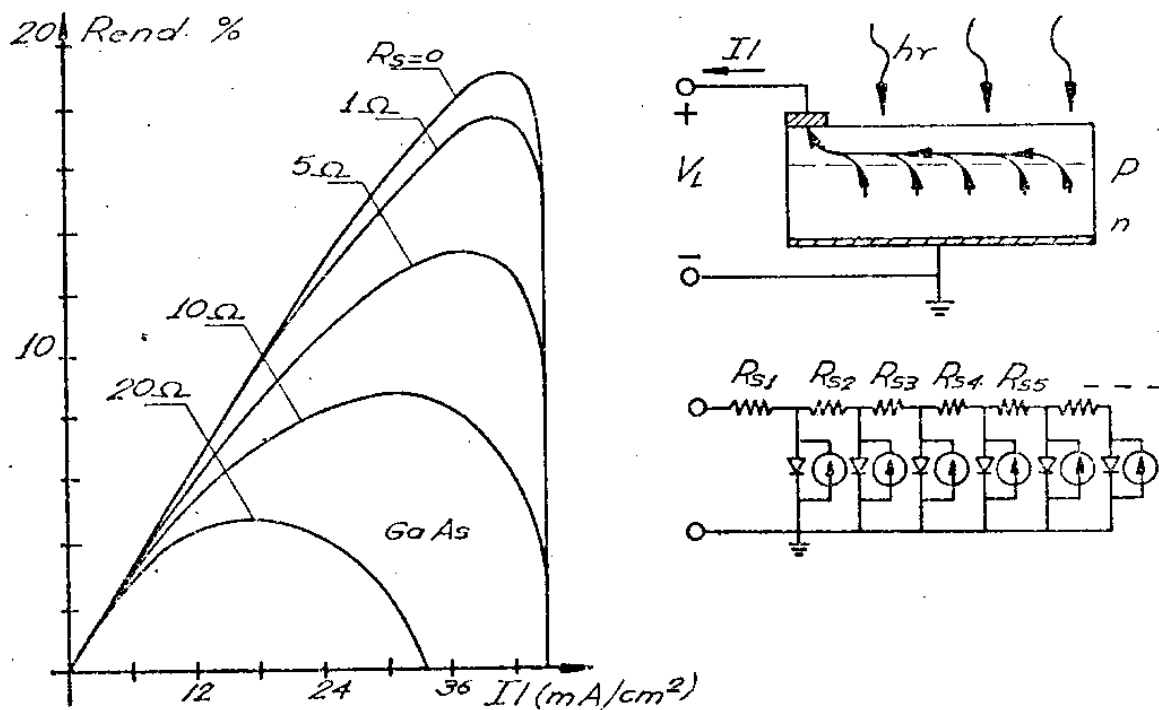


FIGURA 12
Variação de Rendimento com R_s

não linearmente como aparenta.

Conhecendo a influência da resistência série na redução do rendimento das células solares, convém avaliarmos quais os parâmetros que determinam esta resistência do dispositivo. Se considerarmos uma célula padrão (fig. 2) que tenha uma camada tipo p e que o contato tenha sido feito com uma faixa de metal, podemos dizer que a resistência série se decompõe em seis partes: (1) resistência da faixa metálica superior; (2) resistência do contato p; (3) resistência da camada p; (4) resistência do substrato n; (5) resistência do contato n; e (6) resistência da faixa metálica inferior. As resistências (4) e (6) são percorridas transversalmente pela corrente e são dadas por $R = \rho t / A$ (ρ - resistividade do meio, t - espessura da camada, A - área da célula). As resistências (2) e (5) são características da construção da célula, e dependem unicamente da tecnologia empregada. As resistências (1) e (3) são os fatores críticos de limite do rendimento da célula, e não são calculadas através de métodos convencionais. A maneira de efetura este cálculo foi desenvolvida por vários autores (2,18,19,21), e achamos mais conveniente adotar os resultados de Bordina et al, por sua diversificação na forma de contatos e por se basear no modelo de Lucovsky (20) para junções p-n não uniformemente irradiada; sendo um modelo geral.

Assim, para o contato da forma da figura teremos a resistência série R_s dada por:

$$R_s = R_{m1} + R_{c1} + R_p + R_n + R_{c2} + R_{m2} \quad (\text{II-30})$$

$$R_{m1} = (\rho_{m1} / t_{m1}) (C / L_m) 1/3; \quad \rho_{m1} - \text{resistividade da camada metálica superior}$$

$$R_c = r_{c1} / L_m C \quad ; \quad r_{c1} - \text{resistência de contato metal-semicondutor p}$$

($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

$$R_p = \frac{\rho_p}{x_j} \frac{L}{C} \frac{1}{3}$$

; ρ_p - resistividade da camada difundida

$$R_n = \frac{\rho_n t_n}{L C}$$

; ρ_n - resistividade do substrato

$$R_{c2} = r_{c2} / L C$$

; r_{c2} - resistência do contato metal-semicondutor \underline{n} ($\Omega - \text{cm}^2$)

$$R_{m2} = \frac{\rho_{m2} t_{m2}}{L C}$$

; ρ_{m2} - resistividade da camada metálica inferior

De todos os componentes da resistência série, o único limitado é o da camada difundida (R_p). Como vimos anteriormente, a profundidade de junção x_j influencia significativamente na eficiência de coleção espectral η . É preciso, portanto, assumir - mos um compromisso na escolha de x_j : se aumentamos x_j , diminuímos as perdas internas de energia, mas, por outro lado, aumentamos as perdas por recombinação na superfície, diminuindo I_{ℓ} ; e vice-versa. Do mesmo modo, a resistividade ρ_p está compromissada com a eficiência de coleção η através do comprimento de difusão L_p : se aumentamos ρ_p , diminuímos a perda interna em R_s , mas ao mesmo tempo, diminuímos L_p , aumentando as perdas por recombinação.

Para diminuirmos a resistência da camada difundida, sem afetarmos o x_j e ρ_p , modificamos a geometria dos contatos. Com essa finalidade, introduzimos faixas longitudinais no

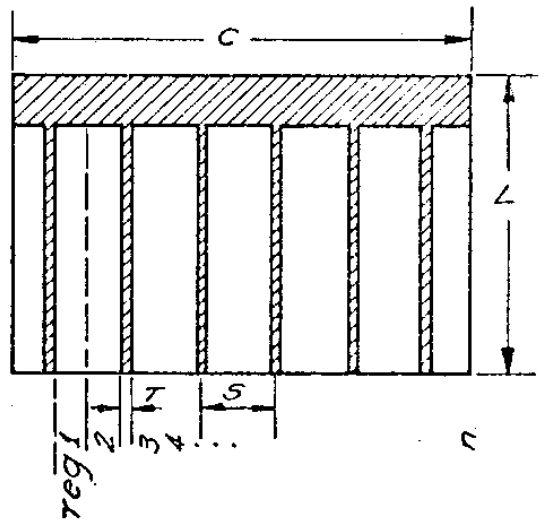


FIGURA 13
Vista dos contatos de faixa da célula com as varias regiões

contato superior, reduzindo assim o efeito do comprimento da célula. Na figura 13, vemos o novo tipo de geometria utilizado para a redução de R_s . A célula ficou dividida em n regiões, distribuindo igualmente, em cada uma delas, a fotocorrente. Segundo Bordina, a resistência série de cada região difundida é dada por:

$$R'_s = \frac{256}{\pi^6} R_q \frac{L \cdot S/2}{[(S/2)^2 + L^2]} \quad (\text{II-31})$$

$$R_q = \frac{\rho_p}{x_j}; \text{ resistência longitudinal da camada por quadrado.}$$

Utilizando o modelo de Handy⁽¹⁹⁾ para o cômputo da resistência total, a resistência de cada região (camada difundida, contato e metal) será:

$$R_{sr} = R'_s + R_{cl} + R_{m1} \quad (\text{II-32})$$

$$R_{cl} = r_{cl}/L (T/2) \quad ; \quad R_{m1} = \frac{\rho_{m1}}{t_{m1}} \frac{L}{(T/2)} \frac{1}{3}$$

e a resistência total-será:

$$R_s = R_{sr}/n + R_n + R_{c2} + R_{m2} \quad (\text{II-33})$$

onde R_n, R_{c2} e R_{m2} foram definidos em (II-30) e $n = \frac{C}{S+T}$. Neste cálculo, desprezamos a contribuição da resistência da faixa transversal, desde que o erro introduzido no cômputo total é menor que 1% (vide Handy⁽¹⁹⁾).

Com esse tipo de geometria é possível reduzir enormemente o valor de R_s , inserindo um parâmetro novo (n , equação II-33) para a otimização do rendimento da célula. O valor de n , porém, modifica um outro componente de I_ℓ ; a área real de incidência da radiação. E, novamente, temos de encontrar uma solução de compromisso entre os vários parâmetros da célula. É possível também utilizar outros tipos de geometria, sendo o cálculo semelhante ao realizado acima.

Retomando a análise dos fatores que influenciam R_s , podemos reduzi-los, de um modo geral, a dois: fator de projeto e fator de técnica. O fator de projeto é aquele que vai ditar, segundo as equações envolvidas e as várias formas geométricas de contato, qual os valores ótimos de x_j , ρ_p e n (equação II-33), tendo em vista o envolvimento destes nas mais variadas características da célula. O fator técnica é o que, dado o material, a geometria e a estrutura da célula, define quais os melhores processos para se alcançar as características desejadas, sem introduzir novos parâmetros que modifiquem o modelo assumido.

II.3 Células de GaAs: homojunção e heterojunção

Na seção anterior, enunciámos, em linhas gerais, quais os fatores que determinam a redução do rendimento das células de homojunção. Não nos detivemos em considerações a respeito de algum material em particular, ou mesmo em considerações a respeito de algum processo tecnológico ligado a determinado material. Sabemos que, na construção das células, a mudança do material empregado acarretará variações nos parâmetros das células, tanto pela mudança das propriedades físicas

(estrutura de bandas, massas efetivas, largura de banda proibida, etc), quanto pela influência dos processos tecnológicos envolvidos na construção da mesma. Existem na bibliografia, diversos trabalhos que, comparando vários materiais,

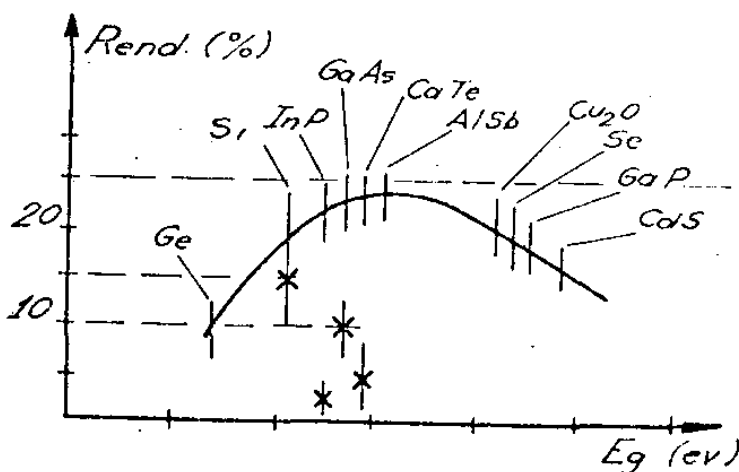


FIGURA 14⁽²²⁾

prevêem qual o semiconductor que operaria com melhor rendimento na conversão de energia solar^(4,22). Tais estudos mostram, teoricamente, o GaAs (fig. 14) como o melhor material para células solares. Na prática, os valores de rendimento não concordam com os resultados previstos, mostrando que o S_i ainda é o que apresenta melhor rendimento.

Em comparação com os demais semicondutores, o GaAs apresenta as seguintes variações: (a) o processo de absorção do GaAs é de banda direta, apresentando, conseqüentemente, um alto coeficiente de absorção (semelhante aos compostos III-V); (b) tendo um elevado E_g (maior que o S_i), o GaAs apresenta um alto V_{oc} , e também um fator de curva melhor (fig. 8); (c) as perdas por reflexão no GaAs são consideráveis, sendo da ordem de 30%, (d) o comprimento de difusão do GaAs é pequeno e associado com o alto valor do coeficiente de absorção, faz com que a profundidade de junção seja muito rasa; (e) a perda devido a R_s é equivalente à dos outros semicondutores, dependendo da profundidade de junção.

Para simplificar, podemos distinguir duas características básicas do GaAs que o coloca em posição de vantagem e desvantagem em relação ao S_i e outros semicondutores. A posição de vantagem é consequência direta do valor da banda proibida E_g que, influenciando a corrente de saturação I_o , o fator de curva F_c e de tensão F_v , faz com que o GaAs obtenha um melhor aproveitamento da energia do foton dentro do espectro solar (itens a, b, c, e d da seção anterior). A principal causa da desvantagem do GaAs provém das perdas por recombinação na superfície. Sabemos, através da seção anterior (itens f e g) que a profundidade de junção x_j é função do comprimento de difusão L_p , velocidade de recombinação S e do coeficiente de absorção $\alpha(\lambda)$; e como os portadores gerados pela absorção são produzidos a uma pequena distância da superfície ($1/\alpha(\lambda)$ é a distância média de geração dos portado -

res), os x_j das células de GaAs, segundo os valores médio de L_p ($1 \mu\text{m}$), variam de $0,1$ a 1μ , conforme o valor de S iguais a 10^7 cm/s a 10^5 cm/s respectivamente. Com isso, grande parte dos portadores gerados recombinam-se na superfície, produzindo uma enorme perda na fotocorrente I_{ϕ} .

Do ponto de vista acima exposto, o GaAs, apesar de ter energia da banda proibida ótima para as células solares, fica limitado pelas perdas de recombinações superficiais. O primeiro trabalho, que mostra a possibilidade de se aumentar o rendimento das células solares de GaAs, foi realizado por Hovel e Woodall⁽²³⁾, em heterojunção de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As} - \text{GaAs}$. Neste dispositivo a função da camada de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ era a de diminuir a resistência série e as perdas por recombinação na superfície. Atualmente, vários tipos de heterojunções tem sido objeto de estudos para aplicações em células solares. Tentaremos, nesta seção, traçar um modelo geral para as células de heterojunção e, em particular, para as células de heterojunção de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As} - \text{GaAs}$, mostrando suas principais características físicas.

Ao construirmos uma interface entre dois materiais diferentes é preciso considerar alguns novos parâmetros provenientes das propriedades e características dos dois meios. A qualidade desses parâmetros surge, principalmente, das diferenças entre as seguintes propriedades e características dos meios: (1) estrutura cristalina e parâmetro de rede a ; (2) largura de banda proibida E_g ; (3) afinidade eletrônica χ ; (4) tipo de transição entre as bandas; (5) coeficiente de dilatação térmica e (6) constante dielétrica ϵ .

Em heterojunções, as diferenças entre estrutura de rede impossibilitam, às vezes, a formação de dois meios monocristalinos, quando tal formação é possível, ou a estrutura da rede é a mesma, a diferença na constante de rede a provoca deslocamentos

na interface de maneira a compensar esta desigualdade. Estas deslocaciones traduzem-se na forma de ligações desemparelhadas dos elétrons, provocando o aparecimento de níveis de energia dentro da banda proibida^(25,26,28). Se o descasamento do parâmetro de rede fôr inferior a 1%, a densidade de estados na interface, dentro da banda proibida, será pequena (menor do que 10^{13} por cm^2), não influenciando nas propriedades da heterojunção.

Desde que os dispositivos semicondutores são fabricados a partir de altas temperaturas, o coeficiente de dilatação térmica afeta na formação das heterojunções. A desigualdade neste coeficiente provoca tensões internas, desenvolvendo defeitos na interface e, originando estados dentro da banda.

Considerando que as nossas heterojunções não apresentam outros estados de energia (igualdade nos parâmetros de rede e coeficiente de dilatação térmica) além dos previstos pela teoria de bandas, podemos adotar o modelo de Anderson⁽²⁴⁾ para traçarmos o perfil de energia das heterojunções. A junção, formada por um semicondutor tipo n de menor largura de banda proibida E_{g2} e outro

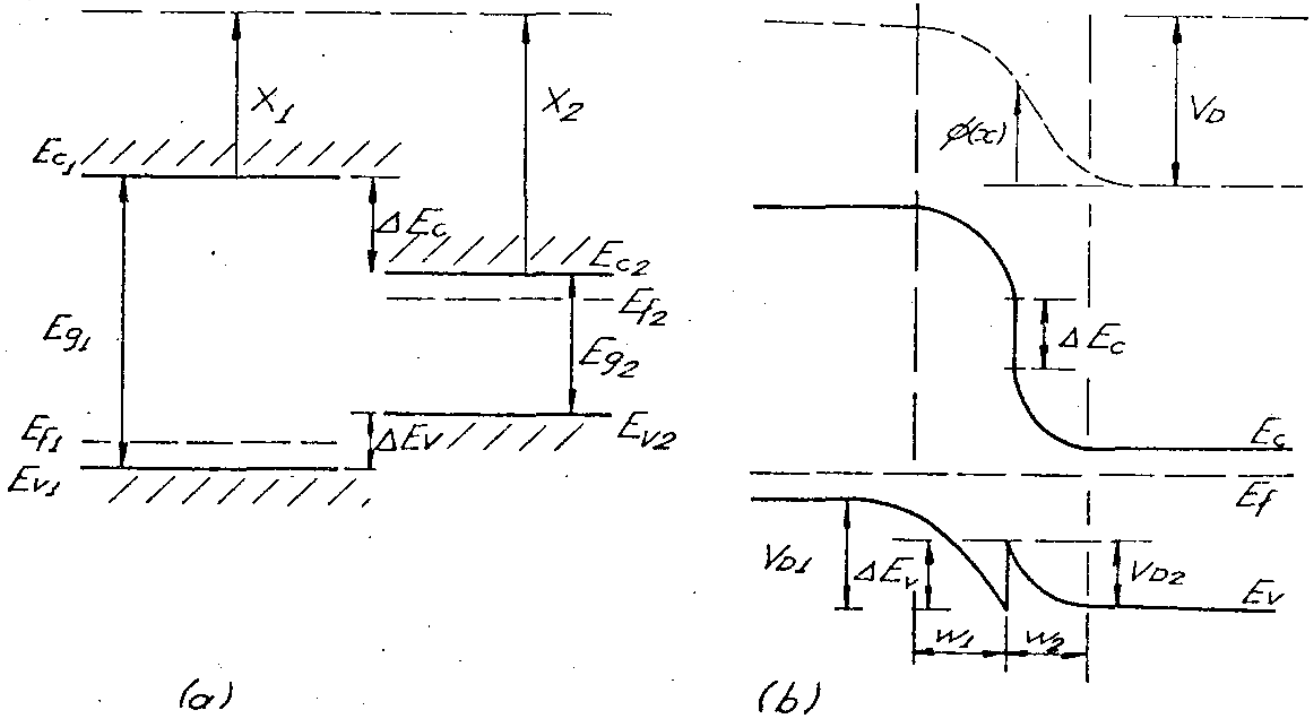


FIGURA 15

Diagrama de energia p/ dois semicondutores diferentes
(a) isolados (b) em equilíbrio termodinâmico

tipo p de maior largura de banda proibida E_{g1} , é mostrada na figura 15. No equilíbrio termodinâmico, os níveis de Fermi se igualam pela transferência de elétrons do semiconductor (2) para o semiconductor (1) (no exemplo acima, a transferência se efetuará, basicamente, na banda de valência). Isto acarretará uma depleção de elétrons junto a interface, deformando as bandas, como mostra o diagrama. A diferença na função de trabalho dos dois materiais é igual à diferença de potencial interna V_D . Este se reparte em dois potenciais, V_{D1} e V_{D2} , que são os potenciais eletrostáticos suportados pelos semicondutores (1) e (2). Sendo a voltagem uma função contínua na ausência de camadas dipolares, e sendo o nível de energia zero paralelo às bandas, a função $\phi(x)$ representa a diferença de potencial entre dois pontos. Naturalmente, o campo eletrostático será descontínuo na interface por causa das diferentes constantes dielétricas dos materiais. As diferenças do topo da banda de valência ΔE_v e da banda de condução ΔE_c permanecem, então, invariantes com as dopagens de cada semiconductor, dependendo da afinidade eletrônica e das larguras de banda proibida ($\Delta E_c = \chi_1 - \chi_2$; $\Delta E_v = \Delta E_c + E_{g1} - E_{g2}$).

Aplicando a equação de Poisson para determinar as larguras de depleção, W_1 e W_2 , e os valores das voltagens suportadas pelos semicondutores V_{D1} e V_{D2} , notaremos que, para constantes dielétricas próximas, as densidades de impureza comandarão estes valores (semelhante à homojunção). As equações de corrente para heterojunções deste tipo consistem, na maioria dos casos, quase inteiramente de fluxo de elétrons ou de buracos. A equação geral para a corrente das heterojunções $p-n$ ou $n-p$, levando em consideração o fluxo de elétrons e de buracos, devido a corrente de difusão e de recombinação-geração na junção, é dada por⁽²⁶⁾:

$$J = J_{do} [e^{qV/KT} - 1] + J_{rgo} [e^{qV/2KT} - 1] \quad (II-34)$$

$$J_{do} = q \left\{ \frac{D_{n1} \left(\frac{D_{n1}}{L_{n1}} \sinh t_1/L_{n1} + S \cosh t_1/L_{n1} \right)}{L_{n1} \left(\frac{D_{n1}}{L_{n1}} \cosh t_1/L_{n1} + S \sinh t_1/L_{n1} \right)} \right. \\ \left. N_{D2} e^{-q(V_D - \Delta E_c)/KT} + \frac{D_{p2}}{L_{p2}} N_{A1} e^{-q(V_D - \Delta E_v)/KT} \right\}$$

(Shockley)

$$J_{rgo} = q \left\{ \frac{N_{i1}}{2 \left(\frac{q\epsilon_1}{KT} \right) \tau_{o1}} + \frac{N_{i2}}{2 \left(\frac{q\epsilon_2}{KT} \right) \tau_{o2}} \right\} \quad (\text{Sah, Noyce, Shockley})$$

$$W_1 = \left\{ \frac{2}{q} \frac{N_{D2} \epsilon_1 \epsilon_2 (V_D - V)}{N_{A1} (\epsilon_1 N_{D1} + \epsilon_2 N_{A2})} \right\}^{1/2} \quad (\text{largura de depleção do semicondutor 1})$$

$$W_2 = \left\{ \frac{2}{q} \frac{N_{A1} \epsilon_1 \epsilon_2 (V_D - V)}{N_{D2} (\epsilon_1 N_{D1} + \epsilon_2 N_{A2})} \right\}^{1/2} \quad (\text{largura de depleção do semicondutor 2})$$

$$\epsilon_1 = \frac{V_{D1} - V_1}{W_1} ; \quad \epsilon_2 = \frac{V_{D2} - V_2}{W_2} \quad (\text{campo elétrico interno no semicondutor 1 e 2})$$

$$\frac{(V_{D1} - V_1)}{(V_{D2} - V_2)} = \frac{N_{D2} \epsilon_2}{N_{A1} \epsilon_1} \quad (\text{voltagem relativa aos semicondutores})$$

onde N_{D2} e N_{A1} são concentrações de impurezas; D_p e D_n , L_p e L_n são constantes de difusão e comprimento de difusão dos portadores minoritários; t_1 é a espessura da camada do semicondutor 1, S é velocidade de recombinação superficial do semicondutor 1, n_i é concentração intrínseca dos portadores; τ_o é o tempo de vida dos portadores minoritários na região de depleção; ϵ é constante dielétrica dos semicondutores.

As equações acima citadas são válidas, no caso p-n da figura 1b, quando ΔE_v é menor do que $V_{D2} - V_2$. Se, ao invés, t_i

veremos ΔE_v maior do que $V_{D2} - V_2$, as equações mudarão, passando a corrente a variar exponencialmente com V_1 ao invés de V (sendo a corrente dominada pelo fluxo de buracos que consegue transpor a barreira de altura $V_{D1} - V_1$ ⁽²⁴⁾). Esta mudança no comportamento da corrente devido a uma barreira de potencial ("energy barrier spike") com formato visto no diagrama de energia, é mais complicada do que aparenta. É necessário introduzir novos mecanismos que antes, nas homojunções ou heterojunções com ΔE_v pequeno, não eram predominantes. Além do efeito de difusão dos portadores da região de depleção, outro modo de operação pode ser anexado; a capacidade dos portadores em sobrepor a barreira de potencial por emissão térmica, semelhante ao contato metal-semicondutor (Perlman, Feucht) ⁽²⁷⁾. Outros mecanismos podem ser também incluídos; como o tunelamento através da barreira e a recombinação por estados de interface simultaneamente com o tunelamento (A.G. Milnes, D.L. Feucht - ref. 26 pg.45).

Assim, para cada par de semicondutores, dependendo das dopagens de cada um (n - E_{g1} largo, p - E_{g2} estreito, ou n - E_{g1} estreito, p - E_{g2} largo) teremos mecanismos predominantes na característica I-V. Nas células solares, é interessante que na região de depleção não apareçam barreiras de energia, restringindo a fotocorrente a um só tipo de portadores. No caso de $\Delta E_c > \Delta E_v$ é aconselhável que a heteroestrutura tenha E_{g1} do tipo p e E_{g2} do tipo n tal que $E_{g1} > E_{g2}$ (figura 15). E no caso contrário, quando $\Delta E_c < \Delta E_v$ seria o inverso, E_{g1} tipo n e E_{g2} tipo p . Nada impede que se tenha outros modelos para células solares ou para outros dispositivos diferentes. Para termos uma idéia mais clara do modo de operação destas estruturas, é preciso considerar cada caso separadamente, e através de um estudo particular mais detalhado, avaliar

mos quais os parâmetros que predominam na operação do dispositivo.

No final de 1966, foram desenvolvidos os primeiros métodos de preparação e estudo das heterojunções no sistema AlAs-GaAs, motivados pelo casamento dos parâmetros de rede dos dois semicondutores. O AlAs era um material sintetizado, mas não muito conhecido pois apresenta a propriedade de ser quimicamente instável e se decompõe na presença de atmosfera úmida. A composição ternária do $Al_xGa_{1-x}As$, em forma de uma liga, apresenta estabilidade química e torna-se apto para a preparação de dispositivos duráveis em composições de no máximo 80% de alumínio.

Tabela II.1

	E_g (300°K)	Tipo de transição	Mobilidade(300°K)		constante dielétrica
			Eletron	buraco	
AlAs	2,15	indireta	300-1000	100	10,1
GaAs	1,43	direta	$5 - 8 \times 10^3$	300	11,5
unidade	elet.volt.	—	$cm^2 V^{-1}seg^{-1}$		relativa
	const. rede	coef.(300°K) dilat.Termica	afinidade eletrônica	massa efetiva	
				eletron	buraco
AlAs	5,6605	5,2	3,5	0,15	0,85
GaAs	5,6532	5,8	4,07	0,063	0,68
unidade	Å^0	$10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	elet.volt.	m_c^*/m_o	m_v^*/m_o

As heterojunções formadas com GaAs e AlAs tem a vantagem de apresentarem uma diferença no parâmetro de rede de 0,12% (vide Tabela II-1). Isto possibilita a formação de interfaces com pouquíssimos estados de interbanda⁽²⁷⁾, diminuindo sensivelmente, a velocidade de recombinação de interface. O AlAs, além de ter um

E_g de 2,15 ev (comprimento de onda do foton correspondente a 5 7 63 \AA°), que possibilita um aproveitamento razoável do espectro solar (de 5.763 a 8.664 \AA°), possui ainda transição indireta entre bandas que, conseqüentemente, apresenta um coeficiente de absorção menor (isto é, o caminho médio do foton antes de gerar o par eletrôn-buraco é maior). As possíveis interfaces de AlAs - GaAs, segundo a dopagem de cada semiconductor são as seguintes: P-n, N-p, N-n e P-p (P e N são dopagens do AlAs, n e p são dopagens do GaAs). Estas são apresentadas na figura 16 e o valor de ΔE_c e ΔE_v são 0,57e0,15 ev respectivamente.

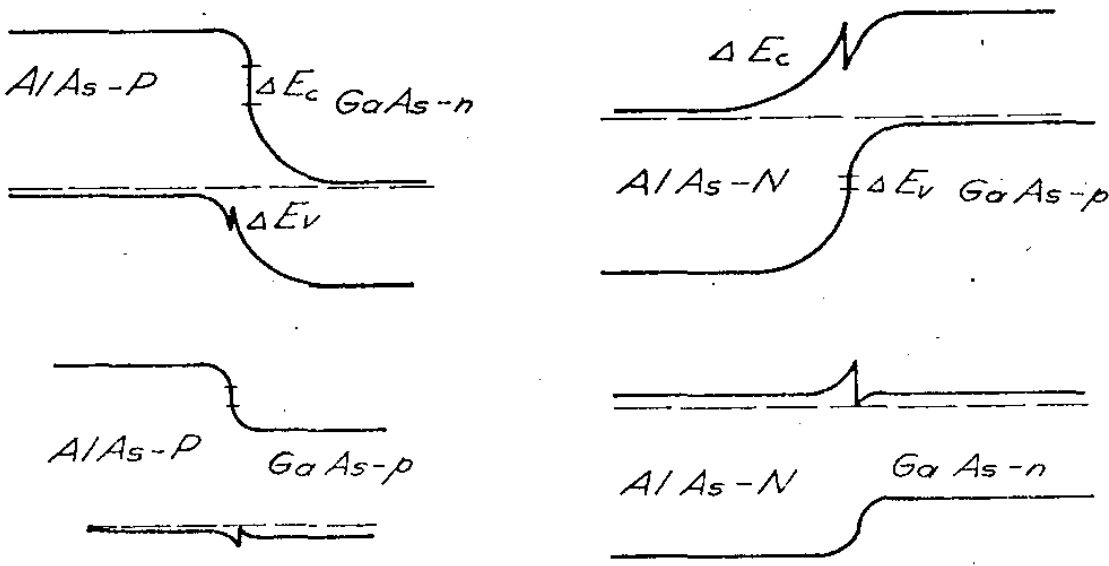


FIGURA 16
Diagrama esquemático das junções P-p, P-n, N-p, N-n

Como o valor de ΔE_v é pequeno⁽²⁹⁾, a interface P-n terá a caracterísitca I-V de acôrdio com a equação II-34, enquanto que a interface P-p não deve apresentar características de diodo. Na junção N-p, dependendo das dopagens, o tunelamento será o fator predominante⁽³⁰⁾. E nas junções N-n, o único mecanismo será o de tunelamento. Destas quatro opções, vemos que as junções P-n e/ou P-p são as que apresentam melhor conveniência no processo de trans

formação de radiação luminosa em corrente elétrica. Nestas, os portadores gerados não precisarão transpor uma barreira acentuada, formada pelo pequeno valor de ΔE_v , enquanto que nas duas, ΔE_c inclui uma razoável barreira de potencial.

Neste trabalho, concentrar-nos-emos no estudo das heterojunções P-n e P-p, ou na combinação das duas, P-p-n. Os processos de fluxo de portadores, nestas junções, apresentam dois novos mecanismos, além daqueles vistos (difusão e recombinação e geração no espaço de cargas): tunelamento diagonal e preenchimento dos estados da cauda ("tail") no material de menor E_g (31). Es-

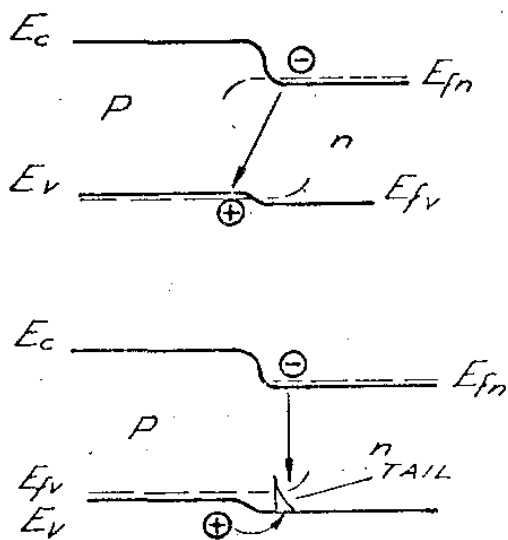


FIGURA 17
Tunelamento diagonal, preenchimento "Tail"

tes dois mecanismos apresentam características de corrente-tensão expressas por: $I = I_0 \exp(qV/\epsilon_0)$, onde ϵ_0 é independente da temperatura. O tunelamento diagonal é predominante quando os dois semicondutores são altamente dopados (degenerados), apresentando largura de depleção estreita. O preenchimento do "tail" existe, como no caso

anterior quando os dois semicondutores são degenerados e ainda quando somente um deles é extremamente dopado (de preferência o de menor E_g). Quando os dois semicondutores não são muito dopados os mecanismos predominantes são o de difusão e o de geração-recombinação na junção.

Para construirmos o modelo de operação das células solares de GaAs - $Ga_{1-x}Al_xAs$ faremos as seguintes considerações:

(1) adotaremos novamente a independência da fotocorrente I_0 da tensão na junção; (2) o parâmetro x entra no modelo indiretamente, variando as características do material (comprimento de difusão, E_g , absorção e etc); (3) consideraremos somente as estruturas tipo P-p-n, e que estrutura P-n será caso particular desta quando a espessura da camada p vai a zero; (4) que o tempo de decaimento dentro da banda será muito menor que o tempo de recombinação entre bandas, de tal forma que os quase níveis de Fermi dos portadores sejam contínuos; (5) desprezaremos a barreira de energia ΔE_v ; (6) na interface P-p, como a transição é feita pelos portadores majoritários (buracos) e há um grande número de estados possíveis na banda de valência, o encurvamento das bandas será muito pequeno e será suportado pelo material de menor função de trabalho ($Ga_{1-x}Al_xAs$). Assim poderemos adotar o modelo da seção anterior com algumas modificações efetuadas na eficiência espectral η , na refletância R e transmitância T , e na resistência série R_s .

(a) Eficiência Espectral η

O diagrama de energia da célula formada das camadas de $Ga_{1-x}Al_xAs$ (P) — GaAs(p) — GaAs(n) é mostrada na figura 18. Da mesma maneira que no item (f), da seção anterior, a equação II-15 será válida na região 1 (P - $Ga_{1-x}Al_xAs$) e na região 2 (p - GaAs) e podemos, então, resolver o problema com as seguintes equações:

$$\text{região 1} \quad \frac{d^2}{dx^2} (\delta n_1) - \frac{\delta n_1}{L_{n1}} + \frac{\alpha_1 N_1}{D_{n1}} e^{-\alpha_1 x} = 0$$

(II-35)

$$\text{região 2} \quad \frac{d^2}{dx^2} (\delta n_2) - \frac{\delta n_2}{L_{n2}} + \frac{\alpha_2 N_2}{D_{n2}} e^{-\alpha_2 x} = 0$$

onde N_1 é o fluxo de ftons que entra na primeira camada e N_2 é o fluxo de ftons que atravessa a interface P-p. Os índices 1 e 2 são para representar parâmetros das regiões 1 e 2.

As equações acima serão resolvidas com as seguintes condições de contorno:

$$(i) \text{ em } x=0 : D_{n1} \frac{d\delta_{n1}^*}{dx} = S_1 \delta_{n1} \quad (II-36)$$

$$(ii) \text{ em } x=d_1 : D_{n1} \frac{d\delta_{n1}}{dx} = D_{n2} \frac{d\delta_{n2}}{dx} - S_2^* \delta_{n2} \quad (II-37)$$

Esta condição representa a conservação das cargas; o que entra na interface P-p pela região 1, sai na região 2 menos o que recombinau com velocidade de recombinação de interface S_2^* .

$$(iii) \text{ em } x=d_1 : \frac{\delta_{n1}}{\delta_{n2}} = \frac{U_{c1}}{U_{c2}} e^{-\frac{\Delta E_c}{KT}} \quad (II-38)$$

$$U_c = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* KT}{h^2} \right)^{3/2} \quad \text{-densidade de estados efetivos}$$

m_n^* = massa efetiva de densidade de estados (Tabela II.1)

Esta condição representa a continuidade do quase nível de Fermi dos eletrons na interface; fisicamente diz-se que o eletron na interface, com energia E_{v1} , cai a energia E_{v2} , num tempo menor do que o tempo de recombinação entre bandas.

$$(iv) \text{ em } x=d_3 : \delta_{n2} = 0 \quad (II-39)$$

Resolvendo o sistema de equação teremos a corrente de curto circuito para os eletrons:

$$j_{nl}(\lambda) = j_{n\ell 1}(\lambda) + j_{n\ell 2}(\lambda) \quad (II-40)$$

onde $j_{n\ell 1}(\lambda)$ corresponde a contribuição na corrente dos portado-

res gerados na região 1 e $j_{n\lambda 2}(\lambda)$ a contribuição na corrente dos portadores gerados na região 2.

$$j_{n\lambda 1}(\lambda) = qA_1 \frac{D_{n2}}{L_{n2} P_2} \left[\frac{(S_1 + \alpha_1 D_{n1}) - T_1 e^{-\alpha_1 d_1}}{L_{n1} P_1} e^{-\alpha_1 d_1} - \alpha_1 e^{-\alpha_1 d_1} \right] \quad (II-41)$$

$$j_{n\lambda 2}(\lambda) = qA_2 \left[\frac{(S_2 + \alpha_2 D_{n2}) - T_2 e^{-\alpha_2 d_2}}{L_{n2} P_2} e^{-\alpha_2 d_2} - \alpha_2 e^{-\alpha_2 d_2} \right] \quad (II-42)$$

$$P_{1,2} = \frac{D_{n1,2}}{L_{n1,2}} \cosh(d_{1,2}/L_{n1,2}) + S_{1,2} \sinh(d_{1,2}/L_{n1,2})$$

$$T_{1,2} = \frac{D_{n1,2}}{L_{n1,2}} \sinh(d_{1,2}/L_{n1,2}) + S_{1,2} \cosh(d_{1,2}/L_{n1,2})$$

$$A_1 = \frac{\alpha_1 L_{n1}}{1 - \alpha_1^2 L_{n1}^2} N_o (1-R) ; S_2 = S_2^* + \frac{T_1}{P_1} \frac{D_{n1}}{L_{n1}} \frac{U_{c1}}{U_{c2}} e^{-\Delta E_c / KT}$$

$$A_2 = \frac{\alpha_2 L_{n2}^2}{1 - \alpha_2^2 L_{n2}^2} N_o T_r ; R \text{ e } T_r \text{ são a refletância e transmitância da camada superior}$$

Podemos observar que as equações (II-41) e (II-42) apresentam a mesma forma da equação (II-19), mostrando que a camada superior de E_g maior, também contribui com uma parcela na corrente (multiplicado por um fator de difusão dos portadores $\frac{D_{n2}}{L_{n2} P_2}$ na camada de E_g menor). A velocidade de recombinação de interface S_2^* é substituída por uma velocidade de recombinação efetiva S_2 que leva em conta a influência de S_1 multiplicado pelo fator de barreira $e^{-E_c/KT}$. No caso de $E_c \gg KT$, a influência de S_1 é desprezível, ficando então o $S_2^* = S_2$, dependendo da qualidade de construção desta interface. Hayashi e Panish⁽³²⁾ mostraram que a velocidade de recombinação na interface é praticamente desprezível, e que, pelos resultados deve ser inferior a 10^4 cm/s, aumentando consideravelmente a eficiência espectral na região em que

o foton tem energia menor do que E_g do $Ga_{1-x}Al_xAs$.

A equação que nos dá a corrente de buracos proveniente do substrato é igual a equação (II-24) da seção anterior.

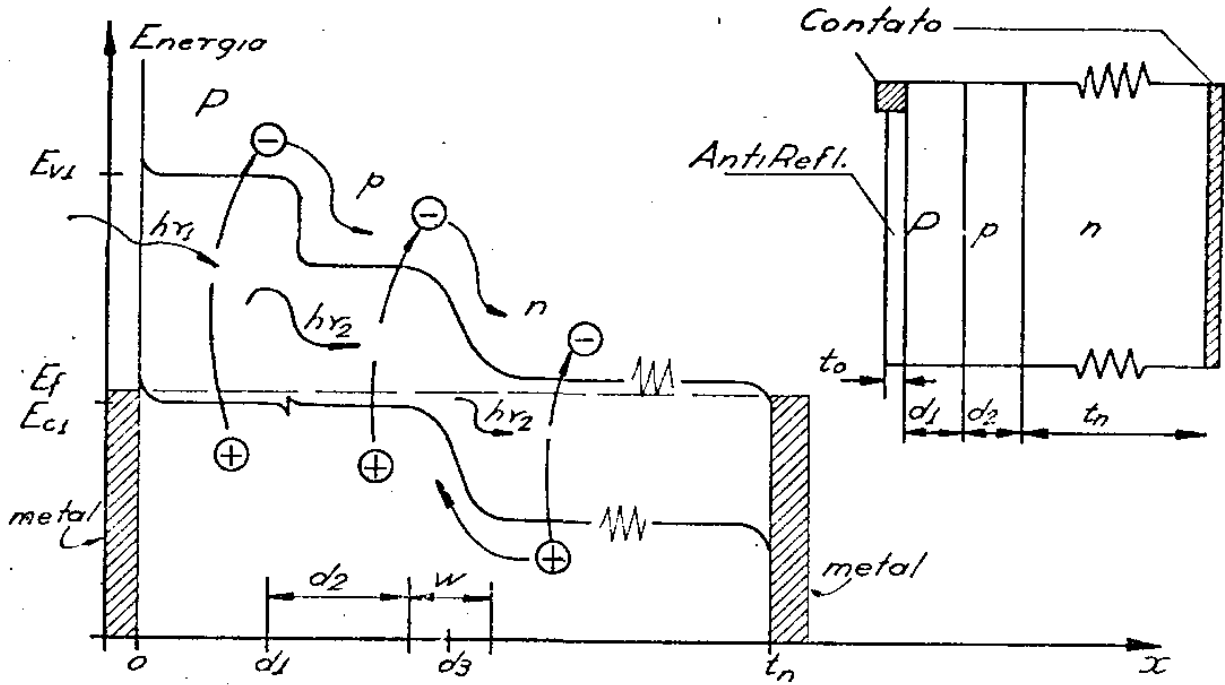


FIGURA 18
Heterojunção P-p-n(GaAlAs-GaAs-GaAs)

(b) Refletância e Transmitância

Para as células de heterojunção temos de considerar uma camada adicional no cômputo da reflexão. Isto é, existe agora uma camada transparente (Antirefletora) e uma camada absorvente ($Ga_{1-x}Al_xAs$) sôbre a junção p-n (GaAs). Este cálculo complexo pode ser simplificado assumindo-se que o semiconductor de maior E_g é espesso para o cômputo ótico. A justificativa é encontrada em Milnes e Feucht⁽²⁶⁾, mostrando que $2n_1d_1$ é maior do que $5\lambda_0$. As fórmulas que dão a reflexão total (R) e a transmissão (Tr) no segundo semiconductor são:

$$R = \frac{R_o + R_{12} + 2(R_o R_{12})^{1/2} \cos(2\delta_o)}{1 + R_o R_{12} + 2(R_o R_{12})^{1/2} \cos(2\delta_o)} \quad (II-43)$$

$$Tr = \frac{(1-R_0)(1-R_1)(1-R_2) \exp(-\delta_1)}{[1-R_1R_2 \exp(-2\delta_1)] [1+R_0R_{12}+2(R_0R_{12})^2 \cos(2\delta_0)]} \quad (II-44)$$

$$R_0 = \frac{(n_0 - 1)^2}{(n_0 + 1)^2} \quad ; \quad R_1 = \frac{(n_1 - n_0)^2 + K_1^2}{(n_1 + n_0)^2 + K_2^2}$$

$$R_2 = \frac{(n_1 - n_2)^2 + (k_1 - k_2)^2}{(n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2} \quad ; \quad \delta_1 = 4\pi k_1 d_1 / \lambda$$

$$\delta_0 = 2\pi n_0 d_0 / \lambda$$

$$R_{12} = \frac{R_1 + (R_2 - 2R_1R_2) \exp(-2\delta_1)}{1 - R_1R_2 \exp(-2\delta_1)}$$

De maneira geral o AlAs tem índice de refração menor do que o GaAs, e isso provoca uma diminuição da refletância (sem a camada antirefletiva) de 33% para 27%. Assim, o casamento da camada antirefletora se torna bem mais proveitoso no caso das heteroestruturas.

(c) Resistência Série

Como vimos na seção anterior, o fator limitante da resistência série está na camada superior, devido às múltiplas influências em outras características. E destas limitações a pior era a de que pequenas variações na profundidade de junção acarretam grandes variações no rendimento total. A heteroestrutura, neste caso, por apresentar baixa velocidade de recombinação de interface retira esta desvantagem. A espessura da camada p-GaAs será bem maior (entre 1 a 5 μ), não acarretando grande variação no rendimento. A resistência série fica, então, fortemente diminuída com a diminuição de R_p (equação II-30). No novo modelo, o cálculo da resistência série será idêntico, modificando apenas o valor da r_g resistividade das camadas tipo p da seguinte maneira:

$$R_q = \rho_1 \cdot \rho_2 / (d_2 \rho_1 + d_1 \rho_2) \quad \text{em substituição a } R_q \text{ na equação II-31} \quad (II-45)$$

CAPÍTULO III

PROJETO E CONSTRUÇÃO DAS CÉLULAS

No capítulo II, vimos a influência dos vários parâmetros nas características das células de homojunção - GaAs e heterojunção - $Ga_{1-x}Al_xAs$. Poderíamos passar, agora, usando dos fundamentos expostos anteriormente, para o projeto e construção dos dispositivos com as características determinadas. Para isso, no entanto, necessitaríamos das várias etapas do processo tecnológico, a fim de converter as pastilhas de GaAs nos dispositivos desejados. Mas, ao iniciarmos este trabalho, não contávamos com o domínio destas etapas, pois os laboratórios de processamento, crescimento e difusão do Grupo de Dispositivos Semicondutores do IFGW-UNICAMP se encontravam em implantação. Então, com o intuito de colocar em prática a construção de algumas células, tivemos de nos ater à procura de informações na literatura existente, sem que conseguíssemos esgotar e controlar totalmente os processos utilizados.

Faremos aqui, devido a limitação de espaço, uma resumida explanação dos processos desenvolvidos. Aqueles que se interessarem pelo processo poderão encontrar, parte dele, na Tese de Mestrado de M.G. de Carvalho (IFGW-UNICAMP) ou ainda no relatório destinado à TELEBRÁS. (1/77 - comunicações óticas).

Na fabricação das células foram utilizados pastilhas de GaAs tipo n , de orientação 100, de resistividade $1-3 \times 10^{-3}$ -cm com concentração de dopante (Si) de $1-3 \times 10^{18}$ cm^{-3} , E.P.D. $1600/cm^2$ de espessura em torno de 500μ . O tratamento, em geral, dado a essas pastilhas para que se tornassem células solares foi:

(1) Polimento Mecânico

(1.1) - controle de espessura

(1.2) - planicidade

- (2) Polimento Químico
 - (2.1) - fotoluminescência
- (3) Limpeza Química
- (4.A) Difusão
- (4.B) Crescimento Epitaxial
 - (4.1) - resistividade das camadas
 - (4.2) - espessura das camadas
- (5) Deposição do óxido
 - (5.1) - espessura do óxido
- (6) Primeira Fotografação (Projeto das Máscaras)
- (7) Difusão Superficial
- (8) Metalização no lado n e tratamento térmico
- (9) Metalização do lado p
- (10) Segunda Fotografação
- (11) Corte e Montagem

III.1 - POLIMENTO MECÂNICO E QUÍMICO

Para as células solares, o tratamento das superfícies exige um cuidado especial devido à influência dos estados superficiais na eficiência de coleção espectral η . E ainda por causa do tamanho de sua área, precauções especiais devem ser tomadas também quanto à planicidade da pastilha. Geralmente, para um bom tratamento de superfície são necessárias duas etapas: um polimento mecânico (com lapidação anterior) e um polimento químico.

O polimento mecânico pode ser usado para controlar a espessura e a planicidade das pastilhas. Este, enquanto remove os defeitos superficiais provocados pelo corte do lingote (50 μm de profundidade), introduz, inevitavelmente, uma camada uniforme de defeitos de profundidade, em geral, de 2 a 5 vezes o tamanho do grão. Os defeitos introduzidos pelos abrasivos variam com a ori-

entação do cristal, tamanho do grão e o processo utilizado⁽³³⁾. Um processo de polimento mecânico típico consiste em: montagem da pastilha num bloco, desbaste em um vidro plano até a espessura desejada e polimento em vários passos com panos especiais, com sucessivos abrasivos de grão menores. Em seguida, teremos um cristal com uma superfície espelhada, com espessura determinada e com uma planicidade relativamente boa. Sendo que o controle de espessura é feito através de um relógio comparador com precisão de $1\mu\text{m}$; a planicidade e característica da superfície são feitas em microscópio ótico, com contraste por interferência.

Como desejamos uma superfície ausente de imperfeições, faz-se necessário que também utilizemos um polimento químico. Alguns ataques químicos (etching) no GaAs são chamados de polimento químico e produzem superfícies espelhadas. Apesar das superfícies do semicondutor serem friccionadas durante o polimento, o processo é químico e não mecânico, como evidencia a ausência de qualquer imperfeição após o polimento^(34, 35). O pano de polimento serve unicamente para transportar a solução, renovando a solução em contato com a superfície e retirando o produto da reação. Para o GaAs existem, na bibliografia, vários tipos de soluções para polimento, sendo um dos mais usados o Br-metanol devido aos ótimos resultados obtidos por Sullivan e Kolb⁽³⁶⁾. Outro tipo de polimento químico utiliza $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}_2$ (ph= 7.0) desenvolvido por Dymont e Rozgonyi⁽³⁴⁾. Utilizamos estes dois tipos de polimento com bons resultados. Medidas de fotoluminescência feitas em amostras com os dois polimentos mostraram uma ligeira superioridade do polimento peróxido-alcalino quanto à velocidade de recombinação superficial. Medidas feitas através da resposta espectral das células não nos permitiram avaliar o efeito do polimento, isto talvez por causa de outros processos posteriores. O que podemos diferenciar nos polimentos químicos testados foi quanto ao mecanismo de ata-

que: uns atacam diretamente o material, decompondo-o, enquanto que outros oxidam o material, seguido por uma remoção do filme de óxido. O Br-metanol se inclui no primeiro caso, dependendo da concentração tem uma alta velocidade de ataque e se mostra preferencial a certas direções. O peróxido-alkalino ($\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}_2$)⁽³⁷⁾ ou $\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}_2$ ⁽³⁸⁾ atua primeiramente produzindo uma camada de óxido de As e/ou Ga na superfície do cristal, em seguida, este filme de óxido quebra-se em pequenos pedaços, sendo, então, retirado da superfície. Estas reações têm uma velocidade de ataque bem pequena e não apresentam direções preferenciais.

III.2 - LIMPEZA E ATAQUE QUÍMICO

Em vários processos que determinam o dispositivo semicondutor, há a necessidade de limpeza para prevenir contra contaminações ou interferência de outros elementos. Geralmente, as limpezas são acompanhadas de ataques químicos, que possuem outras utilidades, como já vimos. Utilizamos os ataques químicos para seguintes aplicações: (1) remover defeitos de superfície deixados por outros processos (polimento químico); (2) remover ou diminuir espessuras de certas camadas dos dispositivos; (3) remover contaminações ou óxidos da superfície do semicondutor; (5) diminuir a corrente reversa dos diodos; (6) proceder a fotografação.

A diminuição de certas camadas foi necessária devido à falta de controle na profundidade de junção no processo de difusão, que veremos mais tarde. Devendo a profundidade de junção ser pequena, tentamos diminuí-la através de ataque químico, com velocidade de ataque controlada⁽³⁵⁾. A remoção de camadas tornou-se imprescindível no contato das células da heterojunções. Já que o GaAs apresenta certos obstáculos para um bom contato ôhmico, nos lasers de heteroestrutura, é normal crescer uma última camada de GaAs altamente dopada para diminuir a resistência de contato. Nas

células solares, esta camada, mesmo sendo fina, traria o inconveniente de absorver parte da radiação. Para isso, então, usaríamos certos ataques químicos seletivos que retirariam a camada superior de GaAs, onde não houvesse contato, deixando a camada de GaAlAs exposta à radiação. O próprio metal do contato serviria como máscara no ataque químico.

Tanto nos processos de difusão como nos de crescimento, o material precisa ter uma superfície livre de qualquer impureza ou de óxido. Imediatamente antes de iniciar estas etapas faz-se necessária uma limpeza química^(39,40) e um ataque químico que retirem a camada de óxido e alguns microns do material, prevenindo contra qualquer contaminação e defeito superficial.

Outra utilidade dos ataques químicos é na revelação de junções⁽⁴¹⁾ ou de heterojunções para determinação da espessura das camadas. Estas soluções atacam, preferencialmente, o semicondutor do tipo p ou n, ou atacam, mais rapidamente nas interfaces⁽⁴²⁾.

Também foi utilizado o ataque químico para diminuir a corrente reversa das células, removendo defeitos que dão origem a estados de superfície existentes nas bordas do cristal.

E, finalmente, o ataque químico serviu nas fotografias para retirar óxidos e metais dos lugares expostos pelas máscaras⁽⁴³⁾.

III.3 - DIFUSÃO

A difusão em GaAs é complicada por causa de vários fatores que não existem no Si e Ge. Pequenas variações das proporções estequiométricas provocam enormes densidades de vacâncias nas subredes de Ga e As (duas subredes F.C.C.), interagindo estas

vacâncias entre si⁽⁴⁴⁾. O processo de difusão no GaAs é agravado pela variedade de compostos químicos possíveis de se formarem em altas temperaturas, possuindo no mínimo três elementos. Também não há a possibilidade de formar superfícies auto passivadas no GaAs como no Si. E ainda mais, existe uma dificuldade extra introduzida pela volatilização de arsênio do cristal em temperaturas usadas na difusão⁽⁴⁵⁾. Geralmente, a constante de difusão das impurezas no GaAs não obedece a Lei de Fick, sendo esta constante de difusão D uma função da concentração. Isto é explicado em base do modelo em que os átomos de impureza podem se localizar substitucional e intersticialmente⁽⁴⁶⁾. Não nos deteremos em uma discussão do modelo de difusão porque este varia de acordo com as condições do processo.

Para construir a célula de homojunção, utilizamos difusão de Zn. Normalmente, esta difusão é rápida, resultando em junções profundas. As difusões em ampôlas fechadas, sem adição de arsênico, podem ser feitas se o volume da ampôla for pequeno, e se a junção estiver bem abaixo dos defeitos da superfície. O arsênico pode ser adicionado à ampôla para evitar a deterioração da superfície. Mas isto se complica porque o Zn e As combinam-se quimicamente, reduzindo a quantidade de vapor de Zn. Além do mais, o excesso de vapor de As muda a quantidade de vacância no GaAs, modificando o valor de D ⁽⁴⁷⁾. Uma maneira de se controlar a pressão do vapor de As e Zn, mantendo-os constantes, é usar $ZnAs_2$ como fonte⁽⁴¹⁾. Este tipo de fonte provoca altas concentrações superficiais de impurezas ($N_0 > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) e um razoável gradiente no perfil de concentração. Se quisermos uma concentração superficial reduzida, podemos utilizar dos seguintes métodos: diluindo o Zn na solução de Ga^(48, 50) e por difusão através de uma cobertura⁽⁴⁹⁾.

Foram feitas difusões de dois tipos: fonte Zn-Ga e fonte de $ZnAs_2$. O primeiro tipo tem a finalidade de formar a jun-

ção p-n propriamente dita, o segundo tipo tem a finalidade de aumentar a concentração superficial nas regiões do contato. A difusão é efetuada em uma ampôla de quartzo, como mostra a figura 19. Uma placa de quartzo é utilizada para evitar a possibilidade de tensões na pastilha de GaAs. Na primeira difusão usamos, como fonte uma solução de Ga-Zn com 2% de Zn, saturado com GaAs moído. Com esta fonte, durante quatro horas à uma temperatura de 850°C, produz-se junções com 2,5µm de profundidade. A resistividade da camada está em torno de 150 Ω/quadrado, resultando numa dopagem de aproximadamente 10^{18} cm^{-3} . Na difusão superficial usamos ZnAs₂, saturado de GaAs. Sob estas condições, durante 15 minutos à temperatura de 650°C, produz-se concentrações superficiais maiores do que 10^{19} cm^{-3} .

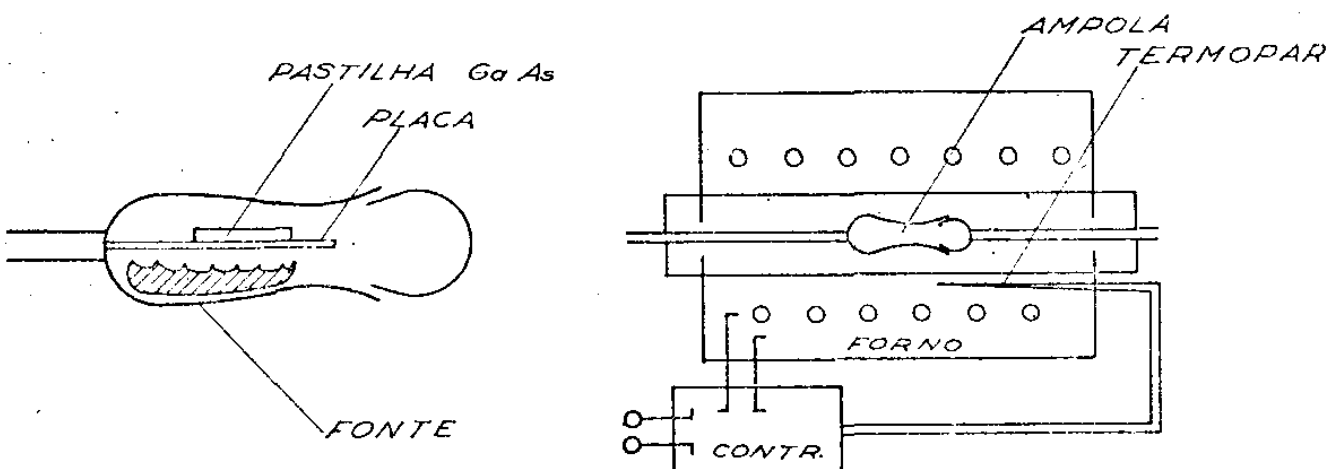


FIGURA 19
Sistema p/ Difusão

O maior problema enfrentado na difusão foi o da vedação da ampôla. A junta cônica entre as duas partes da ampôla não fecha bem quando os seus eixos não estão bem alinhados, provocando vazamento. Para corrigir este inconveniente, deveríamos utilizar juntas esféricas que independem do alinhamento dos eixos. Este vazamento acarreta uma queda da pressão de As e de Zn, descontrolando totalmente o processo. O parâmetro mais atingido é o da profundidade de junção, e em menor grau o da concentração de portadores.

III.4 - CRESCIMENTO EPITAXIAL

Os métodos usados em crescimento epitaxial geralmente trabalham com temperaturas abaixo do ponto de fusão de GaAs e estes são: o crescimento por fase vapor (VPE) e o crescimento por fase líquida (LPE). O LPE tem a vantagem sobre o VPE de produzir várias camadas com diferentes composições, e também de produzir GaAs de excelente qualidade. Por isso, utilizamos o LPE para a construção das células de heterojunção, da maneira com que descrevemos a seguir.

Basicamente, o LPE ocorre quando há precipitação do material pelo resfriamento de uma solução sobre uma base (substrato). A solução e o substrato são, inicialmente, colocados em separado, enquanto que a solução é saturada com o material a ser crescido e estes são levados até a temperatura de crescimento. Depois a solução é colocada em contato com a superfície do substrato e é, então, gradualmente resfriada, a fim de produzir a supersaturação da solução. O material precipita-se da solução, formando, no substrato, uma camada epitaxial sólida. Com uma taxa de resfriamento e um intervalo de tempo apropriados, constrói-se a camada desejada. Para se construir várias camadas, durante um

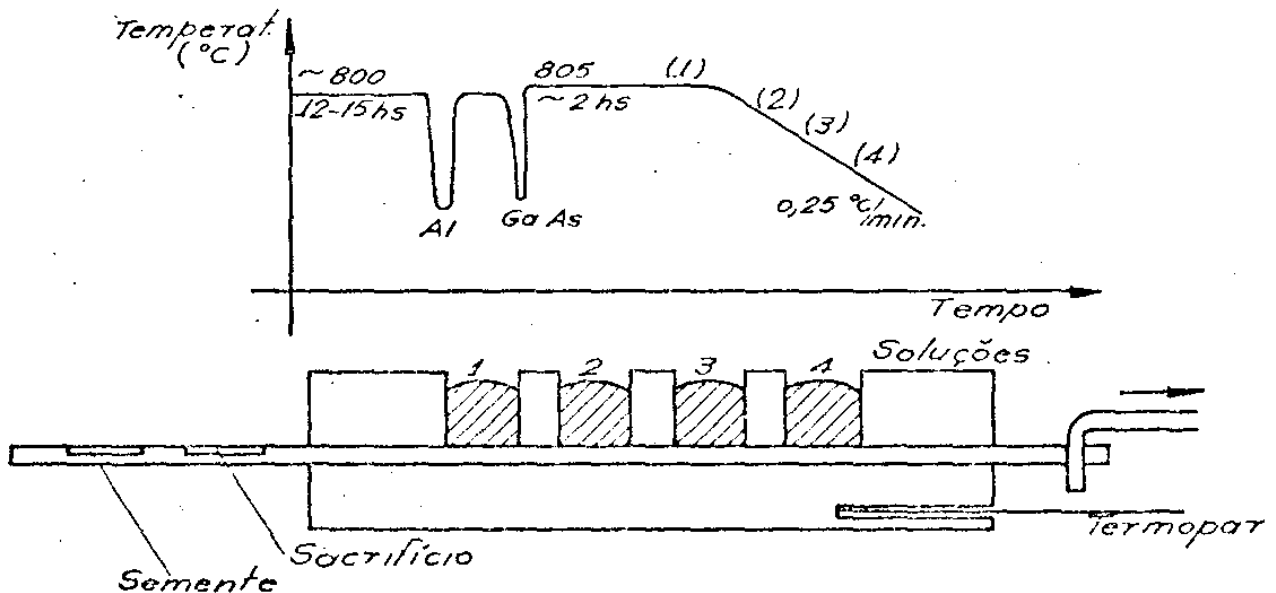


FIGURA 20
Sistema p/Crescimento Epitaxial

mesmo ciclo de crescimento, sem remover o substrato do forno, usa-se um aparato com diversos compartimentos, contendo várias soluções^(51,52) (vide figura 20). O aparato é formado de um bote de grafite que possui reservatórios e de uma lâmina de grafite móvel que constitui o fundo dos reservatórios. O substrato (semente) e o substrato de sacrifício são colocados em aberturas apropriadas na lâmina, e uma haste é usada para deslizar a lâmina, trazendo o substrato e o sacrifício, sequencialmente, em cada solução. Este aparato e um ciclo de temperatura, mostrados na figura 20, são usados para crescer as várias camadas. Na posição (1) com sacrifício no primeiro reservatório e a semente fora, espera-se a solução estabilizar e cresce-se uma camada no sacrifício. Nas posições subsequentes, a semente é levada em cada solução, sequencialmente, e com uma taxa de decaimento constante de $0,25^{\circ}\text{C}/\text{min}$, permanece o tempo necessário, em cada solução, para crescer a camada de espessura desejada ($\text{GaAs} - 1\mu/\text{C}$, $\text{GaAlAs} - 0,3\mu/\text{C}$). Ao mesmo tempo, o substrato de sacrifício está sempre à frente da semente, estabilizando as soluções antes que elas entrem em contato com a semente.

TABELA III-1

solução	Ga	GaAs	Al	Dopante	espessura camada	ΔT
1	2g	120 mg	—	Sn(100-300)mg	4 μ	4 $^{\circ}\text{C}$
2	2g	120 mg	—	Ge(1-3)mg	2 μ	2 $^{\circ}\text{C}$
3	2g	85 mg	1,6mg	Ge(10-40)mg	2 μ	7 $^{\circ}\text{C}$

As concentrações de dopantes foram selecionadas com base em informações publicadas e não publicadas. A pequena quantidade em excesso de GaAs é usada para garantir a saturação. Na solução ternária (Ga - Al - As) foi assumido um coeficiente de atividade $\gamma_{\text{GaAs}} = \gamma_{\text{AlAs}} = 1$, o qual implica que átomos de Ga e Al se distribuem aleatoriamente no cristal. Como o coeficiente de distribuição do Al é muito alto no Ga, precauções devem ser toma-

das quanto à concentração de Al. E, um grande problema a ser considerado no sistema é a oxidação do Al, se traços de oxigênio permanecerem no fluxo gasoso.

III.5 - FOTOGRAVAÇÃO E CONTATOS

Dispondo das junções (difusão) e heterojunções (crescimento) formados, podemos passar para a fase final do processo. Para formar a camada de óxido (SiO_2), necessária tanto para a camada antirefletora como para a máscara, na difusão superficial, fizemos uma evaporação com o emprego de canhão eletrônico. O controle da espessura da camada foi feito através de um monitor de espessura (oscilador de quartzo) dentro da câmara. As maiores dificuldades na evaporação de SiO_2 foram relativas à porosidade do filme depositado e à densidade de buracos no filme. Após a deposição do óxido, executa-se um processo de fotografação que consiste na aplicação sobre o óxido, de um material foto-sensível. Com o emprego de máscaras (vide figura 13), as regiões expostas tornam-se insolúveis a determinados solventes e ácidos, permitindo a abertura de regiões no óxido. Com as regiões do contato sem óxido, é feita uma difusão superficial, a fim de diminuir a resistência de contato. A metalização para os contatos é feita por evaporação. No lado n, o dispositivo é coberto com 2000 Å de Sn, seguido de 500 Å de Pd e então, é aquecido à 450°C, durante 30 segundos, e ainda, após o tratamento térmico é evaporada uma camada de Au. No lado p, usamos uma cobertura de 500 Å de Ti ou Cr, uma camada de 1000 Å de Pd e por fim, uma evaporação de Au⁽³²⁾. Na metalização do lado p foi utilizada a fotografação, com a mesma máscara utilizada para abrir as faixas no óxido, só que o fatorresiste (material foto-sensível) mudou, passando a ser positivo.

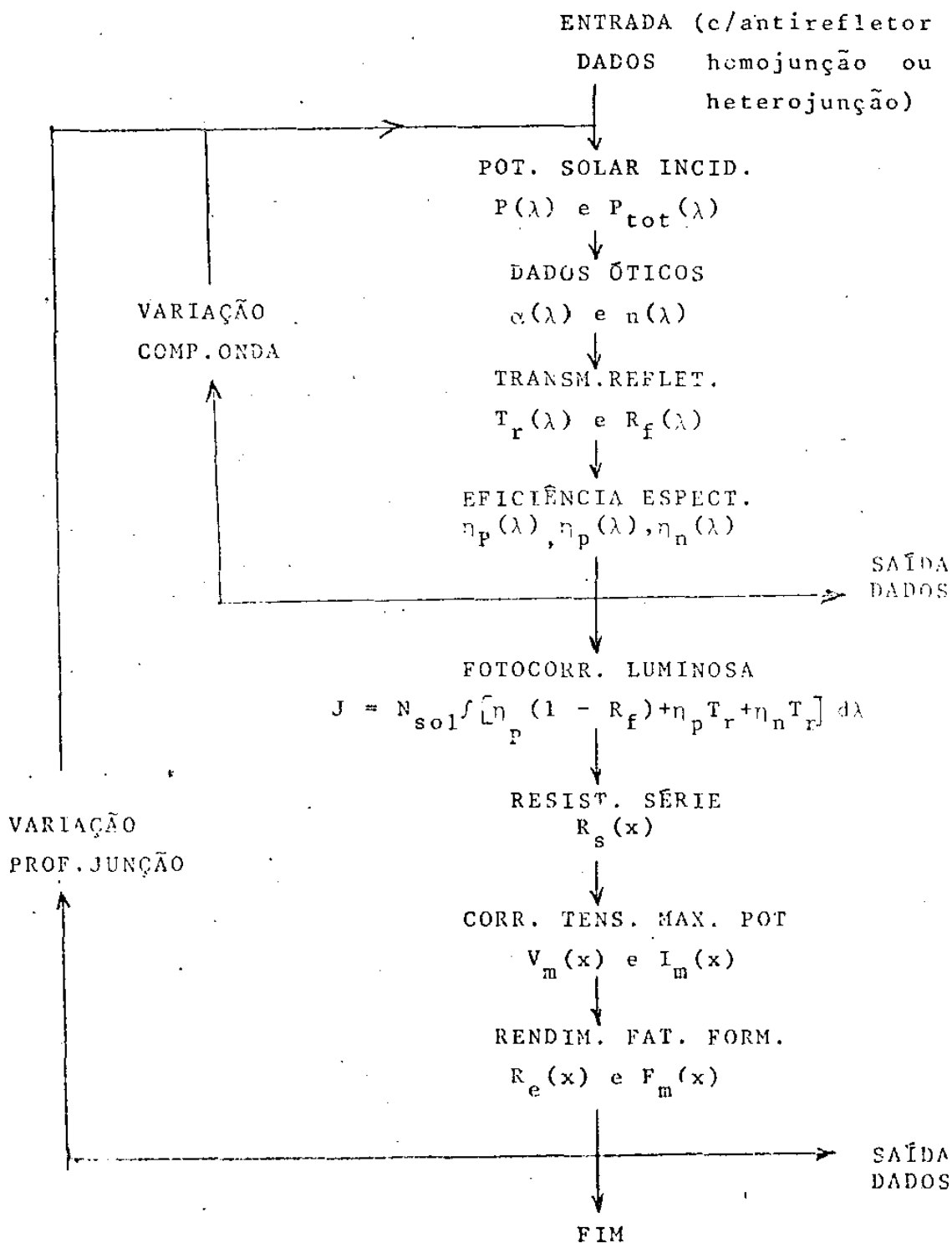
A última etapa da construção das células (estas já

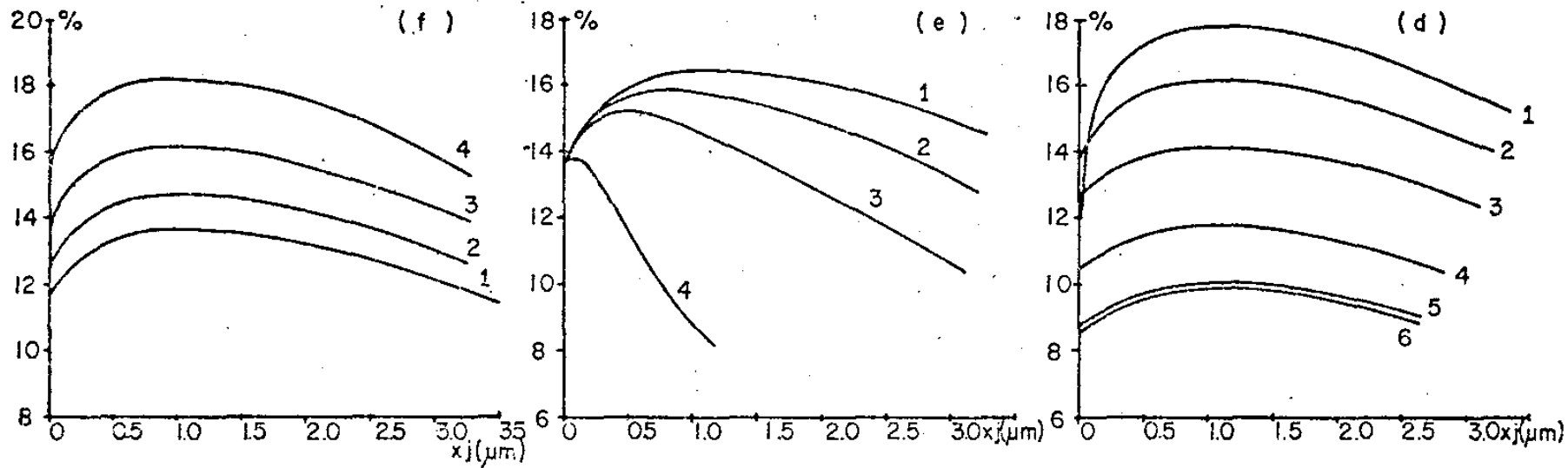
com os contatos formados) foi o corte e a montagem em um suporte. O corte se dá para tirar as difusões laterais ou o curto circuito dado pela metalização. Para isso, contávamos fatias de largura de 100 a 500mm da borda do cristal, utilizando uma serra circular com uma espessura de 50 μ m. Como a serra introduzia defeitos na borda do cristal, atacamos quimicamente estas bordas com soluções vistas na seção III.2. A montagem da célula foi feita em blocos de cobre eletrodepositados com Au. Os contatos foram feitos ou por pressão ou soldando com tinta de prata condutora.

III.6 - PROJETO DAS CÉLULAS

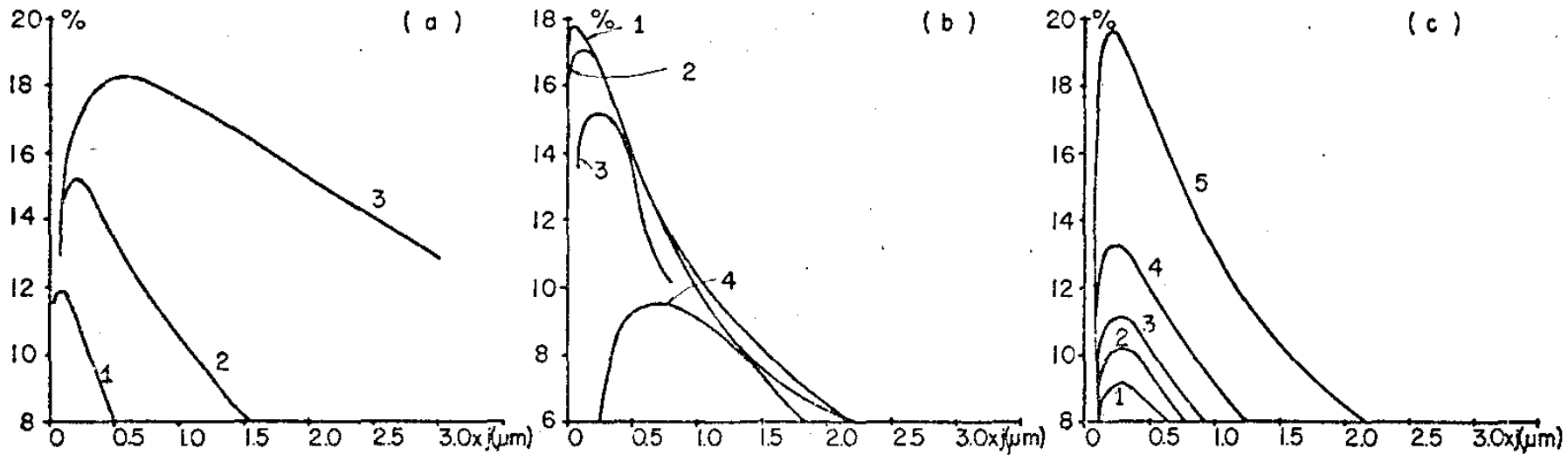
Como vimos, são vários os fatores que influenciam nas características das células solares. Pelo exposto, notamos que é impraticável, sem um cálculo trabalhoso, determinar quais os melhores parâmetros das células ou prever como estas se comportariam, definidas as propriedades do material. Para podermos avaliar as células construídas, e também comparar as medidas efetuadas com as previstas, montamos um programa de computação, no qual consideramos os principais fatores que influenciam nas características das células. O maior problema, nesta fase, foi o de conseguir dados sobre os parâmetros do GaAs e GaAlAs. Alguns deles eram abundantes, outros contraditórios e alguns não foram encontrados na bibliografia disponível. O coeficiente de absorção e o índice de refração do GaAs é bem conhecido no intervalo de 1,4 — 1,7 eV⁽⁵³⁾ enquanto que de 1,7eV à 6eV é bastante contraditório^(54,55,56). O AlAs ou GaAlAs apresentam pouquíssimos dados sobre os parâmetros óticos na bibliografia⁽⁵⁷⁾. O comprimento de difusão⁽⁵⁸⁾ e a resistividade⁽⁵⁹⁾ em função da dopagem do GaAs são bastante conhecidos e alguns dados relativos ao GaAlAs também são conhecidos^(60,61). A variação de E_g (direto e indireto do GaAlAs, com a percentagem

de Al, é bem determinada⁽⁶²⁾. Os outros parâmetros do GaAlAs foram extrapolados a partir dos dados do GaAs. Os dados sobre a velocidade de recombinação superficial são os mais variados possíveis, vão de 10^3 cm/s a 10^7 cm/s^(63,64). Apresentaremos, a seguir, o diagrama para a obtenção dos resultados teóricos:

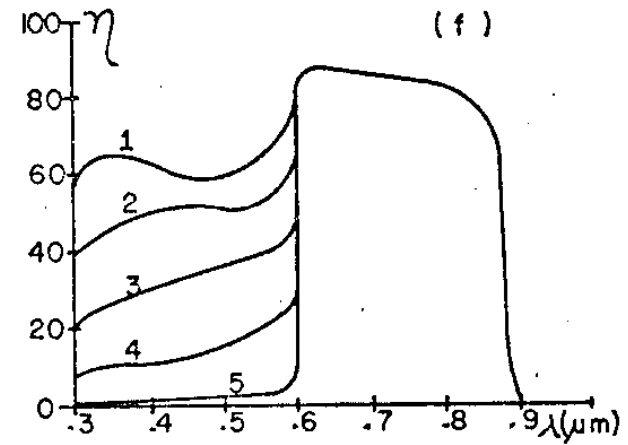
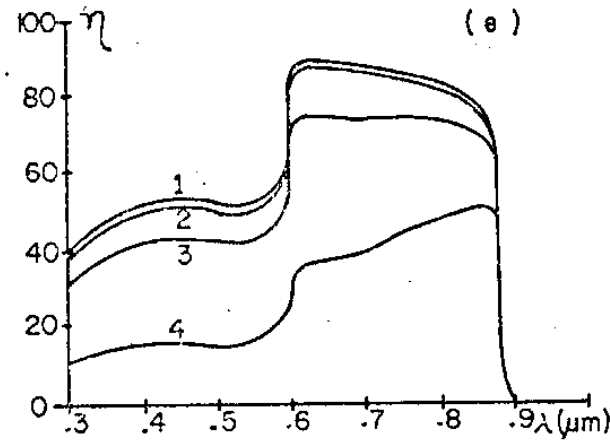
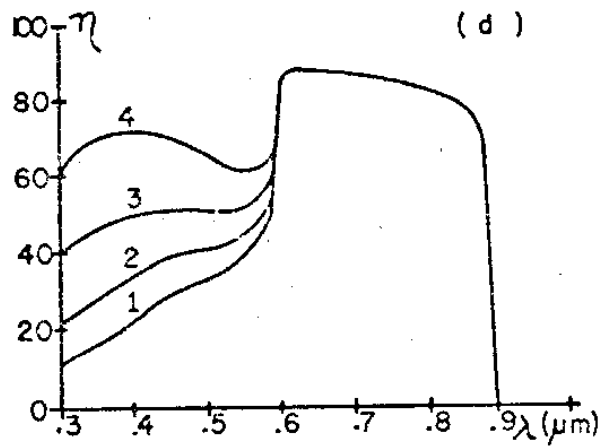




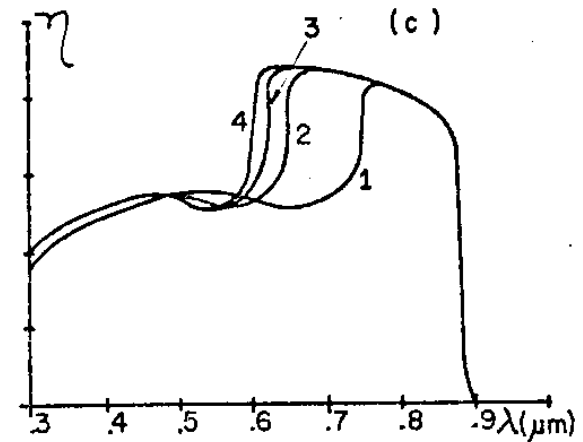
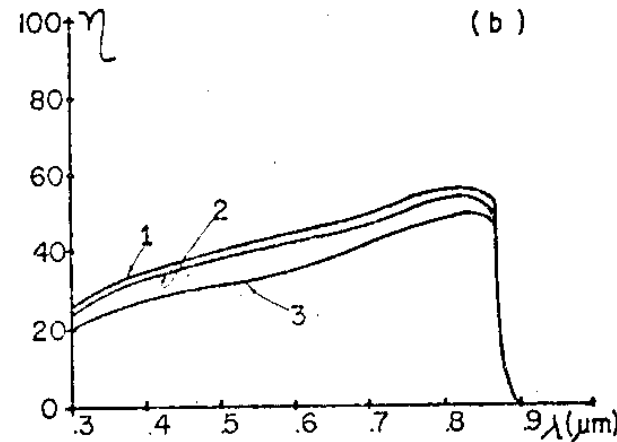
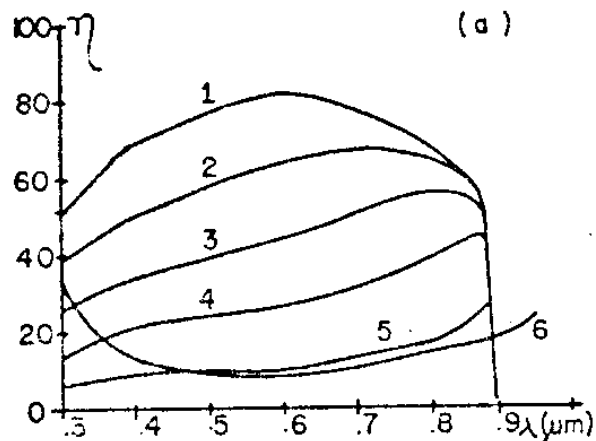
Heterojunção - (d) variação do t_1 (GaAs) (μm): (1) 0,2; (2) 0,5; (3) 1,0; (4) 2,0; (5) 5,0; (6) 10,0 - (e) variação S_2 da interface (cm/s). (1) 0,0; (2) 3×10^4 ; (3) 10^5 ; (4) 10^5 - (f) variação do S_1 da superfície (cm/s): (1) 10^7 ; (2) 3×10^6 ; (3) 10^6 ; (4) 10^5



Curva de rendimento com t_2 (GaAs); Homojunção - (a) variação S superficial (cm/s): (1) 10^7 ; (2) 10^6 ; (3) 10^5 ; (4) 10^3 - (b) variação da concentração p (cm^{-3}): (1) 10^{19} ; (2) 5×10^{18} ; (3) 10^{18} ; (4) 10^{17} - (c) variação de J_0 (Amp/cm^2): (1) 10^{-8} ; (2) 3×10^{-9} ; (3) 10^{-9} ; (4) 10^{-10} ; (5) 10^{-13}



Heterojunção - (c) variação da % Al: (1)-20%; (2)-40%; (3)-60%; (4)-80% - (d) variação da velocidade do S da superfície (cm/s): (1)- 1×10^7 ; (2)- 3×10^6 ; (3)- 1×10^6 ; (4)- 1×10^5 - (e) variação do S da interface (cm/s): (1)-0,0; (2)- 1×10^7 ; (3)- 1×10^6 ; (4)- 1×10^5 - (f) variação da espessura do GaAs (μm): (1)0,2; (2)0,5; (3)1,0; (4)2,0; (5)5,0.



Curva Espectral; Homojunção - (a) variação do x , (μm): (1)-0,2; (2)-0,5; (3)-1,0; (4)-2,0; (5)-5,0 - (b) variação de concentração p (cm^{-3}): (1)- 1×10^{17} ; (2)- 5×10^{18} ; (3)- 1×10^{19} (cm^{-3})

CAPÍTULO IV

MÉTODO DE MEDIDAS E RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os parâmetros dos dispositivos foram determinados a partir de medidas diretas e indiretas. Alguns dos resultados obtidos não apresentavam precisão, provocado pelas más condições do equipamento de medida, ou pela imprecisão do método. Estas medidas foram proveitosas na maneira em que nos permitiram avaliar a influência de certos parâmetros.

IV.1 ESPESSURA DAS CAMADAS E CONCENTRAÇÃO DE IMPUREZAS

A espessura das camadas foi medida através de um microscópio ótico de ampliação de 1100 vezes. Para se efetuar a medida, a lâmina do dispositivo deve ser clivada na direção perpendicular à face do mesmo. A lâmina, então, sofre um ataque químico com presença de luz até aparecerem as várias regiões distintas.

Para medir a concentração das camadas difundidas, foram colocadas, no forno, amostras de teste junto com as lâminas para construção das células. O método utilizado para medir este parâmetro foi o de quatro pontas, empregando um mod. Keithley. Por este processo obtivemos, como resultado, a relação entre a corrente e tensão aplicado na amostra. Este resultado multiplicado, por uma constante K (que depende das dimensões e geometria) e pela profundidade de junção, nos dá a resistividade, que através de gráficos conhecidos⁽⁶⁰⁾ nos informa a concentração de impurezas. A precariedade deste método está na variação da relação V/I com a corrente⁽⁶⁵⁾ Para termos um resultado preciso seria necessário se efetura um estudo detalhado do processo, mas mesmo assim ele serviu para nos dar a ordem de grandeza das concentrações (10^{17} — 10^{18} cm⁻³). Medidas de capacitância com tensão também foram feitas, mas o resultado fi

IV.2 MEDIDAS DA CARACTERÍSTICA ESPECTRAL

Uma das mais importantes medidas de caracterização de parâmetros das células é a medida de resposta espectral. Esta consiste em medir a corrente de curto circuito da célula, quando sob esta incide uma radiação de densidade de potência e comprimento de onda conhecidos. Variando-se o comprimento de onda, num intervalo determinado, teremos, então, a resposta espectral.

Para realizar esta medida precisamos de uma fonte de luz com espectro contínuo, um monocromador para separar um feixe com comprimento de onda determinado, um medidor de potência de luz calibrado na região do espectro desejável e um medidor de corrente para a célula. Como fonte de luz, utilizamos uma lâmpada de tungstênio (2) (Mazda-48w-6V) cu

ja geometria do filamento nos dá um feixe homogêneo incidindo na célula com a intensidade de luz estabilizada por um (1) regulador eletrônico (Tectrol-75001R). Um conjunto de lentes de quartzo (3) acoplou a radiação da lâmpada com o monocromador, causando o fator de luminosidade ("f" number)

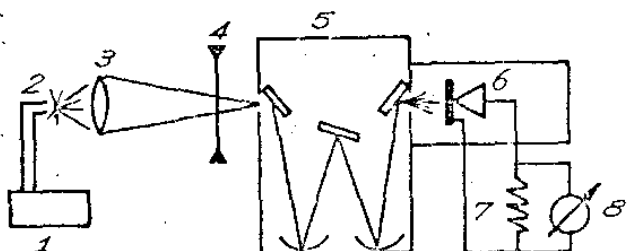


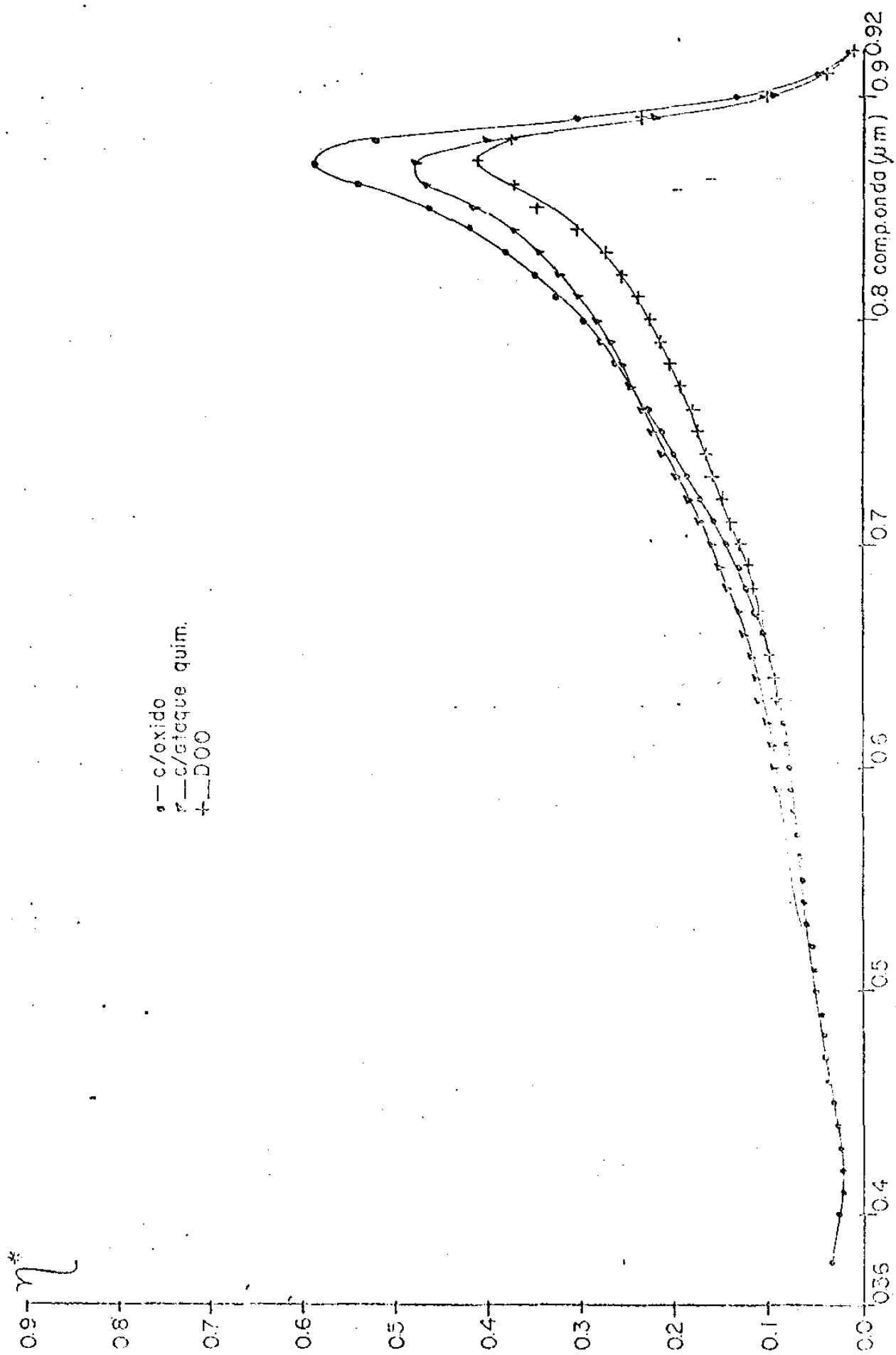
FIGURA 21
Medida Espectral

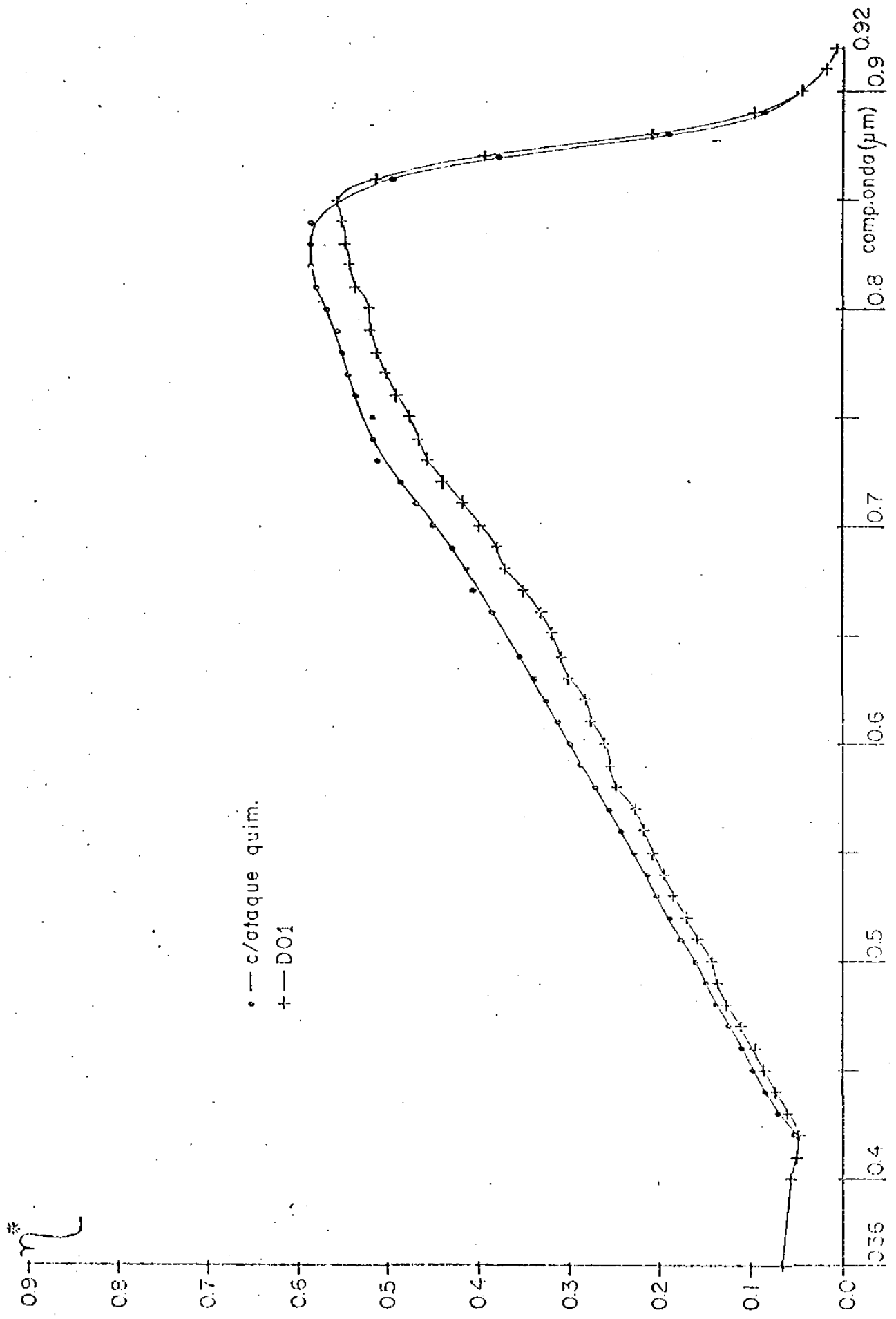
O monocromador (5) necessitava trabalhar na região do visível, infravermelho próximo e ultravioleta próximo, e não precisava ter boa resolução. Por isso, utilizamos um monocromador Jarrell-Ash (82-405/0,25 Meter Czerny-turner), tendo uma grade (1180 g/min) que opera na região 0-0,9 μ m. Uma fenda de 2,5 mm nos garantiu uma resolução de 80 \AA . Para eliminar a radiação de 2a. ordem da grade, na região de altos comprimentos de onda, colocamos na entrada do monocromador um filtro que só permitia a passagem de luz de comprimento de onda superior a 5.800 \AA . À saída do monocromador foi a-

daptada uma caixa com um suporte para a célula (6) que a protegia da influência da luz ambiente e garantia a mesma posição para a célula e fotodetector calibrado. Como fotodetector utilizamos um detector termoradiante (8334 A Radiante Fleux Detector - HP) que opera na região 0,3—3,0 μ m com resposta plana. A medida da densidade de potência luminosa foi feita através de um acessório (8330 A Radiant Flux Meter - HP) cuja sensibilidade da escala varia de 30W/cm² a 100mw/cm². Este acessório garantia a auto-calibração e auto-zeragem da medida de potência luminosa. Para medirmos a fotocorrente produzida pela célula, conectamos nos seus terminais uma resistência (7)R de 104 ohms (2%) e através da tensão, medida por um nanovoltímetro (8) (Keithley 148), determinamos a fotocorrente $I = V/R$. Os fatores que afetaram a precisão destas medidas foram: ruído térmico na resistência e no fotodetector, tensões parasitárias devido a efeito termoelétrico ou terra flutuante. Para valores de $\lambda = 0,3 - 0,5\mu$ m as medidas tinham uma imprecisão muito grande, devido a intensidade residual de luz no monocromador que se superpunha a baixa intensidade da lâmpada nesta região. Calibramos, então, esta medida com uma fonte de H_g-X_c (Orion-1000w) nas raias produzidas pelo H_g.

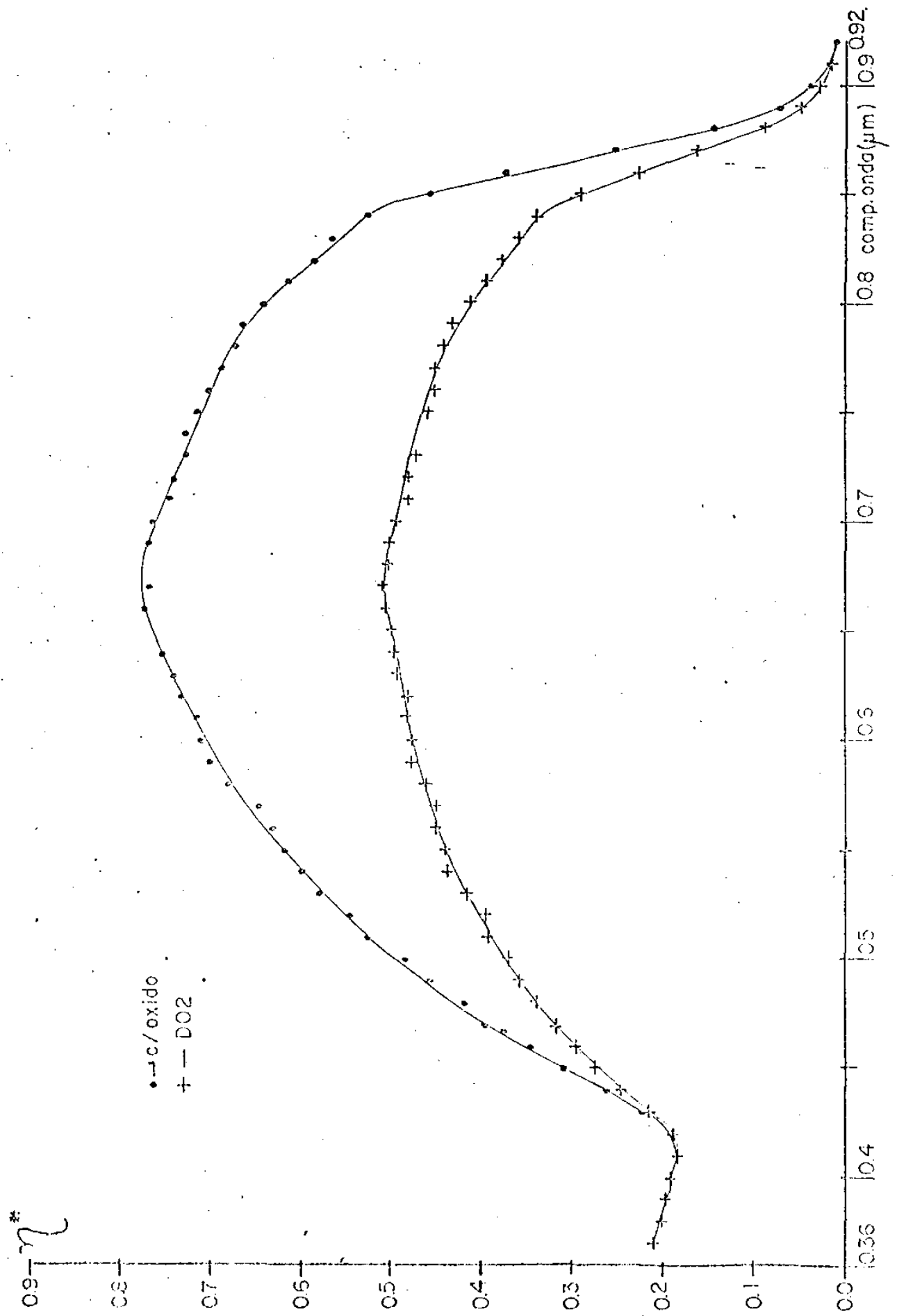
Com as medidas mostradas acima e conhecendo a área efetiva das células, podemos tirar o valor da eficiência espectral efetiva $\eta^*(\lambda) = \eta(\lambda) T_p(\lambda)$. Este resultado nos permitiu avaliar vários parâmetros das células, como os seguintes: profundidade de junção, velocidade de recombinação superficial, influência da camada antirefletora e a influência da camada de GaAlAs.

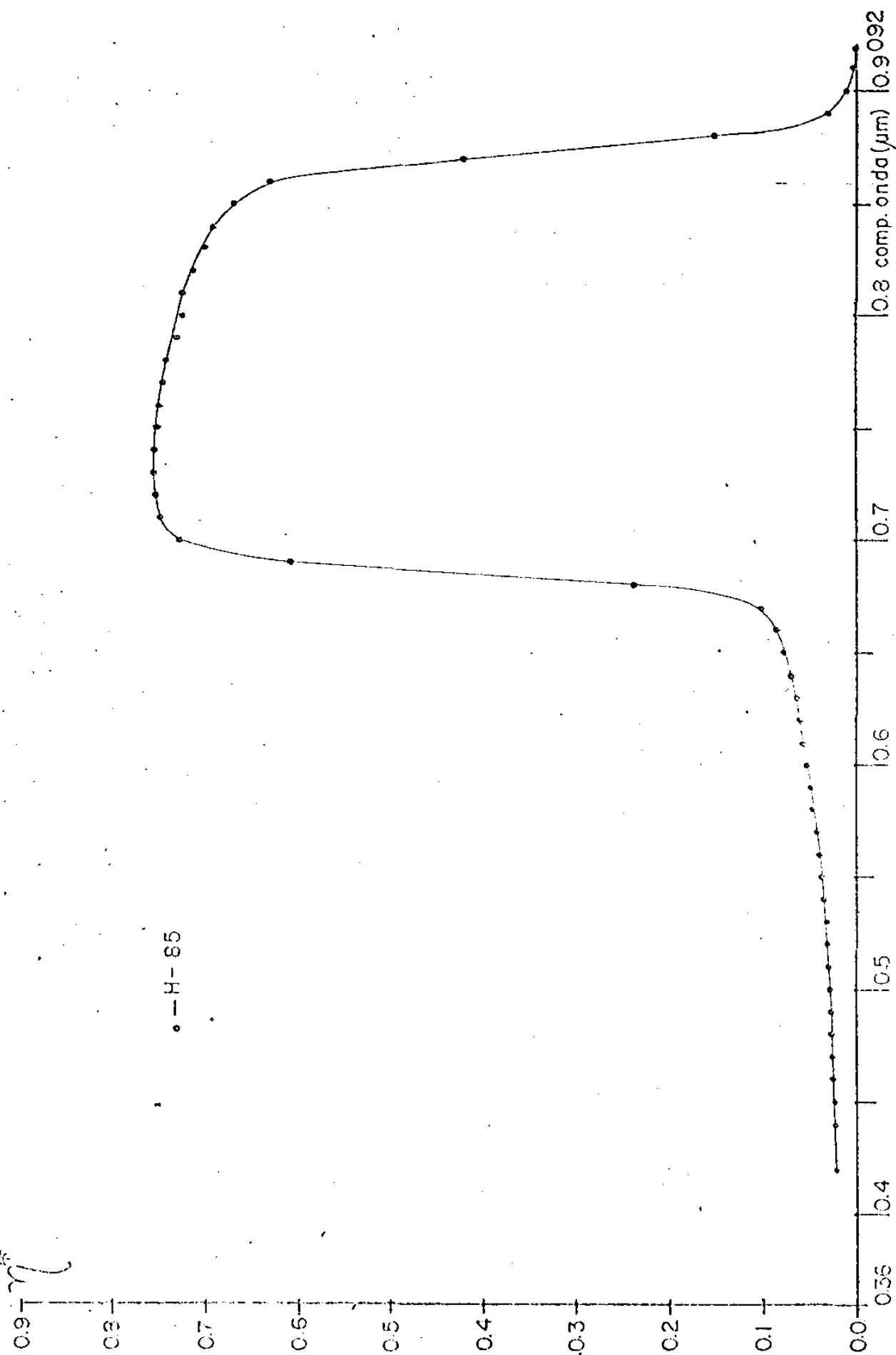
Os gráficos das respostas espectrais das células mostram sua forma de acordo com os cálculos anteriores. Algumas células de homojunção sofreram a diminuição da profundidade de junção através de ataque químico e esperávamos, com isso, otimizar o x_j para um melhor rendimento. A dificuldade maior para conseguirmos





• — c/ataque quim.
+ — DO1





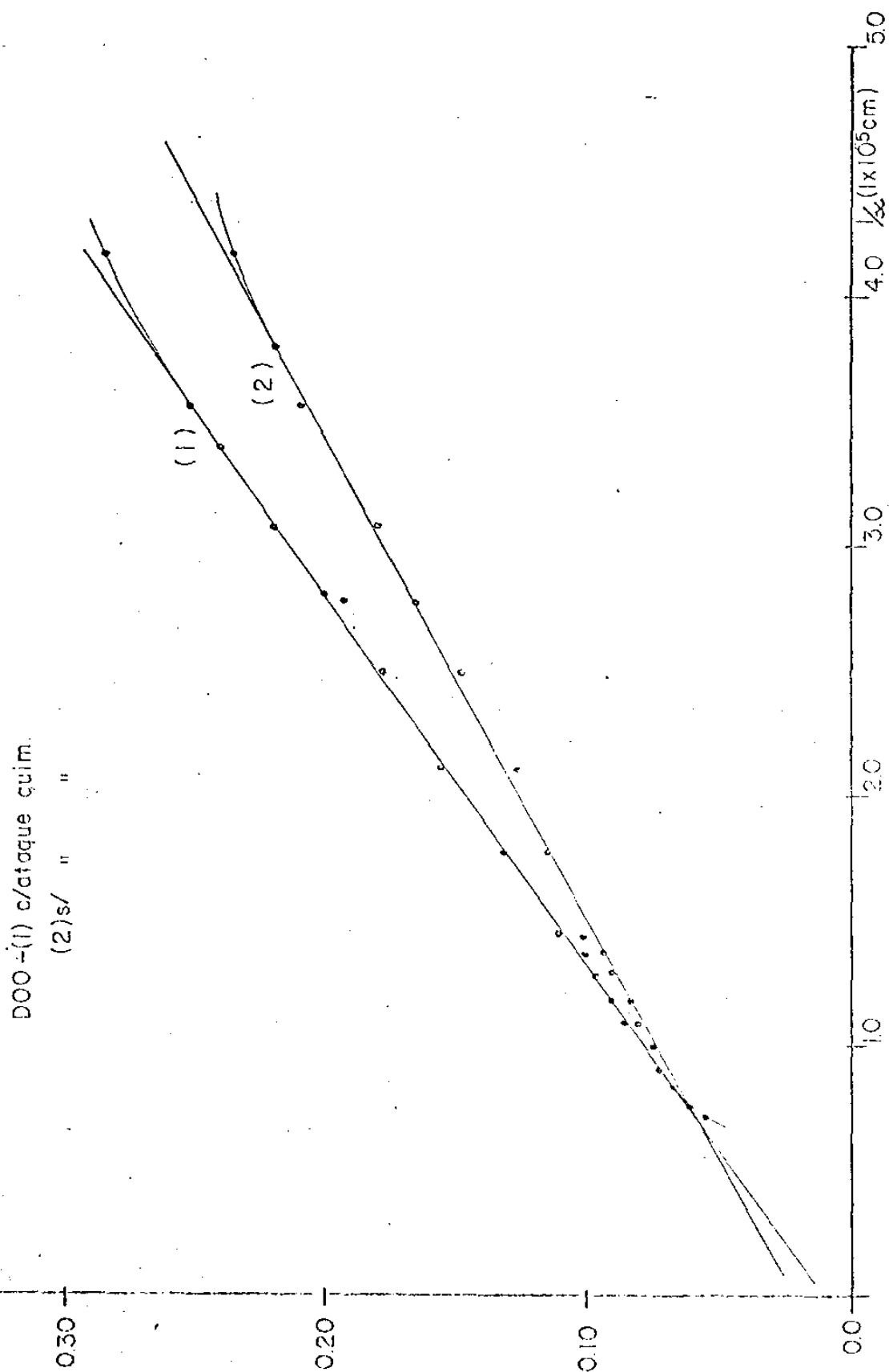
esta otimização foi controlar totalmente o ataque químico que diminuiu a profundidade da junção. Assim, a célula D01 sofreu um ataque de 10min (reduzindo $x_j = 1\mu\text{m}$) e mostrou uma melhora razoável na resposta espectral, mas ao sofrer o segundo ataque de 8min ($x_j = 0,2\mu\text{m}$) perdeu toda a camada difundida. Isto se deve à variação da velocidade de ataque da solução ($1\mu\text{m}/10\text{min}$) que depende fortemente do pH, parâmetro difícil de controlar sem um pH-meter.

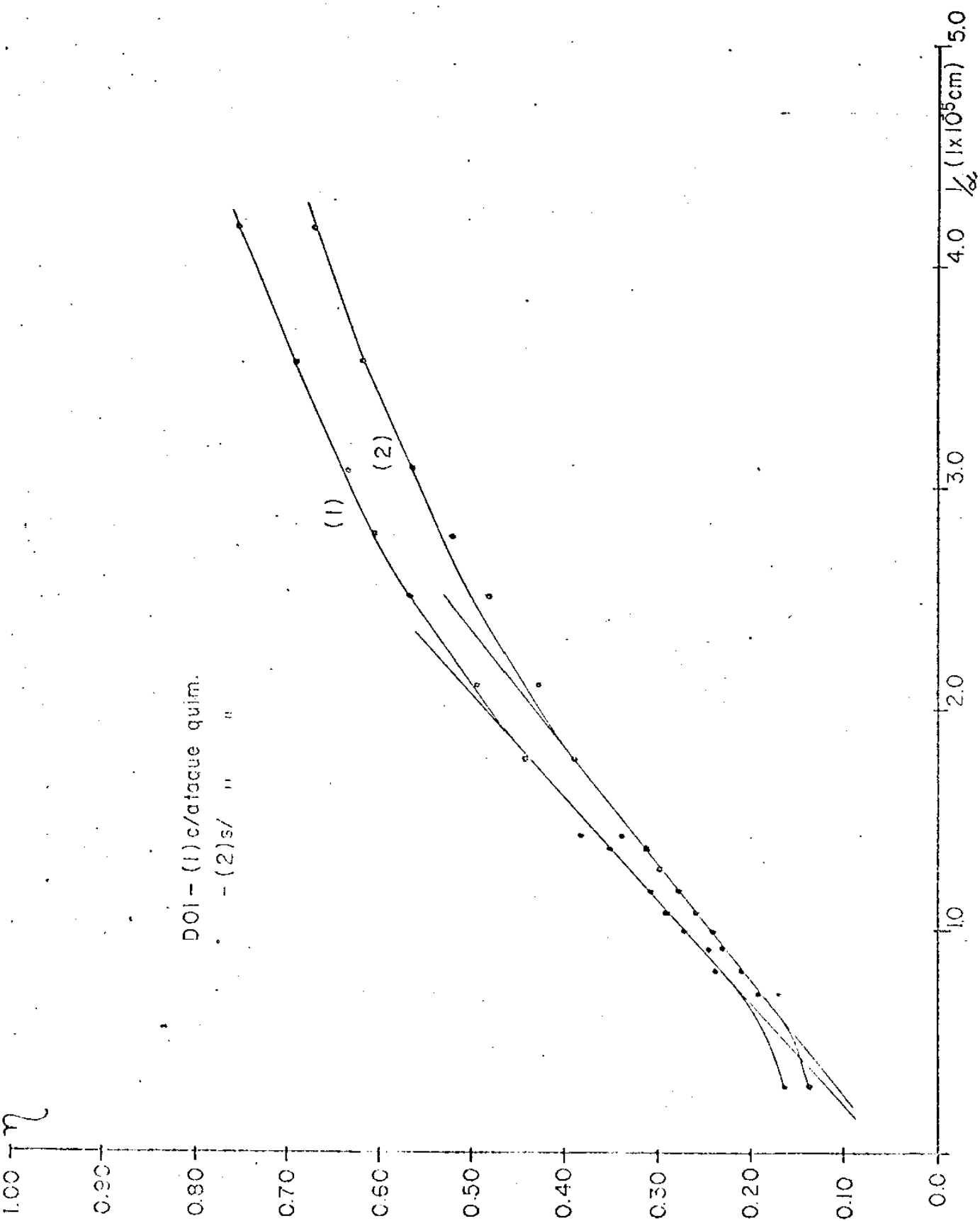
TABELA IV-1

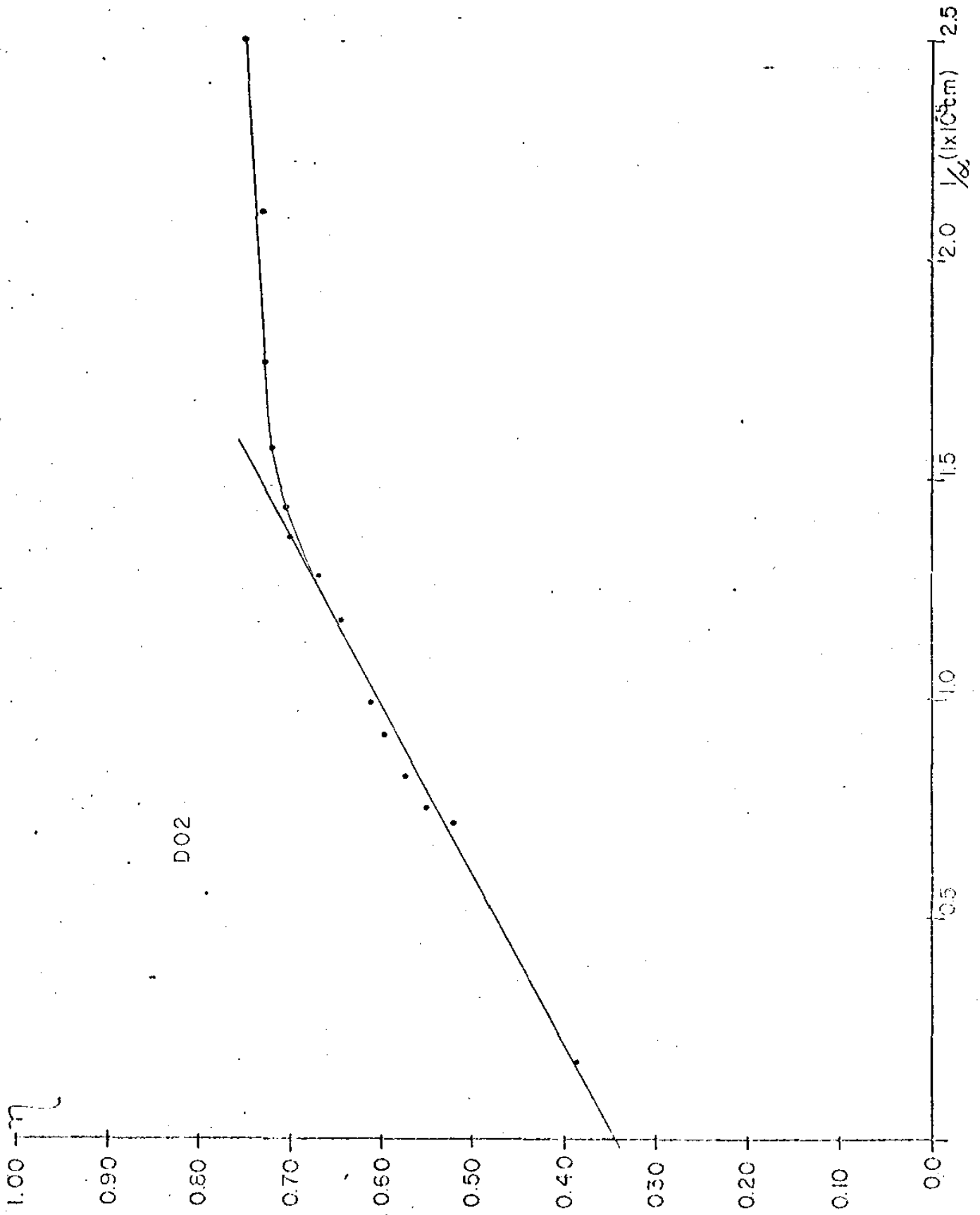
Célula	x_j (μm)	C_o (cm^{-3})	J_o (Amp/cm^2)	$1/\beta$ (mv)	s (cm/s)	t_o (A°)	R_s (Ω)
D00	5,0-6,0	10^{18}	$1,5 \times 10^{-9}$	60,8	10^7	2500	1,0
D01	2,0	10^{18}	$2,5 \times 10^{-7}$	84,7	10^7	—	2,0
D02	0,6	10^{17}	$1,2 \times 10^{-5}$	103,6	10^6	1000	5,5
D03	3,0-4,0	10^{17}	$4,5 \times 10^{-8}$	59,9	—	—	0,6
H-85	$t = 2,1$	10^{19*}	$7,6 \times 10^{-7}$	75,1	10^7	—	1,1
	$t = 2,0$	10^{19*}					

* - estimado a partir dos dados do crescimento.

As velocidades de recombinação foram medidas através do método proposto por Subashiev⁽⁶⁰⁾, que através da resposta espectral, propõe determinar o s e o x_j . Na região de alta absorção de luz ($\alpha L_p \gg 1$, $\alpha L_n \gg 1$, $\alpha x_j \gg 1$) podemos aproximar a equação II-19 para $\eta \approx (s + D_p)/A \cdot 1/\alpha$ onde η varia linearmente com $1/\alpha$. Assim, da porção linear da curva obtida experimentalmente de $\eta \cdot \alpha l/A$ para pequenos comprimentos de onda ($0,3 - 0,5\mu\text{m}$) obteremos o valor de s . A imprecisão destas medidas surge do pequeno valor da ordenada inicial (D_p/A) e do valor de D_p , contraditório na literatura (geralmente os valores de D_p e D_n são para portadores majoritários) mas mesmo assim, nos dá a ordem de grandeza dos valores de s . O método se propõe também a determinar x_j , numa região intermediária (αL_p , $\alpha L_n \gg 1$), mas ele próprio introduz uma grande incerteza, que o torna inadequado para medir x_j .⁽⁶⁷⁾







Podemos ainda notar a influência da camada antirefletora nas células de homojunção e da camada de GaAlAs nas de heterojunção. A célula D00 teve a espessura do óxido maior que o valor ótimo, causando pouca variação na resposta do espectro. Já a célula D02, que tem sua camada do óxido mais fina, apresentou uma variação razoável da resposta espectral, melhorando sensivelmente a fotocorrente. A célula H-85 apresenta uma curva que indica a influência da camada do GaAlAs, contribuindo com uma parcela na fotocorrente final. Com uma espessura de $2\mu\text{m}$ de GaAlAs, praticamente nenhum foton chega à camada GaAs-p, na região do espectro $\lambda < 6800\text{\AA}$. Podemos dizer, então, que a resposta espectral nesta região é contribuição da camada superior.

IV.3 MEDIDAS DA CORRENTE-TENSÃO

Como vimos no capítulo II, a influência das características elétricas (I_0 , A , R_s , etc), no rendimento e fator de forma das células, é preponderante. As medidas de I-V foram feitas segundo o esquema da figura abaixo: A resistência R e o voltmetro V_2 foram os mesmos da medida espectral. O voltmetro V_1 utilizado foi o 8000A Digital Multimeter Fluke e a fonte a DC-Power Suply Phillips PE-1512. A célula esteve protegida da luz ambiente pelo mesmo suporte anterior. A principal fonte de erro foi causada pela interferência da frequência da rede que conseguimos eliminar, utilizando baterias na alimentação dos equipamentos.

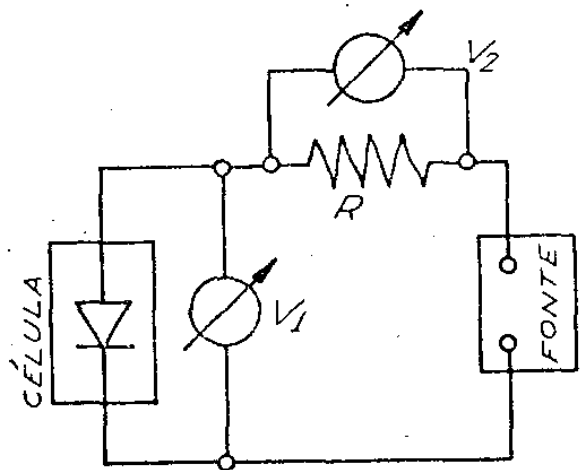
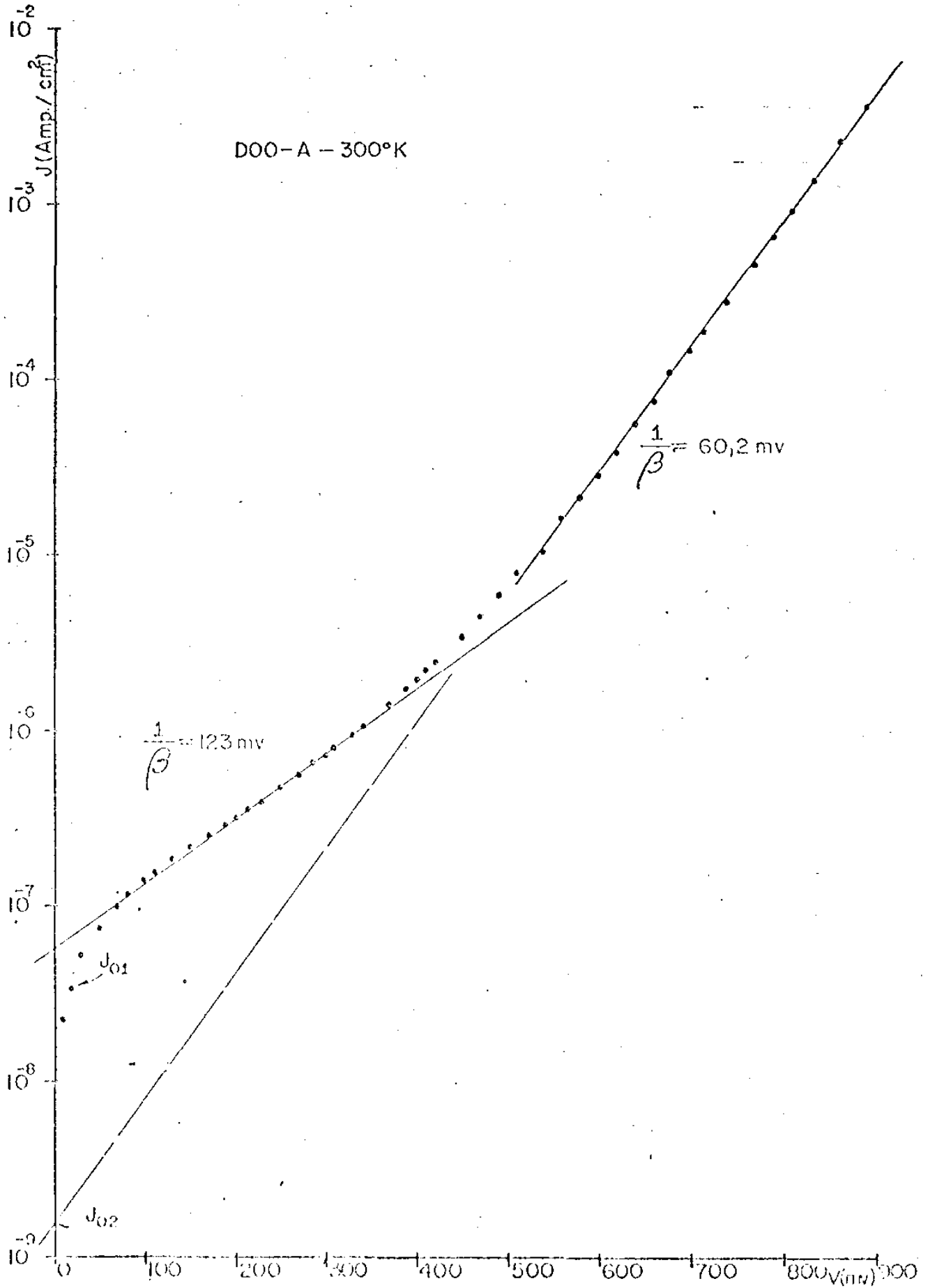


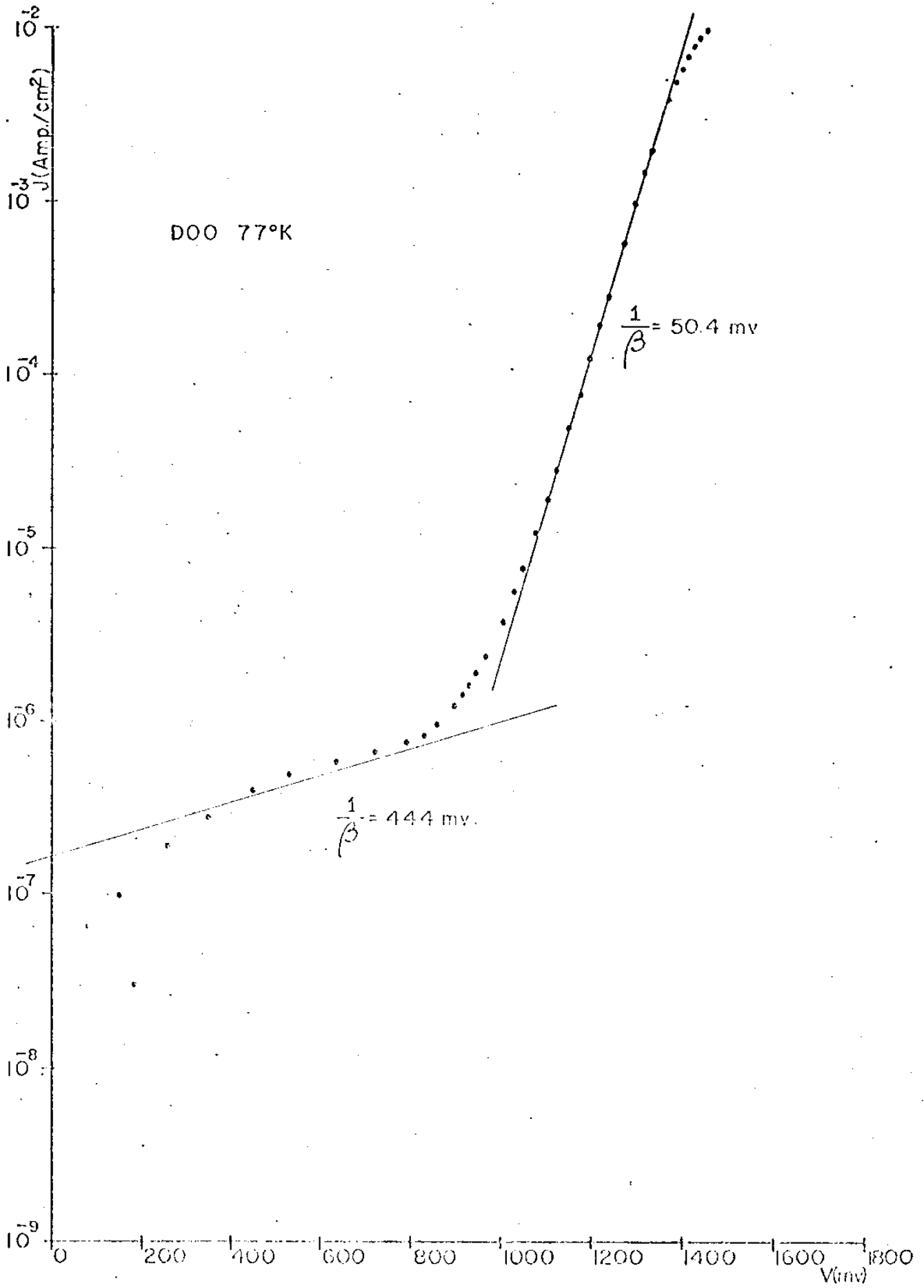
FIGURA 22
Medida I-V

mos eliminar, utilizando baterias na alimentação dos equipamentos.

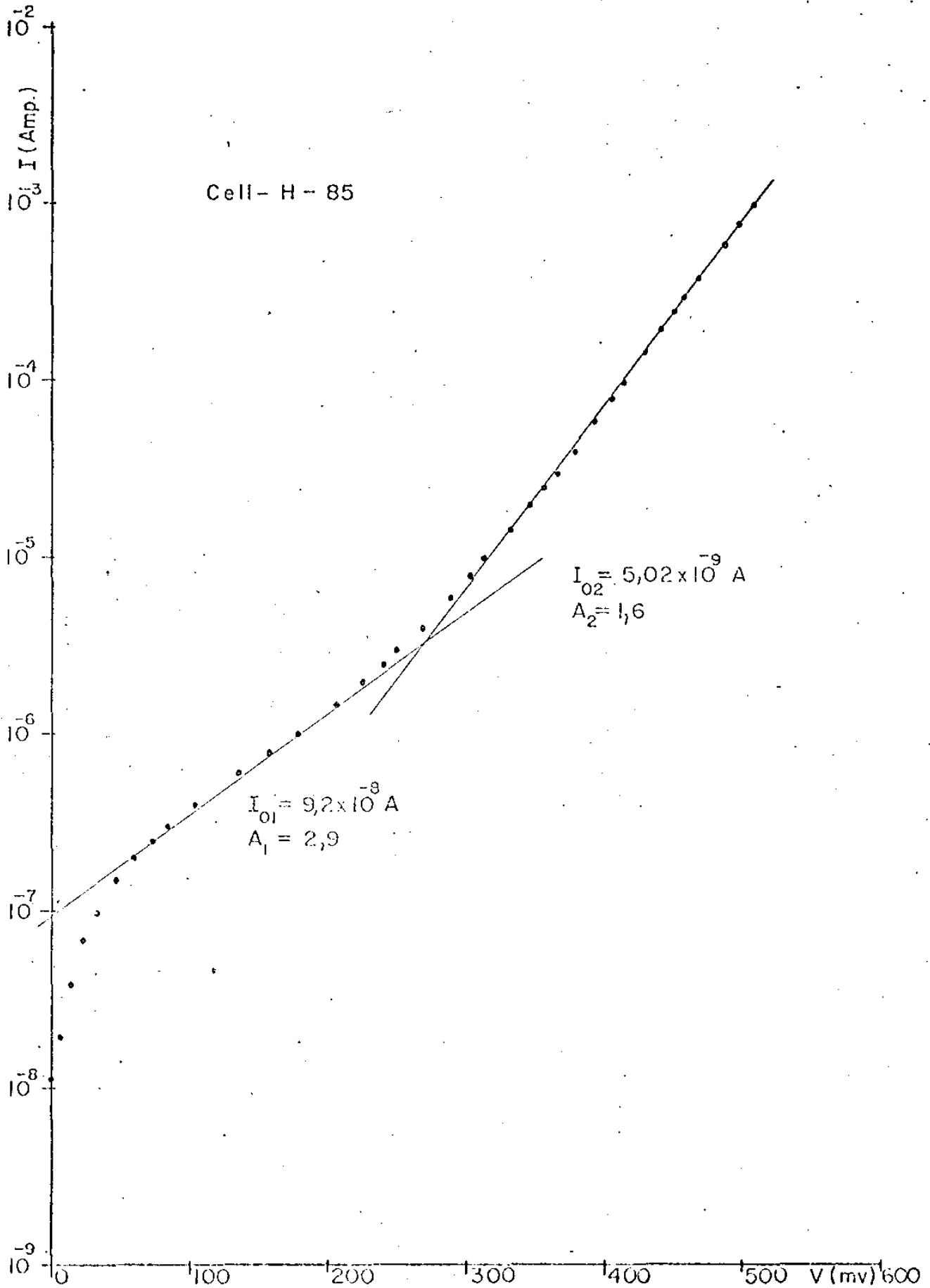
Traçando a curva $\log I \times V$, podemos observar normalmente duas regiões com características exponenciais distintas. A primeira vista, nos parece que os mecanismos predominantes são os de geração-recombinação para correntes menores e difusão para correntes maiores. Mas, ao medirmos a característica I-V em temperatura de 77°K (nitrogênio líquido), notamos que o coeficiente (equação II-1) praticamente não variou, mostrando que o mecanismo é de origem térmica. Como já vimos, outros mecanismos são predominantes quando uma ou as duas regiões (p e n) são altamente dopadas: preenchimento de "tail" e/ou tunelamento diagonal. Em nosso caso, todas as células foram construídas em substratos de alta dopagem ($> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) (31), explicando a causa do fenômeno, mas não pudemos distinguir qual dos mecanismos era predominante, como veremos logo depois. Os valores de J_0 e $1/\beta$ (Tabela IV-1) variam de célula para célula. Normalmente, as células com maiores profundidade de junção apresentaram melhor valor de J_0 e menor valor de $1/\beta$. A célula D02, com junção rasa, teve o pior valor de J_0 e o maior valor de $1/\beta$, mostrando que junções rasas, apesar de oferecerem alto valor de fotocorrente, apresentam dificuldade em formar boas junções causadas por propagação de defeitos superficiais na difusão. Os motivos desse alto valor na corrente de saturação podem ser os seguintes: problema de bordas, defeitos localizados que se propagam da superfície à junção, e problema uniformemente distribuídos devido à impurezas metálicas. Tratamos este problema da seguinte maneira: cortamos pedaços pequenos das células e levantamos as características I-V, fizemos "etching" na borda das células e efetuamos um tratamento térmico em algumas células. O resultado mostra que os defeitos devem ser localizados, pois, na maioria das vezes, os pequenos pedaços mostraram baixos valores para a corrente de saturação ($J_0 < 10^{-9} \text{ Amp/cm}^2$). No caso da junção rasa, estes defeitos eram em maior número. Tendo os valores de J_0 e $1/\beta$ na região

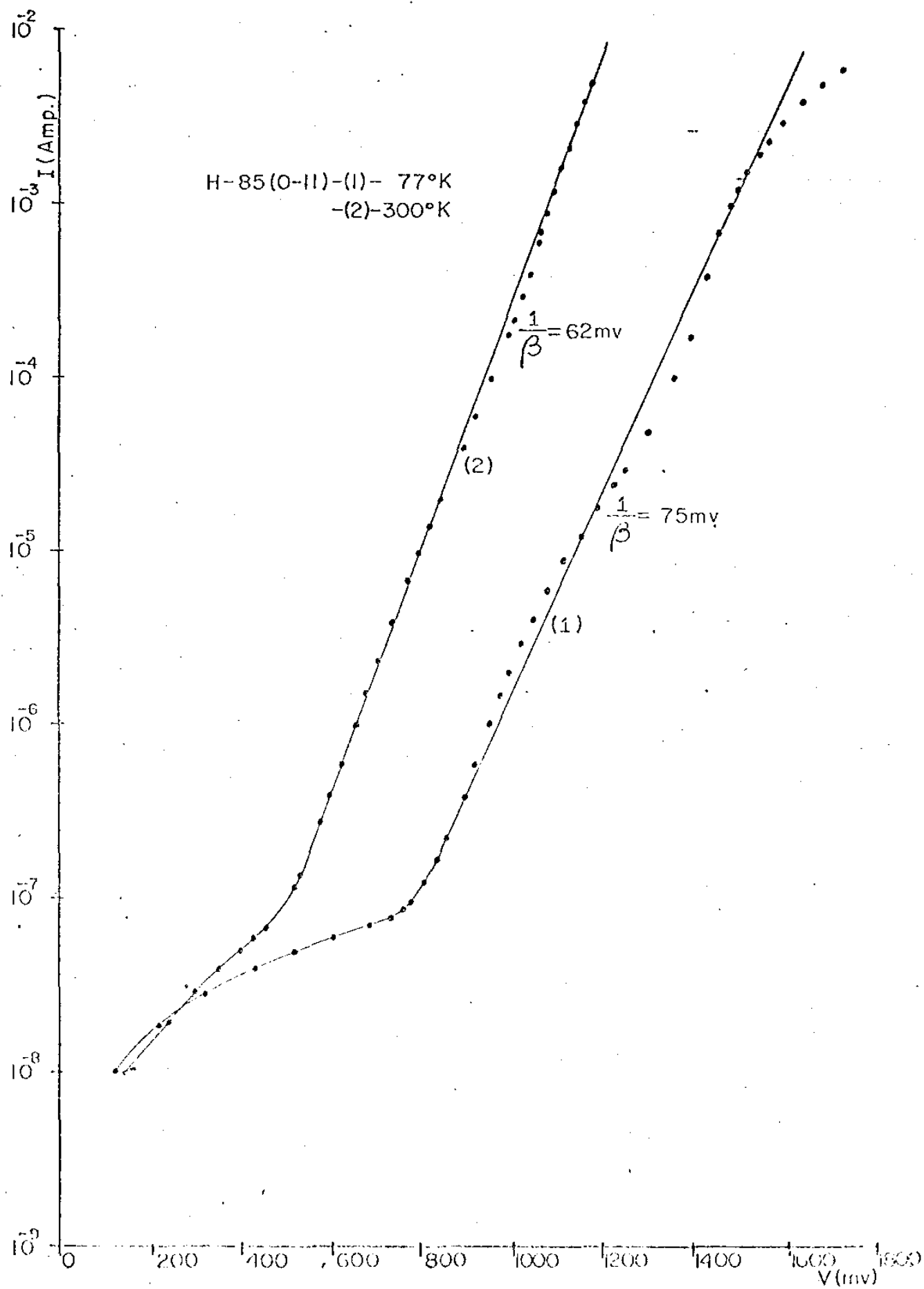
D00-A - 300°K





Cell - H - 85



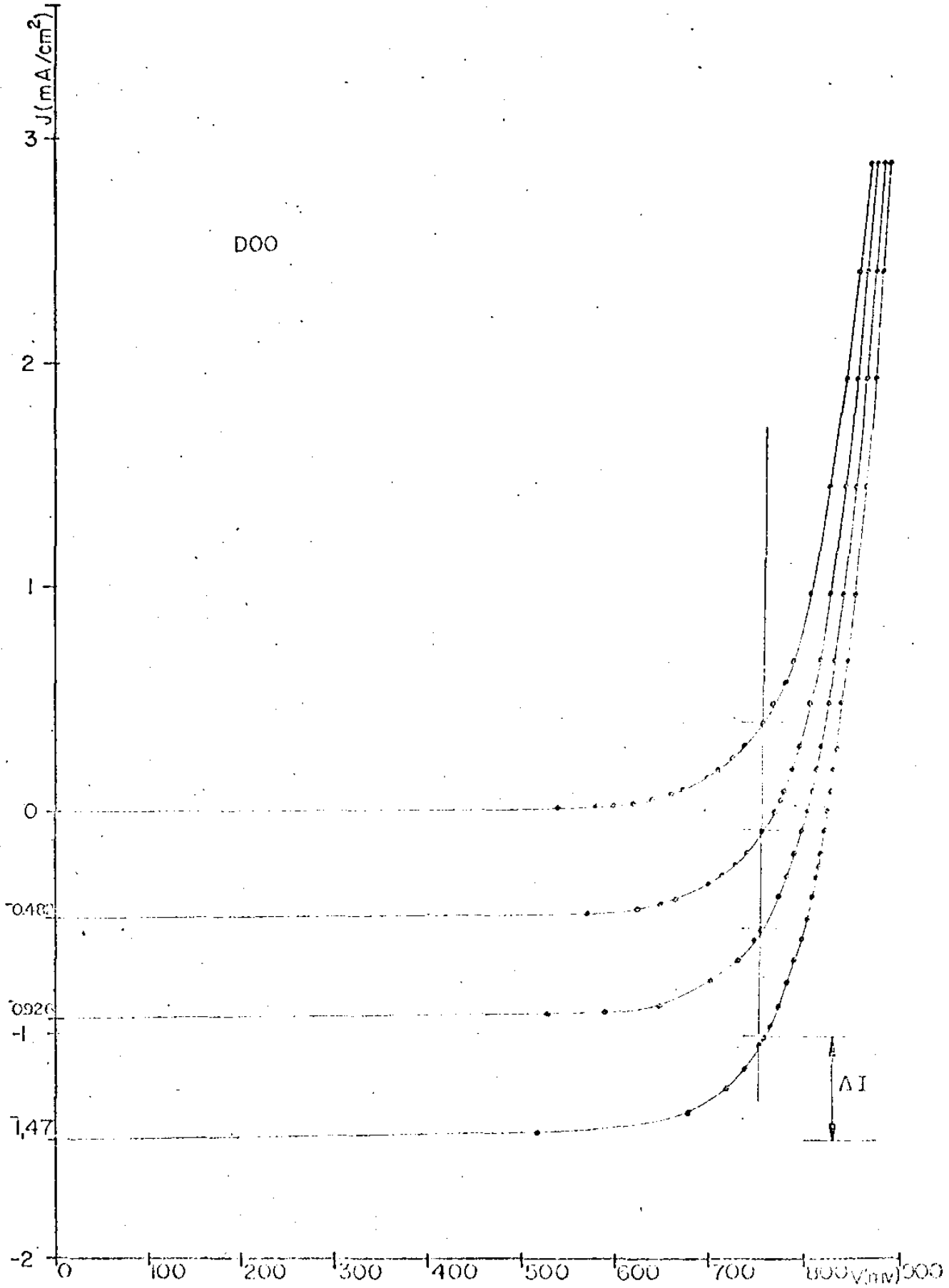


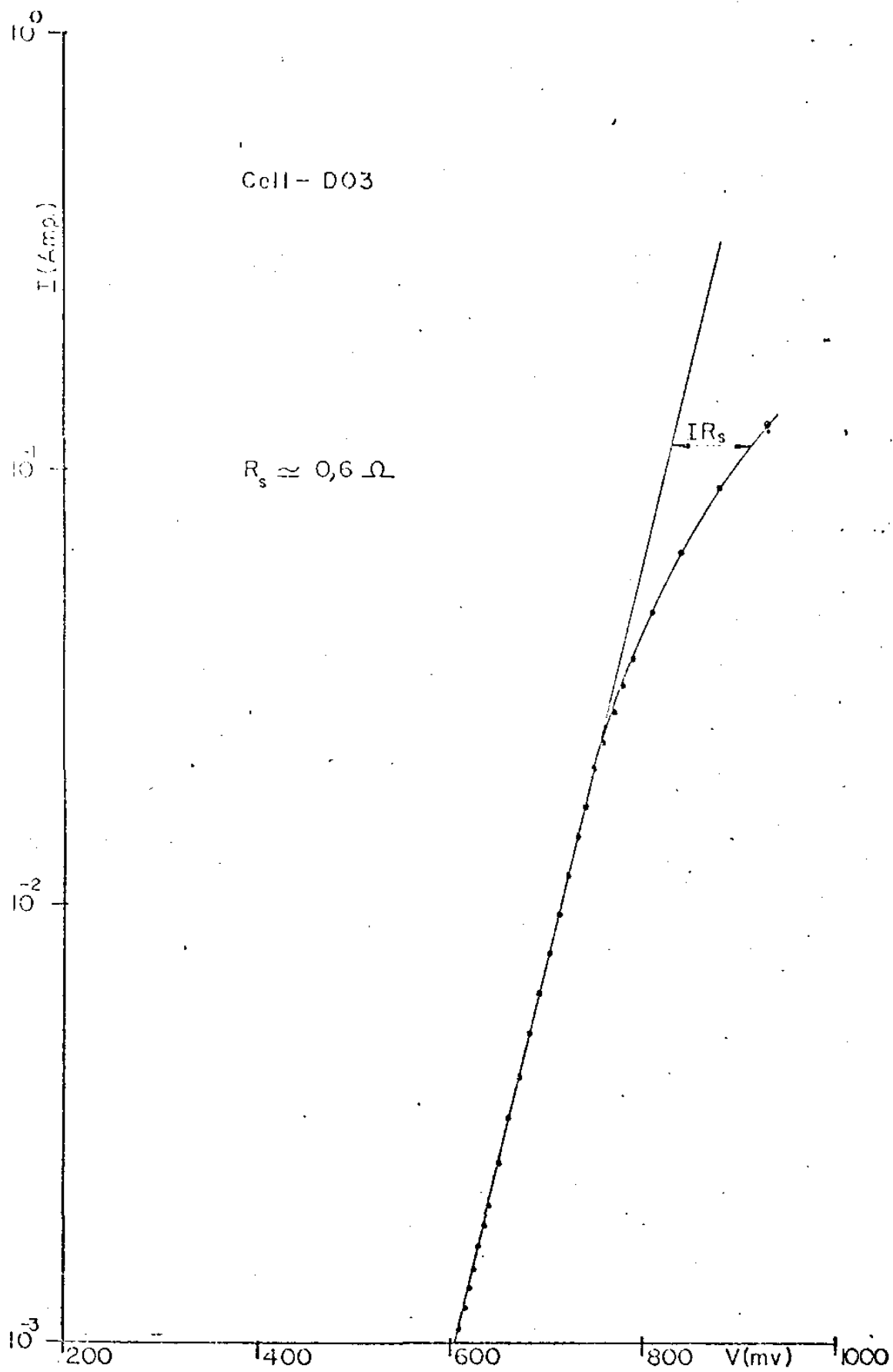
de altas correntes (fora da região linear), podemos, através da equação II-27, medir o valor de R_s . A célula D03 é a que apresenta menos resistência série por ser do grupo que utiliza os contatos da figura 13. Este resultado tem ótima concordância com os valores calculados anteriormente

IV.4 OUTRAS MEDIDAS

Fotoluminescência: Esta medida foi feita com um laser de Argônio (Coherent Radiation CR-8) no laboratório de fotoluminescência do grupo. (Agradeço ao Prof. N. Winogradoff pela ajuda nesta medida). O feixe incidente tinha comprimento de onda menor que $0,5\mu\text{m}$ (energia do foton $h\nu > E_{g\text{GaAlAs}}$, % Al=30 %) e com a camada superior de espessura de $2\mu\text{m}$, absorvendo toda radiação, a resposta de fotoluminescência deveria se dar a $0,7\mu\text{m}$. Contudo, observa-se claramente o pico de fotoluminescência no GaAs e nada (ou pico muito pequeno) no GaAlAs⁽⁶⁸⁾. Isto serve também como argumento que os elétrons da camada superior difundem-se até o degrau de potencial ΔE_c . Observamos ainda um pico junto do $E_{g\text{GaAs}}$, de energia menor, parecendo ser provocada pelo "tail". Medidas de eletroluminescência, na mesma amostra, apresentam um pico com mesma energia (para determinar qual dos dois mecanismos de injeção de portadores, deveríamos medir os componentes T.E e T.M da eletroluminescência, mas isto escapa ao objetivo do nosso trabalho).

Medida conjunta de I-V com radiação incidente sob a célula: Medindo a característica I-V sob radiação, podemos medir o fator de forma das células e também o R_s ⁽¹⁹⁾. Estabelecendo uma I_n , marcamos todos os pontos nas várias curvas em que $I_n = I_{0n} - I$, onde I_{0n} é a fotocorrente da n-ésima curva. Conectando todos estes pontos marcados, teremos uma reta cujo coeficiente angular $\Delta i / \Delta V$ é a resistência série. A única precaução a tomar com este método





de medida é garantir que os pontos marcados nas várias curvas estejam sob o mesmo mecanismo de injeção de corrente. Isto é, para este método ser válido, as várias curvas tem de ter os mesmos parâmetros I_0 e A (equação II-27), senão o método não funciona.

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO

Considerando as várias etapas deste trabalho, podemos concluir que o assunto não foi esgotado, tendo em vista fundamentalmente, a parte de fabricação das células. Para conseguirmos analisar, com precisão, a influência dos diversos parâmetros, bem como os seus modelos físicos, necessitávamos de várias células, com características controladas (profundidade de junção, dopagem, etc). Algumas medidas ainda podem ser feitas para analisar os conceitos físicos envolvidos, principalmente, nas heteroestruturas do GaAs/AlAs.

As medidas do rendimento, mostram que nossas células, apesar da falta de controle na construção, apresentam em rendimento entre 2 — 5%. Estes valores foram obtidos pelos dados globais de cada célula, mas se fizermos previsões de células com características conseguidas isoladamente, as homojunções chegariam a 10%, e se aumentarmos a concentração de Al, as de heterojunção alcançariam os 16%. Os modelos que construímos parecem ser bem reais, o que nos permite concluir que em estudo dos processos físicos é sempre importante na previsão das características dos dispositivos semicondutores.

Finalmente, achamos que muito ainda pode ser feito no estudo dos fenômenos físicos envolvidos nas células solares de heterojunção.

E que um esforço especial deve ser feito no sentido de se conseguir dominar os processos tecnológicos necessários à construção de dispositivos semicondutores.

REFERÊNCIA

- (1) T.S.Moss, G.J.Burrell, B.Ellis. "Semiconductor Opto-electronics", cap.5, pg. 153 (Butterworth, 1973)
- (2) M.B.Prince, J.Appl.Phys., 26, nº5, 534-540 (1955)
- (3) A.S.Grove. "Physics and Technology of Semiconductor Devices", cap. 6, pg. 189 (John Wiley, 1967)
- (4) J.J.Wysocki, P.Rappaport, J.Appl.Phys., 31, nº3, 571-578 (1960)
- (5) A.R.Gobat, I.R.E., Trans.Mil.El., 6, nº 1, 20-27 (1962)
- (6) L.W.James, R.L.Moon, Appl.Phys.Lett, 26, nº 8, 467-470 (1975)
- (7) M.Wolf, Proc.I.R.E., 48, 1246-1263 (1960)
- (8) D.A.Kleinman, Bell. Syst.Tech.J., 96, 85-115 (1961)
- (9) J.I.Pankove. "Optical Processes in Semiconductors", cap.3, pg. 34 (Prentice-Hall, 1971)
- (10) W.Shockley. "Electrons and Holes in Semiconductors", pg.309-315, (D.Van Nostrand, 1954)
- (11) C.J.Sah, R.N.Noyce, W.SHOCKLEY, Proc.I.R.E., 45, 1228-1245 (1957)
- (12) H.J.Queisser, Sol.Est.Elect., 5, 1-10 (1962)
- (13) M.B.Kagan, et al, Gelioteknika, 3, nº2, 10-19 (1967)
- (14) O.S.Heavens. "Optical Properties of Thin Solid Films", cap.4, pg. 76 (Dover, 1965)
- (15) M.B.Kagan, et al, Gelioteknika, 4, nº 4, 11-15 (1968)
- (16) J.P.McKelvey. "Solid State and Semiconductor physics", cap.10, pg. 329 (Harper, 1966)
- (17) D.M.Chapin, et al, J.Apl.Phys., 25, nº 5, 676-677 (1954)
- (18) J.J.Wysocki, R.C.A.Rev. nº 22, 57-70 (1961)
- (19) R.J.Handy, Sol.Sta.Elect, 10, 765-775 (1967)
- (20) G.Loucovsky, J.Appl.Phys., 31, nº6, 1088-1095 (1960)
- (21) M.M.Bordina, et al, Radioteknika i elektronika, 10, nº4, pg.727 (1965)
- (22) J.J.Loferski, Proc.IEEE, 51, 667-674 (1963)
- (23) H.J.Hovel, J.M.Woodall, J.Electrochem.Soc. 120, 1246-1252 (1973)
- (24) R.L.Anderson, Sol.St.Elect., 5, 341-351 (1962)
- (25) W.G.Oldham, A.G.Milnes, Sol.St.Elect., 6, 121-132 (1963)
- (26) A.G.Milnes, D.L.Feucht "Heterojunctions and metal-semiconductor junctions", cap. 4, pg.95, (Academic Press, 1972)
- (27) S.S.Perlman, D.L.Feucht, Sol. St.Elect., 7, 911-923 (1964)
- (28) W.G.Oldham, A.G.Milnes, Sol.St.Elect., 7, pp. 153 (1964)
- (29) Zh. I.Alferov, et al, Sov.Phys.Semic., 2, nº7. 843-844 (1969)
- (30) V.I.Korol'Kov, et al, Sov.Phys.Semic., 8, nº 12, 1535-1536 (1975)
- (31) Zh. I.Alferov, et al, Sov.Phys.Semic., 4, nº 1, 132-137 (1970)
- (32) I.Hayashi, M.B.Panish., J.Appl.Phys., 11, nº 1, 150-163 (1970)
- (33) J.W.Faust "Etching of III-V compounds", vol.1, Wallardson e Goering, N.Y. (Reinhold), (1962)
- (34) J.C.Dyment. G.A.Rozgonyi, J.Electrochem.Soc., 118, 1346-1350 (1971)
- (35) E.S.Meivan, Trans.Met.Soc. AIME, 242., 413-424 (1968)
- (36) M.V.Sullivan, G.A.Kolb, J.Electrochem.Soc., 110, nº6, 585-587 (1963)
- (37) R.A.Logan, F.K.Reinhart., J.Appl.Phys., 44, nº 9, 4172-4176 (1973)
- (38) T.Kobayashi, K.Sugiyama., Jap.J.Appl.Phys., 12, nº 4, 619-620 (1973)
- (39) H.J.Hovel, J.M.Woodall., IBM Tech.D.Bull., 16, nº 7, pp. 2231 (1973)
- (40) J.F.de Galermo, K.K.Shih., IBM Tech.D.Bull., 17, nº 6, pp. 1840 (1974)
- (41) J.C.Marinace., J.Electrochem.Soc., 110, nº 11, 1153-1159 (1963)
- (42) G.H.Gooch. "Gallium Arsenide Lasers", Cap. 5, pg.205 (J.Wiley, 1969)

- (43)C.A.Harper. "Handbook of materials and processes for electronics"., cap.14 (McGraw-Hill, 1970)
- (44)D.L.Kendall. "Diffusion", Semiconductors and semimetals; vol.4, Willardson e Beer (Academic P. 1968)
- (45)L.J.Vieland.,J.Phys.Chem.Solids., 21, 318-320 (1961)
- (46)A.Luque, et al, J.Electrochem.Soc., 123, nº 2, 249-254 (1976)
- (47)H.Rupprecht, C.Z. Le May., J.Appl. Phys., 35, nº 6, 1970-1973 (1964)
- (48)J.C.Dyment, L.A.D'Asaro.,Appl.Phys.Lett., 11, nº 9, 292-294 (1967)
- (49)S.R.Shortes, et al., Trans. Met.Soc. AIME, 230, 300-306 (1964)
- (50)C.H.Ting, G.L.Pearson., J.Appl.Phys., 42, 2247-2251 (1971)
- (51)M.B.Panish, I.Hayashi, S.Sumski., Appl.Phys.Lett., 16, pp. 326 (1970)
- (52)I.Hayashi, et al, Appl.Phys.Lett., 17, nº 3, 109-111 (1970)
- (53)C.J.Hwang., J.Appl.Phys., 40, nº 9, 3731-3739 (1969)
- (54)D.D.Shell, H.C.Casey., J.Appl.Phys., 45, nº 2, 800-807 (1974)
- (55)R.E.Morrison., Phys.Rev., 124, nº 5, 1314-1317 (1961)
- (56)B.O.Seraphin, et al, "Optical Constants", vol.3, Semiconductor and semimetals., Willardson e Beer (Academic Press)
- (57)M.R.Lorentz, et al, Sol.St.Comm., 8, nº 9, 693-697 (1970)
- (58)H.C.Casey, et al, J.Appl.Phys., 44, nº 3, 1281-1287 (1973)
- (59)S.M.Sze, J.C.Irvin., Sol.St.Elect., 11, 599-602 (1968)
- (60)D.S.Howarth, D.L.Feucht. Appl.Phys.Lett., 23, nº 7, 365-367 (1973)
- (61)T.Kawakami, K.Sugiyana. Japan J.Appl. Phys., 12, nº 1, pp. 151 (1973)
- (62)H.C.Casey, M.B.Panish., J.Appl.Phys., 10, nº 12, 4910-4912 (1969)
- (63)J.Vilms, W.E.Spicer. J.Appl.Phys., 36, nº 9, 2815-2821 (1965)
- (64)K.L.Ashley, J.R.Biard., IEEE, Trans.El.D., 14, nº 8, 429-432 (1967)
- (65)W.J.Patrick. Sol.St. Elect., 9, 203-211 (1966)
- (66)V.K.Subaschiev,Sov.Phys. - Sol.Stat., 2, 187-193 (1960)
- (67)L.D.Alfabet. Tese Mestrado (EPUSP), pp. 76 (1974)
- (68)F.R.Nash, et al, Appl.Phys.Lett., 27, nº 4, 234-237 (1975)