

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS (UNICAMP)

Instituto de Física GLEB WATAGHIN

*Este exemplar corresponde a redação
final da Tese defendida pelo aluno
Francisco das Chagas Marques, e aprovada
pela Comissão julgadora
23 de Março de 1984*

Chamboleyron

CÉLULAS SOLARES COM ESTRUTURA

SEMICONDUTOR-ISOLANTE-SEMICONDUTOR

(SIS) - $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/(n)\text{Si}$

Autor: FRANCISCO DAS CHAGAS MARQUES

Orientador: Prof. Dr. IVAN E. CHAMBOULEYRON

MARÇO - 1984

UNICAMP

Tese apresentada ao Instituto
de Física "Gleb Wataghin", pa-
ra obtenção do título de Mes-
tre em Física.

UNICAMP - CAMPINAS

Este trabalho contou com o apoio financeiro da CESP (Com -
panhia Energética de São Paulo), FINEP (Financiadora de
Estudos e Projetos S/A) e FAPESP (Fundação de Amparo à Pes-
quisa do Estado de São Paulo)

À minha esposa
Maria José C.M. Marques

e

à minha filha
Milena M. Marques

A G R A D E C I M E N T O S

- Ao Prof. Ivan Emílio Chambouleyron, pela orientação, incentivo e por proporcionar condições para a realização deste trabalho;
- ao Engº Paulo Ventura dos Santos , pela ajuda nas medidas elétricas e pelas valiosas discussões durante o desenvolvimento deste trabalho;
- aos técnicos: Izabel, Piacente, Dario e Filipe;
- à Francisca Moraes pelo auxílio na datilografia do presente texto;
- Aos componentes do grupo de conversão fotovoltaica;
- e à todos que colaboraram.

R E S U M O

A utilização de células solares em aplicações terrestres sempre foi limitada pelos seus altos custos de produção. O desenvolvimento de células economicamente viáveis tem sido objeto de pesquisa nos últimos anos, estimulado pela crise de energia. Neste sentido, a confecção de dispositivos com barreira superficial tem recebido grande atenção, principalmente por envolverem baixas temperaturas no processo de fabricação.

Este trabalho consistiu da fabricação, otimização e caracterização de células solares com barreira superficial. Utilizamos a estrutura Semicondutor - Isolante - Semicondutor (SIS), em substrato de silício tipo-n, orientação (100). Sobre ele crescemos uma camada de SiO_2 a 430°C em atmosfera de oxigênio seco. Em seguida, depositamos uma camada de SnO_2 utilizando o método clássico do "spray" químico. Desta maneira é formada a estrutura $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/(n)\text{Si}$.

No processo de otimização estudamos três parâmetros: a resistividade do silício; a dopagem do SnO_2 com flúor e a espessura do óxido de silício. As melhores células foram fabricadas com a resistividade em torno de 2 - 3 ohm.cm, concentração de flúor na solução para o SnO_2 de 15 mol.% e 25 min. de crescimento do óxido isolante.

Em uma das melhores células obtivemos uma tensão de circuito aberto de 566 mV, corrente de curto-circuito de 33,3 mA/cm², fator de forma de 69,2 % e eficiência de 13,1 %. Através das medidas de capacitância determinamos a altura da barreira em 0,92 eV. Pelas medidas do logaritmo da corrente em função da tensão, observamos, pelo menos, três tipos de mecanismos de transportes de corrente: tunelamento assistido termicamente (em baixas polarizações); recombinação (polarizações moderadas) e difusão (altas polarizações)

I N D I C E

INTRODUÇÃO

CAPÍTULO I - TEORIA

I-1 - CONCEITOS BÁSICOS

I-1-1 - O Efeito Fotovoltáico

I-1-2 - Parâmetros Básicos

I-1-3 - Circuito Elétrico Equivalente

I-1-4 - O Espectro Solar AM1

I-2 - A BARREIRA SCHOTTKY

I-3 - A ESTRUTURA SEMICONDUTOR-ISOLANTE-SEMICONDUTOR

I-3-1 - O Diagrama de Banda da Estrutura SIS

I-3-2 - Efeitos dos Parâmetros

I-3-3 - Os Mecanismos de Transporte de Corrente

CAPÍTULO II - O DIÓXIDO DE ESTANHO

CAPÍTULO III- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

III-1 - DEPOSIÇÃO DO SnO_2

III-2 - FABRICAÇÃO DA ESTRUTURA $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/(n)\text{Si}$

III-3 - MONTAGENS PARA AS MEDIÇÕES

III-3-1 - Medidas de Corrente x Voltagem

III-3-2 - Resposta Espectral

III-3-3 - Capacitância

CAPÍTULO IV - RESULTADOS E CONCLUSÕES

IV-1 - CARACTERÍSTICAS BÁSICAS

IV-1-1 - Efeitos da Dopagem com Flúor no SnO_2

IV-1-2 - Efeitos da Resistividade do Substrato

IV-1-3 - Efeitos da Camada Isolante

IV-1-4 - Efeitos da Temperatura

IV-2 - RESISTÊNCIA SÉRIE E PARALELA

IV-2-1 - Resistência Paralela

IV-2-2 - Resistência Série

IV-3 - RESPOSTA ESPECTRAL

IV-4 - CAPACITÂNCIA

IV-5 - OS MECANISMOS DE TRANSPORTES

IV-5-1 - $\log J \times V$ em Função do Tempo de Crescimento do SiO_2

IV-5-2 - $\log J \times V$ em Função da Temperatura

IV-5-3 - O Mecanismo em Baixas Polarizações

IV-5-4 - O Mecanismo em Polarizações Moderadas

IV-5-5 - O Mecanismo em: Altas Polarizações

IV-6 - CONCLUSÃO

BIBLIOGRAFIA

I N T R O D U Ç Ã O

Células solares são dispositivos fotovoltaicos destinados a converter a energia solar em elétrica, a qual pode ser usada imediatamente ou armazenada. As primeiras células solares com alta eficiência (6%) foram fabricadas em 1954, usando-se uma junção p-n difundida ⁽¹⁾. Sua aplicação mais importante no passado foi em satélites espaciais, onde o custo de fabricação não era um fator limitativo.

Até poucos anos atrás, os dispositivos utilizados eram dominados pelos diodos de junção p-n sobre o silício monocristalino. A utilização de células solares como fonte alternativa de energia em larga escala sempre foi limitada pelos altos custos de produção, provenientes dos altos preços do silício (crescido com elevado grau de pureza), e dos processos de fabricação das células (envolvendo altas temperaturas).

A recente crise de energia levou os pesquisadores a uma intensiva investigação de outras estruturas como a barreira Schottky, heterojunções, multijunções verticais e também de outros semicondutores como InP, CdS, materiais policristalinos e amorfos, entre outros.

Células solares Semicondutor-Isolante-Semicondutor (SIS) formam uma classe particular de heterojunção que tem recebido grande atenção por serem dispositivos que não requerem altas temperaturas no processo de fabricação; envolvem processos simples de formação da junção; podem-se obter eficiências comparáveis às de uma junção p-n e outros fatores que as tornam potencialmente mais baratas que as células convencionais.

nais. Outras estruturas semelhantes são: MIS (Metal-Isolante-Semicondutor) e EIS (Eletrólito-Isolante-Semicondutor). As estruturas MIS, SIS e EIS surgiram da incorporação de uma camada isolante ultrafina nas estruturas MS (Metal-Semicondutor ou barreira Schottky), SS (Semicondutor-Semicondutor, ou heterojunção) e ES (Eletrólito-Semicondutor) (2,3,4).

A estrutura básica das células SIS é formada por um substrato semicondutor, em geral o silício mono ou policristalino. O isolante normalmente é o SiO_2 com espessura inferior a $30\text{\AA}$, e a camada frontal é formada por um óxido semicondutor transparente, de banda proibida larga, para funcionar como "janela ótica".

Este trabalho consistiu da fabricação, otimização, e caracterização de células solares $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/(\text{n})\text{Si}$. Utilizamos o silício monocristalino como material base. Sobre ele crescemos uma camada de SiO_2 a 430°C em atmosfera de oxigênio super seco. Em seguida, depositamos uma camada de SnO_2 utilizando o método clássico do "spray" químico, preparado com uma solução de tetracloreto de estanho e álcool etílico.

No capítulo I deste trabalho, trataremos dos princípios teóricos básicos para se entender o funcionamento de uma célula SIS. No capítulo II apresentaremos as principais propriedades do SnO_2 obtido em nossos laboratórios, pelo método do "spray" químico. Os procedimentos experimentais, utilizados na fabricação das células e na deposição do SnO_2 , estão apresentados no capítulo III, onde também estão incluídas as montagens óticas e elétricas das medidas realizadas. Finalmente, no capítulo IV, trataremos dos resultados experimentais e das conclusões obtidas.

C A P Í T U L O I

T E O R I A

Neste capítulo trataremos da teoria de funcionamento dos dispositivos Semicondutor-Isolante-Semicondutor (SIS).

Iniciaremos com uma revisão dos conceitos básicos utilizados no estudo de qualquer dispositivo fotovoltaico (seção 1). Na seção 2, faremos alguns comentários a respeito da barreira Schottky e, finalmente, na seção 3, apresentaremos a teoria mais aceita da estrutura SIS.

1-1 - CONCEITOS BÁSICOS

Nesta seção faremos uma breve apresentação das definições e termos mais frequentemente usados na descrição do funcionamento de uma célula solar. Iniciaremos descrevendo o efeito fotovoltaico. Em seguida, definiremos os parâmetros mais usados. Será visto um modelo elétrico equivalente de uma célula solar e, por fim, veremos algumas características do espectro solar AM1.

1-1-1 - O EFEITO FOTOVOLTÁICO

A conversão fotovoltaica é definida como a transformação direta da energia luminosa em energia elétrica. Cē

lulas solares são dispositivos destinados a realizar esta função. A energia elétrica obtida pode ser utilizada imediatamente ou então armazenada.

Os semicondutores possuem uma região com estados de energia proibidos, chamada de banda proibida, correspondente a uma energia E_s (fig. I-1). A região abaixo da banda proibida chama-se banda de valência, e a energia máxima desta região é a energia de valência (E_v). A região acima da banda proibida denomina-se banda de condução e a energia mínima desta região dá-se o nome de energia de condução (E_c). O nível de fermi (E_f), ou potencial eletroquímico, encontra-se, em geral, na região proibida, e sua posição depende da dopagem do semicondutor. Em semicondutores intrínsecos, o nível de fermi encontra-se aproximadamente no meio da banda proibida (fig. I-1a). Em semicondutores tipo-n o nível de

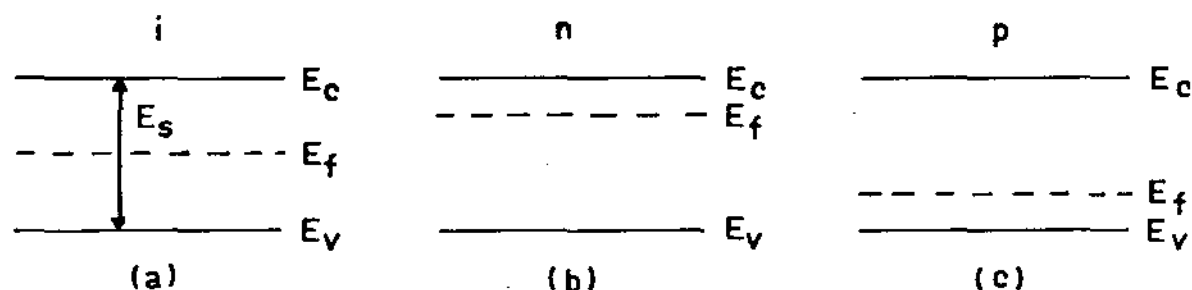


fig. I-1 - Diagrama de banda de semicondutores intrínsecos (a) tipo-n (b) e tipo-p (c).

fermi é deslocado em direção à banda de condução (fig. I-1b) e no tipo-p, E_f está próximo à banda de valência (fig. I-1c).

Quando um fóton, com energia igual ou superior à energia da banda proibida, atinge um semicondutor, pode ser absorvido por um elétron que se encontra na banda de valência, que desta forma é excitado até a banda de condução. Em

seu lugar teremos um "buraco" ou "lacuna". Através deste processo ótico é formado um par elétron-buraco (fig. I-2).

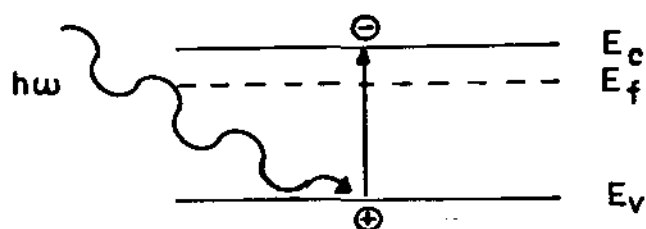


fig. I-2 - Processo ótico de formação de pares elétrons-buracos.

O efeito fotovoltaico consiste da formação de pares elétrons-buracos livres gerados pela absorção da radiação eletromagnética, seguido da separação física destes portadores em excesso através de um campo elétrico presente no dispositivo. O processo pelo qual é formado o campo elétrico pode ser visto em vários livros (5, 6, 7). Na figura I-3 está representado o efeito fotovoltaico em uma homojunção p-n. Na fig. I-3a temos uma célula p-n em equilíbrio; na

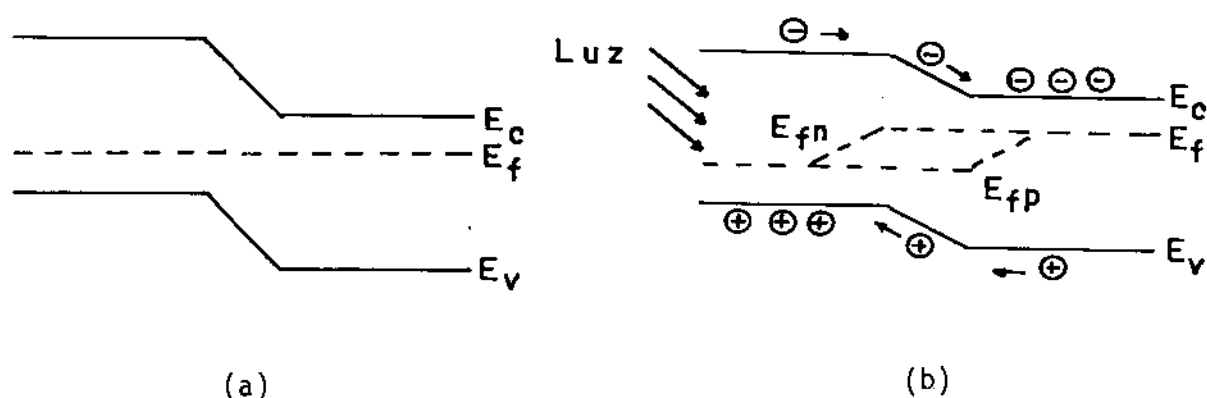


fig. I-3 - Efeito fotovoltaico. (a) Barreira em equilíbrio. (b) Criação de pares elétrons-buracos com luz e separação física dos portadores por um campo elétrico.

fig. I-3b incidimos luz sobre a célula e alguns fótons são absorvidos, gerando pares elétrons-buracos em todas as regiões, os quais são fisicamente separados por um campo elétrico, quebrando assim a neutralidade elétrica do dispositivo. Com isto obtemos uma diferença de potencial entre os terminais do mesmo. Se ligarmos uma carga entre estes terminais, teremos um fluxo de corrente pelo circuito formado.

I-1-2 - PARÂMETROS BÁSICOS

Qualquer célula solar é um dispositivo retificador. Quando se encontra no escuro, a curva corrente (I) x tensão (V) tem um aspecto mostrado na fig. I-4a, ou seja, uma forma exponencial. Sob iluminação teremos, associado à corrente no escuro, uma corrente devido ao efeito fotovoltaico, a fotocorrente (I_F). Em um modelo ideal, a corrente total do circuito é dada pela soma de dois tipos de corrente, a de escuro e a fotocorrente. Esta última tem sentido contrário à corrente no escuro (fig. I-4a), logo, a curva I x V de uma célula solar sob iluminação pode ser representada pela curva da fig. I-4b, através da qual definiremos alguns parâmetros básicos. V_{ca} é a tensão de circuito aberto, que corresponde à tensão de saída quando uma impedância infinita (ou muito grande) é colocada entre seus terminais. I_{cc} é a corrente de curto-circuito, ou seja, quando a impedância é zero (ou muito pequena). A potência máxima fornecida pela célula ($P_{m\acute{a}x}$) é o produto de I por V que fornece o maior valor, ou seja, corresponde à "área" máxima do retângulo inscrito na curva da fig. I-4b. Neste ponto defi

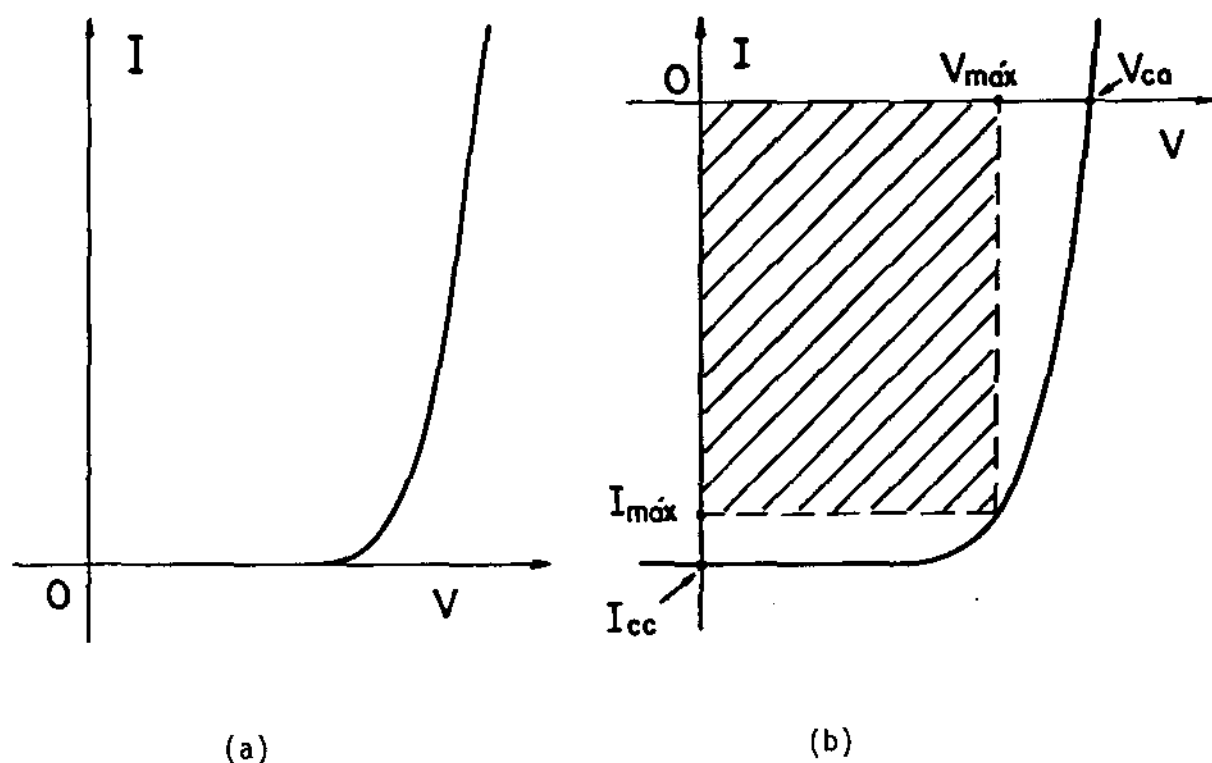


fig. I-4 - (a) Corrente no escuro de uma célula solar, em função da tensão aplicada. (b) Característica $I \times V$ de uma célula solar sob iluminação.

niremos $I \equiv I_{m\acute{a}x}$ e $V \equiv V_{m\acute{a}x}$. O Fator de Forma (FF)   definido pela razão entre a potência máxima de saída e o produto $V_{ca} \cdot I_{cc}$, ou seja:

$$FF = \frac{P_{m\acute{a}x}}{V_{ca} \cdot I_{cc}} = \frac{V_{m\acute{a}x} \cdot I_{m\acute{a}x}}{V_{ca} \cdot I_{cc}} \quad (I-1)$$

Conhecendo-se V_{ca} , I_{cc} , FF e a potência da luz incidente sobre a célula (P_{inc}), podemos definir a eficiência de conversão por:

$$E_F = \frac{P_{m\acute{a}x}}{P_{inc}} = \frac{FF \times V_{ca} \times I_{cc}}{P_{inc}} \quad (I-2)$$

I-1-3 - CIRCUITO ELÉTRICO EQUIVALENTE

Em uma célula solar real sempre teremos resistências série e paralela associadas, de maneira que as características de conversão serão modificadas.

Podemos representar uma célula solar real, por um circuito equivalente (fig. I-5). O esquema é constituído por um gerador de corrente J_F (que representa a fotocorrente)

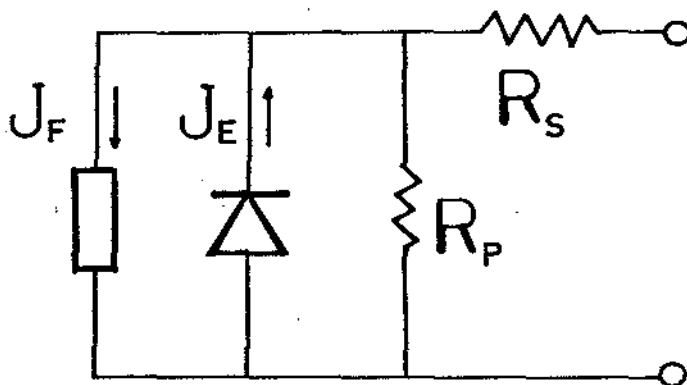


fig. I-5 - Circuito elétrico equivalente de uma célula solar.

em paralelo com um diodo, por onde passa uma densidade de corrente J_E (corrente no escuro), em paralelo com uma resistência R_P (resistência paralela). Todo esse conjunto encontra-se em série com outra resistência R_S (resistência série). Em uma célula ideal teremos $R_P = \infty$ e $R_S = 0$.

I-1-4 - O ESPECTRO SOLAR

Uma vez dispondo-se de uma boa célula, sua foto-

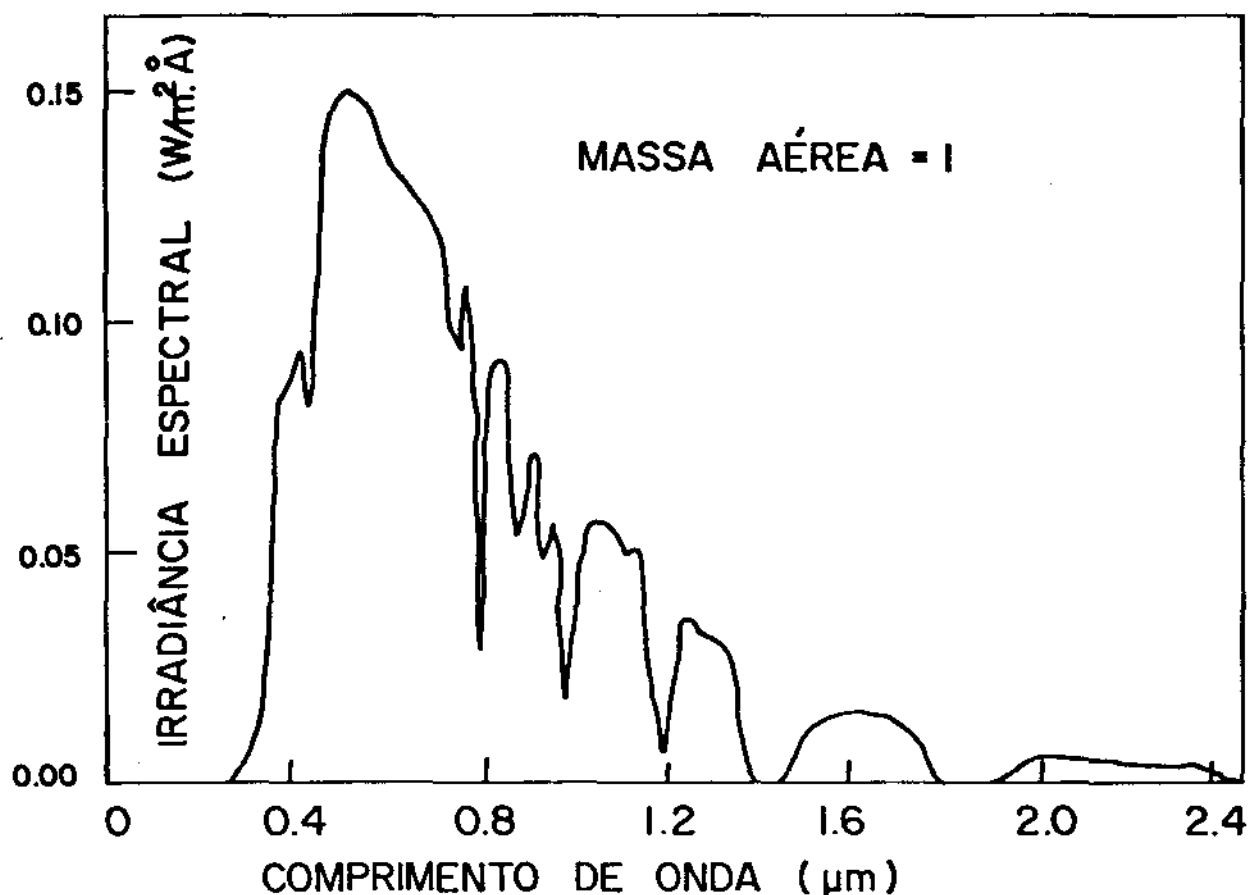


fig. I-6 - Espectro solar ao nível do mar, com radiação incidente normal a superfície da terra (AM1) (8)

corrente dependerá principalmente do espectro e intensidade de luz incidente sobre ela. Na fig. I-6, mostramos o espectro solar AM1, que corresponde ao que se obtém ao nível do mar quando a radiação incide verticalmente sobre a superfície da Terra.

A região de maior potência está por volta de ... 500 nm, mas a maior densidade de fótons ocorre em torno de 600 nm.

Apenas uma porção do espectro solar AM1 é utilizada na conversão fotovoltaica. Os fótons com energia inferior à banda proibida do material não podem criar pares elétrons-buracos, e desta forma são perdidos. Para o silício, esta perda é superior a 20% da energia total incidente. Somente os fótons com energia superior à banda proibida podem contribuir para a fotocorrente. Entretanto, apenas a energia equivalente a da banda proibida é utilizada na conversão, o restante (cerca de 30%) é desperdiçada.

1-2 - A BARREIRA SCHOTTKY

Nesta seção trataremos da barreira Schottky, como um prefácio para a seção seguinte, na qual apresentaremos a teoria da estrutura SIS:

Dá-se o nome de barreira Schottky ao contato íntimo entre um metal e um semicondutor⁽⁹⁾. A altura desta barreira, entre outros parâmetros, depende da função trabalho dos materiais envolvidos e dos estados de superfície do semicondutor.

Em uma barreira Schottky ideal, com densidade de estados de superfície relativamente baixa ($< 10^{14} \text{ cm}^{-2}$), a altura da barreira é dada pela diferença entre a função trabalho do metal e a eletroafinidade do semicondutor⁽¹⁰⁾, ou seja:

$$\phi_B = \phi_M - X \quad (1-3)$$

onde ϕ_M é a função trabalho do metal e X a eletroafinidade do semicondutor.

Na fig. I-7, está representado o diagrama de banda de energia de uma barreira Schottky ideal, em substrato tipo-n.

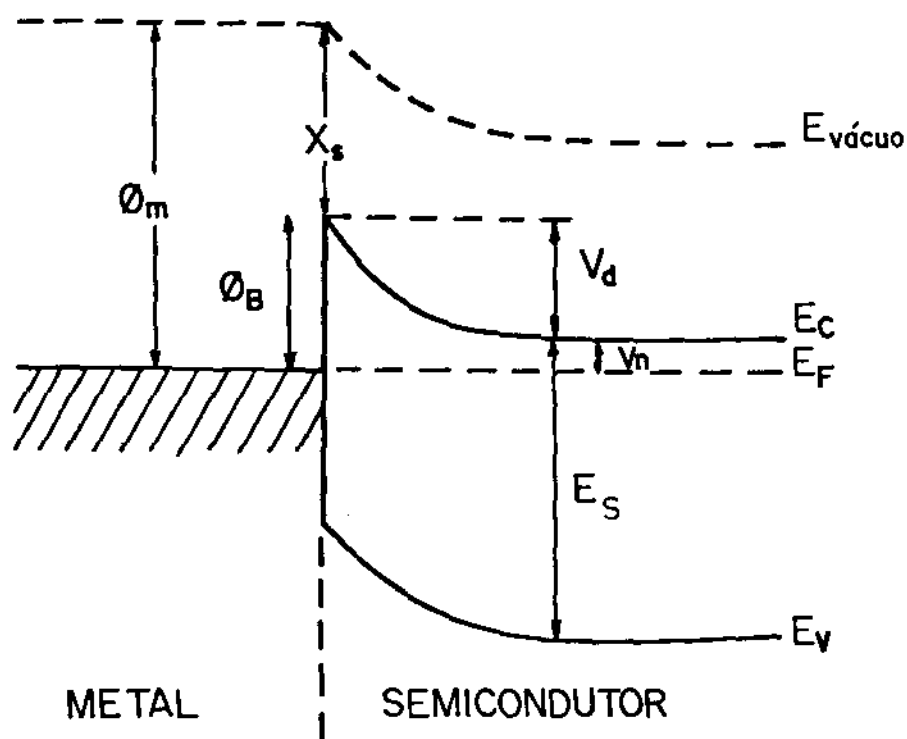


fig. I-7 - Diagrama de banda de energia de uma barreira Schottky, em substrato tipo-n.

Na prática, vários fatores contribuem na determinação dos estados de superfície, como: orientação cristalográfica do substrato, processos de limpeza e decapagens da superfície.

Os estados de superfície exercem a função de acomodar cargas superficiais adicionais durante a formação da junção. Se sua densidade for suficientemente alta ($>10^{14} \text{ cm}^{-2}$) a altura da barreira passará a ser controlada por estes estados e não mais pela função trabalho do óxido-semicondutor.

Neste caso a altura da barreira será dada por:⁽¹¹⁾

$$\phi_B \sim \frac{2}{3} E_s \quad (I-4)$$

Na fabricação de células solares, procura-se passar a superfície do semicondutor, diminuindo os estados de superfície, a fim de que a eq. I-3 seja válida, pois desta forma, é possível construir barreiras mais elevadas .

I-3 - A ESTRUTURA SEMICONDUTOR-ISOLANTE-SEMICONDUTOR

Nesta seção trataremos da teoria da estrutura Semicondutor-Isolante-Semicondutor (SIS). Inicialmente veremos o diagrama de banda de energia, em seguida, serão abordados os efeitos de alguns parâmetros sobre a estrutura e, por fim, apresentaremos alguns dos mecanismos de corrente mais conhecidos.

I-3-1 - O DIAGRAMA DE BANDA DA ESTRUTURA SIS

Foi observado que muitas barreiras Schottky não obedeciam as relações I-3 e I-4 da seção anterior ⁽⁷⁾. Os resultados entre células semelhantes, também, têm sido divergentes. Esta diferença foram atribuídas à presença de óxidos na interface. A partir de então foram realizados estudos em barreira Schottky (MS), através da inclusão de uma camada de óxido, crescido intencionalmente na interface M-S. Surgiu então a estrutura Metal-Isolante-Semicondutor (MIS) e seus similares SIS e EIS. Neste trabalho estaremos voltados para a estrutura SIS, cujo comportamento é muito semelhante ao da estrutura MIS.

O modelo mais aceito baseia-se no fato de que entre os dois semicondutores existe uma camada isolante homogênea e que os portadores atravessam-na por tunelamento (13, 14, 15). O diagrama de banda de energia para esta estrutura pode ser visto na fig. I-8. A camada frontal, em geral, é um óxido-semicondutor transparente, degenerado tipo-n com banda proibida larga (E_{05}) para funcionar como janela de

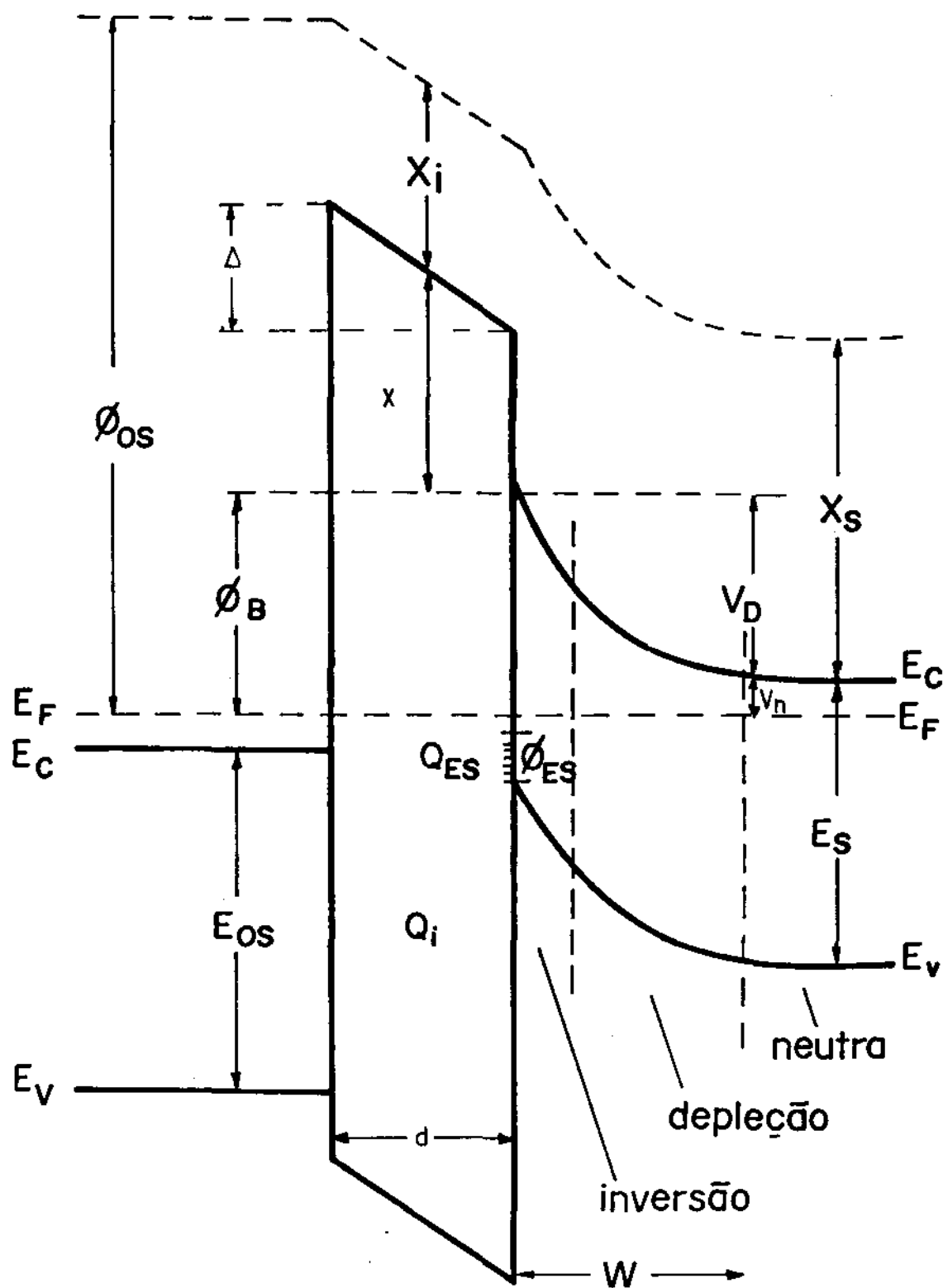


fig. I-8 - Diagrama de banda de energia de uma barreira SIS, mostrando os vários parâmetros envolvidos.

luz, eliminando o inconveniente uso de metais, que são transparentes somente com espessuras muito finas ($\sim 100\text{\AA}$), aumentando assim a resistência série dos dispositivos. Em nosso trabalho, usamos o SnO_2 , cujas propriedades elétricas e óticas serão vistas no Cap. II. O substrato é um semicondutor (tipo-n, na fig.I-8) com banda proibida E_s , e que pode ser dividido em três regiões: a região neutra, onde o campo elétrico é quase nulo; a região de depleção, com densidade de cargas Q_D e a região de inversão, onde ocorre a inversão do tipo-n para o tipo-p, dando origem a uma efetiva função p-n. O isolante é caracterizado por uma permissividade ϵ_i , e uma espessura d . χ_s é a eletroafinidade do semicondutor base; ϕ_{os} a função trabalho do óxido semicondutor; V_d o potencial de difusão; Q_{ES} e Q_i são as densidades de cargas nos estados de superfície e no isolante, respectivamente. ϕ_B é a altura da barreira, medida pelo modelo modificado da diferença de função trabalho. Neste modelo devemos levar em consideração a queda de potencial através do óxido-isolante (Δ). Por uma simples observação geométrica da fig.I-8, conclui-se que:

$$\phi_B = \phi_{os} - \chi_s - \Delta \quad (I-5)$$

onde Δ depende da espessura da camada isolante (d) de sua permissividade (ϵ_i), e das densidades de cargas no isolante nos estados de superfície e na região de depleção, Q_i , Q_{ES} e Q_D respectivamente. Finalmente, ϕ_{ES} é a diferença de energia entre o nível de Fermi e a banda de valência na superfície do semicondutor, antes da formação do contato.

1-3-2 - EFEITOS DOS PARÂMETROS

A otimização de qualquer dispositivo baseia-se no estudo dos parâmetros dos materiais empregados, das condições ambientais e dos processos de fabricação. Nesta seção trataremos de alguns destes parâmetros: a largura da banda proibida; resistividade e orientação cristalográfica do substrato, a camada isolante, a função trabalho do óxido semicondutor, as cargas e estados de superfície.

a) LARGURA DA BANDA PROIBIDA DO SEMICONDUTOR BASE

A largura da banda proibida do semicondutor-base (E_g) afeta diretamente as características básicas de uma célula solar. A corrente de curto circuito dependerá fortemente da associação da banda proibida do semicondutor com o espectro solar (ver fig.1-6). Cada fóton incidente sobre a célula poderá gerar um par elétron-buraco, desde que sua energia seja igual ou superior à banda proibida. A tensão de circuito aberto (V_{ca}) também está limitada por E_g . Como resultado teremos uma largura da banda proibida para o qual a eficiência será máxima. Isto é válido para qualquer estrutura. Cálculos teóricos feitos para barreiras MIS, utilizando Si, InP, e GaAs como substrato, mostram que podemos obter eficiências em torno de 20, 24 e 25 por cento, respectivamente, para o espectro solar AM1 (16, 17). Estes resultados são semelhantes aos calculados para homojunções p-n.

b) RESISTIVIDADE DO SEMICONDUTOR BASE

Alguns parâmetros do semiconductor base dependem de sua resistividade, como a posição do nível de Fermi, o tempo de vida dos portadores (através dos centros de recombinação), o comprimento de difusão dos portadores (devido a variação na mobilidade), o coeficiente de absorção e outros. Estes dois últimos parâmetros contribuem diretamente na corrente de curto-circuito, como se pode ver pela equação (I-6) (18).

$$J_{cc} = qN\alpha L \left(\frac{\exp(-\alpha W)}{1 + \alpha L} - \frac{\exp(-\alpha L)}{(\alpha L)^2 - 1} \right) \times \left(\exp \frac{(- (1 - \alpha L) (L - W)) - 1}{\sinh(L - W)} \right) \quad (I-6)$$

onde α é o coeficiente de absorção e L , o comprimento de difusão dos portadores minoritários. Como L diminui com a dopagem, J_{cc} também diminui. Mais detalhes sobre o comportamento das células com a resistividade do substrato será visto no Cap.IV, quando comentaremos os resultados obtidos em nossos dispositivos.

c) ORIENTAÇÃO CRISTALOGRÁFICA

A densidade de estados de superfície e o tempo de

vida dos portadores minoritários são os principais parâmetros afetados pela orientação cristalográfica.

Os semicondutores com orientação $\langle 111 \rangle$ possuem mais estados de superfície do que os de orientação $\langle 100 \rangle$. Isto pode ser explicado pelo fato de que a densidade de átomos na superfície $\langle 111 \rangle$ é maior do que na $\langle 100 \rangle$ e que a densidade de estados superficiais é proporcional à densidade de átomos na respectiva superfície.

Para o silício tipo-p, o tempo de vida dos portadores minoritários é maior na orientação $\langle 100 \rangle$, enquanto no tipo-n ocorre para a orientação $\langle 111 \rangle$.

Em barreiras superficiais, como no nosso caso, a escolha da superfície é um fator decisivo. As melhores células SIS em silício foram fabricadas com a orientação $\langle 100 \rangle$.

d) A CAMADA ISOLANTE

A espessura da camada isolante é um parâmetro importante na fabricação de uma célula SIS (ou MIS). O efeito desta camada ainda não é bem entendido, de forma que os modelos teóricos divergem entre si. Entretanto, quase todos concordam que o transporte de corrente através dela ocorre por tunelamento (13, 14, 15). Desta forma, a corrente será modulada pela probabilidade de transmissão por tunelamento ou fator de tunelamento, F_t dado por (14):

$$F_t = \exp \left(- \frac{4\pi}{h} (2m)^{1/2} x^{1/2} d \right) \approx \exp (-1,01 x^{1/2} d)$$

$$\approx \exp \left(- x^{1/2} d \right) \quad (I-7)$$

onde h é a constante de Planck, m é a massa de repouso dos elétrons, d a espessura da camada isolante e x é definido como o valor médio da diferença de energia entre a banda de condução do isolante e a banda de condução do semiconductor, na interface (ver fig.I-8). x e d são dados em eV e Å, respectivamente.

Outro efeito atribuído à camada de óxido é a passivação da interface semiconductor-semiconductor, através de um melhor acoplamento dos parâmetros de rede dos dois semicondutores, diminuindo a densidade das "dangling bonds".

A presença de cargas na camada isolante também afeta a queda de tensão nesta camada, modificando a altura da barreira (eq.I-5).

A dependência de V_{ca} , J_{cc} , FF e E_F com a espessura do óxido será vista no Cap. 5 (Resultados e Conclusões).

e) FUNÇÃO TRABALHO DO ÓXIDO-SEMICONDUTOR

A função trabalho do óxido semiconductor (ϕ_{os}) é o parâmetro que mais afeta a altura da barreira (ver eq. I-5). Para se obter uma alta barreira em substrato tipo-n, a função trabalho do óxido-semiconductor deverá ser maior ou igual à soma da eletroafinidade com a banda proibida do semicondu-

tor, e em substrato tipo-p, deverá ser menor ou igual à eletroafinidade do semiconductor base.

Para o silício tipo-p, podemos usar o ZnO e ITO, enquanto para o tipo-n o SnO_2 é um material que atende razoavelmente esta condição.

f) CARGAS E ESTADOS DE SUPERFÍCIE

Cargas e estados superficiais estão sempre presentes nas interfaces óxido semiconductor. Os estados de superfície agem como centros de recombinação e de armazenamento de cargas, e como caminho para tunelamento entre o semiconductor e o óxido semiconductor. As cargas superficiais contribuem no equilíbrio das carga espaciais, quando ocorre a formação da junção metalúrgica, de maneira que podemos aumentar ou diminuir a altura da barreira.

Para as células SIS em substrato tipo-p, as cargas superficiais positivas e os estados de superfície tipo doadores contribuem para aumentar a altura da barreira, enquanto em substrato tipo-n, o benefício ocorrerá com cargas superficiais negativas e estados de superfície tipo aceitadores.

I-3-3 - OS MECANISMOS DE TRANSPORTE DE CORRENTE

São conhecidos vários mecanismos de transporte de corrente. Nesta seção veremos alguns dos mais frequentemente encontrados (fig.I-9).

No mecanismo de emissão termiônica (a), os portadores majoritários ultrapassam a barreira com energia adquirida termicamente, e atravessam a camada isolante por tunelamento. Consideraremos que a probabilidade de transmissão nesta camada é aproximadamente igual a 1. A corrente, em função da tensão, para este mecanismo pode ser escrita como: (9, 12)

$$J_{ET} = A^* T^2 \exp(-\phi_B/KT) (\exp(qV/nKT) - 1) \quad (I-8)$$

onde A^* é a constante de Richardson dado por:

$$A^* = 4\pi q m^* k^2 / h^3 \quad (I-8a)$$

onde m^* é a massa efetiva dos elétrons, k a constante de Boltzmann e h a constante de Planck.

O caminho b representa o mecanismo de tunelamento assistido termicamente (ou emissão de campo termiônico). Os portadores adquirem energia térmica até atingirem níveis onde a barreira é suficientemente fina para que haja tunelamento. A equação $I \times V$ prevista para este caso é da forma (19):

$$J_{EC} = J_s^{EC} \exp(AV) \quad (I-9)$$

onde A e J_s^{EC} dependem de T .

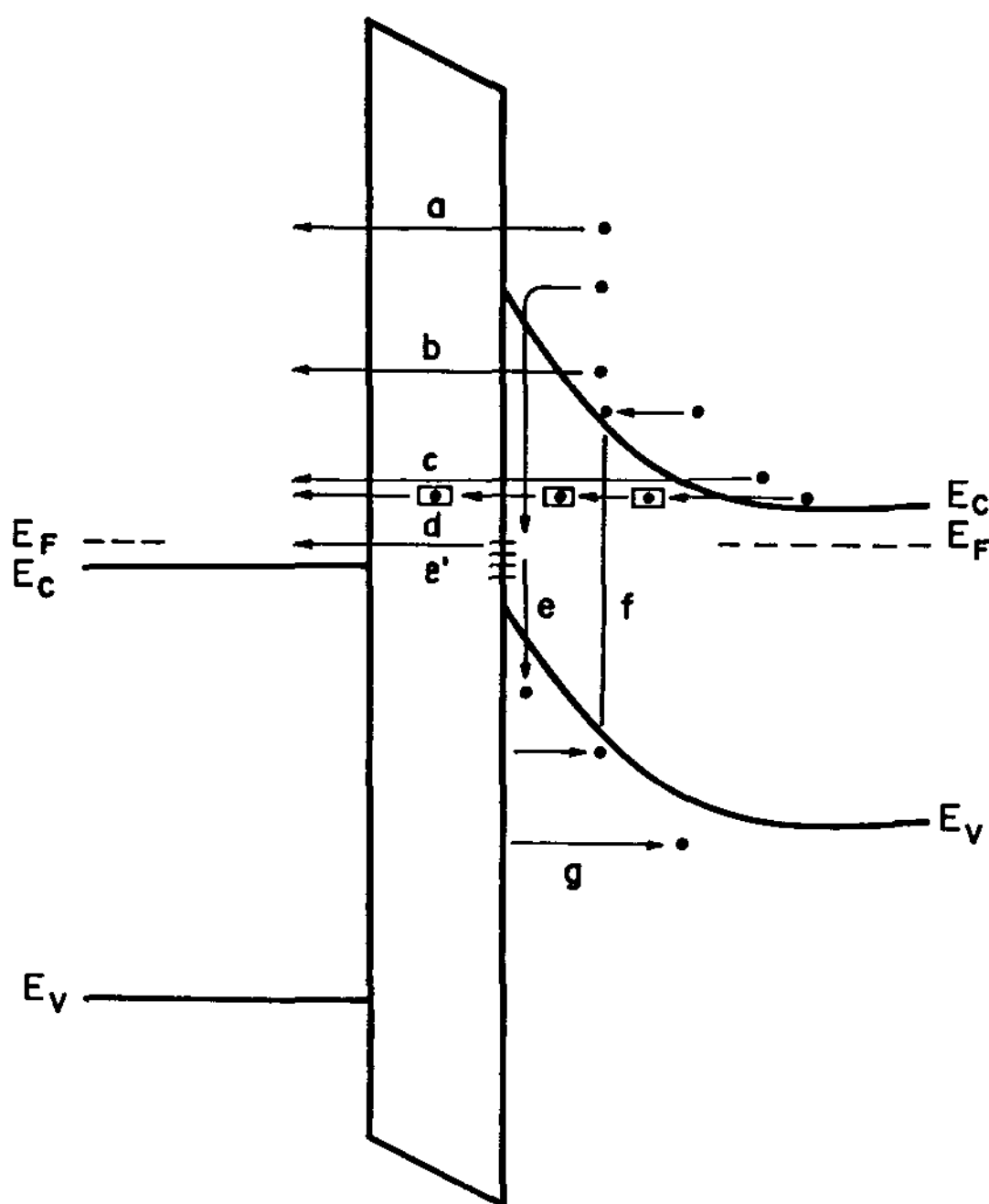


fig. I-9 - Diagrama de banda de energia de células SIS, mostrando alguns possíveis mecanismos de transporte dos portadores.

Se o processo não é assistido termicamente (caminho c), a equação de transporte de corrente é semelhante à equação (I-9), mas $A \neq f(T)$ e J_s^{EC} depende muito pouco de T .

O processo de tunelamento ainda pode ocorrer através de múltiplos passos (d), utilizando-se de alguns níveis de energia da banda proibida. Neste caso, a equação da corrente em função da tensão é da forma (20):

$$J_{TM} = J_s^{TM} \exp(BT) \exp(AV) \quad (I-10)$$

onde J_s^{TM} e A não dependem de T e $B \neq f(V)$.

O mecanismo e representa recombinação através dos estados de superfície. Uma outra alternativa (e') consiste na utilização dos estados de superfície como centro de armazenamento, seguido de tunelamento através do isolante até o óxido-semicondutor.

O caminho f é o de recombinação na região de depleção, e a expressão que descreve este mecanismo é dada por (35):

$$J_{REC} = \frac{qn_i W}{\sqrt{\tau_p \cdot \tau_n}} \left(\exp(qV/2kT) - 1 \right) \quad (I-11)$$

onde n_i é a densidade de portadores intrínsecos, W a largura da região de depleção, τ_p e τ_n são os tempos de vida dos buracos e elétrons, respectivamente.

O transporte de corrente ainda pode acontecer por injeção de portadores minoritários (g). Podemos representar este mecanismo pela equação abaixo (36):

$$J_D = \frac{q D_p P_{no}}{L_p} \left(\exp(qV/nkT) - 1 \right) \quad (I-12)$$

onde D_p , L_p e P_{no} são o coeficiente de difusão, o compri

mento de difusão e a densidade dos portadores minoritários, e $n \rightarrow 1$.

Ainda são possíveis outros mecanismos além dos apresentados neste trabalho, incluindo combinações destes.

C A P Í T U L O I I

O D I Ó X I D O D E E S T A N H O (SnO_2)

Muitos materiais óxido semicondutores foram propostos para a fabricação de células solares de heterojunções, mas pouco deles podem ser utilizados para obtenção de eficiências superiores a 10%. Entre estes se destacam o In_2O_3 , o ITO (óxido de índio-estanho) e o ZnO para substrato de silício tipo-p e o SnO_2 para o tipo-n.

Neste capítulo trataremos das propriedades óticas e elétricas do SnO_2 utilizado em nossas células (ver processo de deposição na seção III-1). Estas propriedades dependem do método de crescimento e da espessura dos filmes.

São conhecidas várias técnicas de deposição de filmes de SnO_2 . Entre os mais usados temos: oxidação de uma camada de estanho ⁽²¹⁾; "sputtering" de estanho, seguido de oxidação ⁽²²⁾; "sputtering" de SnO_2 em uma atmosfera inerte ⁽²³⁾; evaporação de SnO_2 e outras. Os filmes usados neste trabalho foram preparados pelo método clássico do "spray" químico, usando-se uma solução de tetracloreto de estanho e álcool etílico ⁽²⁴⁾.

O SnO_2 é um óxido-semicondutor transparente na região de interesse em aplicações fotovoltaicas. Para filmes com $1\mu\text{m}$ de espessura, depositado sobre vidro, a temperatura de 350°C , a transmitância está em torno de 80% (fig.II-1).

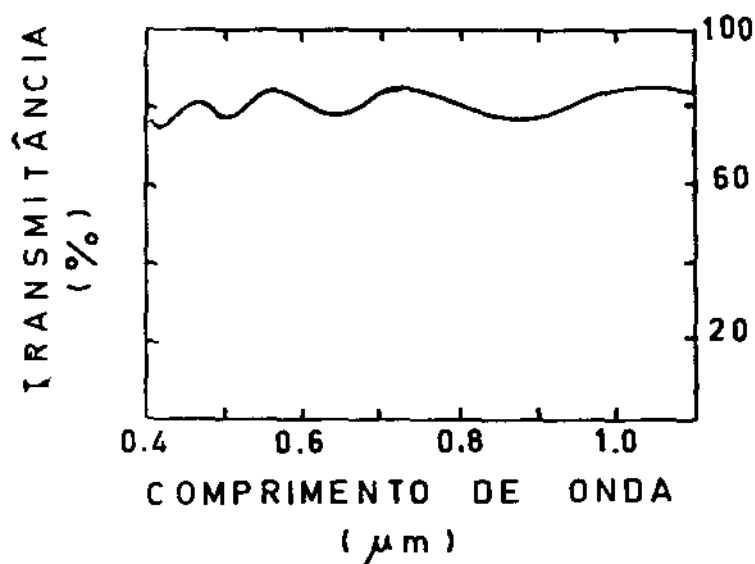


fig. II-1 - Transmitância em função do comprimento de onda incidente para SnO_2 depositado sobre vidro (25).

A banda proibida é de aproximadamente 3,42 eV (26) e sua função trabalho de $4,85 \pm 0,16$ eV (17).

Embora o SnO_2 monocristalino seja isolante, amostras policristalinas são eletricamente degeneradas tipo-n. As curvas da fig.II-2 mostram as concentrações de elétrons livres, a mobilidade e a condutividade para várias temperaturas. A concentração de elétrons livres atinge quase 10^{20} cm^{-3} , e a mobilidade alcança valores relativamente altos na faixa entre 300-400°C. Como resultado, teremos um material com alta condutividade ($\approx 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$), na mesma região de temperatura (300-400°C).

Em temperaturas de deposição do SnO_2 inferiores a 500°C, a hidrólise do tetracloreto de estanho (equação III-1)

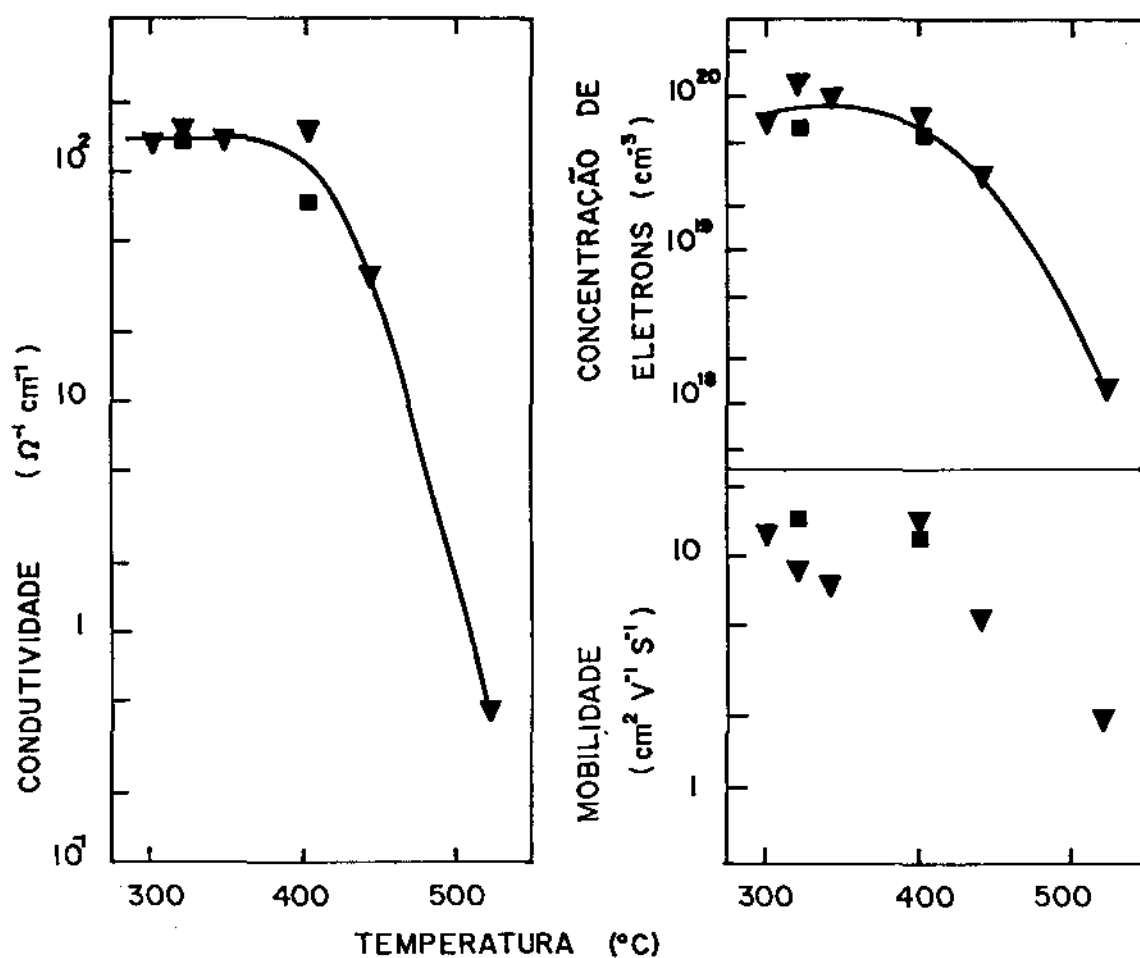


fig. II-2 - Condutividade, Mobilidade e Concentração de elétrons no SnO_2 , em função da temperatura de deposição⁽²⁵⁾

é incompleta e ocorre a inclusão de átomos de cloro e hidrogênio. Medidas SIMS e AES revelam que o conteúdo de cloro aumenta quando se diminui a temperatura de deposição do filme (fig.II-3). Estas impurezas exercem uma função passivadora sobre a superfície do silício através da complementação das chamadas "dangling bonds", reduzindo a velocidade de recombinação superficial de portadores e aumentando a corrente de curto-circuito. Além disso, átomos de cloro podem ser io-

nizados, formando íons Cl^- , compensando desta forma as cargas positivas geralmente presentes em óxidos de silício ou nas interfaces SiO_2 - Si. Esta compensação é importante em estruturas com barreira superficial fabricadas em substratos tipo-n, onde as cargas positivas do SiO_2 diminuem a altura da barreira destas células (27, 28).

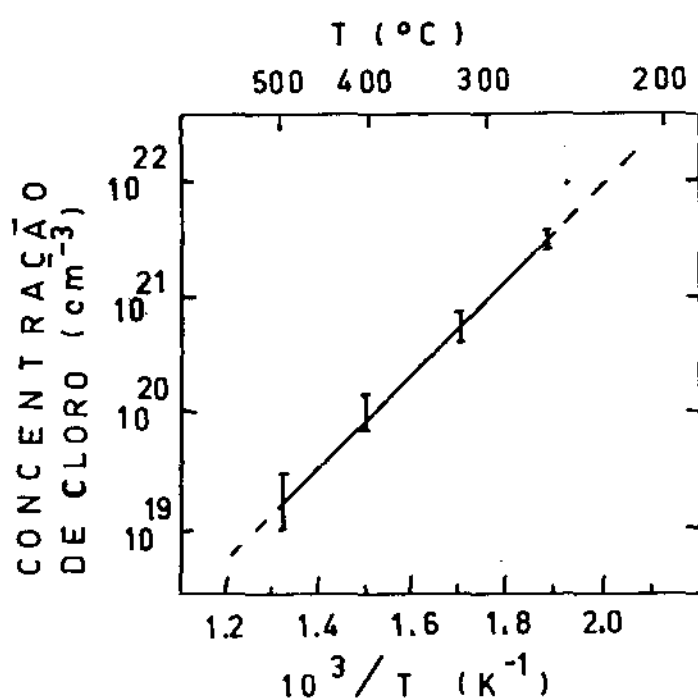


fig. II-3 - Concentração de cloro em função do inverso da temperatura de deposição dos filmes de SnO_2 (29).

A condutividade deste material ainda pode ser melhorada mediante dopagens com Flúor ou Antimônio. Com este propósito, depositamos filmes de SnO_2 sobre silício, de forma a termos uma boa barreira SIS (cap.III), onde a única variável foi a dopagem do SnO_2 com Flúor. Apesar de usarmos um substrato semiconductor, o resultado da medida de resistividade não é afetado por este, pois dispomos de uma barreira

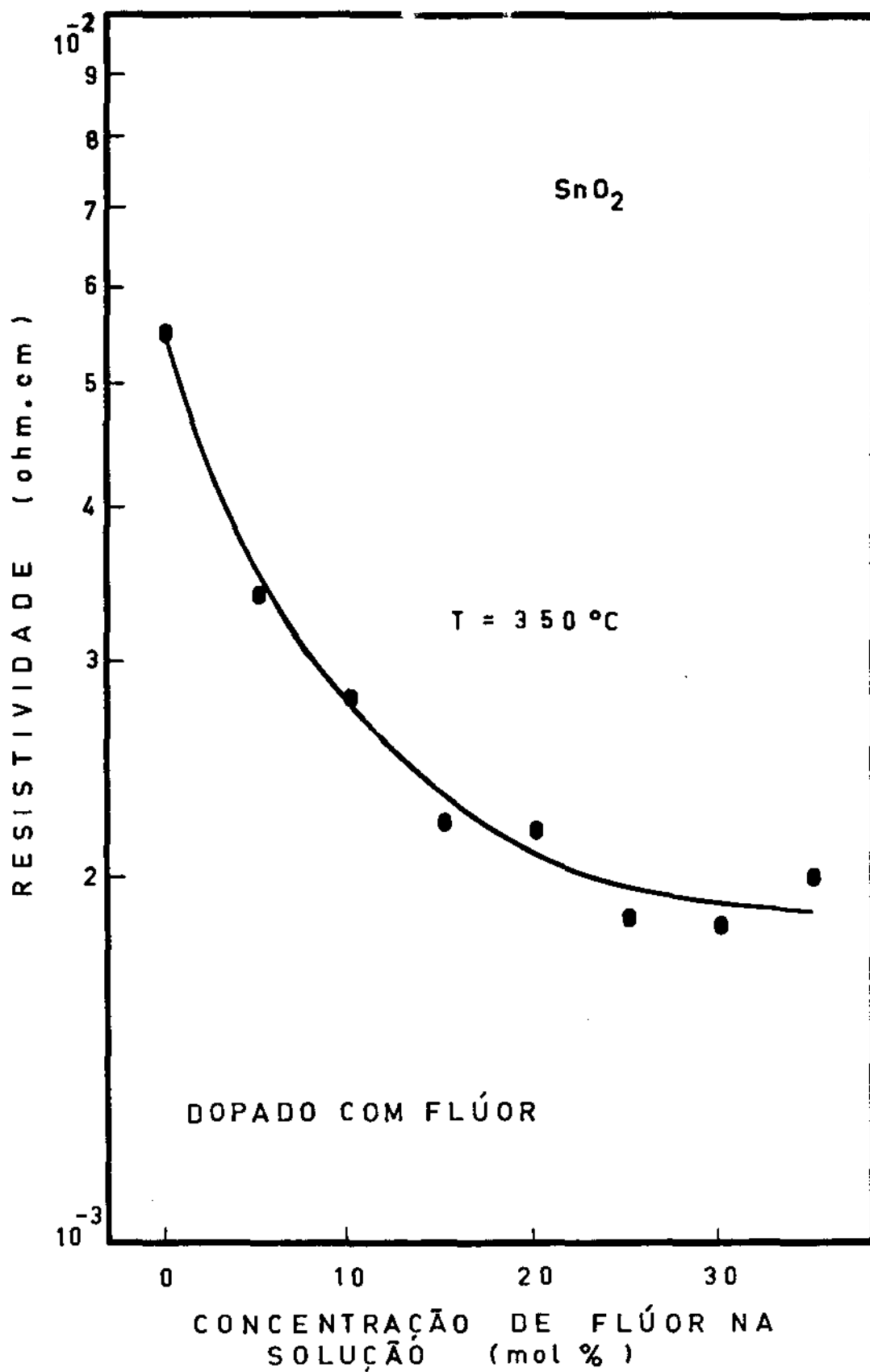


fig. II-4 - Resistividade do SnO_2 em função da dopagem da solução com flúor.

cuja corrente reversa é relativamente baixa. Usamos concentrações de flúor na solução entre 0 - 35mol%. O resultado (fig.II-4) mostra que podemos diminuir a resistividade em aproximadamente meia ordem de grandeza.

O índice de refração do SnO_2 (≈ 2) atende aos requisitos para antireflexão entre ar-silício, de forma que podemos usá-lo como camada antirefletora em células solares. A espessura do filme, para obtermos mínima reflexão de luz monocromática, com incidência normal à superfície, é dada por:

$$d = \frac{(2\ell + 1)\lambda}{n_s \cdot n_{os}} , \quad \ell = 0, 1, 2 \dots \quad (\text{II-1})$$

onde n_s e n_{os} são os índices de refração do semicondutor e do óxido-semicondutor, respectivamente. Para o SnO_2 , $n_{os} \sim 2$

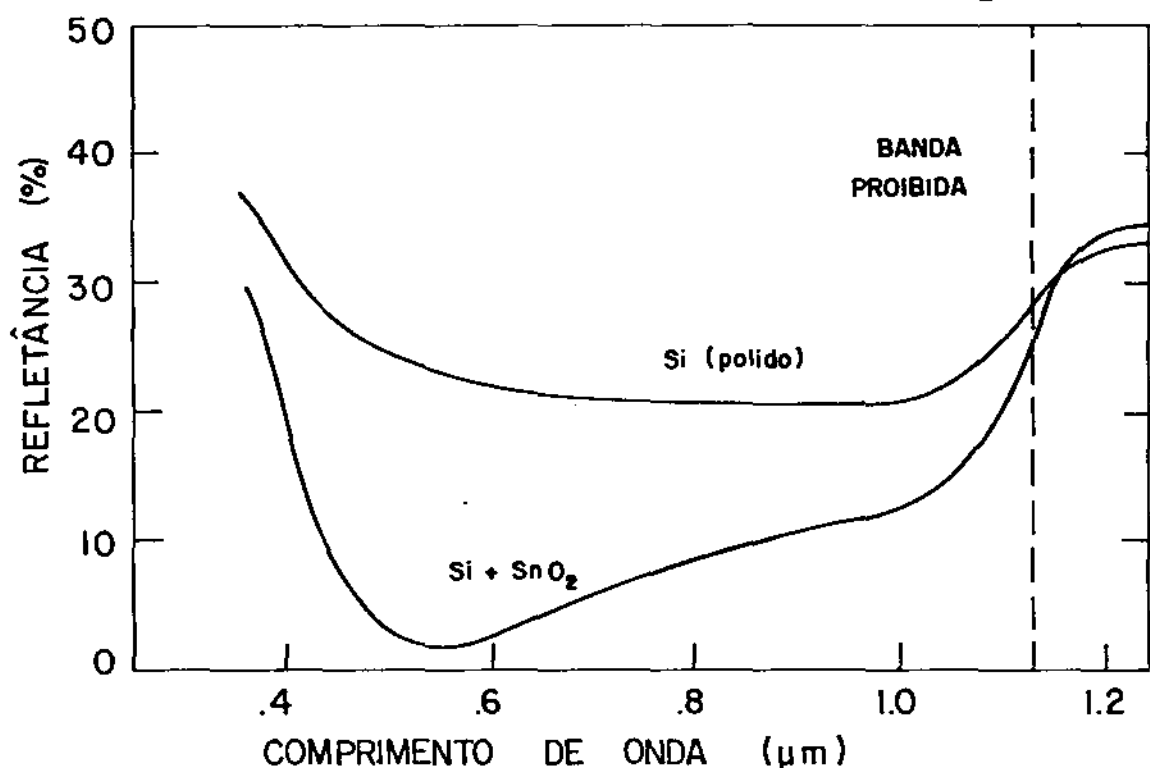


fig.II-5 - Refletância do silício em função do comprimento de onda antes e depois da deposição de uma camada antirefletora de SnO_2 (30).

e para o silício, $n_s \approx 4$. Sob iluminação AM1, deseja-se que este mínimo ocorra em torno de 600nm, onde a densidade de fótons é maior. Neste caso, usando-se a eq. II-1, obteremos uma espessura de aproximadamente 750 Å, para $\lambda = 0$. A figura II-7 mostra a diferença de refletância entre o silício polido, e o silício coberto com uma camada de ~750 Å de SnO_2 . Observa-se que a refletância cai sensivelmente, e que o mínimo está próximo de 600nm.

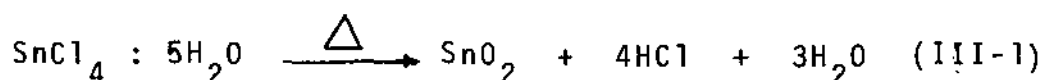
C A P Í T U L O I I I

P R O C E D I M E N T O E X P E R I M E N T A L

Neste capítulo apresentamos o procedimento experimental utilizado na deposição do SnO_2 e na fabricação das células. Serão também mostradas as montagens óticas e elétricas usadas nas caracterizações das amostras.

III-1 - DEPOSIÇÃO DO SnO_2

Os filmes de SnO_2 foram preparados através da reação de hidrólise do tetracloreto de estanho, segundo a equação abaixo:



Esse método é também conhecido como "spray" químico. A solução usada é constituída de tetracloreto de estanho pentahidratado ($\text{SnCl}_4 : 5\text{H}_2\text{O}$) em solução com álcool etílico na concentração de 0.2 Molar.

A reação acima é altamente provável a temperaturas superiores a 500°C . A temperaturas menores, a oxidação do estanho é incompleta, e ocorre inclusão do cloro e hidrogênio na rede. Essas impurezas desempenham um papel importante na superfície das células (ver comentário no capítulo II).

O sistema empregado para a deposição dos filmes

(fig. III-1) consiste de um tubo calibrado, no qual se encontra a solução. O fluxo, controlado por uma válvula, alcança um bocal, unicamente por gravidade, numa taxa de ... 3ml/min. Através de uma outra entrada do bocal, é injetado nitrogênio (N_2) com um fluxo de 7 l/min, o qual conduz a solução em forma de "spray" até uma chapa de aço inox que se encontra aquecida e onde repousa o substrato no qual se deseja depositar o SnO_2 . A reação de hidrólise ocorre sobre a superfície da amostra. A placa de aço é aquecida por um resistor e a temperatura é regulada por um controlador, usando-se um termopar. Os gases residuais da reação são eliminados por um exaustor.

O controle da espessura do filme do SnO_2 sobre os substratos é feito observando a cor apresentada pelo filme, devida à interferência construtiva de algum comprimento de onda. Depositamos filmes com $\sim 750\text{\AA}$ de espessura, onde se tem a menor reflexão no comprimento de onda em torno de 600nm (ver Cap.II). Nesta espessura, o filme apresenta coloração azul, correspondente a primeira ordem de interferência construtiva dos comprimentos de onda correspondente à cor azul. Usamos este método pela sua simplicidade e eficiência, considerando que não existe necessidade de um controle rígido, dispensando assim o uso de aparelhos de medidas sofisticados.

III-2 - FABRICAÇÃO DA ESTRUTURA $SnO_2/SiO_2/(n)Si$

O material base utilizado na fabricação das células foi o silício monocristalino (da WACKER), tipo-n,

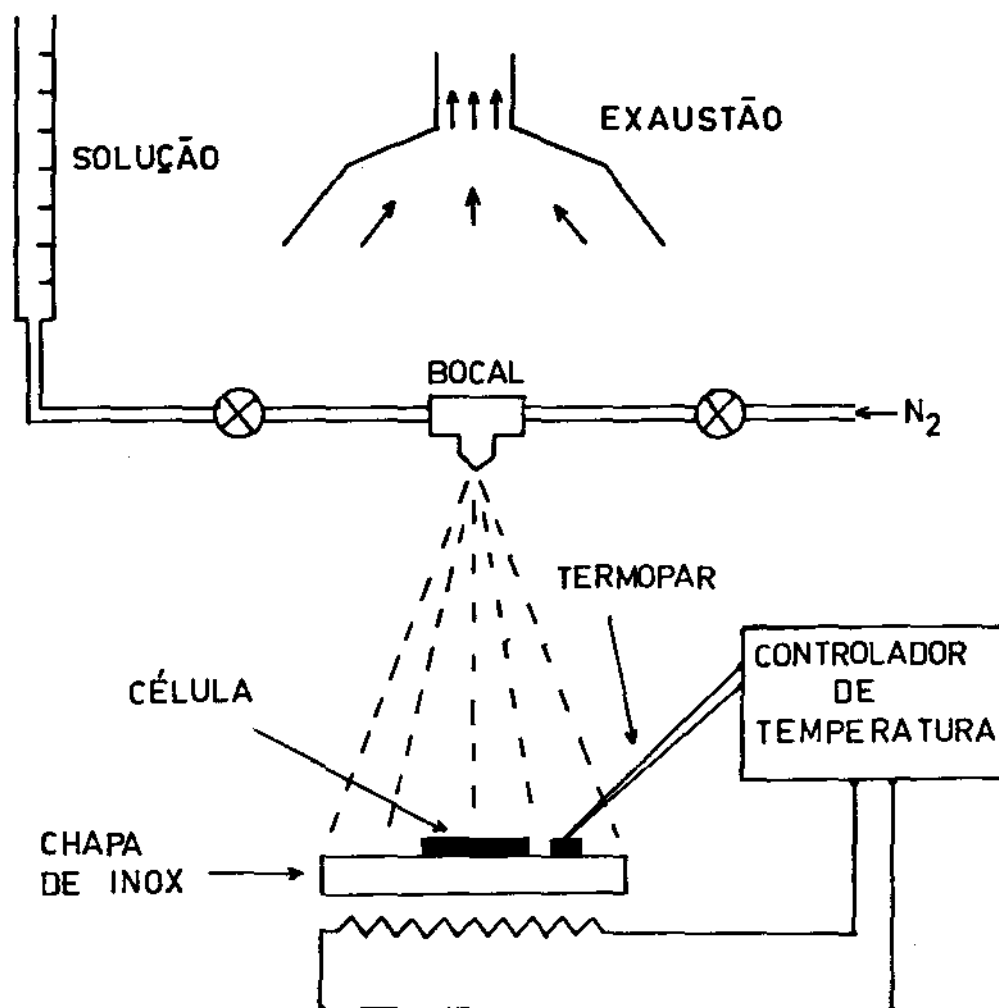


fig.III-1 - Sistema utilizado na deposição de SnO_2 pelo método do "spray" químico.

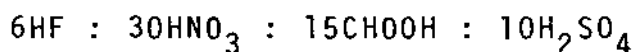
polido em uma das faces e com espessura em torno de $400\ \mu\text{m}$.

O diagrama da fig. III-2 mostra as etapas seguidas na confecção das células, as quais passaremos a expor:

a) Inicialmente é feita uma limpeza das lâminas de silício, para eliminar quaisquer sujeiras orgânicas pre

sentes na superfície, as quais fatalmente prejudicariam os processos seguintes. A limpeza é constituída das seguintes etapas: 1) lavagem das lâminas com tricloroetileno quente em ultrasom, por duas vezes, durante dois minutos; 2) lavagem com acetona quente em ultrasom, 2 vezes, 2 min.; 3) álcool etílico quente em ultrasom, 2 vezes, 2 min.; 4) água deionizada (D.I.) em ultrasom, 2 vezes, 2 min.; 5) lavagem em uma solução com os seguintes componentes e concentrações: $5H_2O:H_2O_2:NH_4OH$, em volume, durante 20 min., (limpeza orgânica propriamente dita); 6) água D.I. em ultrasom, 3 vezes, 2 min.; 7) secagem com nitrogênio seco (N_2). Todos os componentes químicos usados nesta e nas demais etapas, foram do tipo P.A. e RPE, em lugar dos de grau eletrônico, que embora produzam células melhores, são caros e importados;

b) Após a limpeza acima, é feita uma decapagem isotrópica utilizando a seguinte solução de ácidos:



em volume. Esta etapa visa decapar uma camada de aproximadamente $20 \mu m$ de espessura, com o objetivo de eliminar defeitos na superfície provenientes de processo industrial de corte e polimento das amostras de silício. Dez minutos são suficientes para decapar $40 \mu m$ de silício ($20 \mu m$ de cada lado), à temperatura ambiente.

c) Após a decapagem, é feita uma difusão com fósforo, realizada em um forno, com tubo de quartzo, a $900^\circ C$, durante uma hora, obtendo-se uma camada de silício n^+ , onde será formado um contato ôhmico na face não polida. Este é um processo que envolve alta temperatura, e portanto, indesejável, pois além de dispendioso, a utilização de altas

temperaturas empobrece as características elétricas do silício como o comprimento de difusão e o tempo de vida dos portadores. Entretanto este processo pode ser evitado, pois sua única função é fornecer uma superfície para o contato ôhmico, não contribuindo portanto, na formação da junção. Este processo pode ser substituído por um outro que não envolva altas temperaturas, por exemplo, evaporação de uma liga de Au-Sb (com 0.1% de Sb), e recozida a uma temperatura inferior a 500 °C em atmosfera inerte, utilizando argônio ou nitrogênio. O processo de difusão foi utilizado porque dominamos a tecnologia e dispomos de todos os equipamentos e materiais necessários.

d) Como a difusão ocorre nas duas interfaces do substrato, é necessário decapar a camada n^+ da face polida. Para isto, protejemos a face não polida com pixe comum, em lugar de fotoresiste e que, embora seja melhor, é mais caro, pelo fato de envolver técnicas mais avançadas. O pixe pode ser colocado a quente ou dissolvido em tricloroetileno e depositado com um pincel sobre a superfície do silício. O fato de o pixe conter bastante sujeiras, prejudica um pouco a qualidade da superfície no momento em que estiver sendo feita a decapagem da face polida, que é realizada imergindo a amostra na mesma solução ácida do item b, durante 2 min. O pixe é facilmente removível, usando-se tricloroetileno.

e) A limpeza que antecede ao crescimento do óxido isolante é bastante crítica. Por este motivo, realizamos uma limpeza orgânica e inorgânica, consistindo em lavar as lâminas nas seguintes soluções: repetições dos passos de 1 a 6 do processo (a); 7) Ácido fluorídrico, 40%, 1min.; 8) Água deionizada, 3 vezes, 2min; 9) Solução com as seguintes con-

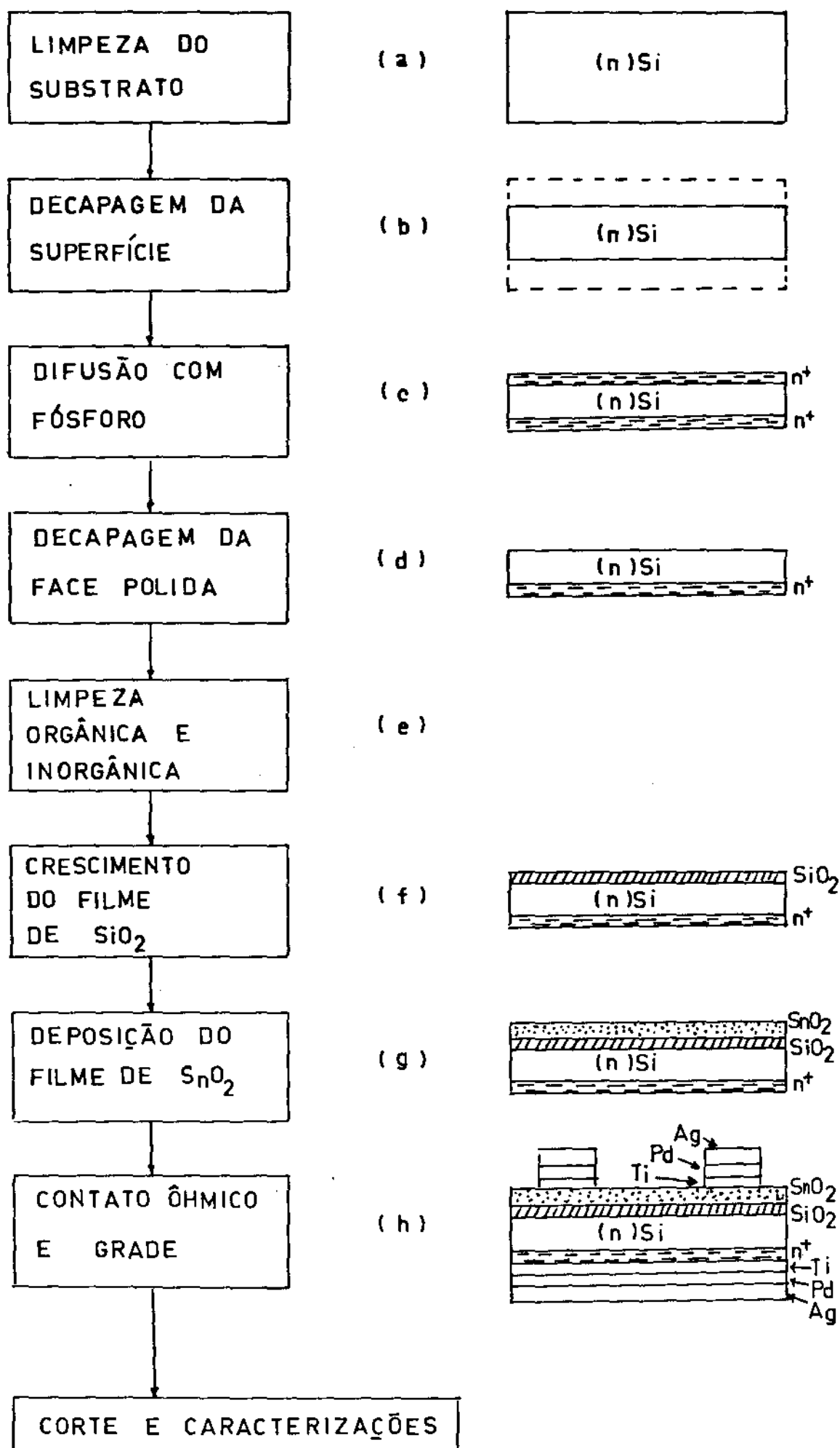


fig. III-2 - Representação esquemática das etapas seguidas na fabricação das células $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/(\text{n})\text{Si}$.

centrações e componentes: $8\text{H}_2\text{O} : 2\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HCl}$, em volume (limpeza inorgânica); 10) Água deionizada em ultrasom, 3 vezes, 2 min.; 11) Água deionizada em cascata, durante 10 min. e 12) secagem com nitrogênio seco.

Esta limpeza deve ser feita com todo o cuidado, em capela de limpeza fina, e cujo ar atmosférico esteja livre de poeiras.

f) Imediatamente após a limpeza acima, crescemos uma fina camada de SiO_2 em um forno, com tubo de quartzo, a 430°C em atmosfera de oxigênio seco. Não dispomos de meios de medir esta espessura. Baseados na teoria, e em alguns resultados experimentais (31, 32, 33), acreditamos que esta espessura está entre $10 - 30\text{\AA}$. O limite inferior é aproximadamente a espessura do óxido crescido naturalmente à temperatura ambiente e o superior corresponde à espessura para a qual começa a haver limitação da fotocorrente. Em nosso caso, fizemos o controle deste parâmetro pelo tempo de crescimento.

g) Sobre o óxido de silício, depositamos o SnO_2 , com $\sim 750\text{\AA}$ de espessura, a 350°C , conforme descrição na seção III-1.

h) Após a deposição do SnO_2 , está formada a barreira SIS. Resta apenas os contatos metálicos para a coleta dos portadores. As metalizações dos contatos foram realizadas em uma evaporadora a uma pressão inferior a 10^{-5} torr e consistiu de $\sim 300\text{\AA}$ de titânio, $150\text{\AA}$ de paládio e $0.5\mu\text{m}$ de prata. O titânio (Ti) foi utilizado pela sua propriedade de boa aderência tanto com o SnO_2 quanto com o silício. A prata (Ag) por ser um bom condutor (mas não adere bem ao si

lício) e o paládio (Pd) foi usado pela sua propriedade de passivação da junção Ti-Ag, pois este contato é eletroquimicamente instável (34).

III-3 - MONTAGENS PARA AS MEDIÇÕES

III-3-1 - MEDIDAS DA CORRENTE X VOLTAGEM

As medidas corrente (I) x voltagem (V) no escuro e sob iluminação, fornecem bastante informações, e são imprescindíveis nas caracterizações de qualquer célula. Através destas medidas podemos calcular os parâmetros básicos (V_{ca} , I_{cc} , FF e E_F), os mecanismos de transportes dos portadores, resistência série e paralela, entre outros.

Para realizar estas medidas construímos um simulador solar (fig.III-3), constando basicamente de uma lâmpada de tungstênio-halogênio, um sistema de resfriamento da lâmpada e da base de apoio das células, e sistema de filtro de água. A intensidade do feixe de luz é controlada por uma fonte de tensão D.C., e o sinal da corrente é levado a um conversor $I \rightarrow V$, e em seguida é graficado em um registrador X-Y.

Como a simulação do espectro solar não é boa, medíamos sempre a corrente de curto-circuito diretamente no sol, por volta das 12 horas, com céu limpo, utilizando uma célula SOLAREX da qual conhecíamos a corrente de curto-circuito para a radiação AM1 (em $100\text{mW}/\text{cm}^2$). Com este resultado traçávamos a correspondente curva IxV no simulador solar,

considerando a corrente de curto-circuito medida no sol.

SIMULADOR SOLAR

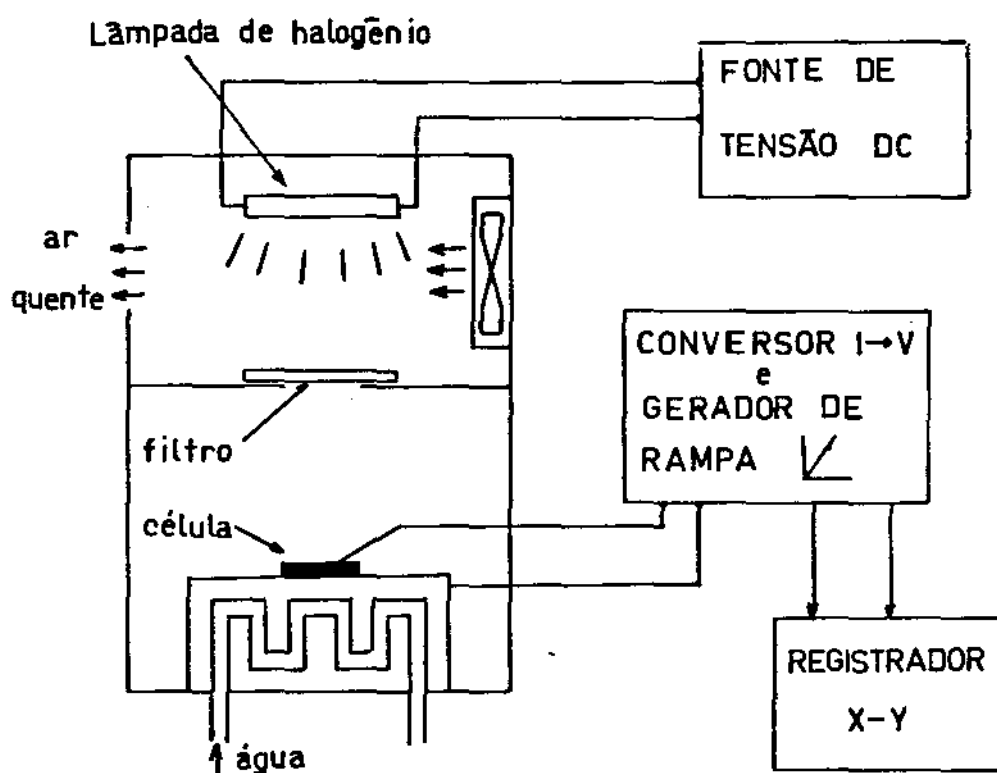


fig. III-3 - Sistema utilizado nas medidas $I \times V$ sob iluminação, e no escuro (lâmpada desligada).

III-3-2 - RESPOSTA ESPECTRAL

Através da resposta espectral, é possível determinar se a célula atende as condições do espectro de luz no qual ela irá funcionar. Por exemplo, nas aplicações terrestres deseja-se que a melhor resposta seja em torno de 600nm (cap.II), enquanto que em satélites artificiais será em um outro comprimento de onda. Outras informações podem ser re-

tiradas através destas medidas como comprimento de difusão dos portadores minoritários, corrente de curto-circuito, etc.

Para medir a resposta espectral, montamos um sistema (fig.III-4) consistindo de um monocromador (onde usa-

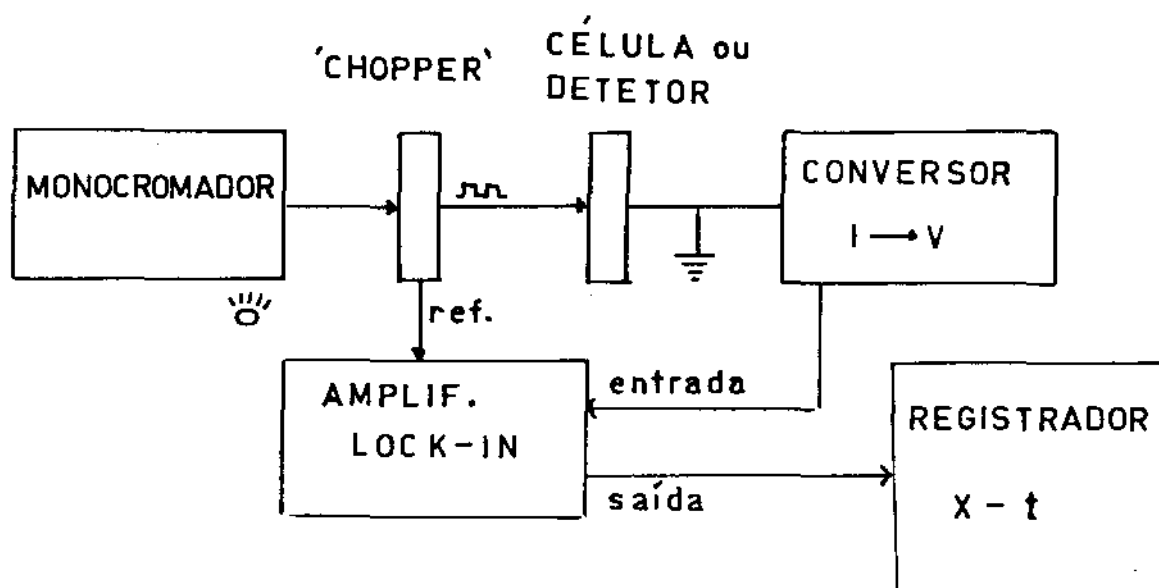


fig. III-4 - Sistema utilizado nas medidas de resposta espectral.

mos uma lâmpada de quartzo-halogênio de 250W como fonte de luz). O feixe de luz é chaveado (para produzir pulsos de luz com frequência conhecida) e depois incide sobre a célula ou detector que se deseja medir. O sinal passa por um conversor $I \rightarrow V$ e é levado ao amplificador "Lock-in" e, finalmente, graficado por um registrador $X-t$.

III-3-3 - CAPACITÂNCIA

As medidas de capacitância deste trabalho foram realizadas com o objetivo de calcular a altura da barreira das células fabricadas.

Na montagem utilizada (fig.III-5) a célula é polarizada por um gerador de rampa. Sobre esta polarização é adicionado um sinal de frequência e amplitude conhecidas. A corrente passa por um conversor $I \rightarrow V$ e é levado a um "Lock-in" (modelo 124A, EG&G PARC) onde é feita a separação do sinal de capacitância, defasado em 90° do sinal condutivo e, finalmente, é graficado em um registrador X-Y.

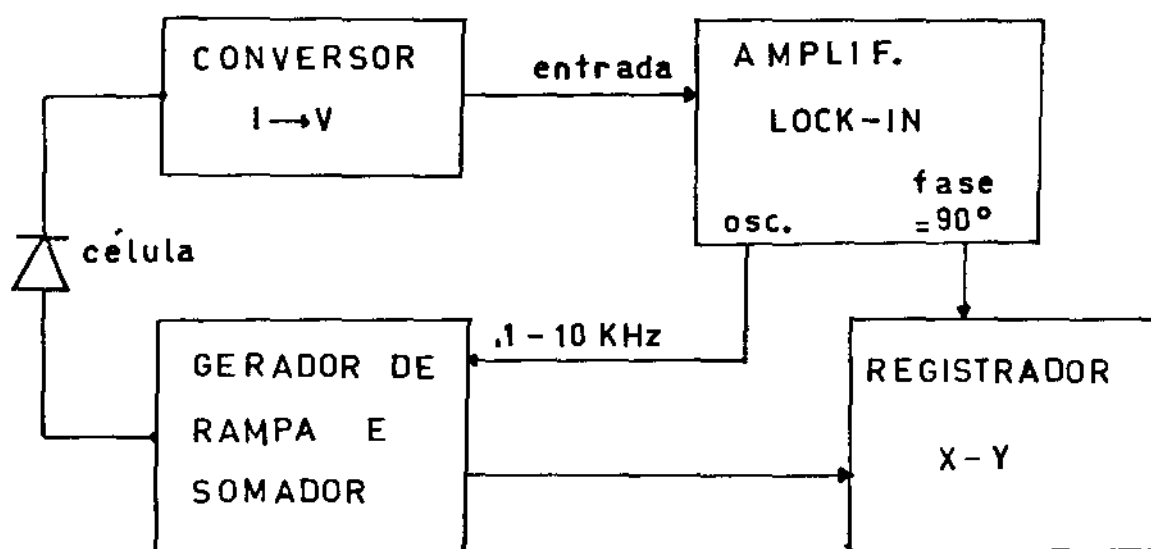


fig. III-5 - Sistema utilizado nas medidas de capacitância.

C A P Í T U L O I V

R E S U L T A D O S E C O N C L U S Õ E S

Neste capítulo trataremos dos resultados obtidos com as células $\text{SnO}_2 / \text{SiO}_2 / (\text{n})\text{Si}$ fabricadas, ao mesmo tempo em que apresentaremos as conclusões dos comportamentos observados.

Serão vistas na seção 1, as características básicas de conversão fotovoltaica (V_{ca} , J_{cc} , FF e E_F). Na seção 2 apresentaremos os resultados e efeitos das resistências série e paralela. A resposta espectral será vista na seção 3, enquanto os resultados de capacitância serão mostrados na seção 4. Trataremos dos mecanismos de transporte de corrente na seção 5 e, finalmente, na seção 6, daremos as conclusões finais deste trabalho.

IV-1 - CARACTERÍSTICAS BÁSICAS

Obedecendo o processo descrito na seção III-2, fabricamos células em substratos de silício tipo-n (WACKER), orientação (100), com área aproximadamente de 1 cm^2 , onde depositamos uma grade com 5 dedinhos (fig. IV-1), cuja configuração de área metalizada não foi otimizada, tendo-se em vista que o trabalho focaliza a qualidade da junção SIS.

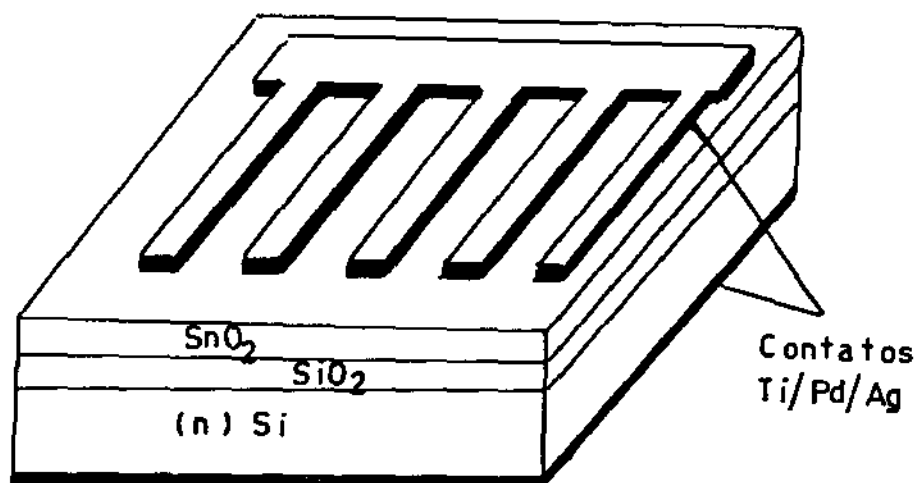


fig. IV-1 - Aspecto geométrico das células $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/(\text{n})\text{Si}$.

IV-1-1 - EFEITOS DA DOPAGEM COM FLÚOR NO SnO_2

No cap. II, mostramos que a resistividade do SnO_2 diminui (na faixa estudada) quando aumentamos a concentração de flúor na solução usada para a deposição dos filmes. Entretanto, surge a pergunta: qual a concentração de flúor que fornece a maior eficiência? Para resolver este problema, de interesse na otimização dos dispositivos, fabricamos uma série de células, cuja única diferença é a concentração de flúor na solução do SnO_2 . Usamos as mesmas concentrações utilizadas para estudar o SnO_2 dopado com flúor (fig.II-4). Os resultados estão mostrados na fig. IV-2. Observamos que a fotocorrente praticamente não varia com a dopagem. A tensão de circuito aberto inicialmente cresce, provavelmente relacionada à passivação realizada pelo flúor na interface $\text{SiO}_2 - \text{Si}$. Após atingir um máximo, V_{ca} começa a decrescer lentamente em função da degradação de algumas propriedades do SnO_2 , quando aumentamos a dopagem. Por exemplo, a função trabalho certa-

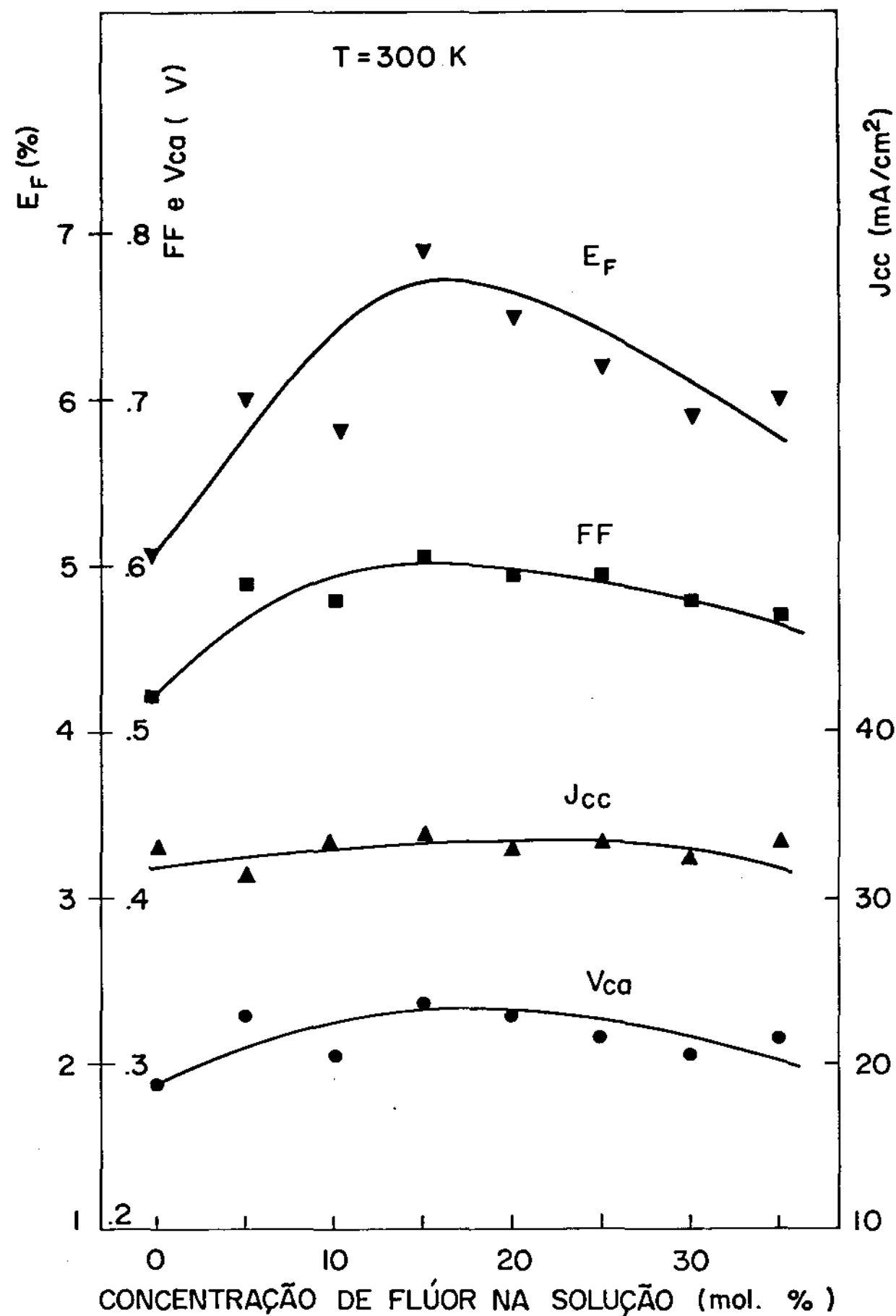


fig. IV-2 - V_{ca} , J_{cc} , FF e E_F das células SIS, em função da concentração de flúor na solução usada para a deposição do SnO_2 .

mente será modificada com a inclusão do flúor na estrutura do SnO_2 , com consequências diretas na altura da barreira (eq.1-5). O fator de forma inicialmente aumenta e depois diminui vagarosamente. O crescimento é explicado pela diminuição da resistividade do SnO_2 com a dopagem, enquanto a queda do FF está associada à queda de V_{ca} na mesma região. A eficiência é o produto de V_{ca} , J_{cc} e FF (eq.1-2), e cresce como consequência do aumento em V_{ca} e FF, e diminui pela degradação dos mesmos. Através destes resultados, observamos que a concentração de flúor que fornece os melhores resultados está em torno de 15 mol.% e não em concentrações maiores, como poderíamos esperar, pela observação dos resultados mostrados na fig. II-4.

IV-1-2 - EFEITOS DA RESISTIVIDADE DO SUBSTRATO

Continuando o processo de otimização, fabricamos uma série de células, cuja única variável intencional é a resistividade do silício. Estudamos uma faixa de aproximadamente 4 ordens de grandeza, entre $\sim 60 \text{ohm.cm}$ a 10^{-2}ohm.cm (ou seja, N_D entre $\sim 10^{14} \text{cm}^{-3}$ a $\sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$). O resultado pode ser visto na fig. IV-3.

A corrente de curto-circuito é aproximadamente constante no início e depois começa a decrescer. Isto é explicado pela degradação do comprimento de difusão dos portadores, através da inclusão de impurezas, centros de recombinação, etc, associados ao aumento da dopagem. A tensão do circuito aberto também tem um comportamento semelhante. Teoricamente V_{ca} deveria aumentar com N_D (quando N_D aumenta, a corrente

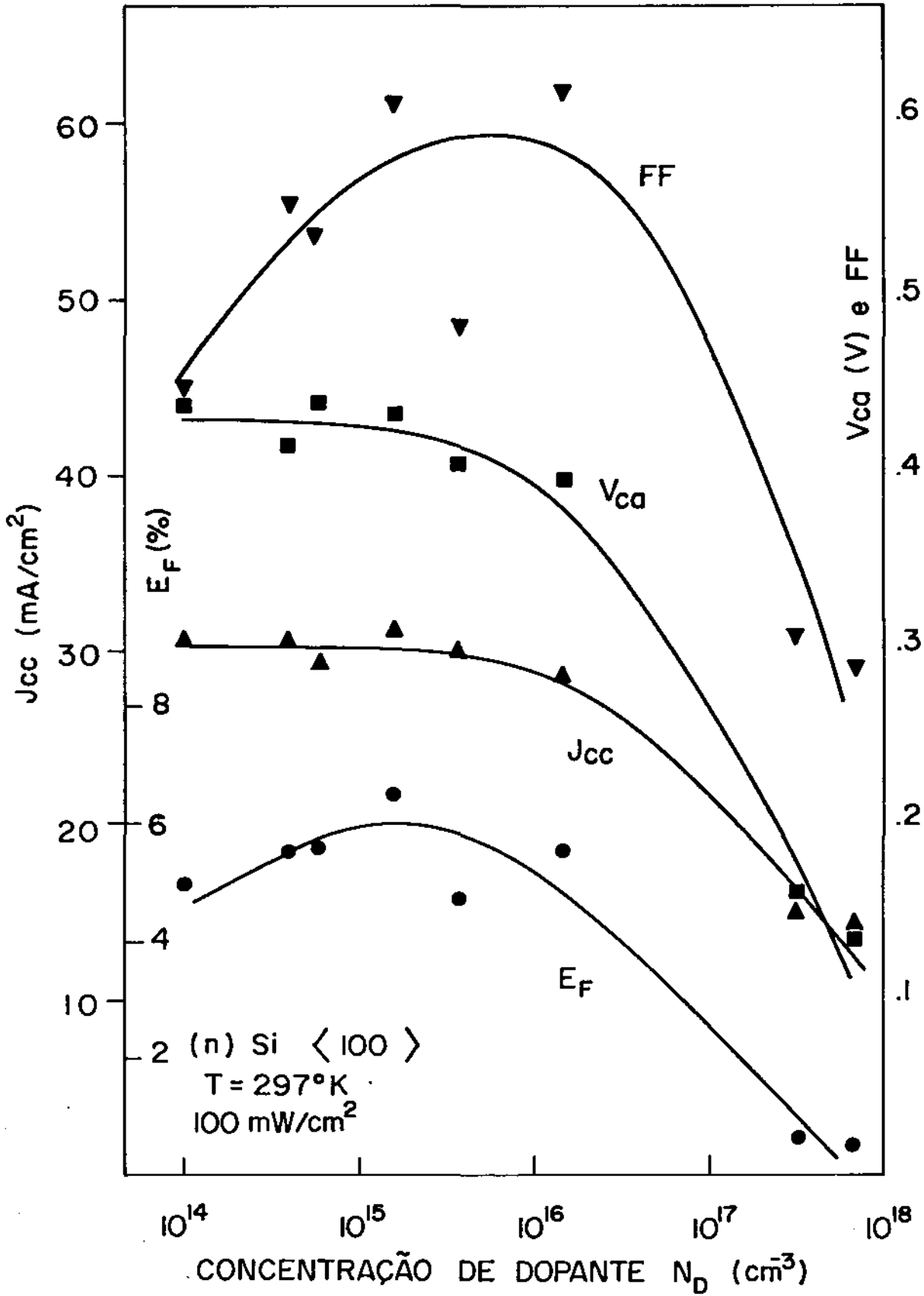


fig. IV-3 - V_{ca} , J_{cc} , FF e E_F das células SIS, em função da concentração do dopante, N_D , do silício.

de saturação de difusão diminui, como consequência, V_{ca} torna-se maior). O fato de não observarmos este comportamento pode estar relacionado à qualidade da célula, mais precisamente ao grau de passivação da junção. Como pode ser visto na fig. IV-3, estas células possuem baixa eficiência (entre 5 e 7%), o que atribuímos à fraca passivação da interface. A queda de V_{ca} está associada também à degradação do comprimento de difusão. O fator de forma inicialmente cresce devido à diminuição da resistência série com a dopagem do substrato, e depois cai como consequência do mesmo comportamento da tensão de circuito aberto (V_{ca} está relacionada com FF, de forma que quando V_{ca} cresce, FF também aumenta). A eficiência é o resultado dos três parâmetros anteriores, ou seja, inicialmente sobe, associada ao fator de forma e depois de atingir um máximo decresce como consequência da degradação dos outros três parâmetros (FF, V_{ca} e J_{cc}).

Dos resultados acima mostrados, concluímos que a resistividade apropriada para a fabricação de nossas células está em torno de 2 - 3 $\Omega \cdot \text{cm}$.

IV-1-3 - EFEITOS DA CAMADA ISOLANTE

Utilizando os resultados acima, fabricamos células em substrato de silício, tipo-n, orientação (100), com resistividade em torno de 2 - 3 $\Omega \cdot \text{cm}$ e, utilizando SnO_2 dopado com flúor na concentração de 15 mol.% (na solução). Desta vez o parâmetro variável é o tempo de crescimento do óxido-isolante. Utilizamos os seguintes tempos de crescimento (a 430°C): 0, 10, 20, 25 e 33 minutos. Para cada tempo foram fabricadas

3 ou 4 células, sobre a mesma pastilha de silício. O processo usado está descrito na seção III-2.

A fig. IV-4 mostra um aspecto das curvas I x V das células fabricadas (nestas curvas tomamos valores de J_{cc} iguais para todas as células. Este fato é aproximadamente verdadeiro, como pode ser visto na fig. IV-5).

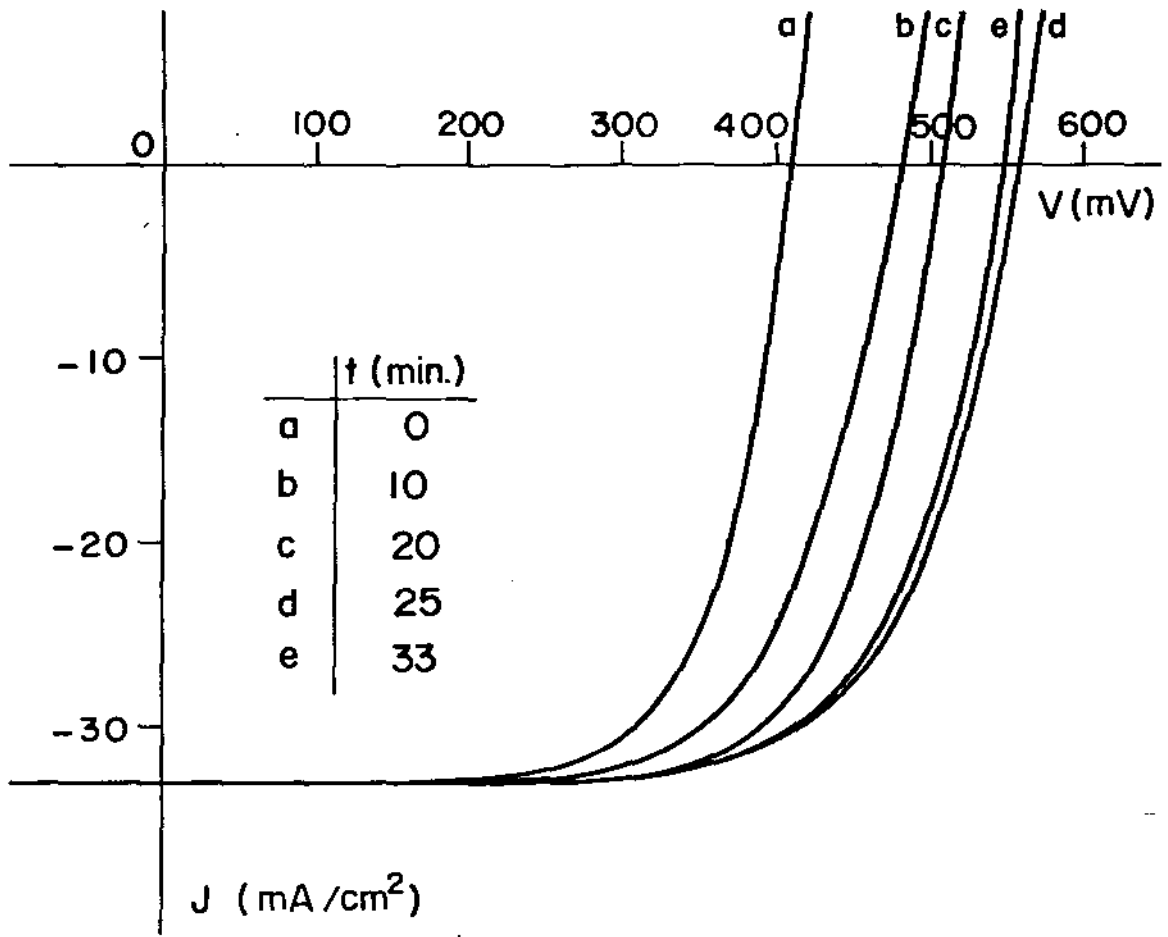


fig. IV-4 - Características I x V sob iluminação das células SIS, em função do tempo de crescimento do óxido isolante.

Verifica-se que a principal variação está na tensão de circuito aberto e que as diferenças são relativamente grandes,

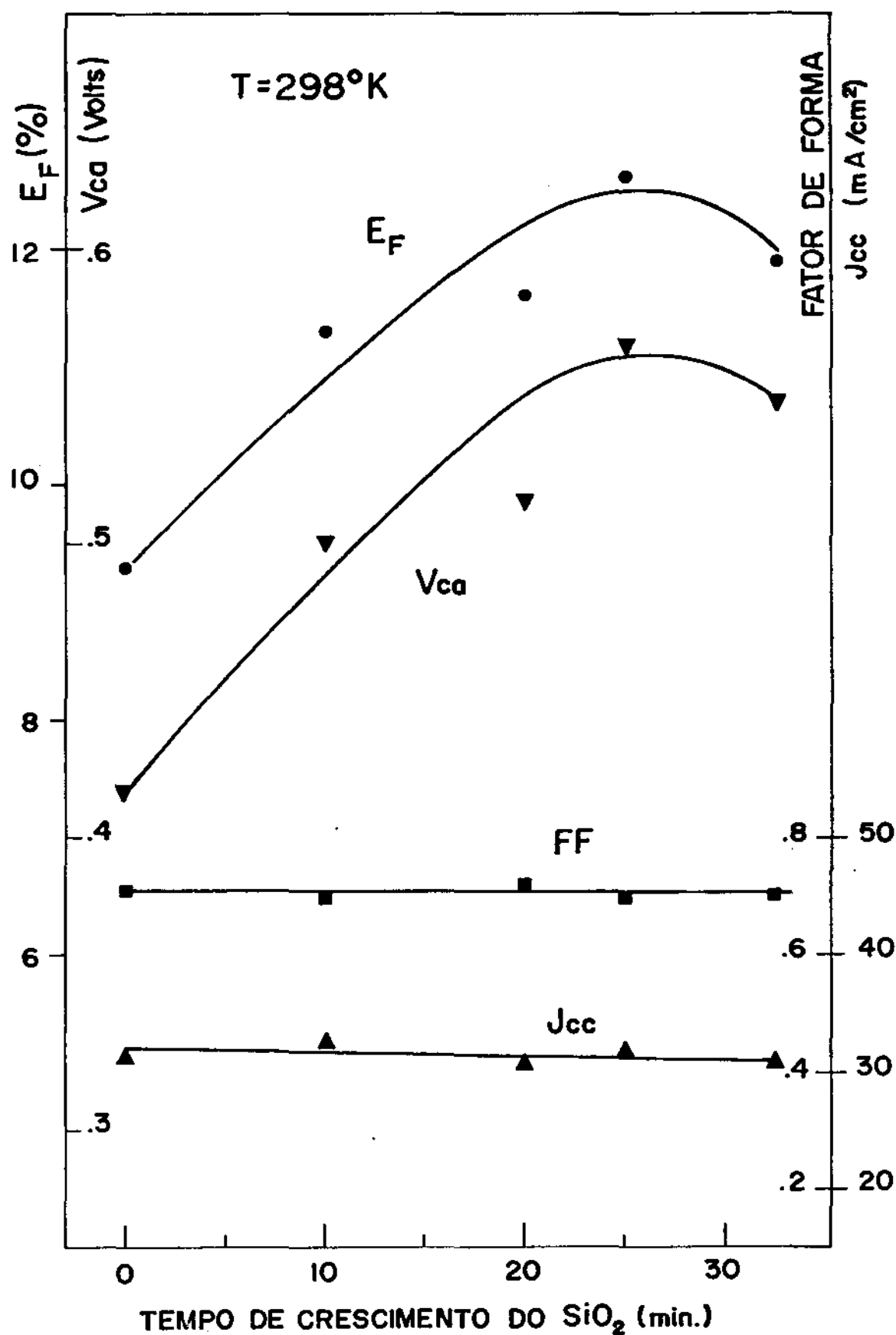


fig.IV-5; - V_{ca} , J_{cc} , FF e E_F em função do tempo de crescimento do SiO_2 . AM1 ($100 \text{ mW}/\text{cm}^2$).

abrangendo uma faixa de quase 200mV. O resultado geral para V_{ca} , J_{cc} , FF e E_f está mostrado na fig. IV-5.

Através desta figura, podemos observar que a corrente de curto-circuito e o fator de forma são aproximadamente constantes na faixa por nós estudada. Espera-se que, se aumentarmos o tempo de crescimento, J_{cc} e FF tenderão a cair devido ao aumento da resistência série com a espessura do óxido isolante. A tensão do circuito aberto aumenta sensivelmente até atingir um máximo, a partir de onde começa a cair. A eficiência tem um comportamento semelhante ao de V_{ca} atingindo um máximo no tempo de crescimento correspondente a a 25 minutos. (Voltaremos a comentar sobre o comportamento de V_{ca} nas seções seguintes).

Um dos melhores resultados de nossas células está mostrado na fig. IV-6, na qual obtivemos $V_{ca} = 566\text{mV}$, $J_{cc} = 33,3\text{mA/cm}^2$, FF = 69,2% e eficiência de 13,1% (área ativa) sob radiação AM1 (100mW/cm^2). Estes resultados são comparáveis aos obtidos normalmente em junções p-n.

A fig. IV-7 mostra uma comparação entre a corrente de escuro e a corrente sob iluminação (defasada de um fator igual à fotocorrente). Observa-se que as curvas não se acoplam, como consequência da não idealidade da célula, como a alta resistência série presentes em nossos dispositivos (ver seção IV-2).

IV-1-4 - EFEITO DA TEMPERATURA

O comportamento de V_{ca} , J_{cc} , FF e E_f em função da

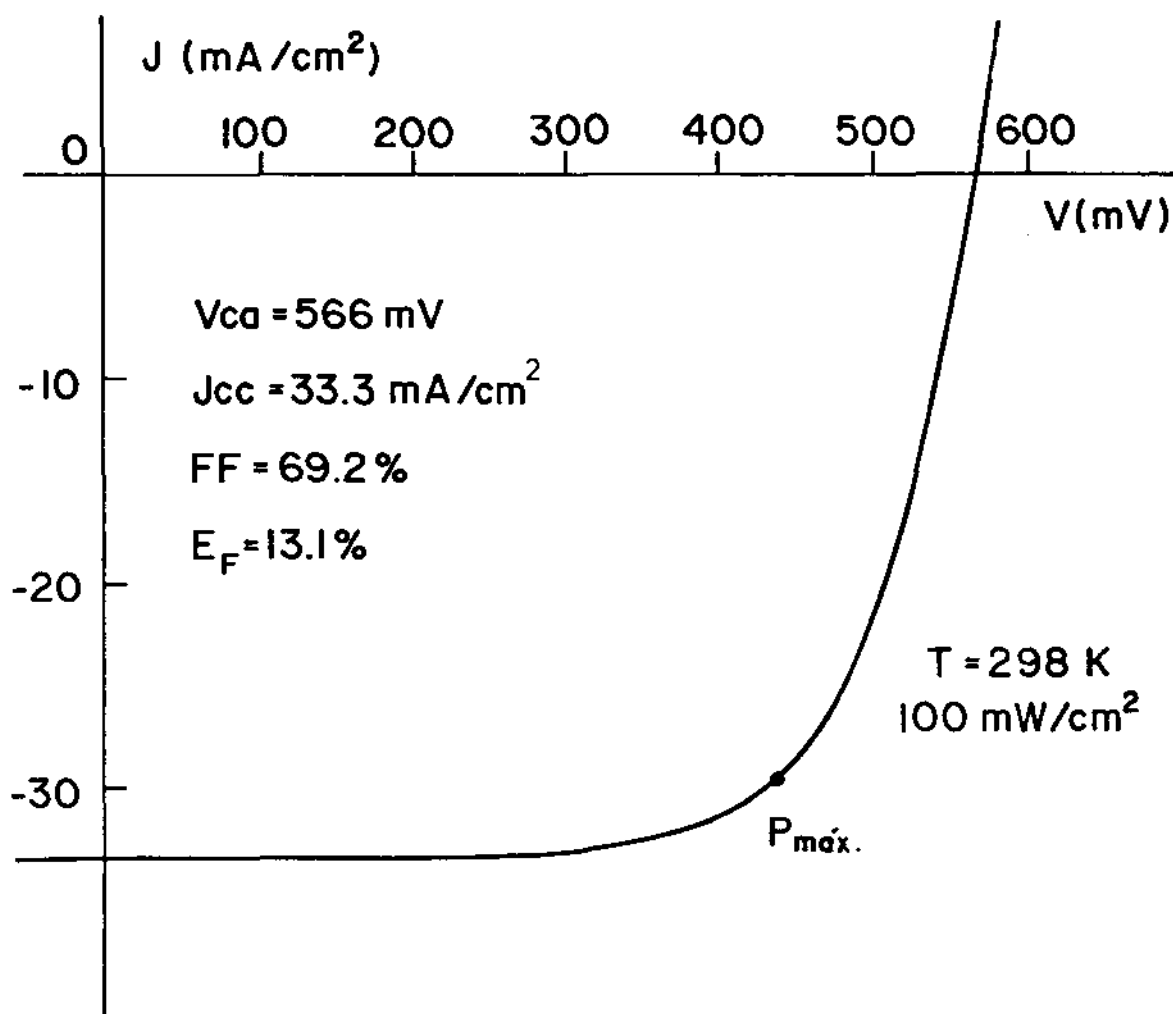


fig. IV-6 - Característica $I \times V$ sob iluminação AM1, mostrando os valores de V_{ca} , J_{cc} , FF e E_F para uma de nossas melhores células (amostra 2D4).

temperatura foi medido na faixa entre 124 - 372K (fig.IV-8), para o espectro AM1 (100 mW/cm^2). A fotocorrente é praticamente constante. Isto é explicado porque o comprimento de difusão e o coeficiente de absorção (ver relação $J_{cc} = f(L, \alpha)$, equação I-6) são pouco dependentes da temperatura. Além disso, se o comprimento de difusão é relativamente grande, pequenas variações em seu valor só alteram a eficiência de coleção dos fótons na região do infravermelho, onde a densidade

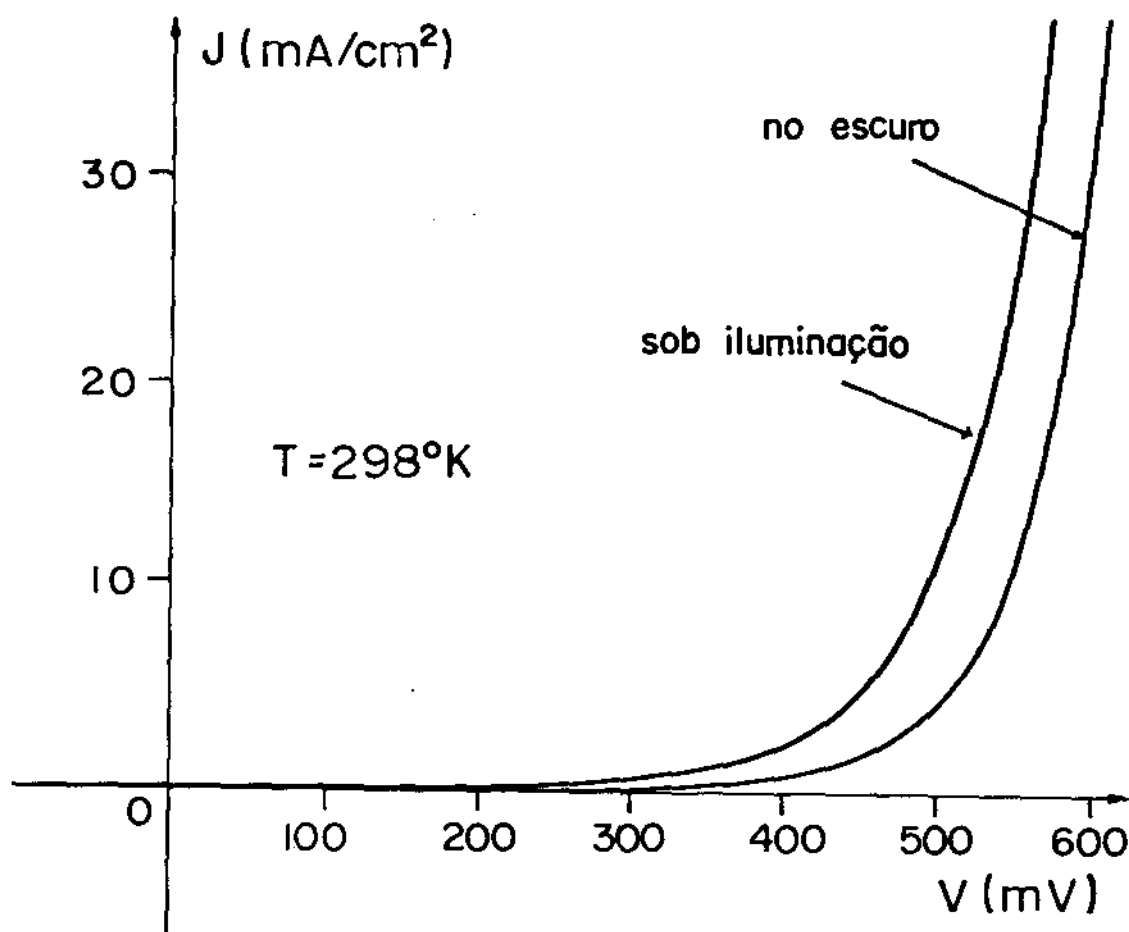


fig. IV-7 - Comparação entre a corrente no escuro e corrente sob iluminação (defasada de um fator igual à fotocorrente).

de fótons é pequena comparada à região do visível. Em nossas células, o comprimento de difusão deve ser grande, tendo-se em vista a elevada corrente de curto-circuito (ver fig. IV-6), cabendo, portanto, a explicação acima. A tensão de circuito aberto tem um comportamento linear, decrescente com a temperatura. Esta queda está relacionada com o aumento na corrente de escuro e com a variação da banda proibida do silício. O fator de forma também diminui devido ao correspondente com

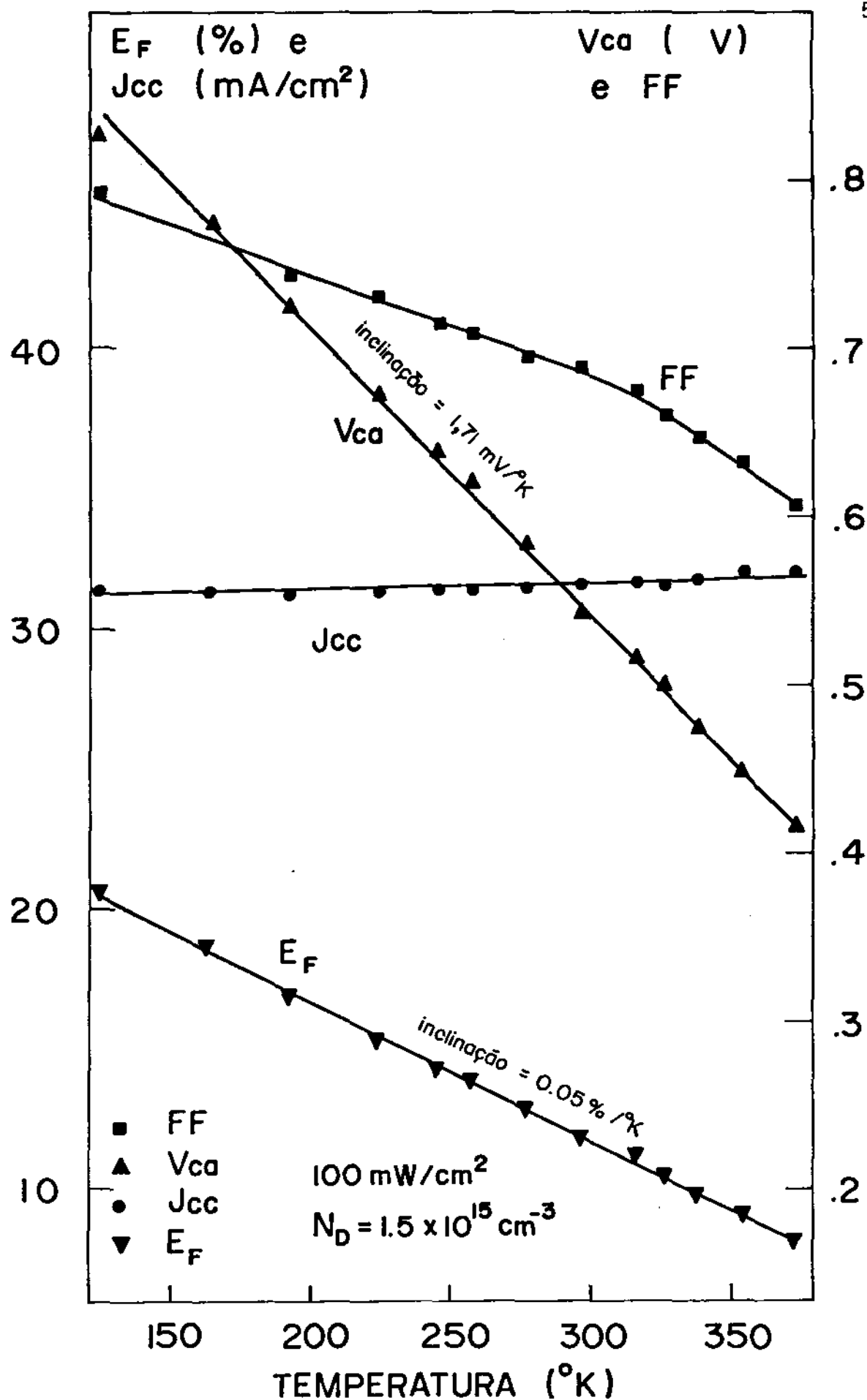


fig. IV-8 - O efeito da temperatura sob os parâmetros básicos das células.

portamento de V_{ca} . A eficiência é o resultado do produto de FF , J_{cc} e V_{ca} , sendo assim E_F diminui com o aumento da temperatura. As inclinações das curvas para V_{ca} e FF são $1,71\text{mV/K}$ e $0,05\%/K$, respectivamente. Estes valores concordam razoavelmente bem com a teoria, que prevê valores de $2,3\text{mV/K}$ e $0,07\%/K$, respectivamente, em células $\text{ITO/SiO}_2/(\text{p})\text{Si}$ (37,38).

IV-2 - RESISTÊNCIA SÉRIE E PARALELA

IV-2-1 - RESISTÊNCIA PARALELA

As medidas de resistência paralela foram realizadas utilizando-se as mesmas montagens usadas nas medidas de corrente em função da tensão, no escuro (esquema da figura III-3, sem iluminação)

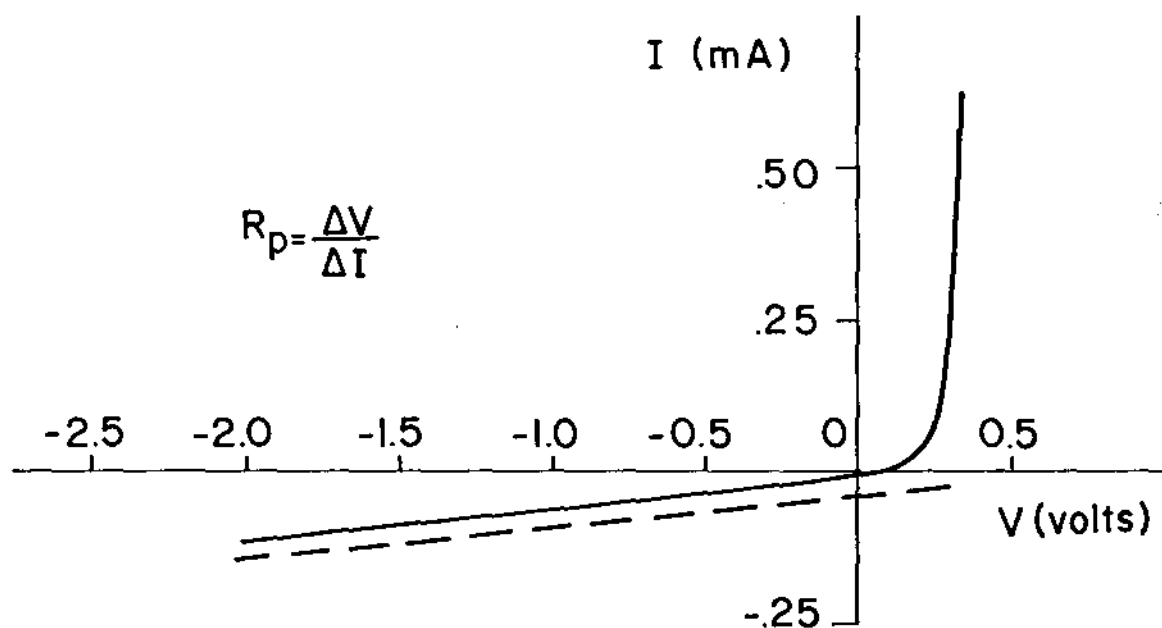


fig. IV-9 - Método utilizado nas medições de resistência paralela das células.

A resistência paralela (R_p) é calculada através da inclinação da curva IxV (no escuro) da região reversa (ver fig.IV-9). Calculamos R_p para todas as células da série com diferentes tempo de crescimento do óxido isolante (fig.IV-11a). Através da observação destes resultados, verificamos que não existe uma tendência de variação da resistência paralela com a espessura do óxido. O valor médio é superior a 10^4 ohm, ou seja, suficientemente elevado, de modo a não interferir no fator de forma e nem na tensão de circuito aberto.

IV-2-2 - RESISTÊNCIA SÉRIE

Para as medidas de resistência série (R_s), usamos o método de Handy (39). Para isto, utilizamos a montagem da fig.III-3. Este método consiste em obter medidas IxV com diferentes intensidades de luz e sobre cada curva marca-se um ponto, de forma que todos eles estejam igualmente separados da corrente de curto-circuito (em nosso caso, usamos esta diferença de 3,75mA). A resistência série é fornecida através da inclinação da reta que passa por estes pontos (fig.IV-10). Os valores obtidos por este método estão mostrados na fig. IV-11b (em função do tempo de crescimento do SiO_2). Estes valores são relativamente altos e são atribuídos à resistividade do substrato, do SnO_2 , do SiO_2 e dos contatos metálicos.

Medimos a resistência dos contatos através do seguinte procedimento: cortamos algumas células, de maneira a deixar todos os 5 dedinhos separados. Medimos, então, a resis

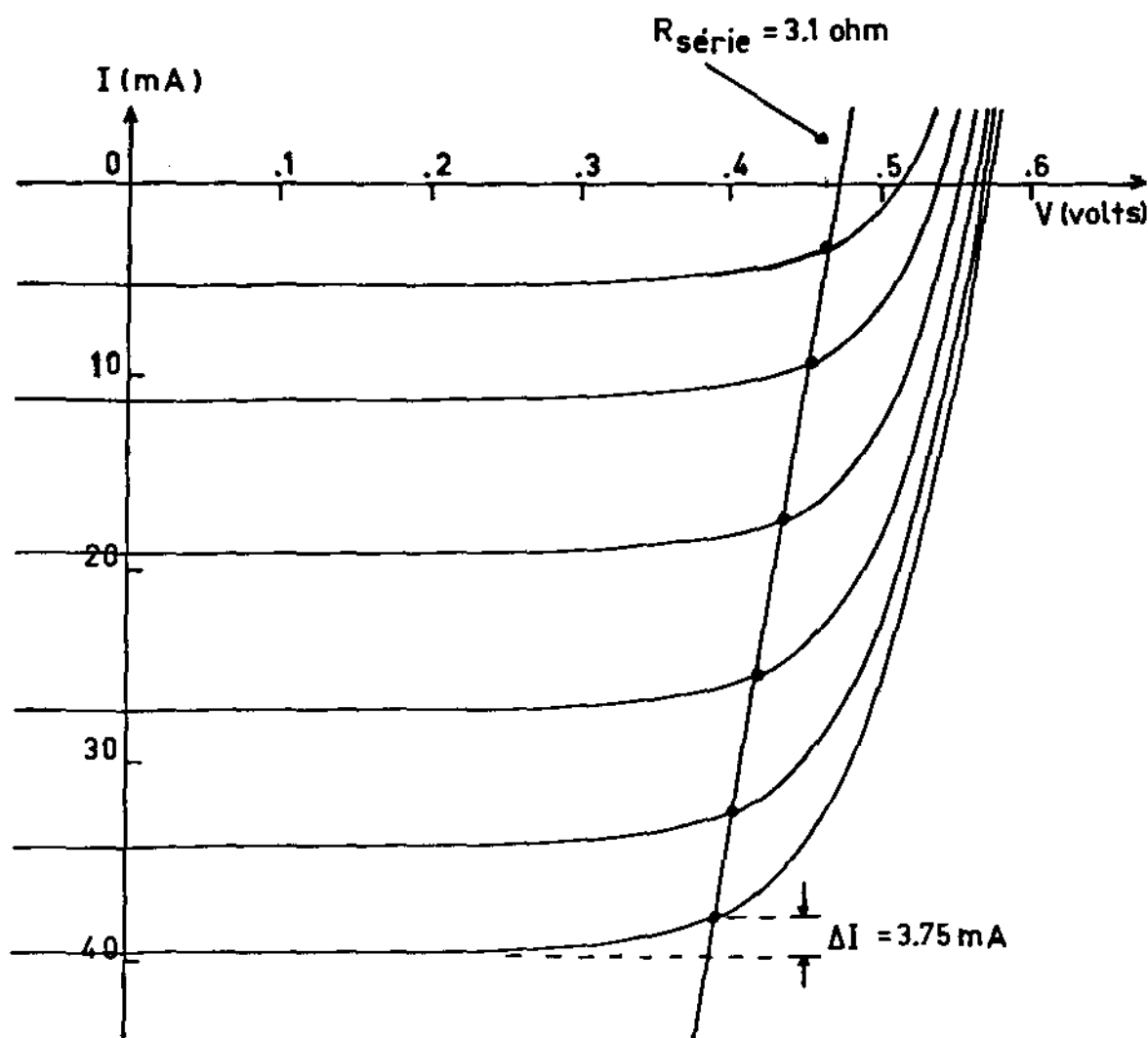


fig. IV-10 - Método de Handy para medir a resistência série de células solares.

tência entre todos os dedinhos. Plotando-se estes resultados, obtêm-se uma reta (fig.IV-12), cuja interseção com o eixo da resistência fornece o valor correspondente a 2 vezes a resistência de contato de cada dedinho. Dos valores calculados, deduzimos que a resistência de contato de cada célula é inferior a 0.1 ohm. O que mostra que temos um bom contato. Isto se deve à associação Ti/Pd/Ag dos contatos metálicos da grade (ver comentários na seção III-2).

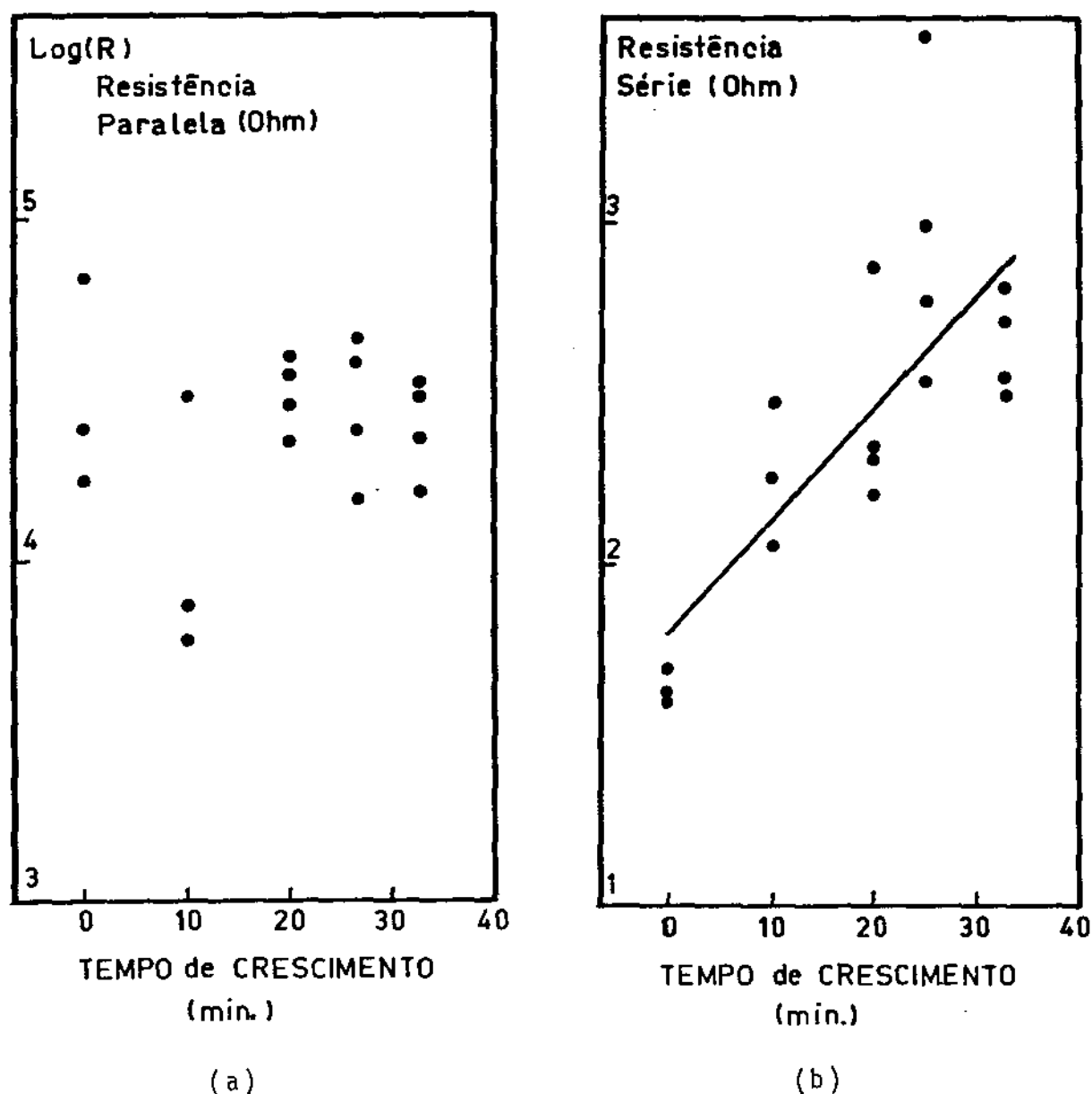


fig. IV-11 - Resistência paralela (a) e Resistência série (b) em função do tempo de crescimento do óxido isolante (área das células - 1 cm^2).

O substrato, com resistividade entre 2 - 3 ohm.cm, contribui com uma resistência série em torno de 0.1 ohm.

Conhecendo a distribuição dos dedinhos, a resistividade e a espessura do SnO_2 , calculamos a resistência série atribuída ao SnO_2 . Obtivemos um valor em torno de 1,2 ohm por célula.

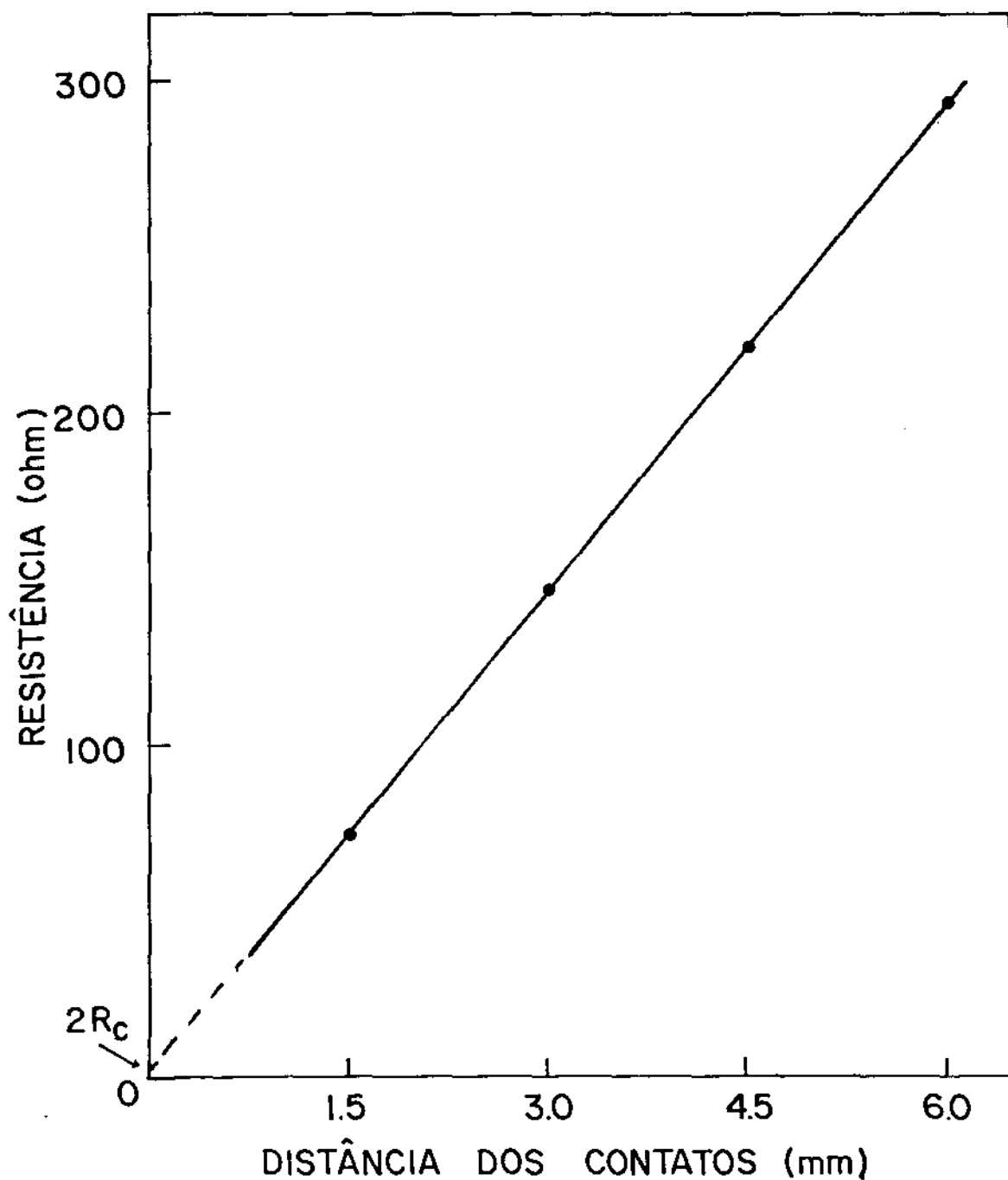


fig.IV-12 - Método utilizado para medir a resistência de contato dos dedinhos

Os três parâmetros acima contribuem com menos de 1,4 ohm de resistência série das células. O restante atribuímos à resistência da camada isolante. (SiO_2). Esta contribuição cresce à medida que aumentamos a espessura destas camadas, ou seja, com o aumento do tempo de crescimento do óxido

isolante, como pode ser visto na fig. IV-11b.

Como se mostra na fig. IV-5, a tensão de circuito aberto aumenta com o tempo de crescimento do SiO_2 , entretanto, o fator de forma não segue o mesmo comportamento, como era esperado. Isto acontece porque a resistência série também aumenta, eliminando este efeito (além disso o fator de idealidade também aumenta, ver seção 5).

O efeito da resistência série no fator de forma e, conseqüentemente, na eficiência pode ser apreciado através da fig. IV-13. A curva em traços longos (a) representa a mesma da fig. IV-6 e a curva em pontos ligados (b) representa a mesma curva anterior, eliminada a resistência série. A curva b foi obtida utilizando-se um método que elimina o efeito da resistência série. Este método consiste em traçar curvas $I \times V$ com diferentes intensidades de luz e a cada curva associar um ponto dado por: (J_{cc}, V_{ca}) . Invertendo-se esta curva, obtém-se a corrente no escuro da junção, sem a resistência série. Com a curva obtida (defasada por um valor igual à corrente de curto-circuito), calculamos o fator de forma (78,4%) e a eficiência (14,8%). Com isto, concluímos que podemos ainda aumentar a eficiência de nossas células se conseguirmos baixar a resistividade do SnO_2 e utilizarmos uma configuração otimizada da grade.

IV-3 - RESPOSTA ESPECTRAL

A fotocorrente coletada para cada comprimento de onda, relativa ao número de fótons incidentes na superfície com o mesmo comprimento de onda, determina a resposta espectral ou

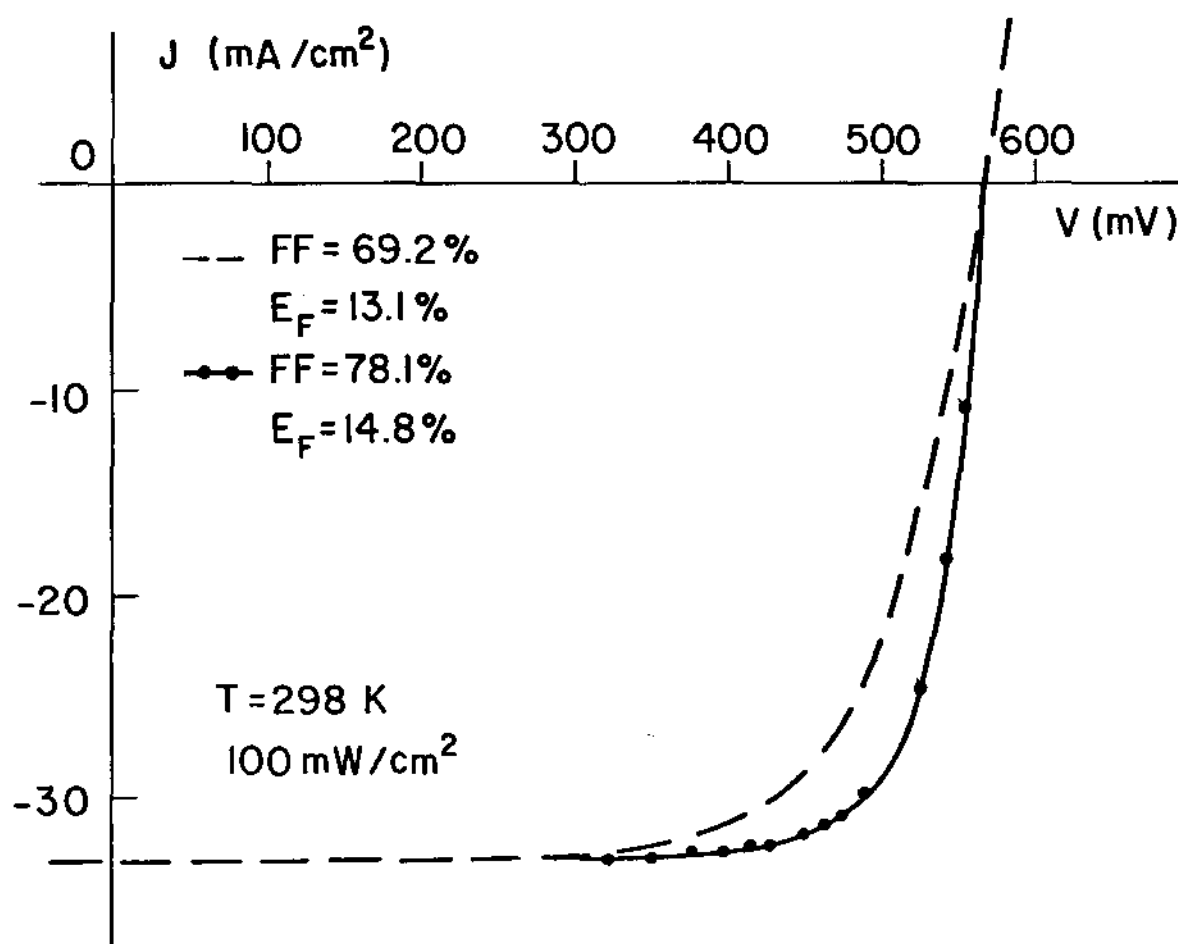


fig. IV-13 - Curva $I \times V$ sob iluminação, mostrando o efeito da resistência série no fator de forma e eficiência.

eficiência quântica externa. Assim podemos escrever:

$$RE = J_{cc}(\lambda) / qF(\lambda) \quad (IV-1)$$

onde $F(\lambda)$ é o fluxo de elétrons incidentes.

Medimos a resposta espectral das células em função do tempo de crescimento do óxido isolante. Não foram observadas diferenças significativas. A curva da figura IV-14 é representativa de toda a série. Através desta figura, verifica

-se que a célula responde melhor no comprimento de onda em torno de 600nm, onde existe a maior densidade de fótons no espectro AM1. Isto foi obtido através de um controle da espessura da camada de SnO_2 (ver cap. II).

Outra característica desta curva é que a resposta aos comprimentos de onda mais curtos é relativamente alta.

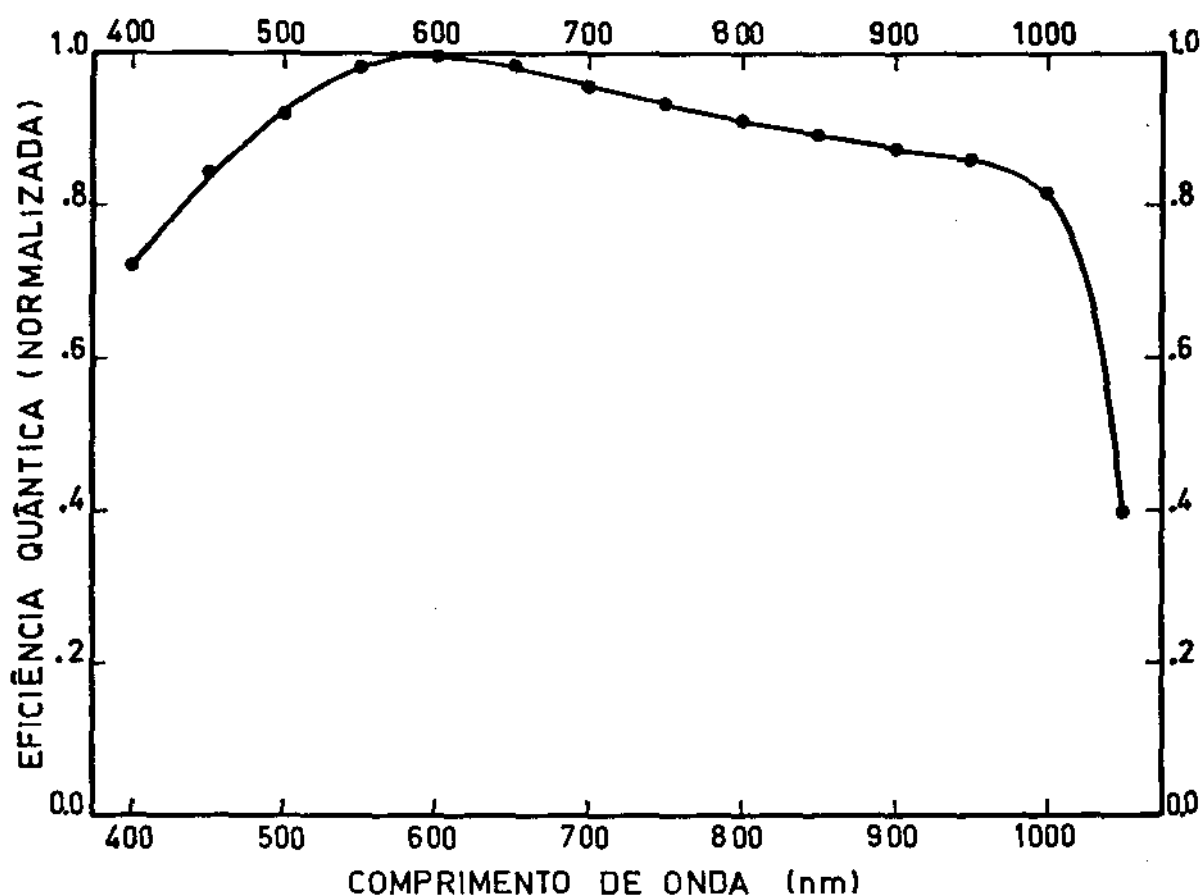


fig. IV-14 - Resposta espectral representativa das células SIS com diferentes tempo de crescimento do SiO_2 .

Isto se deve ao fato de que a estrutura SIS não utiliza uma camada difundida na junção, como em barreiras p-n, nem camadas metálicas, como nas células MIS. Sendo assim, os fótons de alta energia são absorvidos na região de depleção, onde existe um forte campo elétrico separando imediatamente os pares elé-

trons-buracos. O mecanismo de perda que mais contribui neste caso é o de recombinação através dos estados de interface.

IV-4 - CAPACITÂNCIA

As medidas de capacitância na região reversa foram realizadas com o objetivo de calcular a altura da barreira e a resistividade do silício. (Usamos a montagem da fig.III-5).

A fig. IV-15 mostra os valores de capacitância medidos entre 0.2 e 10KHz, a 1V de polarização reversa. Através desta curva verificamos que a capacitância depende da frequência, entretanto, existe uma região (0.2 - 10KHz) para o qual o valor é aproximadamente constante.

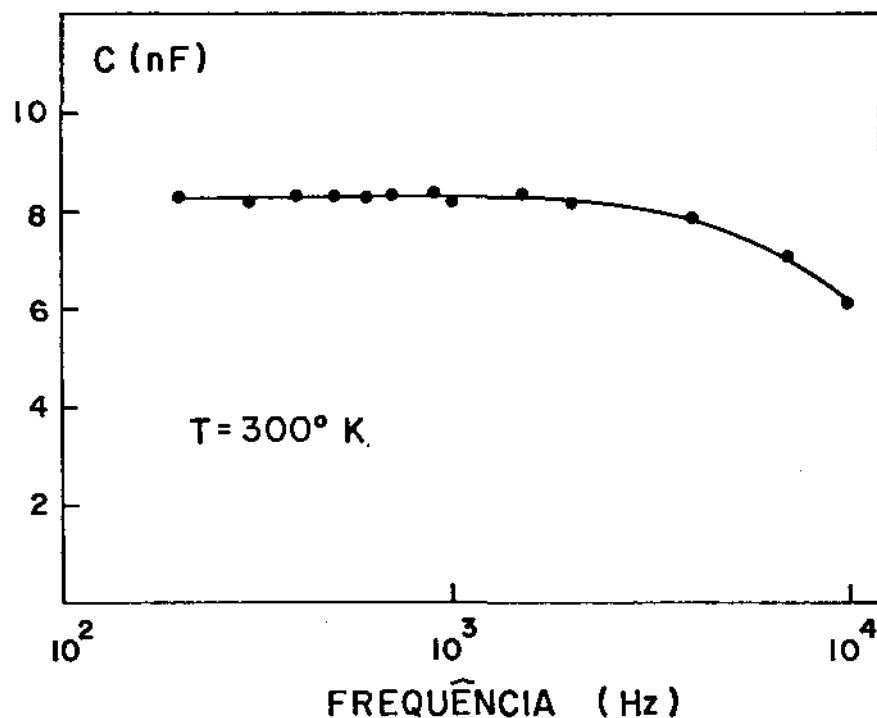


fig. IV-15 - Capacitância em função da frequência, a 1V de polarização reversa.

A fig.IV-16 mostra o resultado da medição de capacitância (1KHz) em função da polarização, para uma das células (com 25 min. de crescimento do SiO_2). Verifica-se que $1/C^2$ é uma reta. Observou-se que a concentração de dopagem, N_D , calculada através da inclinação de $1/C^2$ concorda bem com o valor nominal, desde que as medidas sejam realizadas na região de resposta constante. Com estes resultados, acreditamos que o potencial de difusão é corretamente fornecido pela interseção desta reta com o eixo das tensões.

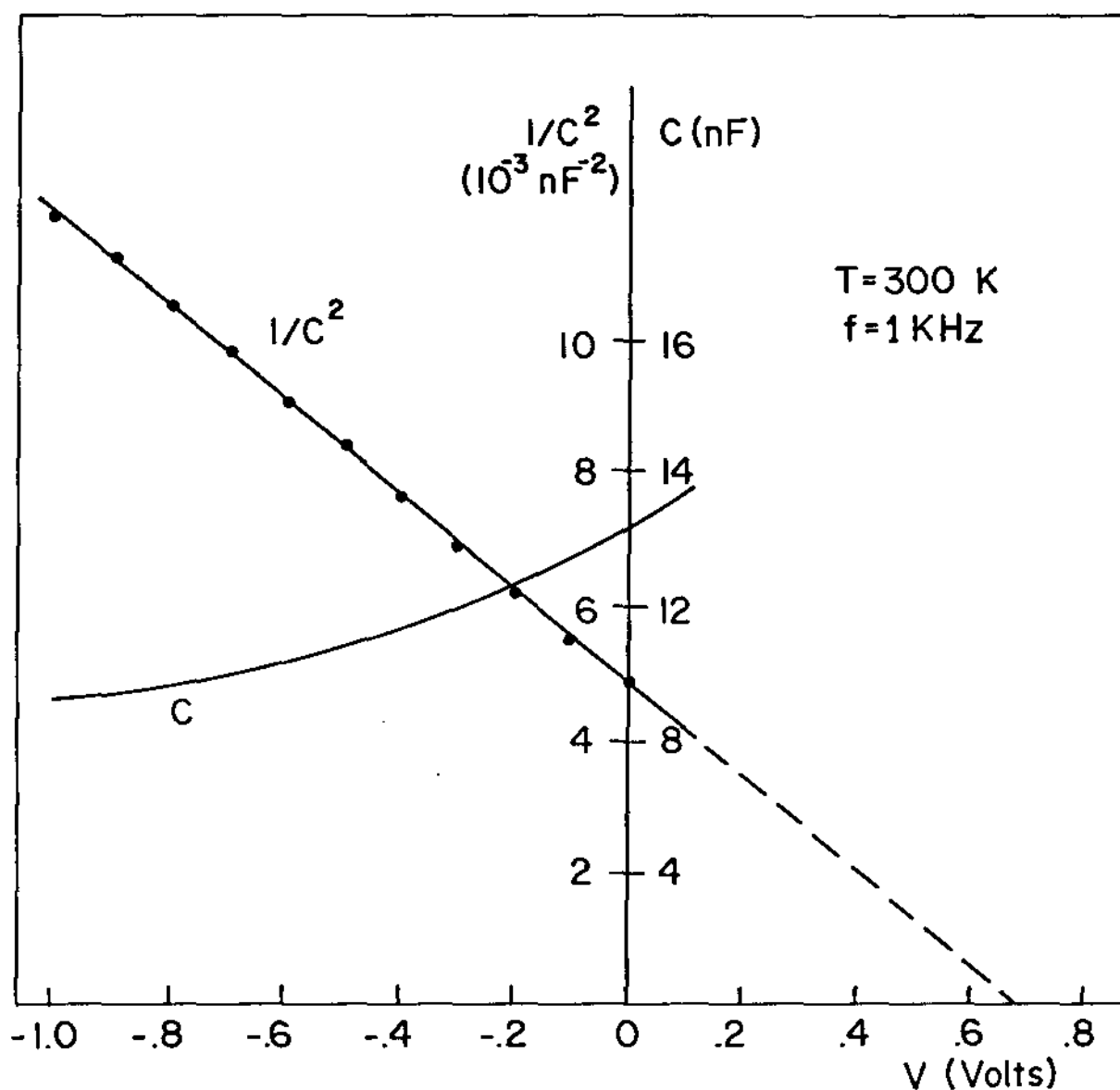


fig. IV-16 - Capacitância (C) e $1/C^2$ em função da polarização (1KHz).

Medimos o potencial de difusão (V_D) para as células com diferentes tempos de crescimento do óxido de silício. A tabela IV-1 mostra o resultado obtido.

Tabela IV-1 - Potencial de difusão em função do tempo de crescimento do SiO_2 .

Tempo de crescimento (min)	0	10	20	25	33
Potencial de Difusão (meV)	697	694	683	684	691

Como pode ser observado, a espessura do óxido não alterou o potencial de difusão e, conseqüentemente, a altura da barreira dada por:

$$\phi \approx V_D + V_n \quad (IV-2)$$

onde V_n é a diferença de energia entre o nível de fermi e a banda de condução do semiconductor. Para o silício, com resistividade entre 2-3 ohm.cm, $V_n \approx 0.24$. Assim, a altura da barreira está por volta de 0.92-0.93 eV.

Apesar da altura da barreira ser constante para toda a série, a tensão de circuito aberto varia bastante (ver fig.IV-4 e IV-5). Isto está relacionado com a variação na corrente e no fator de idealidade (seção IV-5).

IV-5 - OS MECANISMOS DE TRANSPORTE

Como vimos na seção I-3, podemos ter vários mecanismos de transporte de corrente em células solares com estrutura SIS. A determinação destes mecanismos muitas vezes não têm sido possível. Shewchun e colaboradores propõem um modelo no

qual os portadores minoritários controlam as propriedades do dispositivo (40, 37), enquanto Ghosh assume que o comportamento das células é controlado por dois mecanismos: emissão termiônica e difusão de portadores minoritários (41). Outros resultados têm sido encontrados como tunelamento por múltiplos passos (42), recombinação e difusão (43), entre outros.

Todos os mecanismos vistos na seção I-3-3 podem ser escritos na forma:

$$J = J_s \exp(qV/nKT), \text{ para } V \geq \frac{3KT}{2} \quad (\text{IV-3})$$

onde a corrente de saturação (J_s) e o fator de idealidade (n) podem depender da temperatura. Para emissão termiônica:

$J_s = A^* T^2 \exp(-\phi_B/KT)$ e $n \rightarrow 1$ (eq.I-8), para tunelamento por múltiplos passos: $J_s \equiv J_s^{TM} \exp(BT)$, $A \equiv q/nKT$ (eq.I-10) e assim por diante.

O processo inicial para se determinar os mecanismos de transporte é traçar a curva $\text{Log } J \times V$ e observar o comportamento da corrente de saturação e do fator de idealidade.

IV-5-1 - Log J x V EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CRESCIMENTO DO SiO₂

Todas as medições de $\text{Log } J \times V$ para a determinação dos mecanismos de corrente foram realizadas pelo método que elimina a resistência série, o qual já foi descrito na seção IV-2-2.

Realizamos medições de $\text{Log } J \times V$ para as células cujo parâmetro variável é o tempo de crescimento do óxido isolante (fig.IB-17). Observamos que cada curva possui três regiões li

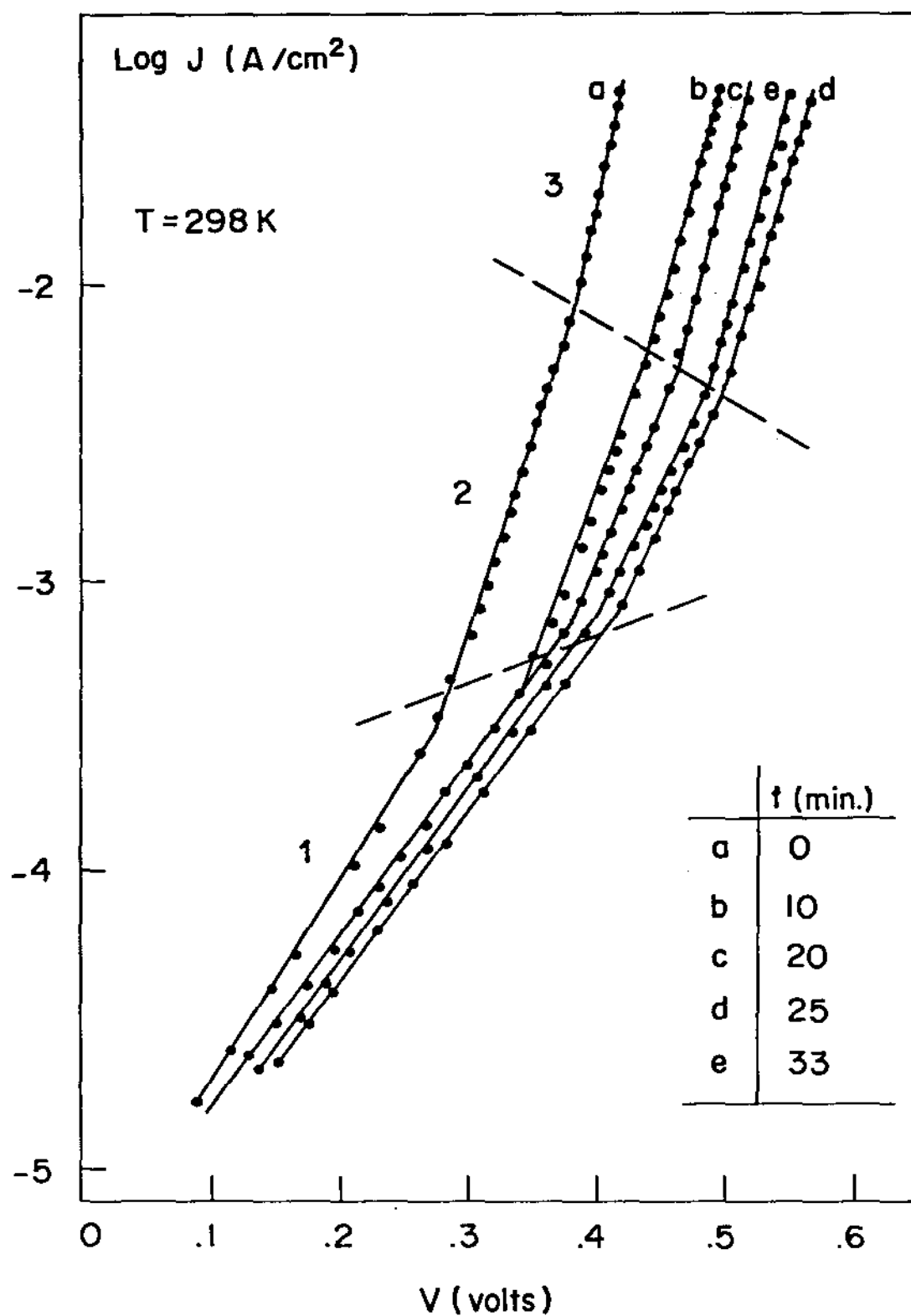


fig. IV-17 - Características LogJ x V em função do tempo de crescimento do óxido isolante.

neares bem definidas. Este comportamento ainda não havia sido observado neste tipo de célula.

Cada região linear determina, em princípio, um ou mais tipos de mecanismos e pode ser escrita na forma da equação IV-3. A cada região associaremos um fator de idealidade e uma corrente de saturação. Por uma questão de simplicidade dividiremos as curvas em três regiões. A região de baixas polarizações (1a. região) associaremos um fator de idealidade n_1 e uma corrente de saturação J_{01} , para a 2a. região (tensões moderadas), n_2 e J_{02} e, finalmente, a região de alta polarização (3a. região) serão associados os símbolos n_3 e J_{03} .

Os valores de n_1 , n_2 e n_3 para todas as regiões, em função do tempo de crescimento do óxido isolante, estão mostrados na fig. IV-18. n_1 está por volta de 3, n_2 entre 1 e 2 e n_3 é aproximadamente igual a 1. Observa-se que todos eles aumentam com o tempo de crescimento do óxido. Este crescimento está relacionado ao aumento da dificuldade de transmissão dos portadores de um lado a outro da barreira, de forma que estão associados à espessura do isolante (d), densidade de estados na superfície (D_{ES}), entre outros parâmetros. Por exemplo, para o mecanismo de emissão termiônica n pode ser escrito de acordo com a seguinte relação (14):

$$n \approx 1 + \frac{qD_{ES}d}{\epsilon_i} \quad (IV-4)$$

onde ϵ_i é a permissividade do isolante.

Os valores da corrente de saturação, medidos para cada curva, à temperatura ambiente, estão na tabela IV-2.

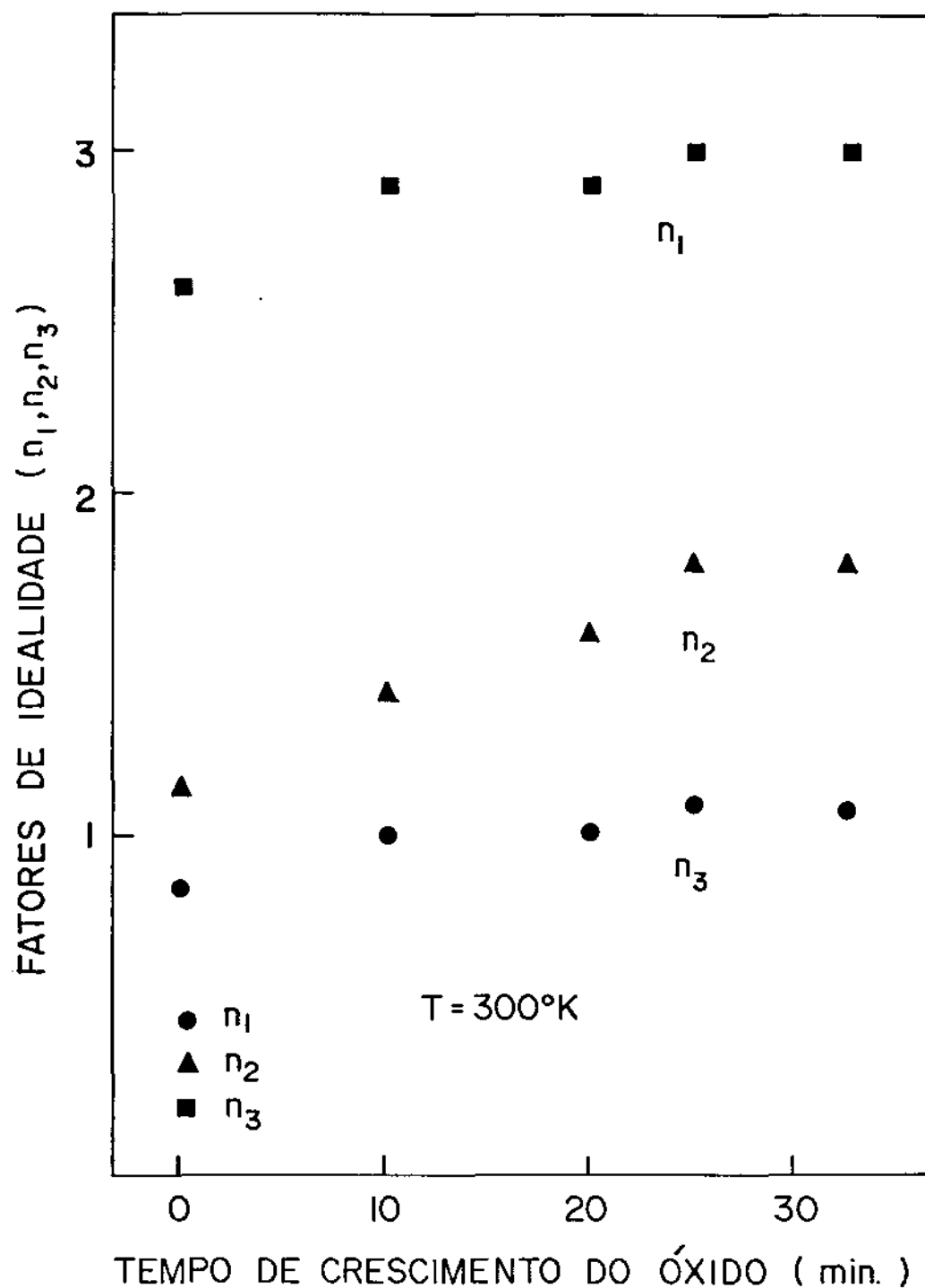


fig. IV-18 - Fatores de idealidade para todas as regiões lineares da fig. IV-17.

Para a região de baixa polarização, $J_{01} \approx 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, para a 2a. região $J_{02} \approx 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ e na região de alta polarização $J_{03} \approx 10^{-10} \text{ A/cm}^2$.

As variações no fator de idealidade e na corrente

Tabela IV-2 - Corrente de saturação para todas as regiões lineares da fig.IV-17.

t_c (min)	J_{01} (A/cm ²)	J_{02} (A/cm ²)	J_{03} (A/cm ²)
0	$3,7 \times 10^{-6}$	$2,6 \times 10^{-8}$	$1,7 \times 10^{-10}$
10	$3,3 \times 10^{-6}$	$3,4 \times 10^{-8}$	$3,0 \times 10^{-10}$
20	$3,3 \times 10^{-6}$	$6,5 \times 10^{-8}$	$1,1 \times 10^{-10}$
25	$3,0 \times 10^{-6}$	$7,5 \times 10^{-8}$	$8,9 \times 10^{-11}$
33	$3,5 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-7}$	$1,8 \times 10^{-10}$

de saturação explicam o fato de termos diferentes tensões de circuito aberto, apesar da altura da barreira ser constante.

IV-5-2 - LogJ x V EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Outra fonte de informação a respeito dos mecanismos é a investigação do comportamento do fator de idealidade e da corrente de saturação em função da temperatura.

Tomamos uma célula (com 33min de crescimento de SiO₂) e realizamos várias medições de LogJ x V na faixa entre 278-372K (fig.IV-19) e uma medição a 84K. Novamente são observadas as três regiões que serão definidas como foram na seção anterior.

Medimos também os valores do fator de idealidade e a corrente de saturação, mostrados nas tabelas IV-3 e IV-4, respectivamente.

Tabela IV-3 - Fatores de idealidade para todas as regiões lineares da fig. IV-19.

T (K)	n_1	n_2	n_3
84	23,7	9,5	0,83
278	4,23	1,57	1,01
296	3,42	1,72	1,04
309	3,43	1,89	1,08
315	3,45	1,96	1,07
326	3,61	1,95	1,10
337	3,53	1,93	1,10
345	3,51	1,94	1,13
353	3,44	1,99	1,15
372	3,43	2,17	1,19

Tabela IV-4 - Corrente de saturação para todos as regiões lineares da fig. IV-19.

T (K)	J_{01} (A/cm ²)	J_{02} (A/cm ²)	J_{03} (A/cm ²)
84	$6,94 \times 10^{-7}$	$1,37 \times 10^{-8}$	$1,25 \times 10^{-59}$
278	$7,91 \times 10^{-6}$	$2,82 \times 10^{-9}$	$7,88 \times 10^{-13}$
296	$7,63 \times 10^{-6}$	$5,06 \times 10^{-8}$	$2,67 \times 10^{-11}$
309	$1,47 \times 10^{-5}$	$3,96 \times 10^{-7}$	$3,06 \times 10^{-10}$
315	$2,10 \times 10^{-5}$	$8,32 \times 10^{-7}$	$5,65 \times 10^{-10}$
326	$4,08 \times 10^{-5}$	$1,76 \times 10^{-6}$	$2,71 \times 10^{-9}$
337	$6,04 \times 10^{-5}$	$3,19 \times 10^{-6}$	$8,35 \times 10^{-9}$
345	$7,90 \times 10^{-5}$	$5,48 \times 10^{-6}$	$3,00 \times 10^{-8}$
353	$1,03 \times 10^{-4}$	$9,95 \times 10^{-6}$	$8,03 \times 10^{-8}$
372	$1,88 \times 10^{-4}$	$3,96 \times 10^{-5}$	$5,23 \times 10^{-7}$

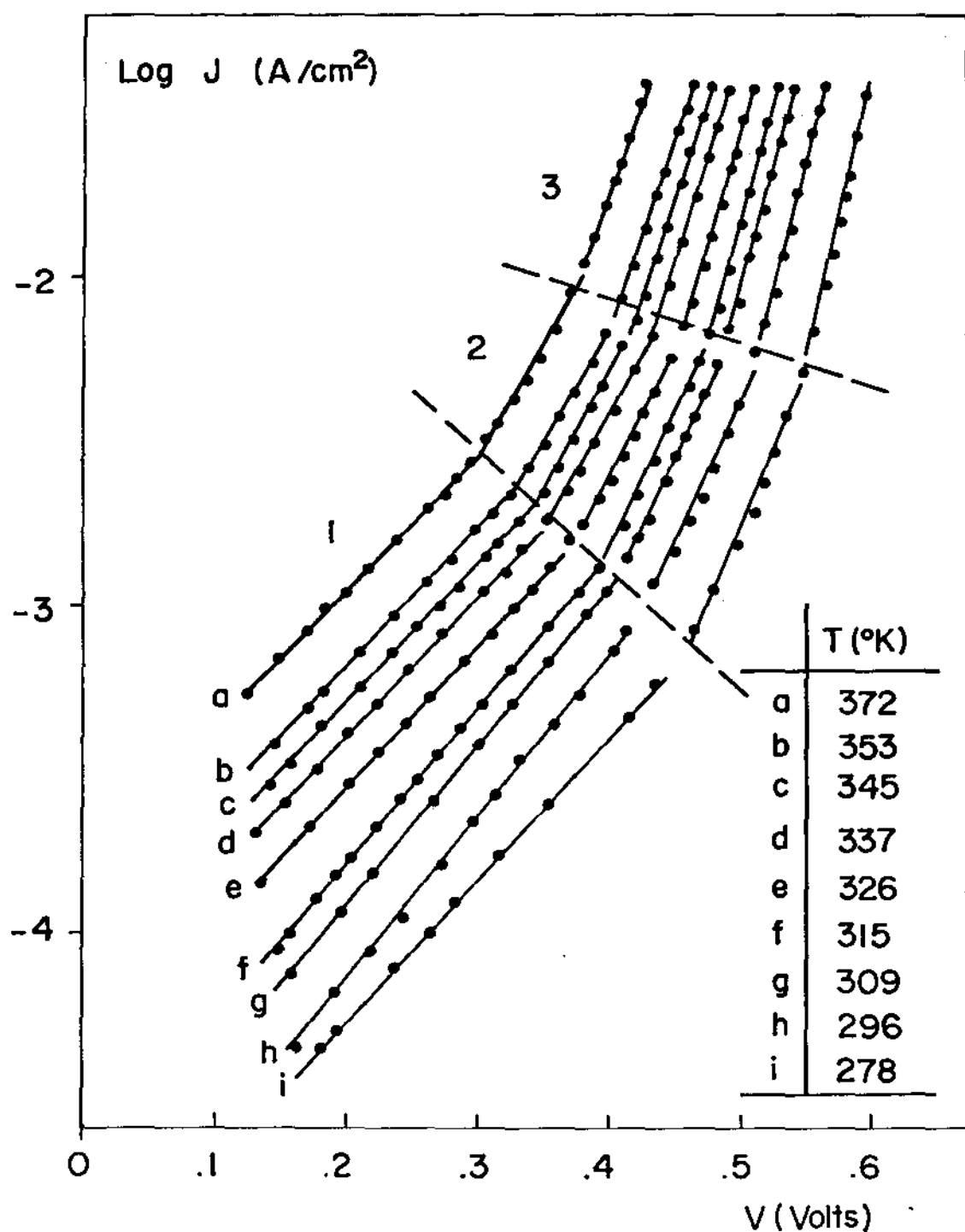


fig. IV-19 - LogJ x V em função da temperatura, para uma célula SIS.

IV-5-3 - O MECANISMO EM BAIXAS POLARIZAÇÕES

A fig. IV-20 mostra um detalhe correspondente à região de baixa polarização da fig. IV-19. Ao baixar a temperatura

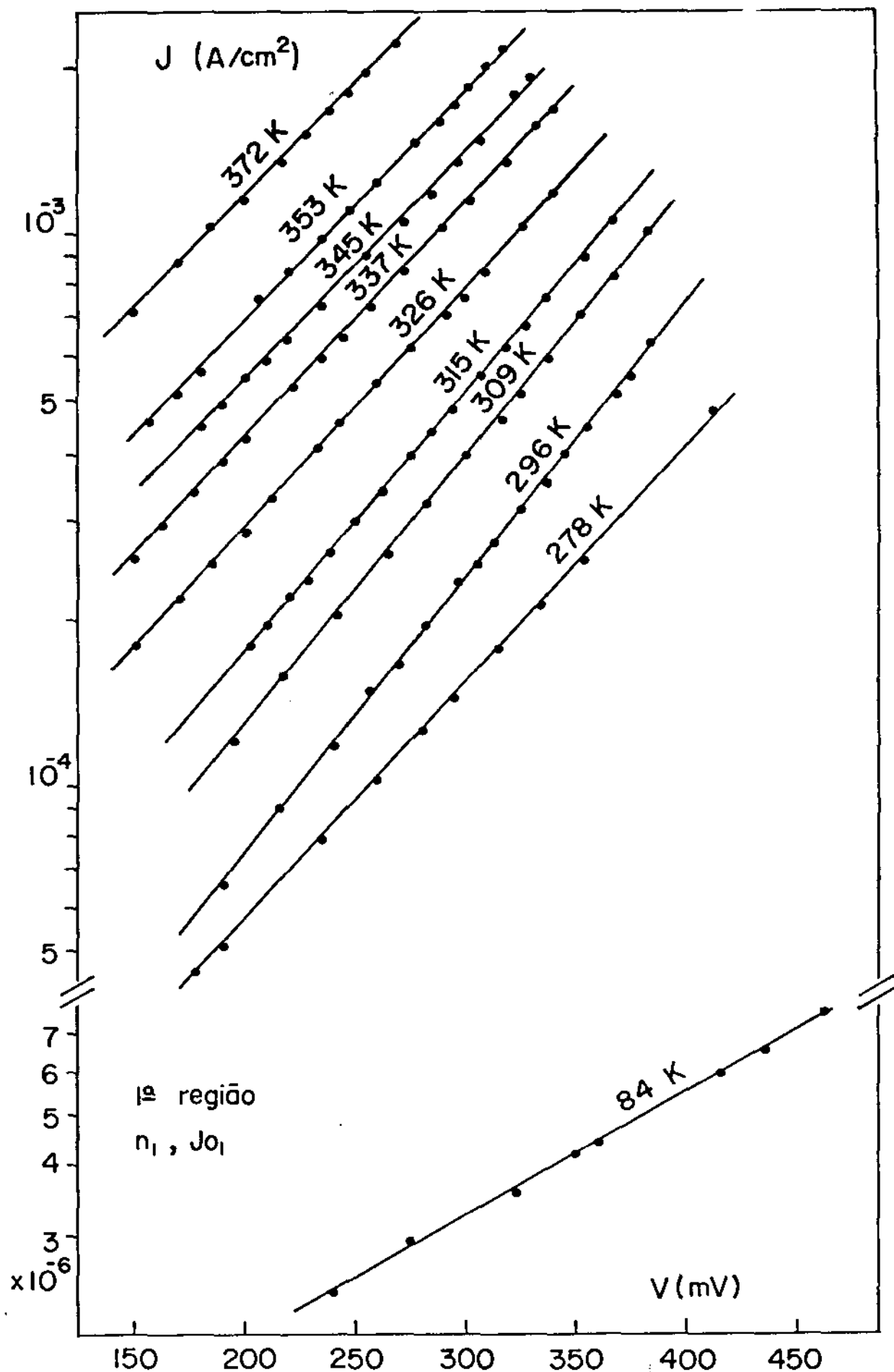


fig.IV-20 - $\log J \times V$ em função da temperatura para a 1ª região da figura IV-19 (baixas polarizações).

a partir de 372K, percebemos que a inclinação das retas aumenta um pouco. Porém, as curvas para 278K e 84K sugerem uma inversão neste comportamento. Como pode ser visto na tabela IV-3, o fator de idealidade destas duas curvas não obedece ao mesmo comportamento das outras curvas ($n_1 \neq \text{constante}$).

Talvez estejamos diante de uma mudança de mecanismo. Como não dispomos de mais curvas entre 84-278K para estudar esta variação, limitaremos esta discussão às curvas entre 296-372K.

A tabela IV-5 mostra os valores de n_1 e n_1KT/q . Co-

Tabela IV-5 - Comportamento de n_1 e n_1KT/q para regiões de baixas polarizações em função da temperatura.

T (K)	n_1	n_1Tk/q (mV)
296	3,42	87,3
309	3,43	91,2
315	3,45	93,5
326	3,61	101
337	3,53	103
345	3,51	104
353	3,44	105
372	3,43	110

mo já foi observado, n_1 é independente da temperatura e o n_1KT/q cresce com a temperatura. $J_{01} \approx 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ à temperatura ambiente e varia pouco com a temperatura (em torno de 2 ordens de grandeza entre 296-372K). Considerando estas características, associamos este mecanismo ao de tunelamento assis

tido termicamente (eq.I-9). O fato de n_1 ser constante, não está em desacordo com a teoria, que prevê $n = f(T)^{(19)}$, pois nesta relação $\underline{n}$ é aproximadamente constante para temperaturas acima da ambiente. Não poderia ser difusão pois $n \gg 1$ e J_{01} é 4 a 5 ordens de grandeza maior do que o esperado. Também não pode ser recombinação, que pressupõe $n \approx 2$, nem emissão termiônica, porque a altura da barreira é 0.92eV e a altura obtida usando-se a eq. I-8, fornece $\phi_B = 0.73\text{eV}$, além disso, a energia de ativação, que deve ser igual à altura da barreira, foi medida e fornece o valor de 0.34eV. Tunelamento simples e tunelamento por múltiplos passos são também descartados, pois $n_1 KT/q = f(T)$ e $\underline{n}$ é constante, exatamente o contrário do esperado para estes mecanismos.

IV-5-4 - O MECANISMO EM POLARIZAÇÕES MODERADAS

A fig.IV-21 mostra um detalhe da 2a.região (tensões moderadas) apresentada na fig.IV-19. O resultado para 84K foi eliminado pelo fato de não concordar com os outros resultados (ver tabela IV-3 e IV-4) e de não dispormos de mais informações para fazer uma análise detalhada. Mais uma vez este resultado pode corresponder a uma mudança de mecanismo. Em vista disso, discutiremos apenas o mecanismo entre 278-372K.

A região 2 se caracteriza por um fator de idealidade tendendo a 2 (ver fig. IV-18 e tabela IV-3), por uma corrente de saturação em torno de 10^{-8} A/cm^2 e uma razoável variação desta corrente com a temperatura (~4 ordens de grandeza, entre 278-372K). Estas propriedades são suficientes para afirmarmos que se trata de um mecanismo de recombinação na região

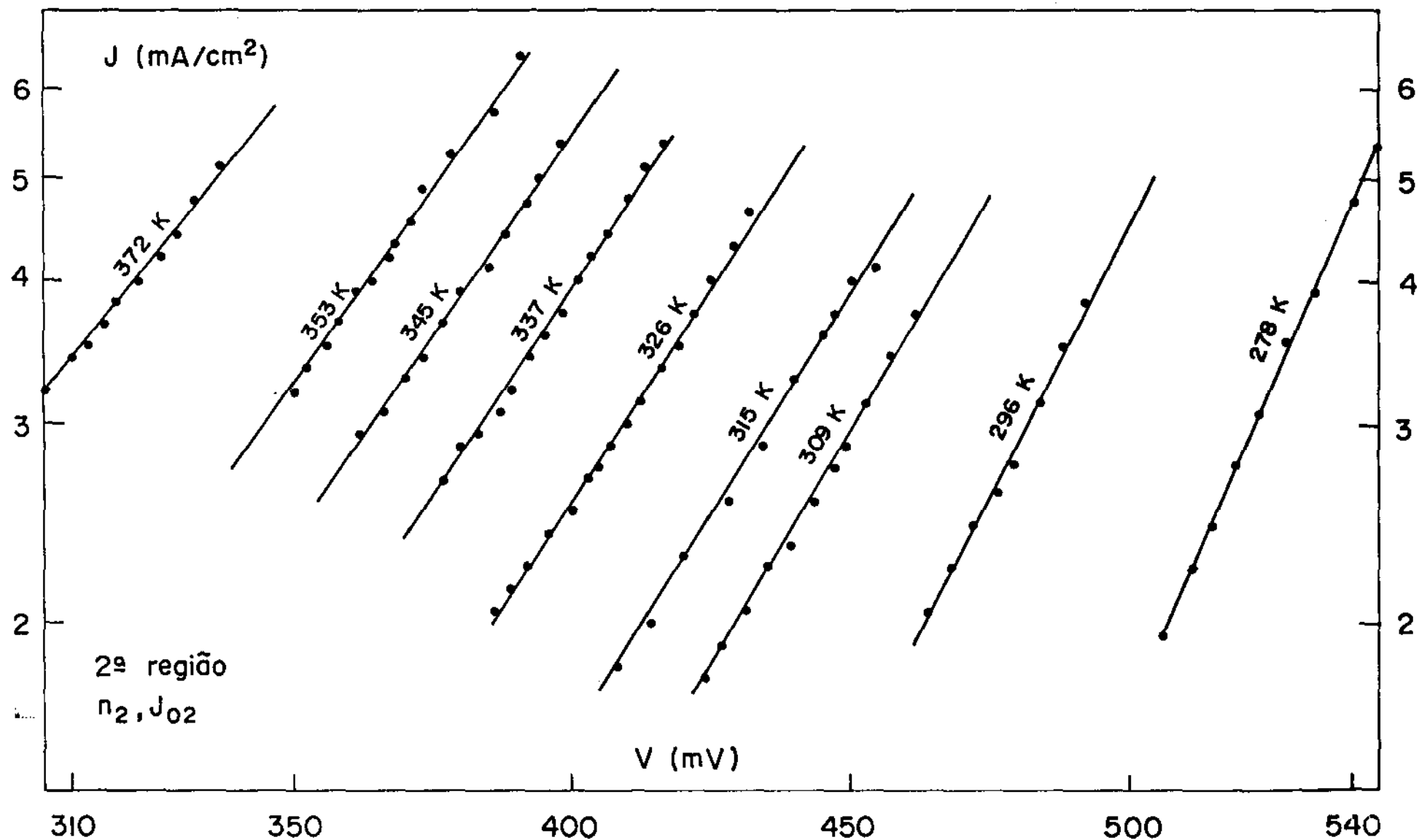


fig.IV-22 - $\log J \times V$ em função da temperatura, para a 2a.região da fig.IV-19 (tensões moderadas).

de depleção. Não poderia ser difusão pois $n \ll 2$. Nem emissão termiônica pois além de n ser grande, J_{02} é muito maior do que o valor esperado ($\sim 10^{-9} \text{ A/cm}^2$) para fornecer a altura da barreira (0.92eV) através da equação I-8. Como J_{02} depende muito da temperatura, também estão eliminados quaisquer tipos de tunelamento.

IV-5-5 - O MECANISMO EM ALTAS POLARIZAÇÕES

A fig. IV-23 é um detalhe da fig. IV-19, para a região 3, que corresponde a altas polarizações. Este mecanismo se caracteriza por um fator de idealidade em torno de 1, aproximadamente constante com a temperatura (ver tabela IV-3). $J_{03} \approx 10^{-10} \text{ A/cm}^2$ à temperatura ambiente com dependência acentuada da temperatura (6 ordens de grandeza entre 278 e 372K). A energia de ativação medida através da inclinação da curva $\text{Log}(J_{03}/T^3) \times 1/T$ fornece um valor de aproximadamente 1,1eV (fig. IV-24), equivalente à banda proibida do silício.

Diante destes resultados não temos dúvidas de que este mecanismo se trata de difusão de portadores minoritários. A 84K o fator de idealidade é 0,84. A teoria de difusão não explica valores menores do que 1. Entretanto, este fato está relacionado à variação da temperatura de junção durante as medidas realizadas com luz, ou seja, quando aumentamos a intensidade de luz, a temperatura da junção aumenta e com ela a corrente de difusão, provocando uma mudança na inclinação da curva obtida. Esta variação se torna marcante a baixas temperaturas.

Outra variação associada ao processo de medição pode ser verificada através da fig. IV-25. Nesta figura são mostradas as curvas $J \times V$ medidas no escuro e pelo processo

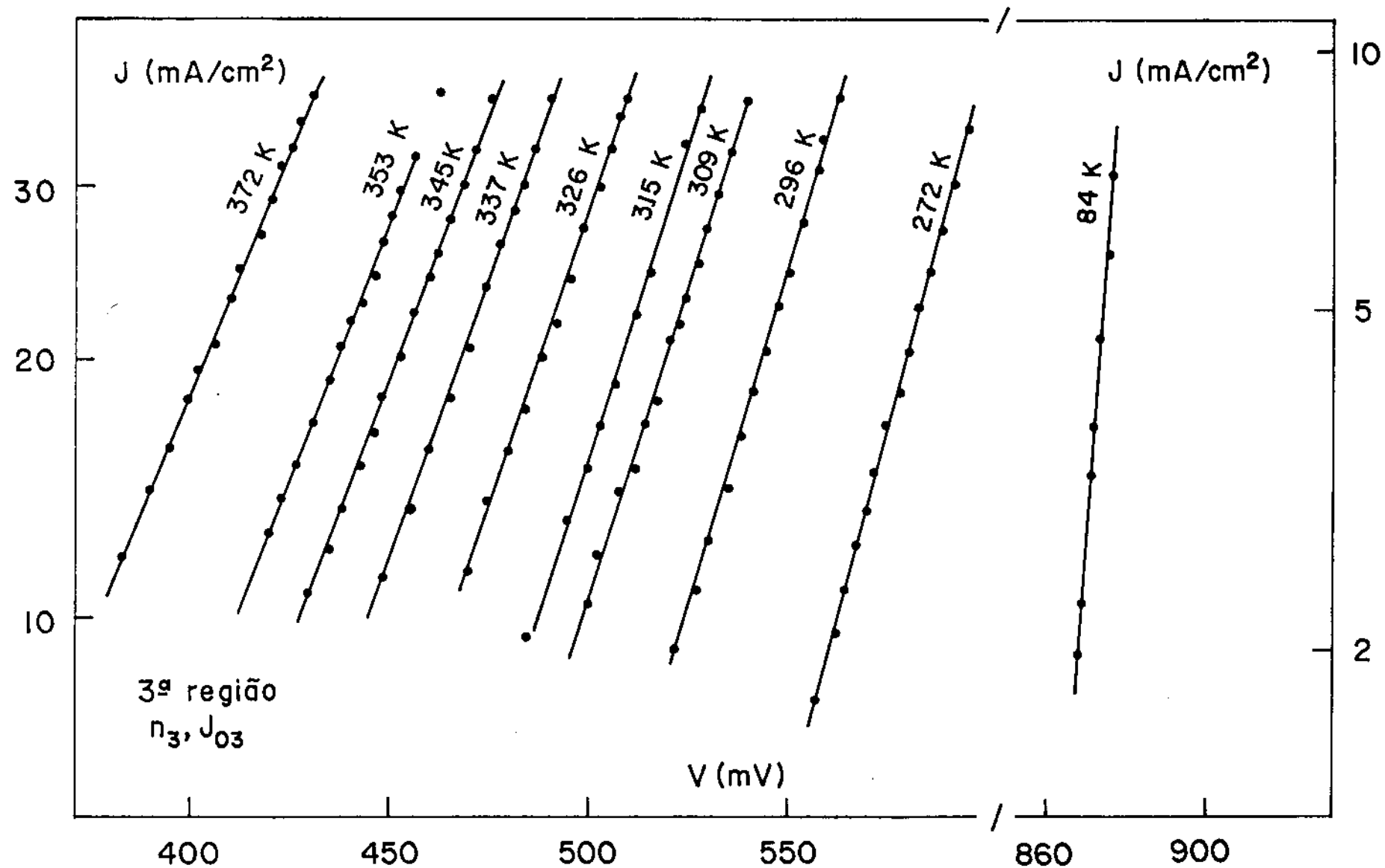


fig.IV-23 - $\text{Log} J \times V$ em função da temperatura, para a 3a.região da fig.IV-19 (altas polarizações)

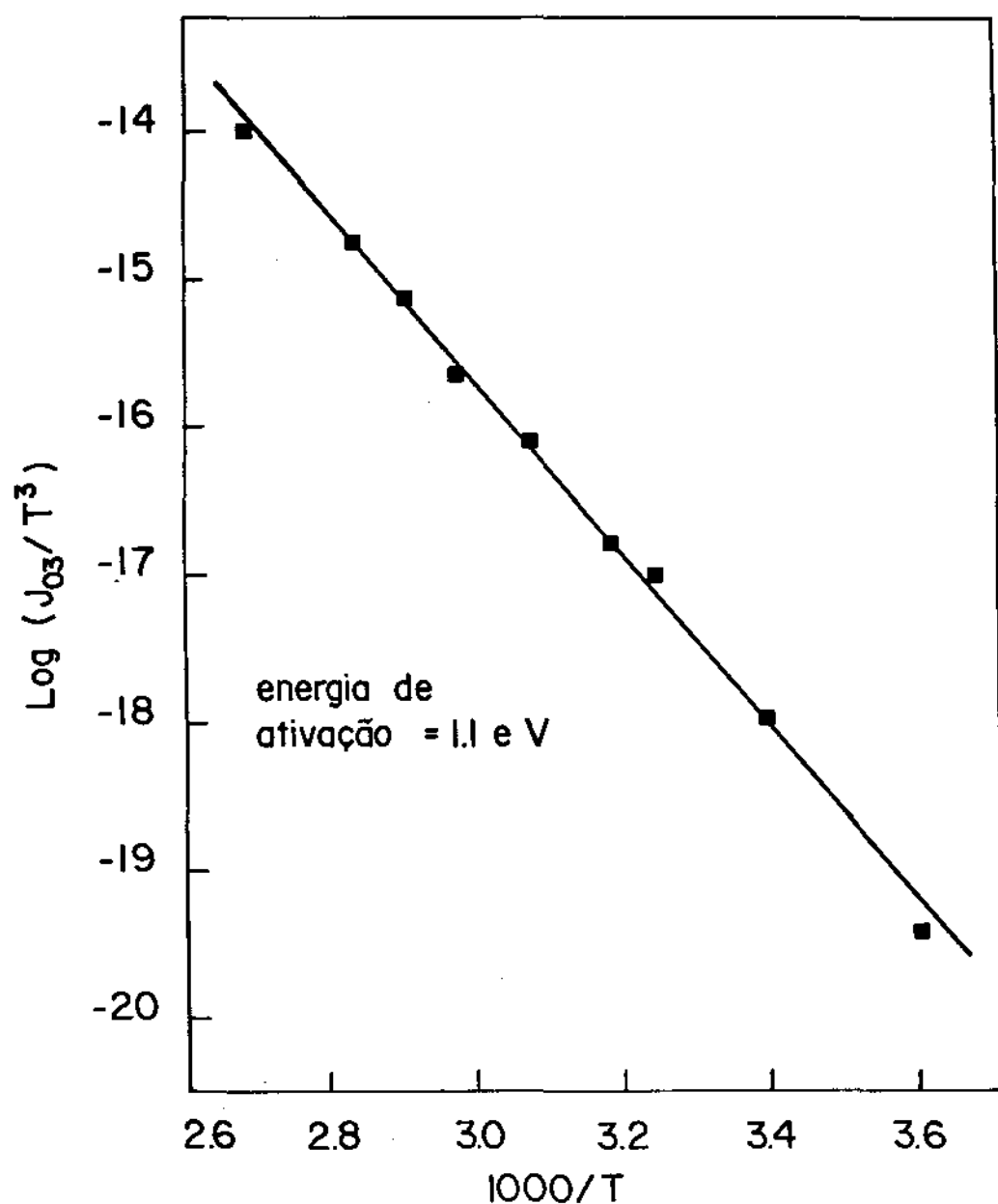


fig. IV-24 - $\text{Log } J_{03} / T^3 \times 1/T$, para o cálculo da energia de ativação no 3º mecanismo.

$J_{cc} \times V_{ca}$ (já explicado) para duas células: uma sem crescimento intencional do óxido (a) e a outra com 25 minutos de crescimento (b). Verifica-se que as curvas não se acoplam. Em altas polarizações a diferença está na resistência série. Como foi explicado, o método que utiliza luz elimina o efeito de resistência série. Entretanto, a baixas polarizações as curvas deveriam se acoplar. Atribuímos esta diferença ao efeito dos estados de interface, o qual passaremos a descrever: quan

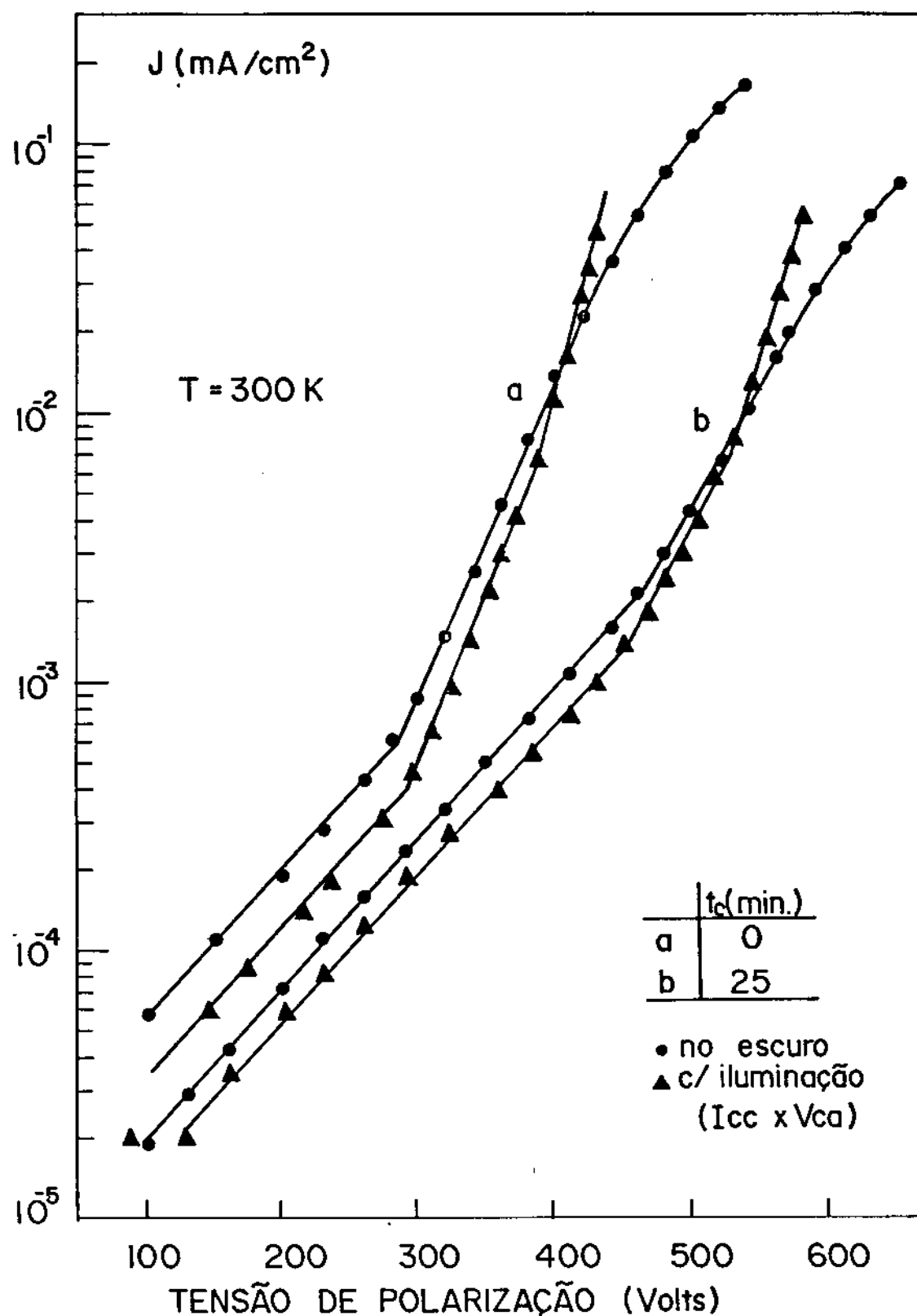


fig. IV-25 - Comparação entre a corrente de escuro medida no escuro e pelo método $J_{cc} \times V_{ca}$.

do incidimos luz sobre a célula, aumentamos bastante a densidade de portadores minoritários na região de depleção e de

inversão. Esta condição não é semelhante à encontrada no escuro, no qual teremos poucos destes portadores. Quando polarizamos a célula iluminada, uma parte da corrente direta será perdida por processos de recombinação nos estados de interface, favorecido pela grande concentração de portadores minoritários. Desta forma, necessitaremos um pouco mais de tensão para conseguir suficiente corrente direta e, assim, anular a fotocorrente, de maneira que a corrente total seja zero, onde $V \equiv V_{ca}$. Como resultado, a curva $I \times V$ sob iluminação fica defasada. Para a célula sem crescimento de óxido a defasagem é maior devido à maior quantidade de estados de interface, visto que a passivação com óxido nesta célula é inferior a da célula b (com 25min de crescimento de SiO_2).

As curvas obtidas com iluminação, apesar destas diferenças, continuam mantendo as mesmas características, de modo que o método continua sendo válido.

IV-5-6 - CONCLUSÃO

Células solares com estrutura Semicondutor-Isolante-Semicondutor (SIS) foram fabricadas em substrato de silício tipo-n, orientação $\langle 100 \rangle$. O óxido foi crescido termicamente a $430^\circ C$ em atmosfera de oxigênio seco. O semicondutor da camada frontal foi o SnO_2 depositado pelo método clássico do "spray" químico a $350^\circ C$.

Fabricamos células cujo parâmetro variável foi a dopagem do SnO_2 com flúor. Definimos em 15mol.% a dopagem de flúor na solução que forneceu o melhor resultado. Confeccio

namos também uma outra série de células, cuja única variação foi a resistividade do silício. O valor que forneceu as melhores células foi em torno de 2-3 ohm.cm. E, finalmente, utilizando os resultados acima, fabricamos uma série fazendo uso de diferentes tempos de crescimento do óxido isolante. As melhores eficiências foram obtidas com o tempo de crescimento de 25 minutos.

O processo de otimização constou do estudo dos parâmetros acima e do processo de fabricação descrito na seção III-2.

Um dos melhores resultados forneceu $V_{ca} = 566$ mV, $J_{cc} = 33,3$ mA/cm², FF = 69,2% e eficiência de 13,1%.

Um dos fatores de limitação da eficiência foi o fator de forma, através da resistência série, proveniente, principalmente, da resistividade do SnO₂. Concluimos que se melhorarmos a condutividade do SnO₂ e usarmos uma grade metálica otimizada, poderemos atingir eficiência por volta de 14%.

Foram realizadas medidas de resposta espectral, as quais mostraram uma alta eficiência quântica para os fótons de alta energia, sendo, em parte, responsável pela alta corrente de curto-circuito.

Medidas de capacitância mostraram que a altura da barreira não depende do tempo de crescimento do óxido, embora a tensão de circuito aberto seja dependente, o que foi explicado pela variação no fator de idealidade e na corrente de saturação do mecanismo de difusão.

Observamos que a curva $\log J \times V$ apresenta 3 regiões

lineares bem distintas (resultado ainda não observado na literatura especializada para este tipo de célula). À primeira região (tensões baixas) associamos o mecanismo de tunelamento assistido termicamente. À região de polarizações moderadas, assumimos que o mecanismo predominante é de recombinação e, finalmente, à terceira região (alta polarização), afirmamos que o mecanismo é de difusão de portadores minoritários.

B I B L I O G R A F I A

- (01) D.M. Chapin, C.S. Fuller and G. L. Pearson, J. Appl. Phys., 25, 676 (1954)
- (02) W. A. Anderson, A. E. Delahoy and R. A. C. Milano, J. Appl. Phys., 45, 31913 (1974)
- (03) R. J. Stirn and Y. C. Yeh, Appl. Phys. Lett., 27, 95 (1975)
- (04) D. R. Lillington and W. G. Townsend, Appl. Phys. Lett., 28,97 (1976)
- (05) S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, New York (1969)
- (06) H. A. Mello, R. S. de Biasi, Introdução à Física dos Semicondutores
- (07) A.G. Milnes and D.L. Feucht, Heterojunctions and Metal-Semiconductor Junctions, Academic Press, New York (1972)
- (08) Handbook of Optics, Optical Society of America , 3-65 (1978), Edited by C. Hilsum
- (09) W. Schottky, Physik Z. 32, 833 (1931)
- (10) J. Bardeen, Phys. Rev. 71 , 717 (1947)
- (11) A. N. Saxena, Surface Science, 151 (1969)
- (12) H. K. Henish, Rectifying Semiconductor Contact, 182(1957)
- (13) J. Shewchun, M. A. Green and J. D. King, Solid State Electron. 17, 563 (1974)
- (14) H. C. Card and E. H. Rhoderik, J. Phys. D. Appl. Phys. 4, 1589 (1971)
- (15) M. A. Green, Appl. Phys. Lett. 33,178 (1980)
- (16) R. Singh, A. A. Green, K. Rajkanan, " Review of CIS Solar Cells" (não publicado)
- (17) A. K. Ghosh, C. Fishman, and T. Feng, J. Appl. Phys. 49

- (18) M. Wolf, Proc. IRE, 48, 1246 (1960)
- (19) F. A. Padovani and R. Stratton, Solid-State Electron. 9, 695 (1966)
- (20) A. R. Riben and O. L. Feucht, Solid State Electron. 9, 1055 (1966)
- (21) A. Rohatgu, T. R. Vivento and L. H. Stock, J. Am. Ceram. Soc. 57 (1974) 6
- (22) T. Noshino and Y. Hamakawa Japan S. Appl Phys. 9 (1970) 1085
- (23) W. Thompson, S. Franz, R. Anderson and O. Winn, IEEE Trans. Elect. Rev. Ed. 24 (1977) 463
- (24) K. Iohiguro, T. Sasaki, T. Arai and I. Imai, J. Phys. Soc. Japan 13 (1958) 296
- (25) D. Jousse, C. Constantino and I. Chambouleyron, J. of Appl. Phys., 54 (1), 431 (1983)
- (26) Z. M. Zarzebski and J. P. Morton, J. Electrochem. Soc. 123, 333 (1970)
- (27) I. E. Chambouleyron, E. Saucedo Solar Energy Materiales, V. 1, 299 (1979)
- (28) I. E. Chambouleyron, E. Saucedo, J. Montoya, "nd Ec Photovolt. Solar Energy Conference, Berlinwest, Ed. Resdel, 647 (1979)
- (29) I. Chambouleyron, C. Constantino, M. Fantini, Solar Energy Materials 9, 127 (1983)
- (30) C. Constantino e I. Chambouleyron (comunicação interna)
- (31) D. L. Pulfrey, Solid- St. Elect. v. 20,455 (1977)
- (32) E. Saucedo and J. Mimila, 14a. Photovolt. Spec. Conf., 1370 (1980)
- (33) J. Shewchun, D. Dubow, A. Myszkowski and R. Singh, J. Appl. Phys., 49(2), 855 (1978)

- (34) H. Fisher and R. Gereth, "New Aspects for the Choice of Contact Materials for Silicon Solar Cells"
- (35) C. T. Sah, R. Noyce, W. Shockley, Proc. IRE 45, 1228 (1957)
- (36) W. Shockley, Bell Syst. Tech. J., 28, 435 (1949)
- (37) J. Shewchun, J. Dubow, A. Myszkowski and R. Singh, J. Appl. Phys. 49(2), 855 (1978)
- (38) J. Shewchun, J. Dubow, C. W. Wilmsen, R. Singh, D. Burk J. F. Wager, J. Appl. Phys. 50(4), 2832 (1979)
- (39) R. J. Handy, Solid - St. Electron., v. 10, 765 (1967)
- (40) J. Shewchun, R. Singh, D. Burk, M. Spitter, J. Loferski and J. Dubow, 13th Photovolt. Spec. Conf., 528 (1978)
- (41) A. K. Ghosh, C. Fishmann and T. Feng, J. Appl. Phys., 49(6), 3490 (1978)
- (42) S. Ashok, P. P. Sharma, S. J. Fonash, IEEE Trans. on Electron. Dev., v. ED-27, 725 (1980)
- (43) D. L. Pulfrey, Solid-St. Electron., v. 20, 455 (1977)