

ERIC ALBERTO DE MELLO FAGOTTO

ELETROACÚSTICA EM CELULAS SOLARES DE SILÍCIO CRISTALINO

Orientador:

Profa. Dra. Maristella Fracastoro Decker

Tese apresentada ao Instituto de Física  
"Gleb Wataghin", Universidade Estadual  
de Campinas, para obtenção do título de  
Mestre em Física.

Campinas, Agosto de 1991

*Esta é a versão final  
da dissertação de tese de  
mestrado, conforme aprovada  
pela banca examinadora,  
Maristella Decker*

A MEUS PAIS E AVÓS

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à Profa. Maristella pela sua orientação neste trabalho, e ao Prof. Franco pela orientação inicial; aos professores :Carlos Lenz Cesar, Antônio Rubens Brito de Castro, George Kleiman e David Cahen pelas discussões e sugestões apresentadas.

Agradeço ao amigo Charles pela "co-autoria" na tese; à cooperação e ao apoio dos amigos de laboratório: Maurício, "Profa. Carla", Cláudia, Profa. Annette, Prof. Roberto, Profa. Suzana, David, Paulo, Pedro, Airton e Luís.

Agradeço ao Prof. Ivan Chamboureylon, Prof. Francisco Marques, a Maria Izabel, e ao Sr. Valentino Mirica (Heliodinâmica), pela pronta disposição no fornecimento das amostras empregadas neste trabalho.

Agradeço ao Godoy (LED) e ao Totó (LPD) pela caracterização das amostras.

Agradeço ao CNPq e a FAPESP pelo financiamento deste trabalho. E finalmente ao Astor pelo apoio e incentivo prestados.

## RESUMO

Nesta tese apresentamos os resultados da aplicação da técnica eletroacústica a uma célula solar de silício cristalino tipo  $p/n+$ , com o objetivo de estudar as perdas de energia que nela ocorrem. A técnica consiste na detecção do sinal acústico da amostra, em consequência da aplicação de um potencial modulado. O sinal foi detetado em módulo e fase, tanto em função da amplitude como da frequência de modulação do potencial aplicado à célula. Os resultados foram analisados com base em um modelo vetorial que leva em conta as diferentes localizações espaciais das fontes de calor na amostra, e usando uma generalização do modelo de Rosencwaig e Gersho. A partir da comparação dos dados experimentais com as curvas obtidas a partir do modelo, é possível obter informações sobre o comprimento de difusão dos portadores minoritários na amostra e fazer um perfil térmico espacial das diferentes fontes de dissipação de energia, pois elas podem ser analisadas separadamente em condições experimentais adequadas. Esta técnica pode ser aplicada a outros dispositivos semicondutores, cujo funcionamento pode ou não depender da absorção da luz.

## ABSTRACT

In this thesis we present the results of the application of the electroacoustic technique to a  $p/n^+$  silicon solar cell, with the aim of studying energy losses occurring in it. The technique consists of detecting the acoustic signal arising from the sample submitted to a modulated potential. The signal was detected in modulus and phase, both as a function of the amplitude and of the frequency of the potential applied to the cell. The results were analyzed using a vector model which takes into account the different spatial locations of the thermal sources in the cell, and using a generalization of the Rosencwaig and Gersho model. From the comparison of the experimental data with the curves calculated from the model, it is possible to obtain information about the diffusion length of the minority carriers in the cell and to perform a thermal depth profiling of the different thermal sources, since they can be analyzed separately under appropriate experimental conditions. This technique is expected to give similar information on other semiconductor devices, whose operation may or may not depend on the absorption of light.

# INDICE

Introdução	1
<b>1 Fundamentos</b>	<b>3</b>
1.1 Histórico .....	3
1.2 A Técnica Eletroacústica .....	4
1.2.1 Principios Básicos .....	4
1.2.2 Geração e Detecção do Sinal Eletroacústico .....	5
1.3 Sinal Acústico em Função da Frequência de Modulação .....	9
1.3.1 Distribuição de Temperatura na Câmara Acústica ....	11
<b>2 Sistema Experimental</b>	<b>17</b>
2.1 Construção da Câmara Acústica .....	17
2.2 Teste da Câmara .....	18
2.3 Descrição dos Equipamentos .....	19
2.4 Procedimento Experimental .....	21
<b>3 Célula Solar de Si Cristalino</b>	<b>24</b>
3.1 Célula Solar de Junção P/N .....	24
3.1.1 Generalidades .....	24
3.1.2 Fotocorrente .....	25

3.1.3	Corrente de Escuro .....	27
3.2	Mecanismos Térmicos numa Célula Solar de Si P/N+ .....	31
<b>4</b>	<b>Modelo</b> .....	<b>34</b>
4.1	Natureza Vetorial do Sinal Eletroacústico .....	34
4.2	Sinal Acústico Gerado por uma Célula Solar de Junção P/N+ .....	35
4.2.1	Análise em Função da Amplitude de Modulação .....	36
4.2.2	Análise em Função da Frequência de Modulação .....	39
<b>5</b>	<b>Resultados Experimentais e Discussão</b> .....	<b>45</b>
5.1	Sinal Acústico em Função da Amplitude de Modulação .....	45
5.2	Sinal Acústico em Função da Frequência de Modulação .....	51
<b>6</b>	<b>Conclusões</b> .....	<b>62</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b> .....	<b>64</b>

# INTRODUÇÃO

Nesta tese pretendemos aplicar a técnica eletroacústica à caracterização de uma célula solar de silício cristalino. O estudo de um dispositivo através desta técnica permite focalizar a atenção sobre as perdas térmicas que podem ocorrer nele, reduzindo a sua eficiência de operação. A razão pela qual iniciamos tal estudo deve-se, principalmente, ao interesse que a técnica acústica despertou no nosso grupo, devido ao fato dela ser de uma técnica calorimétrica, útil para avaliar a eficiência de conversão de energia em dispositivos, e de fácil implementação no nosso laboratório. O que nos chamou o interesse foi também a possibilidade de se fazer, com relativa facilidade, um modelo teórico para explicar os dados experimentais, devido às semelhanças entre as equações que regem este modelo teórico e aquelas que modelam o "efeito miragem", uma técnica já bastante explorada em nosso grupo.

Foi com o objetivo de testar a técnica acústica, implantada no nosso laboratório no decorrer desta tese, que escolhemos como amostra uma célula solar fotovoltaica, considerando tratar-se de um sistema bastante bem conhecido. A princípio, porém, esta técnica pode ser aplicada a outros dispositivos semicondutores, não necessariamente fotoconversores (diodos, transistores, lasers semicondutores, etc.).

No primeiro capítulo da tese pretendemos ilustrar alguns aspectos básicos desta técnica, fazendo também um breve histórico dela. No segundo capítulo descrevemos o sistema experimental implantado no nosso laboratório para a realização dos experimentos de eletroacústica. No terceiro, voltamos a nossa atenção para o dispositivo a ser estudado - uma célula solar de silício cristalino, baseada numa junção  $p/n^+$  -, com especial consideração para os mecanismos de dissipação de energia que podem ocorrer durante a sua operação no escuro e com luz. No quarto capítulo estes conceitos são usados para desenvolver um modelo vetorial do sinal acústico detectado nos experimentos, e são apresentadas simulações do sinal em função da amplitude e da frequência de modulação do potencial aplicada à amostra, baseadas nas equações obtidas. No quinto capítulo os resultados experimentais são apresentados, comparados com as previsões

teóricas e discutidos. Finalmente, no sexto capítulo resumimos as conclusões do nosso trabalho.

## FUNDAMENTOS

### 1.1. HISTORICO

A Eletroacústica é uma técnica calorimétrica alternada, que permite estudar os diferentes mecanismos térmicos que ocorrem numa amostra, quando esta fica submetida a um campo elétrico modulado. A primeira referência ao efeito eletroacústico de que se tem notícia deve-se a F. Braun em 1898, que detectou o sinal acústico produzido por uma lâmina metálica periodicamente aquecida [1]. Sucessivamente o efeito eletroacústico foi estudado por Weinberg, de Lange e Arnold e Crandall [2, 3, 4]. Conhecido de há mais tempo que o efeito eletroacústico é o efeito fotoacústico, cuja descoberta é atribuída a Alexander Graham Bell, no ano de 1880 [5]. Graham Bell descobriu que um sinal acústico é produzido quando ilumina-se com luz intermitente, um sólido confinado a uma cavidade contendo gás. No entanto, na época, a descoberta de Bell foi tomada como curiosidade, sem aplicação prática e com isso rapidamente esquecida.

A partir de 1938, o efeito fotoacústico foi reavaliado e empregado principalmente na detecção de poluentes em gases [6, 7]. Na década de 50 a análise fotoacústica cedeu lugar à cromatografia gasosa e à espectrometria no infravermelho, ficando seu uso relegado unicamente ao estudo de mecanismos de relaxação em gases. A partir de 1970 a fotoacústica reapareceu, com o uso de lasers, não somente aplicada aos gases, mas também aplicada a sólidos e líquidos [8, 9], em espectroscopia [10,11], microscopia [12] e em campos como da biologia [13, 14] e medicina [15] no estudo de tecidos "in vivo".

A fotoacústica conjuntamente com a eletroacústica encontram também espaço na caracterização de dispositivos fotoconversores (por exemplo células solares) e também não fotoconversores (p.ex. transistores), contribuindo com a informação da potência transformada em calor e permitindo um balanço de energia do dispositivo [16-22].

mostrando ser muitas vezes técnicas complementares.

Estudos calorimétricos também foram realizados empregando outros detectores além de microfones. Termistores foram usados para medir variações de temperatura em dispositivos de interface sólido-líquido sob iluminação (dispositivos fotoeletroquímicos) [23, 24]. Trabalho semelhante foi realizado através de detecção pelo efeito "Mirage" [25]. Em dispositivos de Si, tanto amorfo como cristalino, a conversão de energia foi acompanhada com o auxílio de detectores de infravermelho [26,27].

A calorimetria, seja realizada por detecção acústica, "Mirage", infravermelho, ou outro método qualquer, além das aplicações citadas acima, vem sendo empregada no monitoramento de conversão de energia em dispositivos opto-eletrônicos [28,29] visando sua otimização, o que sem dúvida é uma preocupação bastante atual [30].

## 12. A TÉCNICA ELETROACUSTICA

### 1.2.1. PRINCIPIOS BASICOS

A aplicação de um campo elétrico ao longo de uma amostra pode colocar em ação mecanismos (p. ex. transporte de portadores) que envolvam geração ou absorção de calor, o que acaba resultando numa mudança da temperatura da amostra. Sendo assim, uma modulação deste campo elétrico implica numa modulação destes processos térmicos, e portanto, se confinarmos um volume de gás entre a superfície da amostra e uma cavidade, teremos nele uma flutuação de pressão (efeito eletroacústico), que pode ser detectada por um microfone [5, 31, 32] (figura 1.1).

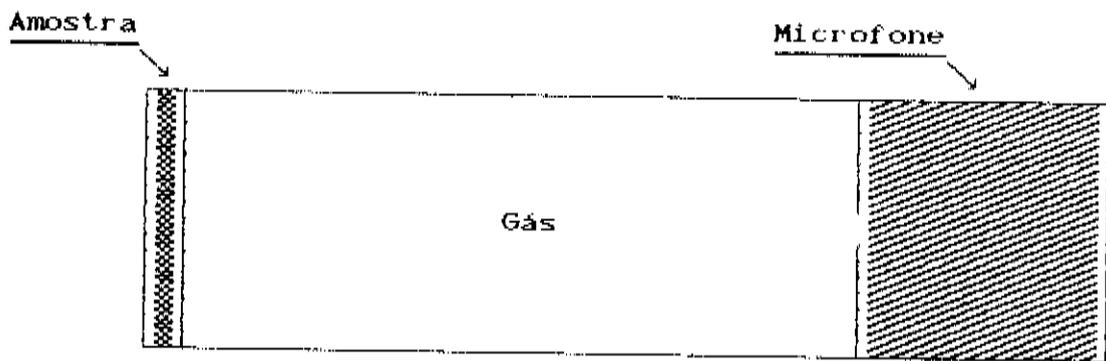


Fig. 1.1. Representação esquemática de um sistema de detecção acústica.

Através desta detecção, torna-se portanto, possível obter informações sobre os processos térmicos que ocorrem na amostra [10-22]. Este é o princípio da técnica eletroacústica. Eventuais interferências externas (p. ex. variação da temperatura ambiente, ruídos via rede ou RF) podem ser eliminadas através de uma detecção "lock-in", sintonizada na frequência de modulação do campo elétrico.

Sumarizando, a eletroacústica é uma técnica calorimétrica alternada, que permite estudar, de forma seletiva [17-20, 22], os fenômenos térmicos originados numa amostra, pela aplicação de um campo elétrico externo modulado.

## 1.2.2. GERAÇÃO E DETECÇÃO DO SINAL ELETROACUSTICO

Como expusemos acima, o sinal acústico detectado é decorrente da variação da temperatura na superfície amostra, que por sua vez tem como causa os processos térmicos originados pela modulação do campo elétrico. Analisaremos agora, de forma intuitiva, como se dá a contribuição de uma fonte térmica para o sinal acústico em função de sua localização, e da frequência de modulação. Primeiramente, voltemos nossa atenção ao problema da localização da fonte. Suponhamos que tenhamos um sólido semi-infinito, com fronteira em  $x = 0$ , estendendo-se no sentido negativo do eixo  $x$  (figura 1.2), a uma temperatura inicial  $T_0 = 0$ . Consideremos a seguir que no instante  $t=0$

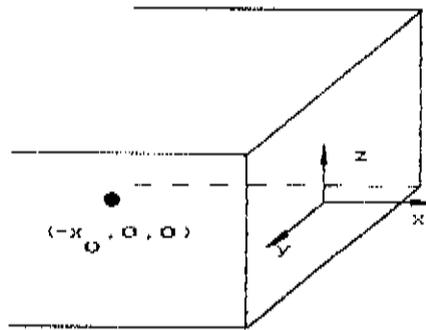


Fig. 1. 2. Sólido semi-infinito com uma fonte de calor  $Q$  em  $x=-x_0$ ,  $y=z=0$ .

seja gerada uma distribuição de calor  $Q$ , extremamente localizada nas coordenadas  $x = -x_0$ ,  $y = 0$  e  $z = 0$ , de forma que possamos expressá-la como  $Q = \delta(x + x_0, y, z)$ . Adicionalmente, de forma a colocarmo-nos dentro de nossa situação experimental, onde a temperatura no gás varia numa região muito pequena quando comparada com o comprimento da coluna de gás [33], consideraremos que o fluxo de calor seja nulo para a região onde  $x > 0$ , ou seja  $k \partial T(x, t) / \partial x = 0$ , onde  $k$  é a condutividade térmica do meio onde ocorre a difusão do calor, e  $T$  a sua temperatura. Sendo assim devemos resolver

$$\nabla^2 T - k/(pc) \partial T / \partial t = \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) \delta(t - t_0) / k, \quad (1.1)$$

que é a equação de difusão de calor, com  $\rho$  sendo a densidade do meio, e  $c$  seu calor específico.

Dentro deste quadro, torna-se adequado o emprego de um tratamento com as funções de Green [34]. De forma geral, uma função de Green descreve o efeito produzido por uma fonte pontual, em nosso caso uma fonte pontual de calor, e portanto, a distribuição de calor por ela gerada.

A função de Green  $G(r, t)$  em questão é expressa por [35]

$$G(r,t) = \frac{\exp(-[(x + x_0)^2 + y^2 + z^2]/[4\pi r c t/k])}{[4\pi r c t]^{3/2}} \quad (1.2)$$

para  $t > 0$

A figura 1.3 mostra a evolução espacial desta fonte de calor para três tempos diferentes. Tendo-se em vista que quanto mais profundamente estiver localizada uma fonte de calor, mais tempo demorará a sua contribuição para chegar à superfície, devemos esperar, de acordo com a equação (1.2) e a figura 1.3, uma menor participação desta para o sinal acústico. No entanto, a equação (1.2) não inclui a condição de fluxo de calor nulo para  $x > 0$ , e deste modo não é a solução

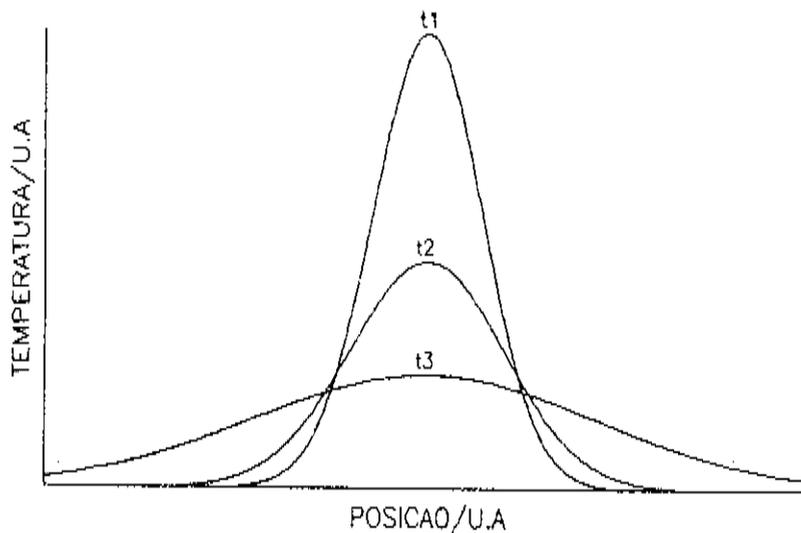


Fig. 1.3. Evolução espacial de uma fonte de calor pontual em três tempos diferentes  $t_1$ ,  $t_2$  e  $t_3$ , sendo que  $0 < t_1 < t_2 < t_3$ .

procurada. Esta pode ser construída com o auxílio do Método das Imagens, através da superposição do efeito de duas fontes de calor pontuais, uma postada em  $x = -x_0$  e a outra em  $x = x_0$ , pois temos uma única fronteira (condição de contorno) no problema. Este resultado já

nos é familiar do Eletromagnetismo [36], onde temos que na distância média entre duas cargas de mesmo sinal, o fluxo do campo elétrico é nulo.

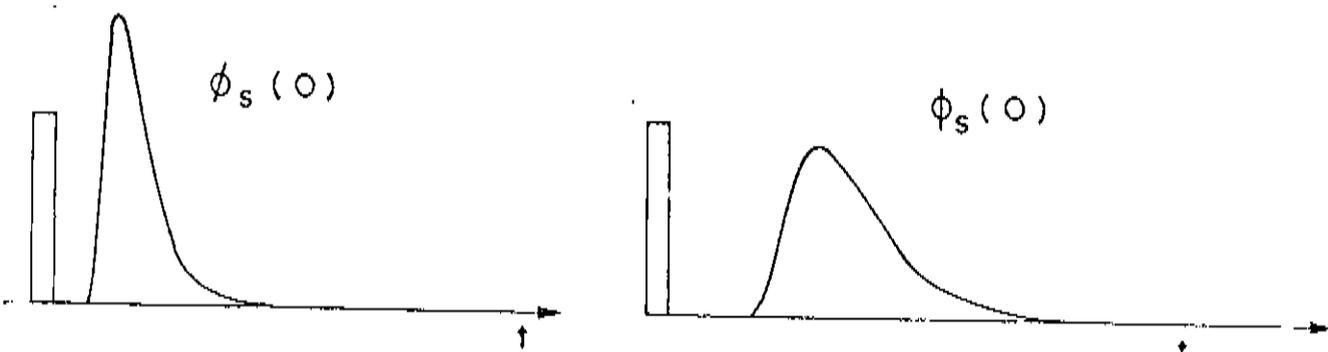


Fig. 1. 4. Evolução temporal de duas fontes de calor. (a) Fonte próxima à superfície; (b) Fonte profundamente localizada (figuras retiradas da referência [37]).

A dependência das contribuições térmicas com a frequência de de modulação pode ser entendida com o auxílio das figuras 1.4. A figura 1.4(a) mostra a evolução temporal para uma fonte de calor próxima à fronteira  $x = 0$ , enquanto 1.4(b) o faz para uma fonte situada mais profundamente na amostra. Caso o estímulo que originou tais fontes repita-se numa frequência constante, teremos uma situação de acordo com as figuras 1.5, onde podemos constatar que cada uma das fontes contribuirá para a temperatura, em  $x = 0$ , com um termo contínuo e outro com dependência temporal. A figura 1.5(a) refere-se a uma fonte próxima a superfície, podendo ser notado que sua contribuição alternada é bem mais significativa que a da fonte mais profundamente localizada (figura 1.5(b)).

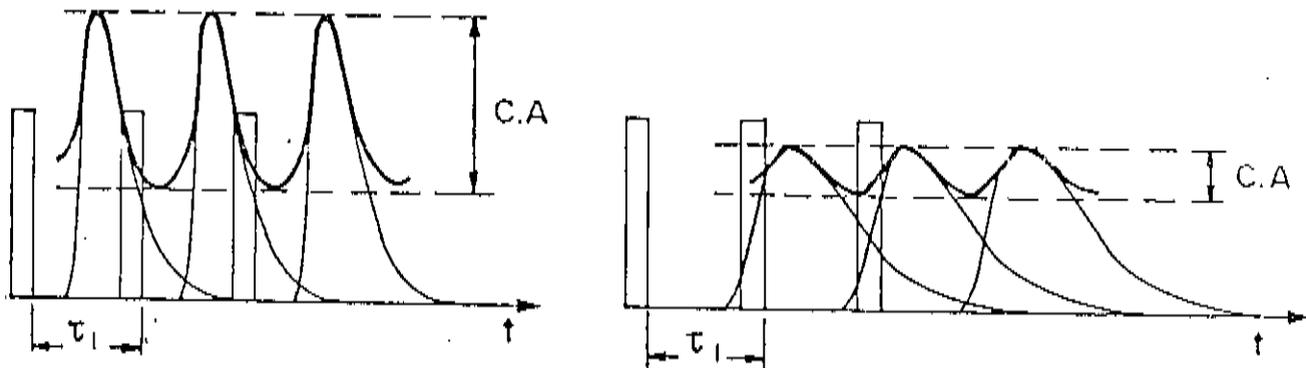


Fig. 1. 5. Evolução temporal de duas fontes de calor quando o estímulo que as originou repete-se no tempo. (a) Fonte próxima à superfície; (b) Fonte profundamente localizada (figuras retiradas da referência [37]).

A profundidade dentro da qual as fontes térmicas podem contribuir para a modulação da temperatura da superfície é conhecida como comprimento térmico de difusão, e é definida como,  $\mu = (\alpha / \pi f)^{0.5}$ , onde  $\alpha$  é a difusividade térmica do meio, e  $f$  a frequência de modulação [38].

De acordo com este resultado devemos esperar que quanto mais profunda, com relação à superfície de detecção, for a localização de uma fonte térmica numa amostra, mais atrasada será sua contribuição, ou seja, mais defasada com relação ao estímulo, além de menor. O inverso também é válido, ou seja, quanto mais próxima da superfície estiver a fonte de calor, menor defasagem haverá, além desta contribuição ser mais significativa.

### 13. SINAL ACUSTICO EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA DE MODULAÇÃO

Analisaremos agora, de forma quantitativa, a geração do sinal acústico numa situação em que a amplitude do potencial aplicado à amostra é mantida fixa, e varia-se a frequência de modulação. Como

visto anteriormente, conforme aumenta-se a frequência de modulação do potencial diminui-se na amostra o comprimento térmico de difusão, e portanto diminuem também as contribuições do sinal acústico das fontes mais profundamente localizadas (mais distantes do microfone), para a geração do sinal acústico. Sendo assim, para descrevermos o sinal acústico em função da frequência, devemos resolver a equação de difusão térmica para cada um dos diferentes meios (amostra e ar, vide figura 1.6), pois assim obteremos a variação da temperatura na

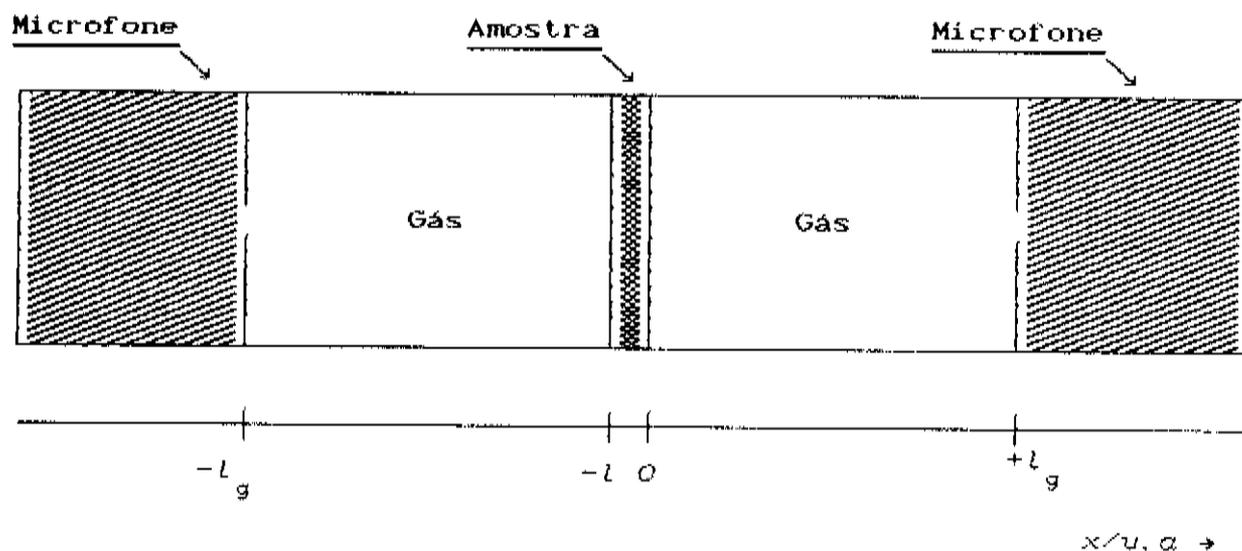


Fig. 1.6. Esquema da câmara acústica.

superfície da amostra, o que permite determinar a variação de pressão no gás. Este tratamento segue o modelo de Rosencwiag e Gersho [33]. Escrevemos a seguir as equações de difusão para os dois meios do sistema:

$$\frac{\partial^2 \phi_s}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial \phi_s}{\partial t} - f(x, t),$$

$$p/ -l \leq x \leq 0 \quad (\text{dentro da amostra}) \quad (1.3)$$

$$\frac{\partial^2 \phi_g}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial \phi_g}{\partial t} - k(x,t),$$

$$p/ 0 \leq x \leq l_g \quad e \quad -(l+l_g) \leq x \leq -l \quad (\text{na câmara acústica}) \quad (1.4)$$

onde  $\phi_s$  e  $\phi_g$  são, respectivamente, a temperatura na amostra e no gás, contido na câmara (ar),  $\alpha_s$  e  $\alpha_g$ , suas difusividades térmicas, e  $k_s$  e  $k_g$  suas condutividades térmicas. As funções  $f(x,t)$  e  $k(x,t)$  representam a densidade de potência gerada em cada um dos meios pelas fontes térmicas, e tendo-se em vista que não há geração e absorção de calor no gás,  $k(x,t)$  é identicamente nula; enquanto  $f(x,t)$ , para o caso de um experimento de fotoacústica ou de eletroacústica numa célula solar pode ser sempre escrita de forma geral como  $f(x,t) = A \exp(-\beta x) [1 + \exp(j\omega t)]$ . No caso da fotoacústica, o parâmetro  $\beta$  é o coeficiente de absorção óptica da amostra [33], enquanto na eletroacústica, em células solares, consideramos  $\beta = 1/L_d$ , onde  $L_d$  é o comprimento de difusão dos portadores minoritários (vide cap. 4) [39].

As soluções das equações (1.3) e (1.4) devem ter como condições de contorno a continuidade da temperatura e do fluxo de calor nas fronteiras entre os meios ( $x = 0$  e  $x = -l$ ), bem como a restrição de que a temperatura, nas paredes da câmara ( $x = \pm l_g$ ), seja a temperatura ambiente. Adicionalmente supomos que devido às pequenas dimensões da câmara acústica seja razoável ignorarmos movimentos de convecção no gás.

### 1.3.1 DISTRIBUIÇÃO DE TEMPERATURA NA CÂMARA ACUSTICA

A solução geral para a temperatura na câmara, a menos dos termos de transiente, pode ser escrita como

$$\phi_g = (1/l_g)(x+l+l_g)W_0 + W \exp[\alpha_g(x+l) + j\omega t]$$

$$p/ -l-l_g \leq x \leq -l, \quad e$$

$$\phi_g = (1 - x/l_g)\theta_0 + \theta \exp(-\sigma_g x + j\omega t),$$

$$p/ 0 \leq x \leq l_g, e \tag{1.5}$$

$$\phi_s = e_1 + e_2 x - A/\beta^2 \exp(\beta x) + [U \exp(\alpha_s x) + V \exp(-\alpha_s x) - A/(\beta^2 - \alpha_s^2)] \exp(j\omega t),$$

$$p/ -l \leq x \leq 0. \tag{1.6}$$

onde  $W$ ,  $U$ ,  $V$ , e  $\theta$  são constantes complexas,  $e_1$ ,  $e_2$ ,  $W_0$  e  $\theta_0$  são constantes reais,  $\alpha_s = (1+j)\alpha_s$  e  $\sigma_g = (1+j)(\omega/2\alpha_g)^{1/2}\alpha_g$ , sendo que  $\alpha_s = (\omega/2\alpha_s)^{1/2}$  e  $\alpha_g = (\omega/2\alpha_g)^{1/2}$ . Deve-se notar que  $W$  e  $\theta$  representam, respectivamente as temperaturas complexas nas interfaces gás-amostra ( $x = -l$ ), e amostra-gás ( $x = 0$ ). De modo a satisfazermos a condição de contorno que impõe que a temperatura nos extremos da câmara seja a temperatura ambiente, omitimos na solução geral para o gás (equações 4) os termos com crescimento exponencial. Isto implica que para todas as frequências de modulação o comprimento térmico de difusão no gás,  $\mu_g$ , seja muito menor que o comprimento da coluna de gás,  $l_g$ .

Aplicando as condições de contorno às equações (1.5) e (1.6), determinamos  $\theta$  e  $W$

$$\theta = \frac{(r-1)(b+1) \exp(\alpha_s l) - (r+1)(b+1) \exp(-\alpha_s l) + 2(b-r) \exp(-\beta l)}{N}$$

$$\tag{1.7}$$

$$W = \frac{-(r-1)(b+1) \exp(\sigma_s - \beta)l + (r-1)(b-1) \exp(-(\sigma_s + \beta)l) + 2(b-r)}{N} \quad (1.8)$$

onde

$$N = \frac{(\beta^2 - \sigma_s^2) [(g+1)(b+1) \exp(\sigma_s l) - (g-1)(b-1) \exp(-\sigma_s l)]}{A}$$

$$b = \frac{k_b a_b}{k_s a_s}, \quad g = \frac{k_g a_g}{k_s a_s} \quad \text{e} \quad r = (1-j) \frac{\beta}{2\alpha_s}$$

Uma análise das equações (1.6) mostra que a variação de temperatura no gás é apreciável somente a uma distância de  $2\pi/\alpha_g$  da superfície da amostra [33], o que nos permite afirmar, em boa aproximação, que somente esta camada de gás responde às variações térmicas da superfície da amostra (figura 1.7).

A média espacial da temperatura nesta camada,  $\bar{\phi}$ , como função do tempo, é obtida calculando-se

$$\bar{\phi}(t) = (1/2\pi\mu_g) \int_0^{2\pi\mu_g} \theta \exp(-\sigma_g x + j\omega t) dx. \quad (1.9)$$

Empregando-se a aproximação que  $\exp(-2\pi) \ll 1$ , (1.9) resulta em

$$\bar{\phi}(t) \cong (1/2\pi\sqrt{2}) \exp[j(\omega t - \pi/4)]. \quad (1.10)$$

Devido ao aquecimento periódico da camada de gás, esta se expande e se contrai, atuando como um pistão acústico sobre o restante da

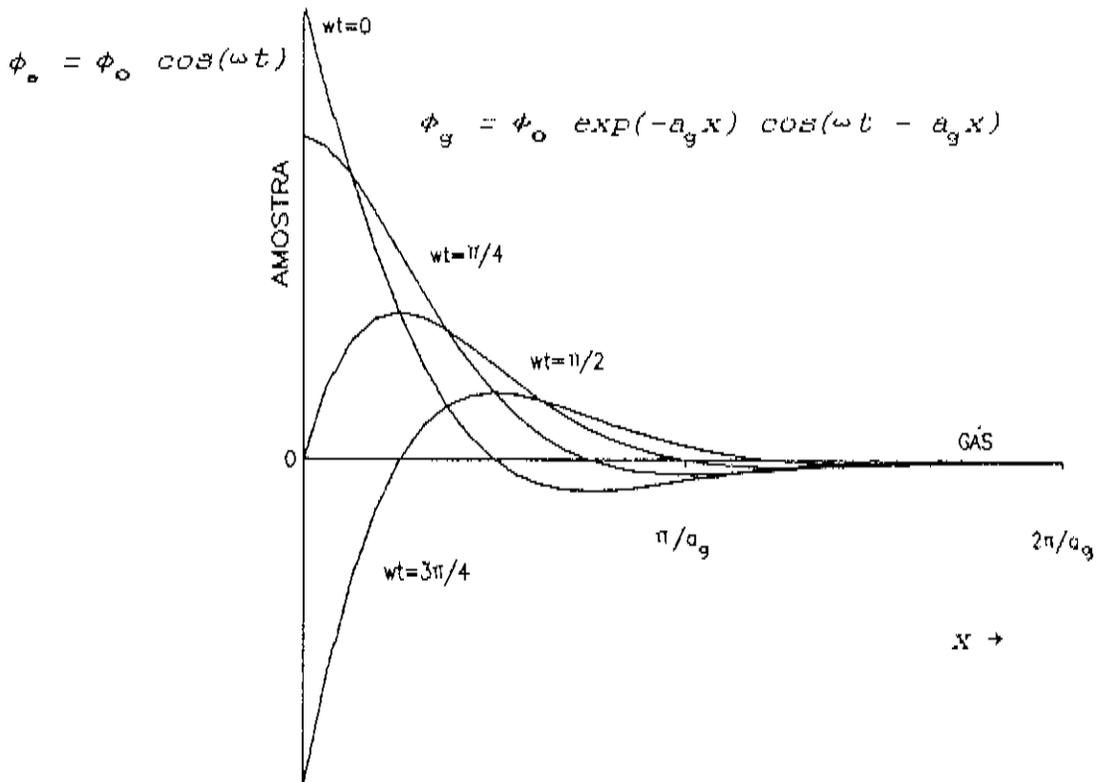


Fig 1.7. Distribuição espacial da temperatura no gás dentro de uma distância de  $2\pi/a_g$  da superfície da amostra.

coluna de gás. O deslocamento deste pistão pode ser estimado utilizando a lei dos gases ideais. Deste modo

$$\delta x(t) = 2\pi\mu_g \frac{\phi(t)}{T_o} = \frac{\theta}{\sqrt{2} T_o} \mu_g \exp[j(\omega t - \pi/4)]. \quad (1.11)$$

onde consideramos a temperatura média decorrente do fluxo estacionário de calor,  $T_o = \phi_{amb} + \theta_o$ , sendo  $\phi_{amb}$  é a temperatura ambiente.

Assumindo que o restante da coluna de gás responda adiabaticamente à ação do pistão, a pressão na câmara pode ser derivada a partir da lei para uma transformação adiabática  $P V^\gamma = \text{constante}$ , onde  $P$  é a pressão,  $V$  é o volume do gás, e  $\gamma$  a razão

entre os calores específicos do gás. Deste modo a pressão incremental é

$$\delta x(t) = \gamma \frac{P_0}{V_0} \delta V = \gamma \frac{P_0}{l_g} \delta x(t), \quad (1.12)$$

onde  $P_0$  e  $V_0$  são, respectivamente a pressão ambiente e o volume da câmara. Utilizando a equação (1.11)

$$\delta P(t) = Q \exp[j\omega t - \pi/4], \quad (1.13)$$

onde

$$Q = \frac{\gamma P_0 \theta}{\sqrt{2} l_g \alpha_g T_0}. \quad (1.14)$$

Sendo assim a variação de pressão de interesse físico,  $\Delta P_g(t)$ , é dada pela parte real de  $\delta P(t)$

$$\Delta P_g(t) = q \cos(\omega t - \psi - \pi/4), \quad (1.15)$$

onde  $q$  e  $-\psi$  são o módulo e a fase de  $Q$ , isto é,

$$Q = q \exp(-j \psi). \quad (1.16)$$

Deste modo  $Q$  especifica a variação complexa da pressão na coluna de gás à direita da amostra. A análise para a variação da pressão à esquerda da amostra,  $\Delta P_d$ , conduz ao seguinte resultado

$$\Delta P_d(t) = r \cos(\omega t - \varphi - \pi/4), \quad (1.17)$$

com  $r$  e  $\varphi$  sendo, respectivamente, o módulo e a fase de  $R$ :

$$R = \frac{\gamma P_o W}{\sqrt{2} l_g \alpha_g T_o} \quad (1.18)$$

O sinal acústico medido, portanto, será proporcional à variação de pressão dada pela equação (1.15) ou pela equação (1.17), dependendo do lado da amostra em que for colocado o microfone.

## SISTEMA EXPERIMENTAL

### 2.1 CONSTRUÇÃO DA CÂMARA ACÚSTICA

A câmara acústica por nós utilizada é constituída pela cavidade formada entre a superfície da amostra e o "o-ring" sobreposto à carcaça do microfone. As dimensões da câmara são de vital importância, pois determinam a complexidade do mecanismo de geração do sinal acústico. Para que o sinal detectado possa ser interpretado em termos do modelo *unidimensional* de Rosencwaig e Gersho (RG) [33], deve ser observado:

- 1- O comprimento do duto, que deve ser muito maior que o comprimento de difusão térmico do gás (vide cap 1, item );
- 2- O diâmetro do duto, pelo menos dez vezes maior que o comprimento de difusão térmico da amostra [35];
- 3- A minimização do volume total da câmara (no entanto não descuidando dos itens 1 e 2), de modo a garantir a maximização do sinal acústico.

Levando em consideração todos estes fatores, nossa câmara foi construída com um "o-ring" de 3mm de comprimento, por 1.5mm de largura; tendo um volume total de aproximadamente  $7\text{mm}^3$ .

A figura 2.1 mostra o aspecto geral da câmara acústica.

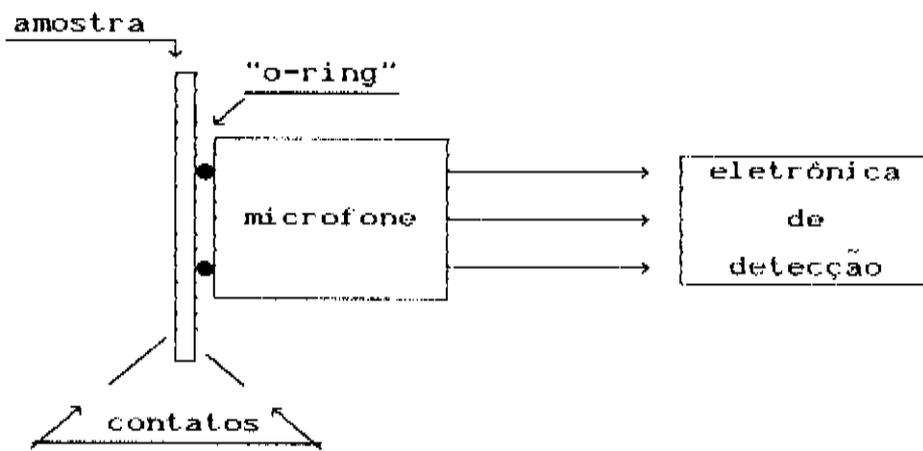


Fig. 2.1. Aspecto geral da câmara acústica.

## 2.2 TESTE DA CÂMARA

Como mencionado no item anterior, construímos nossa câmara acústica de modo a permitir o emprego do modelo de RG, na interpretação do sinal acústico. No entanto, pareceu-nos por bem realizar um teste, onde pudéssemos detectar o sinal acústico gerado por uma distribuição de calor muito bem conhecida, e assim confirmar a adequação de nossa câmara a este modelo. Sendo assim escolhemos fazer um experimento de fotoacústica, e comparar o resultado com as previsões do modelo de RG.

Um experimento de fotoacústica consiste em excitar portadores numa amostra através de iluminação alternada, e detectar o sinal acústico gerado por suas desexcitações não radiativas. A distribuição espacial de calor na amostra corresponderá ao perfil de absorção de luz.

Como teste para câmara, detetamos o sinal acústico em função da frequência de iluminação, para uma célula solar de Si com base tipo p. A iluminação da amostra foi feita com o uso de um laser de He-Ne de 40mW, modulado através de um "chopper".

A figura 2.2 mostra o resultado experimental juntamente com a previsão do modelo de RG, podendo-se constatar um excelente acordo

entre eles, levando-nos portanto, a confirmar o modelo como válido para a interpretação das medidas obtidas com esta câmara.

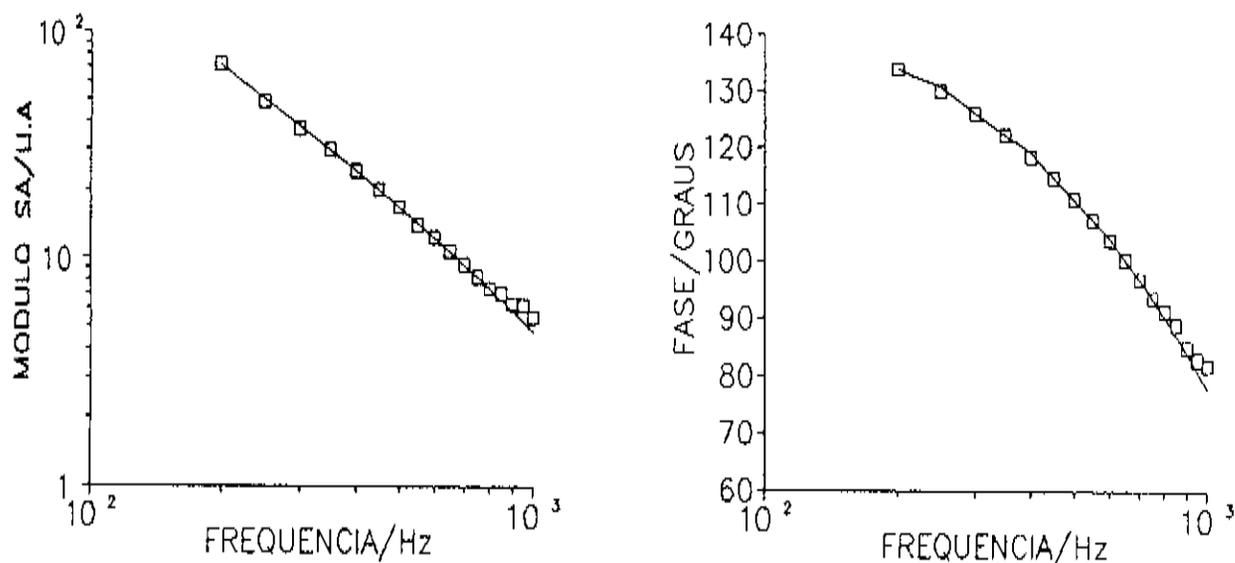


Fig. 2.2. Teste da câmara acústica. A figura confronta o resultado experimental com a expectativa do modelo de RC (25). (a) Módulo; (b) Fase.

## 2.3 DESCRIÇÃO DOS EQUIPAMENTOS

Faremos a seguir uma breve descrição dos outros equipamentos necessários para a realização do nosso experimento:

1-Amplificador "lock-in": Mede o módulo e a fase de uma componente alternada, sintonizada numa frequência de referência. Em seu processo de medida, ele primeiramente multiplica o sinal a ser medido pelo sinal de referência, e depois integra este produto durante um período determinado por uma constante de tempo. O "lock-in" permite associar alguns tipos de filtro ("band-pass", "low-pass" ou "notch") para melhor "limpar" o sinal, e tem uma alta taxa de rejeição de sinais DC e de sinais AC com frequência diferente daquela sintonizada.

Todo acréscimo de filtro normalmente implica num aumento da constante de tempo de integração. O amplificador por nós utilizado foi

o modelo 5210 da EG&G PAR.

2-Potenciostato: Pode ser entendido, dentro de nossa utilização, como uma fonte de tensão com capacidade de manter constante a tensão entre seus terminais dentro de uma larga faixa de solicitação de corrente. A tensão fornecida pode ser determinada por uma entrada de referência e/ou pelo próprio potenciostato. O equipamento que utilizamos foi o modelo 273 da EG&G PAR.

3-Osciloscópio: Permite acompanhar a evolução temporal de sinais elétricos, "trigando" um determinado ponto da forma de onda, de modo a apresentá-la de forma "estacionária" na tela. Empregamos um osciloscópio da Tektronix modelo 2430A.

4-Quadrador: Equipamento que tem como função "chavear" um nível DC de acordo com uma referência. Consiste basicamente de um comparador de tensão associado a uma chave analógica CMOS.

5-Computador: Para gerenciar o experimento utilizamos um computador da marca Scopus, modelo Nexus 2600, com um cartão GPIB (General Purpose Interface Bus)-PC2A da Tektronix. O pacote básico de comunicação é da National Instruments.

6-Microfone: Empregamos um microfone de eletreto, marca Sennheiser, modelo KE 4-211-2, com sensibilidade de  $10 \text{ mV/Pa} \pm 2.5 \text{ dB}$ . Sua resposta é plana de 200Hz a 1KHz

O interfaceamento micro-"lock-in" e micro-osciloscópio, o projeto e construção do quadrador e da câmara acústica, foram realizados por nós no decorrer do presente trabalho de tese.

## 2.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O diagrama em blocos a seguir ilustra a interconexão dos equipamentos para os experimento de eletroacústica em nosso laboratório (figura 9).

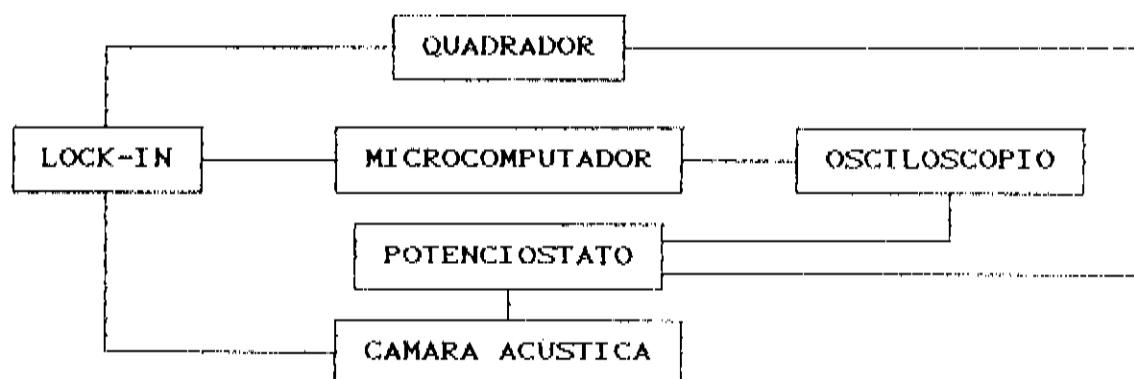


Fig. 2. 3. Interconexão entre os aparelhos para o experimento de eletroacústica.

A execução de nosso experimento é determinada por um programa, que coordena as medições do sinal acústico tanto em função da frequência (varredura de frequência), como da amplitude de modulação aplicada (varredura de tensão) à amostra.

Apresentamos a seguir a seqüência de passos seguida durante o experimento. Torna-se aconselhável segui-la com o auxílio da figura 2.3:

1- Com a amostra colocada na câmara inicializa-se o programa para execução do experimento, onde é solicitado ao usuário especificar a amostra e as condições do experimento. É estabelecida a comunicação microcomputador-"lock-in", e microcomputador-osciloscópio.

2- O "lock-in" é ajustado, via micro, para fornecer um sinal alternado senoidal e um nível DC ao quadrador (ambos em forma de tensão). A frequência da senóide e o módulo do sinal DC são fornecidos de acordo com a solicitação determinada pelo usuário no início do

experimento.

3- O quadrador modula o nível DC na frequência da senóide, e fornece este sinal ao "lock-in" e ao potenciostato.

4- O potenciostato alimenta a amostra, montada na câmara acústica, com um sinal de módulo e frequência idênticos ao fornecido pelo quadrador. Existem duas saídas sob forma de tensão no potenciostato, que permitem monitorar a tensão e a corrente fornecidas à amostra. Estas saídas são conectadas aos canais do osciloscópio.

5- O computador faz um ajuste do "lock-in" e do osciloscópio para evitar "estouro de fundo de escala".

6- São escolhidas no "lock-in", via micro, a sensibilidade da escala e a constante de tempo para a medição do sinal detectado pelo microfone. Terminada a medição o "lock-in" envia ao micro o módulo, a fase e a frequência do sinal acústico.

7- O osciloscópio mede, controlado pelo micro, a tensão e corrente entregues à amostra, e comunica o resultado ao computador.

8- Dentro do programa é incrementada a variável que determina o nível do sinal DC (no caso de uma varredura de tensão), ou então a frequência da senóide (no caso de uma varredura de frequência).

9- Volta-se ao passo de número 3, e a partir dele repete-se toda a seqüência até se atingir a tensão, ou a frequência estabelecida como final.

10- Todos os dados são armazenados em arquivos, na "winchester" do computador.

Caso não seja possível a automatização do experimento os passos a seguir serão os seguintes:

1- Com a amostra montada na câmara aplica-se um estímulo de potencial (ou corrente) alternado à amostra através do quadrador (ou qualquer outro gerador de funções) com auxílio do potenciostato (vide fig. 2.3).

2- Mede-se o módulo e fase do sinal acústico com o lock-in empregando o filtro mais adequado para a situação.

3- Mede-se a tensão e a corrente fornecidas à amostra com o osciloscópio.

4- Repete-se os itens 2 e 3 alterando-se os parâmetros da modulação aplicada conforme a natureza do experimento (varredura de tensão ou de frequência).

## CELULA SOLAR DE Si CRISTALINO.

## 3.1 CÉLULA SOLAR DE JUNÇÃO P/N

## 3.1.1. GENERALIDADES

Uma célula solar de junção  $p/n$  é um dispositivo fotoconversor, usualmente construído por difusão rasa de impurezas num substrato semiconductor - difusão de impurezas aceitadoras num substrato tipo  $n$ , ou doadoras num substrato tipo  $p$  - resultando numa junção a poucos microns da superfície. A região do substrato que foi dopada recebe o nome de emissor, enquanto a que mantém as características elétricas originais recebe o nome de base.

A figura 3.1 mostra o diagrama de bandas para uma junção  $p/n$ . É suposta uma situação de equilíbrio e o dispositivo estar em circuito aberto. A altura da barreira é indicada por  $\Phi_{b0}$ , e a largura da região de depleção por  $W_0$  [40].

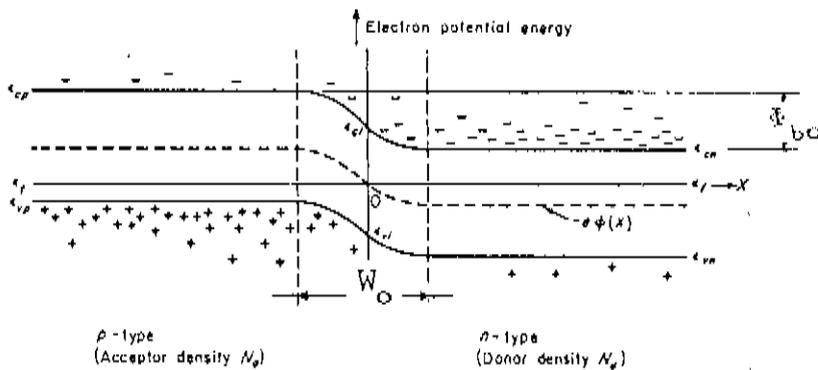


Fig. 3. 1. Diagrama de bandas de energia para uma junção  $p/n$ , na ausência de uma voltagem aplicada. O fundo da banda de condução é indicado por  $\epsilon_{cn,p}$ , o topo da banda de valência por  $\epsilon_{vn,p}$ , e a posição do nível de Fermi no semiconductor por  $\epsilon_f$ .

A figura 3.2 mostra a curva  $I \times V$  para uma célula solar genérica sob iluminação. Deve-se atentar na figura para a região do quarto quadrante, pois esta região contém os valores máximos de corrente (ou corrente de curto circuito,  $i_{cc}$ ) e de tensão (ou  $V_{oc}$ , tensão de circuito aberto) que pode-se obter do dispositivo. É somente nesta região que o dispositivo pode operar, fornecendo energia a um circuito externo, e existe um ponto da curva  $I \times V$  em que a potência elétrica fornecida é máxima. O quociente entre a área do retângulo delimitado pelas retas paralelas aos eixos coordenados por este ponto de máxima potência e os próprios eixos, e a área  $i_{cc} \times V_{oc}$ , é conhecido como fator de preenchimento da célula solar e é claro da figura que maximizá-la, implica em maximizar a potência que pode ser obtida do dispositivo.

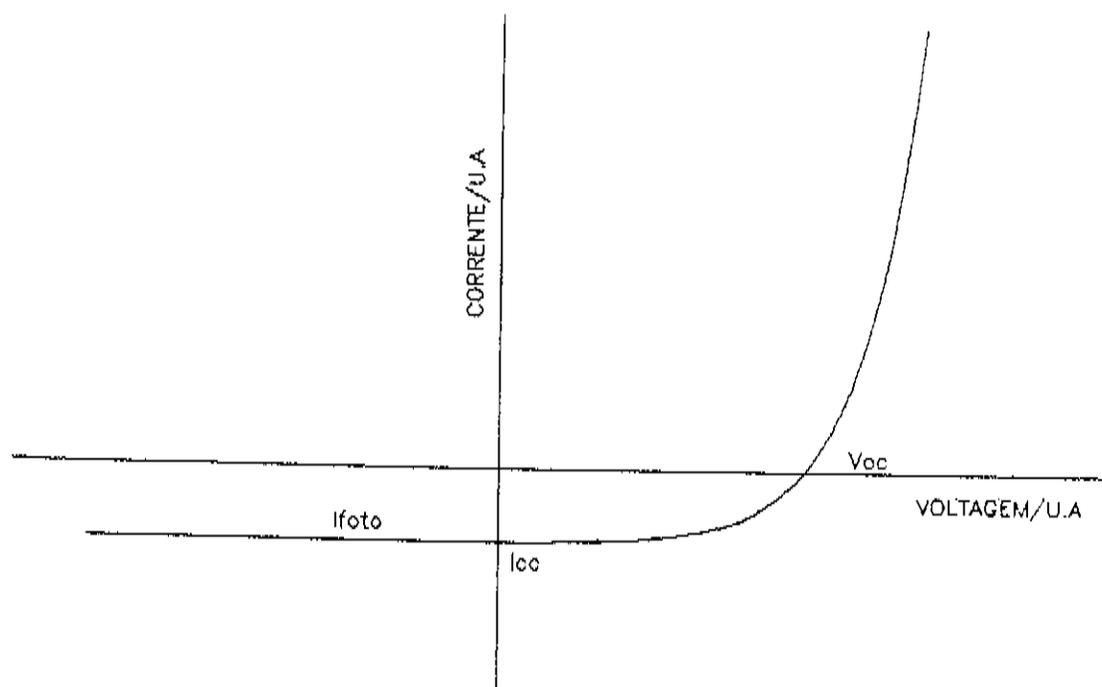


Figura 3.2. Curva característica corrente-tensão de uma célula solar genérica sob iluminação [40].

### 3.12. FOTOCORRENTE

A incidência de fótons com energia maior que a do gap produz um perfil de absorção no semicondutor, que varia de acordo com  $\phi = \phi_0 \exp(-\beta x)$ , onde  $\phi$  é o número de fótons por unidade de área e por

unidade de tempo,  $x$  a profundidade no semiconductor, e  $\beta$  é o coeficiente de absorção óptica do semiconductor, que possui dependência com a energia dos fótons.

A absorção destes fótons gera pares elétron-buraco a uma taxa expressa por

$$G(x) = \phi_0 \beta e^{-\beta x}, \quad (3.1)$$

A equação (3.1) supõe eficiência quântica igual a um, ou seja, todo fóton absorvido dará origem a um par elétron-buraco. Estes pares elétron-buraco, gerados a uma profundidade  $x$ , separam-se, sob o efeito do campo elétrico da junção; os elétrons migrando para a região tipo  $n$ , e os buracos para a tipo  $p$ . A consequência deste transporte é o aumento da quantidade de carga negativa do lado  $n$  e de carga positiva do lado  $p$ , o que acarreta um abaixamento da barreira de potencial (figuras 3.3), resultando numa voltagem que pode ser medida entre os terminais de contato da célula solar (fotopotencial). Caso conectemos um circuito externo à célula, fluirá através dele uma corrente elétrica, que devido à sua origem (iluminação) é conhecida como fotocorrente.

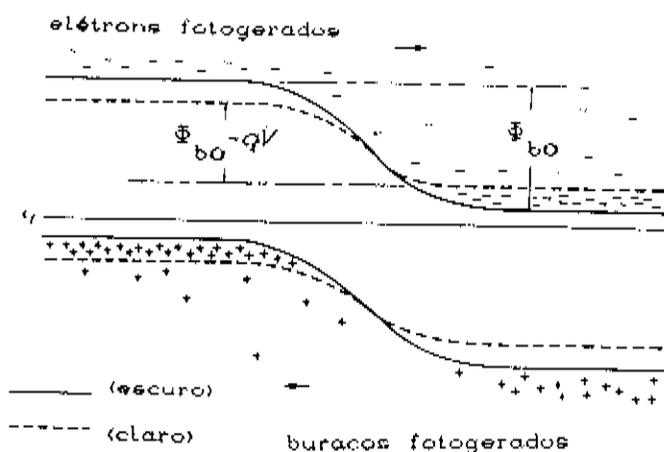


Figura 3.3. Diagrama de energia mostrando o abaixamento da barreira de potencial como resultado da incidência da luz sobre o dispositivo (fotopotencial).

### 3.1.3. CORRENTE DE ESCURO

Chama-se de corrente de escuro numa célula solar, toda componente de corrente que flui no dispositivo em sentido oposto ao da fotocorrente. Relacionamos a seguir algumas destas componentes [41].

#### (a) Corrente de injeção

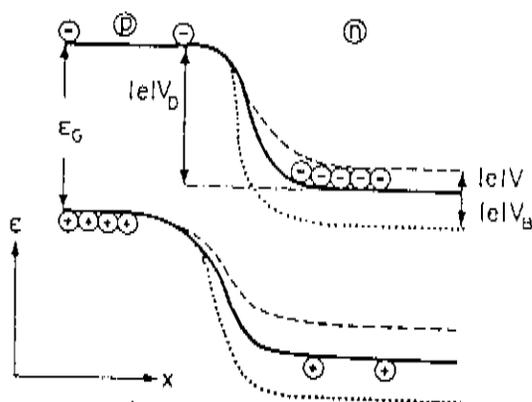
A aplicação de um potencial externo ao dispositivo poderá propiciar um abaixamento da barreira de potencial com conseqüente aumento na injeção de portadores minoritários (polarização direta), ou um aumento da barreira de potencial, dificultando a injeção destes portadores (polarização reversa, vide figura 3.4).

A corrente de injeção pode ter sua origem em dois mecanismos, um de difusão, e o outro de arraste, devido ao campo elétrico externo aplicado. Numa situação em que o campo elétrico externo é pequeno, ou seja a energia por ele fornecida aos elétrons que compõem a corrente de injeção é muito menor do que a energia fornecida pela rede cristalina<sup>1</sup>, podemos descrever a corrente de injeção unicamente pela componente de difusão. Esta situação é conhecida como regime de baixa injeção; nela a concentração de portadores majoritários permanece inalterada fora da região de depleção, e a densidade de portadores minoritários possui uma dependência da forma  $\exp(-x/L_D)$ , onde  $x$  é a profundidade na amostra, e  $L_D$  o comprimento de difusão dos portadores minoritários. Dentro desta situação um aumento do campo elétrico externo não altera a distribuição espacial destes portadores, mas causa um aumento na sua concentração. A partir do momento em que o campo elétrico externo torna-se muito intenso, de modo a superar a componente difusional da corrente, a concentração de portadores majoritários é perturbada pela injeção de portadores minoritários, mesmo em regiões distantes da região de depleção. Apesar dos portadores minoritários serem mais profundamente injetados, isto não é reflexo de um aumento do seu tempo médio de vida, mas sim de um aumento de sua velocidade. Atingida a condição de alta injeção, a

<sup>1</sup> Isto é  $kT_{amb} \gg |q|V$ , onde  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T_{amb}$  é a temperatura ambiente,  $q$  a carga do elétron e  $V$  o potencial aplicado.

profundidade de injeção aumenta de forma linear com o campo elétrico aplicado. Enquanto em regime de baixa injeção a queda de potencial aplicada ao dispositivo concentra-se quase que exclusivamente na região de depleção, resultando numa diminuição da barreira de potencial, em alta injeção, com a altura da barreira já bastante diminuída, esta queda começa distribuir-se pela resistência do "bulk", chegando a situações em que este efeito limita a corrente do dispositivo (efeitos de resistência série).

A corrente de injeção,  $i_{inj}$ , pode ser descrita por  $i_{inj} = i_{oo} (\exp[(qV_D)/(nkT)] - 1)$ , sendo  $V_D = (V - R_s i_{inj})$ ,  $n$  o fator de qualidade ou de perfeição do diodo, igual a 1 no caso de baixa injeção e igual a 2 em alta injeção,  $i_{oo}$  a corrente de saturação e  $R_s$  a resistência série da célula.



Figuras 3.4. Diagrama de bandas de energia numa junção p/n; em equilíbrio térmico (linhas cheias), com potencial direto aplicado (linhas tracejadas), e com um potencial reverso aplicado (linhas pontilhadas).

### (b) Efeitos de superfície

Quando aplicamos um potencial a uma célula solar ocorre passagem de corrente elétrica não somente pelo "bulk", mas também pela sua superfície. Este efeito será maior ou menor dependendo

principalmente dos cuidados tomados quando da construção da célula solar. Dentre estes cuidados citamos [40]:

(i) Definir bem a área onde serão feitos os processos de difusão, metalização e de spray anti-refletor.

(ii) Estudar bem a execução destes processos de modo a minimizar a contaminação da superfície da amostra com impurezas que forneceriam uma corrente de fuga à célula.

Utilizar substratos com maior resistência de "bulk" pode contribuir para solucionar o problema, contudo é um recurso muito limitado pois conforme esta resistência aumenta, aumenta também a resistência série da célula solar.

A aplicação de um "etching", terminada a construção do dispositivo, é empregada também para atenuar estes mecanismos de corrente de superfície, mas nem sempre dão bom resultado, pois acabam deixando traços químicos, o que quase sempre mantém o problema original.

Caso este efeito de corrente de superfície seja muito acentuado, ocorre prejuízo à eficiência do dispositivo pela diminuição do fator de preenchimento. A nível de circuito equivalente os mecanismos de superfície são modelados através de uma resistência paralela, e podem ser descritos por  $i_{sup} = i_{o1} (\exp[(qV)/(2kT)] - 1)$ .

Finalizando, efeitos de superfície podem estar presentes tanto em polarização direta como em reversa.

### (c) Recombinação e geração na região de carga espacial

Para pequenos potenciais de polarização direta, a extensão da região de carga espacial pode dar origem a processos de captura de portadores, resultando numa corrente de recombinação que acaba por incrementar a corrente de escuro. Conforme aumenta-se o potencial aplicado, e diminui-se a extensão da região de depleção, diminui-se também a probabilidade desta recombinação.

Em potenciais reversos, o processo inverso ocorre, pois aumenta-se a probabilidade da emissão de portadores a partir de centros de captura ("traps"). Ambos mecanismos foram estudados por Shockley e outros [42], e podem ser descritos por equação idêntica à

dos mecanismos de superfície, sendo difícil, unicamente pela curva  $I_{sc}$ , distinguí-los. Identificamos estes mecanismos por  $i_{R/G}$ .

#### (d) Corrente devida a tunelamento

Este mecanismo de corrente não aparece de forma relevante em células solares de Si com resistividade de "bulk" de 10 a 1  $\Omega$ -cm; mas em células de Si com resistividade da ordem de 0.01  $\Omega$ -cm, heterojunções e células Schottky o tunelamento pode contribuir significativamente para a corrente de escuro [40]. Uma diferença marcante entre a corrente de tunelamento, e as outras correntes de escuro, é sua fraca dependência com temperatura. Normalmente esta característica é empregada para diferenciá-la dos outros mecanismos de corrente. Identificamos esta corrente por  $i_{tun}$ .

Terminada esta breve exposição dos mecanismos da corrente de escuro podemos escrevê-la, de forma geral

$$i_{\text{escuro}} = i_{inj} + i_{sup} + i_{R/G} + i_{tun} \quad (3.2)$$

O circuito equivalente para a célula solar consta na figura 3.5, onde a fotocorrente,  $I_{foto}$ , é identificada por uma fonte de corrente, dependente unicamente do nível de iluminação. É mostrada também a resistência série (resistência dos contatos mais a de "bulk"),  $R_{série}$ , e a resistência paralela,  $R_p$ .

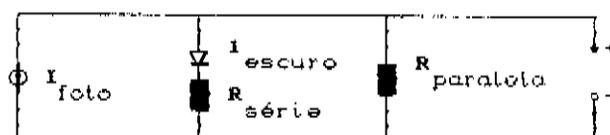


Fig. 3. 5. Circuito equivalente de uma célula solar.

## 3.2. MECANISMOS TÉRMICOS NUMA CELULA SOLAR DE SI P/N+

A melhoria da eficiência de conversão fotovoltaica de uma célula solar de silício tem sido uma preocupação constante desde a sua primeira realização [43]. Desde aquela época, cientistas da área visaram estabelecer um limite teórico ideal para esta eficiência, tentando um balanço energético baseado em considerações termodinâmicas e na inclusão da recombinação radiativa em seus cálculos [44-46]. Porém, sempre havia uma grande discrepância entre os limites de eficiência atingidos no laboratório e aqueles calculados teoricamente. De forma a entender as razões destas diferenças, começou-se a prestar atenção também aos fenômenos de recombinação não radiativa, que não tinham recebido a devida consideração. Foi desenvolvido portanto um modelo fenomenológico para os processos de dissipação ocorrentes numa célula solar de silício [16], com o objetivo de investigar possíveis melhorias destes dispositivos e de fornecer uma estimativa mais realística dos limites de sua eficiência. Os mecanismos básicos deste modelo aplicados a uma célula solar de Si p/n+ são ilustrados na figura 13 e descritos a seguir.

(1) Resfriamento da junção devido à injeção de portadores ("junction-cooling").

Para que um elétron ou um buraco sejam injetados através da barreira de potencial, a rede do semiconductor cede-lhes energia, causando um "resfriamento" das regiões próximas à junção.

A potência térmica,  $P_{jc}$ , pertinente a esta fonte é expressa por  $P_{jc} = (E_g/q - V) i_{inj}$ , onde  $V$  é o potencial aplicado ao dispositivo.

(2) Calor resultante da recombinação de elétrons e buracos injetados.

Como tratamos com uma célula solar p/n+, com concentração de

doadores de  $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  (região n) e de aceitadores de  $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  (região p), podemos considerar, em boa aproximação, que o calor resultante da recombinação dos portadores injetados pode ser atribuído unicamente à recombinação dos elétrons na região p.

A distribuição de calor devida à injeção é determinada pelo perfil de recombinação dos elétrons na região p, o qual é proporcional a  $\exp(-x/L_d)$ , onde x é a profundidade na amostra, e  $L_d$  o comprimento de difusão eletrônico [41].

A potência térmica associada a esta fonte,  $P_{inj}$ , é expressa por  $P_{inj} = (E_g i_{inj})/q$ , onde  $E_g$  é a energia de gap do silício.

### (3) Aquecimento da junção devido à descida dos portadores foto gerados.

Os pares elétron-buraco gerados no semiconductor pela absorção de luz, ficam sujeitos à ação do campo elétrico da junção e com isso acabam migrando, os elétrons para o lado n e os buracos para o lado p. Estes portadores ao atravessarem a junção cedem energia à rede cristalina.

A potência térmica devida a esta contribuição,  $P_{foto}$ , é expressa por  $P_{foto} = (E_g/q - V) i_{foto}$ , onde  $i_{foto}$  é a fotocorrente.

### (4) Resistência Série ( $R_s$ ).

Tem como origem as resistências dos contatos e as de "bulk", e pode ser avaliada pela curva I versus V do dispositivo, pois a partir de um determinado potencial, impõe um comportamento linear para a corrente de injeção.

A potência térmica associada à resistência série,  $P_s$ , é dada por  $P_s = R_s i^2$ , onde i é a corrente total na célula. Esta potência estará distribuída ao longo do dispositivo, não necessariamente de maneira uniforme.

Devemos notar que nos casos das contribuições (1) e (3), tanto o "aquecimento" como o "resfriamento" da rede ocorrem em locais muito próximos da região de depleção (ou até dentro dela), o que, juntamente com o fato de nossos dispositivos possuírem tipicamente uma espessura de  $350 \mu m$ , e região de depleção com uma extensão da ordem de  $0.3 \mu m$  (para  $V=0$ ), permite-nos tomá-las como fontes térmicas extremamente localizadas (tipo funções  $\delta$ ). No entanto, os processos (2) e (4) possuem uma distribuição ao longo de toda a célula.

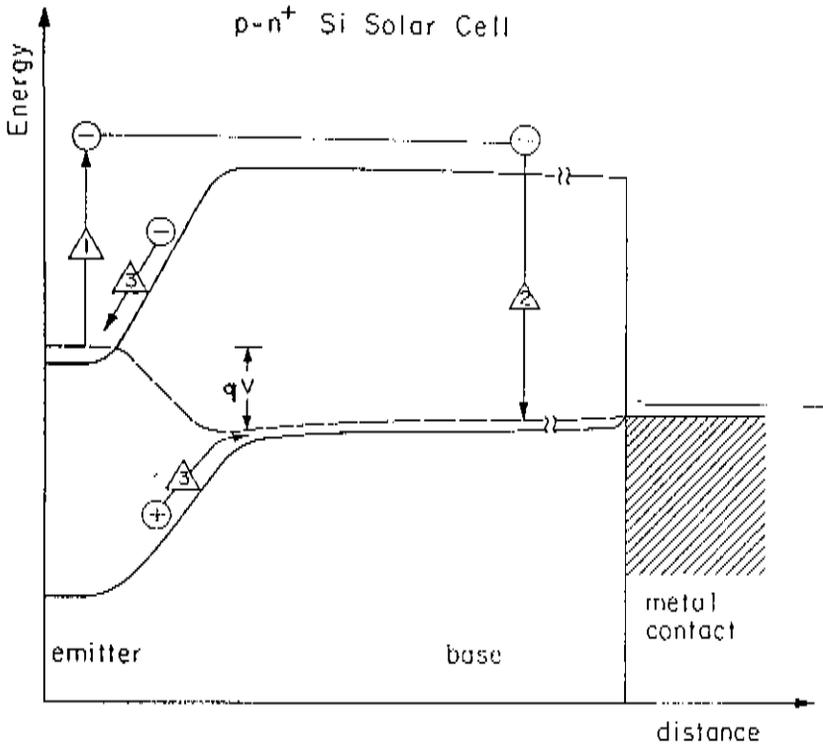


Figura 3.6. Mecanismos térmicos numa célula solar de junção p/n+. A numeração dos processos faz referência à do texto.

## MODELO

### 4.1 NATUREZA VETORIAL DO SINAL ELETROACÚSTICO

Até o presente momento, os modelos desenvolvidos para descrever o sinal acústico em função da modulação de um campo elétrico, empregavam uma análise escalar [15-20], o que não apresenta bons resultados em situações onde as fontes térmicas estão distribuídas ao longo do volume da amostra. A proposta de tais modelos consiste em tomar como positivas, para a geração do sinal acústico, as contribuições que resultam num aquecimento da amostra, e como negativas as que conduzem a um resfriamento. A deficiência destes modelos pode ser entendida, se tivermos em mente que a contribuição proveniente de cada uma das fontes térmicas, percorre diferentes "caminhos" dentro da amostra, e sendo assim, devemos esperar que suas somas sejam feitas levando em conta suas diferenças de fase (vide item 1.2 e figura 4.1).

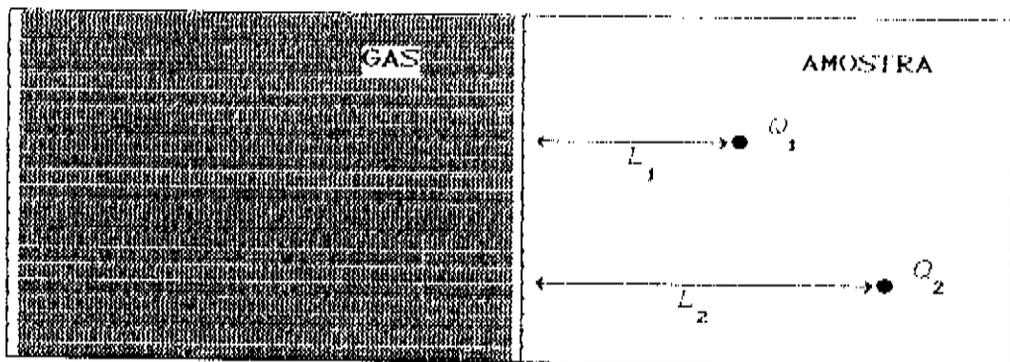


Fig. 4.1. Diferentes "caminhos",  $L_1$  e  $L_2$ , percorridos pelas contribuições de fontes térmicas,  $Q_1$  e  $Q_2$ , para o sinal acústico.

De modo a sanar este problema desenvolvemos um modelo [22], onde relacionamos a cada fonte térmica um vetor, com módulo associado a sua potência térmica, normalmente uma função de  $V$ , e ângulo de fase dependente da sua localização na amostra e da frequência de modulação  $\omega$ , que determina o comprimento térmico de difusão. Deste modo esperamos que o sinal acústico seja expresso por

$$\vec{EA} \propto \sum_{i=1}^n c_i(\omega_i) \vec{P}_i(V, x_i, \omega_i), \quad (4.1)$$

onde  $\vec{P}_i$  é a  $i$ -ésima contribuição vetorial para o sinal eletroacústico ( $\vec{EA}$ ), e  $c_i(\omega_i)$  um coeficiente que correlaciona a potência térmica dissipada na amostra com a temperatura na sua superfície.

Faremos a seguir a aplicação de nosso modelo para explicar o comportamento do sinal acústico tanto em função da amplitude, como da frequência de modulação de um campo elétrico numa célula solar de junção  $p/n+$ .

## 4.2 SINAL ACUSTICO GERADO POR UMA CELULA SOLAR DE JUNÇÃO P/N+

Primeiramente descreveremos o sinal como função da amplitude do potencial, e a seguir em função da sua frequência de modulação. O objetivo da primeira análise é o de mostrar as previsões do modelo vetorial para descrever o efeito conjunto das diferentes fontes térmicas que contribuem para o sinal acústico, bem como o de verificar que em determinadas condições é possível separar estas contribuições, tendo então o sinal proveniente de apenas uma fonte. Com base nesta análise, é possível então obter um perfil de profundidade de cada uma das fontes térmicas consideradas, fixando adequadamente a amplitude do potencial modulado aplicado à amostra e perfazendo uma varredura em função da sua frequência de modulação.

## 4.2.1. ANÁLISE EM FUNÇÃO DA AMPLITUDE DE MODULAÇÃO

De acordo com a expressão (4.1), o sinal acústico gerado a partir deste dispositivo será:

$$E\vec{A} \propto c(\omega) (\vec{P}_g + \vec{P}_{inj} + \vec{P}_{jc} + \vec{P}_{foto}). \quad (4.2)$$

Contudo, como a potência térmica relativa à resistência série é normalmente muito pequena em comparação com as demais fontes térmicas (para bons dispositivos e baixos níveis de injeção), desprezaremos  $\vec{P}_g$ . Cumpre ainda lembrar que os módulos dos vetores  $\vec{P}_{inj}$  e  $\vec{P}_{jc}$  serão praticamente nulos numa região de polarização reversa. Sendo assim reescrevemos a expressão (4.2),

$$E\vec{A} \propto c(\omega) (\vec{P}_{inj} + \vec{P}_{jc} + \vec{P}_{foto}). \quad (4.3)$$

Na descrição presente, escolhemos representar os mecanismos de resfriamento e de aquecimento que ocorrem na junção (ou muito próximos a ela) alinhando os vetores  $\vec{P}_{jc}$  e  $\vec{P}_{foto}$ , ao longo de um eixo arbitrário,  $\vec{P}_{foto}$  apontando na direção escolhida como positiva e  $\vec{P}_{jc}$  na direção oposta. Como os mecanismos térmicos de "bulk" não possuem a mesma localização dos mecanismos da junção, posicionamos  $\vec{P}_{inj}$  de forma a fazer um ângulo  $\alpha$  com  $\vec{P}_{foto}$ .

Sendo assim, de acordo com a expressão (4.3), o sinal acústico gerado a partir deste dispositivo, na ausência de iluminação, será :

$$E\vec{A} \propto c(\omega) (\vec{P}_{inj} + \vec{P}_{jc}), \quad (4.4)$$

com componentes

$$EA_1 \propto c(\omega)(t_{inj}/q) E_g \sin(\alpha)$$

$$EA_2 \propto c(\omega)(t_{inj}/q) [(E_g(\cos(\alpha) - 1) + qV)]$$

e sob iluminação

$$\vec{EA} \propto c(\omega) [ \vec{\beta}_{inj} + \vec{\beta}_{jc} + \vec{\beta}_{foto} ], \quad (4.5)$$

cujas componentes são

$$EA_1 \propto c(\omega) (i_{inj}/q) E_g \sin(\alpha)$$

$$EA_2 \propto c(\omega) ((i_{inj}/q) [(E_g (\cos(\alpha) - 1) + qV)] - Vi_{foto} ) .$$

Apresentamos a seguir a simulação da curva do sinal EA em função da amplitude do potencial aplicado na célula com luz, para diferentes valores do ângulo  $\alpha$ , o que corresponderia, num experimento, a fazer uma varredura de potencial em três frequências diferentes (figuras 4.2).

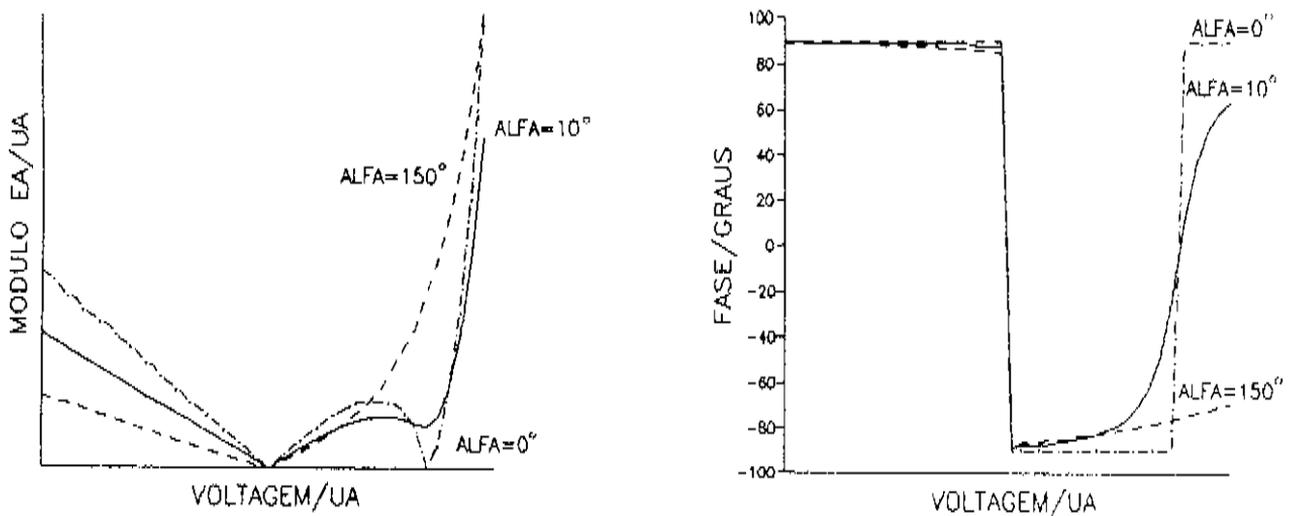


Figura 4.2. Simulação do sinal acústico em função da amplitude da modulação da voltagem aplicada à célula (eq. 4.5). (a) Módulo e (b) Fase.

Podemos entender a figura acima considerando o seguinte: Iluminando-se a amostra e aplicando-se a ela uma polarização reversa, teremos como única contribuição para o sinal EA, o calor proveniente da descida dos portadores fotogerados da barreira da junção (proporcional a  $\vec{\beta}_{foto}$ ), pois os módulos dos vetores  $\vec{\beta}_{inj}$  e  $\vec{\beta}_{jc}$  serão praticamente nulos nesta situação. Tendo-se em vista que a altura da

barreira de potencial possui uma dependência linear com  $V$ , o mesmo acontecerá com o módulo do sinal acústico, enquanto o dispositivo estiver reversamente polarizado. A partir do momento que o dispositivo fica diretamente polarizado, inicia-se uma "competição" entre os portadores foto gerados e os injetados, para a geração do sinal acústico, que acaba sendo "vencida" por estes últimos; pois, quando o potencial atinge valores mais altos (próximo à condição de banda-plana), praticamente ocorre a extinção da fotocorrente e do "junction-cooling", e o módulo do sinal acústico será aproximadamente proporcional a  $i_{inj}$ . Se  $\alpha$  fosse igual a zero, o mínimo da curva para potenciais positivos iria a zero, pois existiria sempre um valor de  $V$  em que a soma dos três vetores (todos alinhados) seria zero. No entanto, quanto maior o  $\alpha$ , mais sobe este mínimo. O fato da curva não descer a zero para  $V > 0$ , é indicativo, portanto, de uma fonte distribuída ao longo da amostra (no caso,  $\vec{P}_{inj}$ ). O andamento da fase, como anteriormente, indica a disputa entre as fontes térmicas.

Em  $V < 0$ , esta fase é constante, e corresponde àquela de  $\vec{P}_{foto}$ . Para  $V = 0$  existe uma descontinuidade, que deve-se ao fato de que, para  $V < 0$ , o dispositivo consome energia, enquanto que para  $0 < V < V_{oca}$ , ( $V_{oca}$  é o potencial para o qual a curva do módulo do sinal acústico tem um mínimo, em potenciais positivos) ele fornece energia a um circuito externo. Para  $V > V_{oca}$  o dispositivo volta a consumir energia (vide curva  $I \times V$ , figura 3.2). Em potenciais bem altos, portanto, a fase muda novamente, sendo que no limite de altas voltagens aproxima-se da fase de  $\vec{P}_{inj}$ , pois quase não há contribuição dos outros vetores nestes potenciais.

Atentemos agora para as diferentes inclinações das retas nas regiões de potencial reverso, ao mudar do ângulo  $\alpha$ . Isto deve-se à variação do comprimento térmico de difusão,  $\mu$ , pois conforme-se aumenta a frequência ele diminui, e assim também diminui a potência térmica que contribui para as mudanças de temperatura na superfície da amostra. A mesma explicação vale para o restante da curva, inclusive para a mudança na posição do ponto de  $V_{oca}$ , pois a parte da rede que cede energia ao circuito externo localiza-se na região da junção (vide item 3.2.), a qual conforme aumenta-se frequência, menos contribui para o sinal acústico. Sendo assim  $V_{oca}$  é o ponto de circuito aberto

não necessariamente coincidem.

Podemos concluir esta seção dizendo que, em polarização reversa, com boa aproximação, a única contribuição ao sinal eletroacústico é constituída pela potência dissipada pelos portadores fotogerados. Em polarização direta, a contribuição dos fotogerados entra em competição com a dos portadores injetados, e em voltagens intermediárias não é possível separar as diferentes contribuições; portanto elas têm que ser somadas, levando em conta suas diferenças de fase (modelo vetorial). Em potenciais diretos bem elevados esperamos que o sinal acústico seja devido apenas à recombinação dos portadores injetados. Estas previsões, no entanto, não levam em conta a participação ao sinal de fontes térmicas não "ortodoxas", tais como, por exemplo, a resistência série e paralela da célula ou a presença de estados de superfície.

#### 4.2.2. ANÁLISE EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA DE MODULAÇÃO

Descreveremos primeiramente, de forma separada, o comportamento com a frequência de cada uma das contribuições das fontes térmicas, para o sinal acústico, medido tanto do lado base como do lado emissor. Todas as simulações foram feitas empregando a função  $f(x, t) = A \exp(-\beta x) [1 + \exp(j\omega t)]$  sendo que escreveremos o parâmetro  $\beta$  como  $1/L$ , onde  $L$  está relacionado à distribuição espacial de potência na amostra. O intervalo de variação da frequência ficou sempre entre 200 Hz e 1000 Hz, pois este foi o intervalo em que foram realizados os experimentos.

##### (a) Resfriamento da junção (Junction Cooling)

Simulamos esta contribuição (localizada próxima à superfície do emissor) fazendo,  $L \rightarrow 0$  e  $P = (E_g/q - V) i_{inj}$  nas equações (1.7), (1.4), (1.15), (1.9), (1.17) e (1.18). Como esta fonte térmica consiste de um resfriamento, somamos  $180^\circ$  à fase obtida. As figuras 4.3 mostram o resultado.

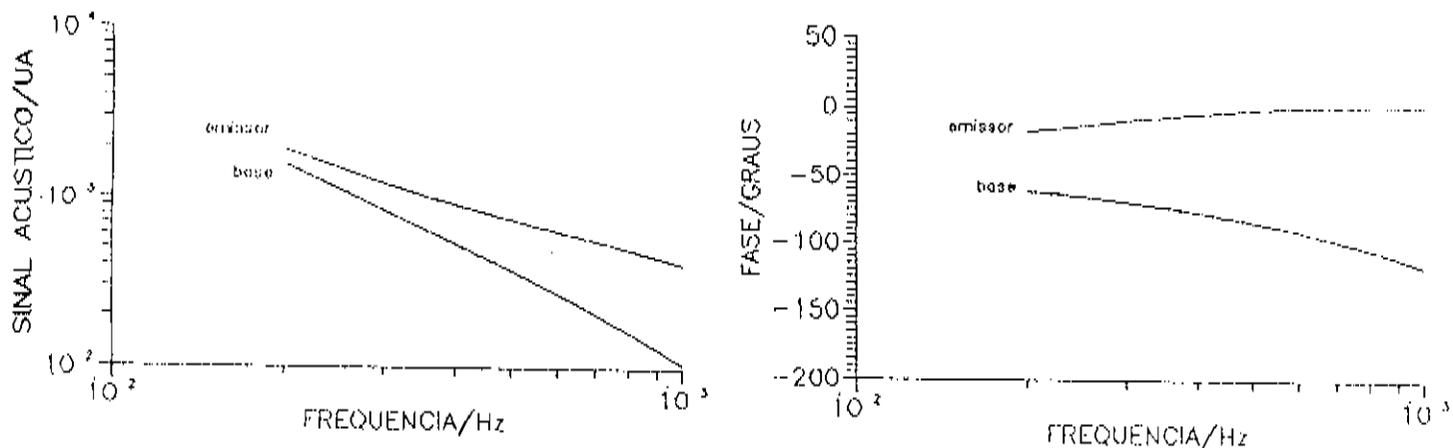


Fig. 4.3. Contribuição térmica devida ao "junction cooling" ao sinal acústico. (a) módulo e (b) fase.

(b) Aquecimento devido aos portadores fotogerados

Fizemos  $L \rightarrow 0$ , e  $P = (E_g - V) i_{photo}$ , nas equações (1.7), (1.4), (1.15), (1.8), (1.17) e (1.18). O resultado é mostrado nas figuras 4.4.

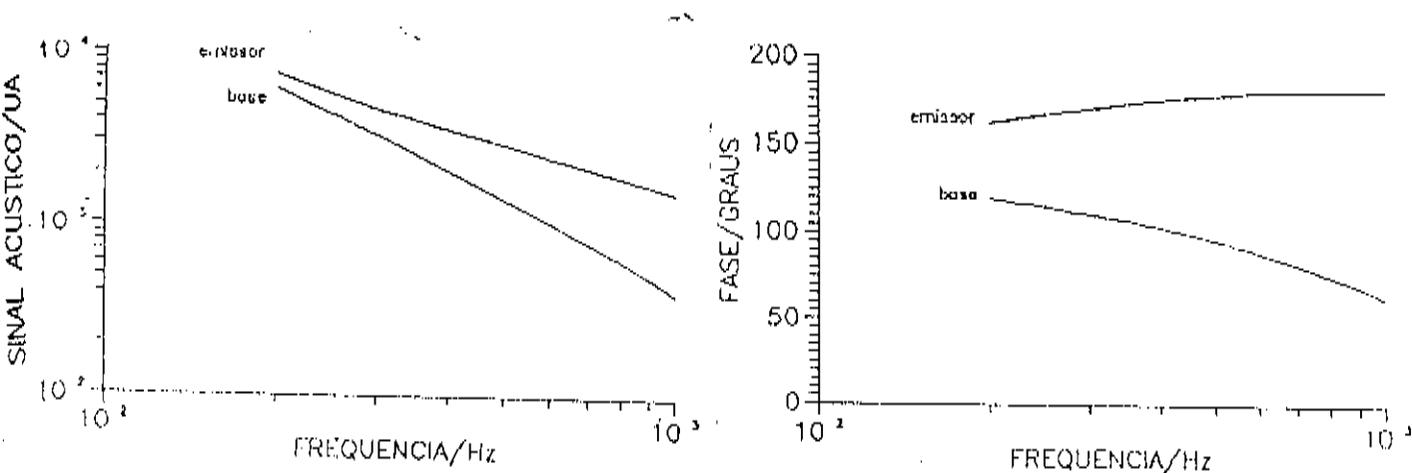


Fig. 4.4. Contribuição térmica dos portadores fotogerados ao sinal acústico. (a) Módulo e (b) Fase.

### (c) Recombinação de "Bulk"

A densidade de calor gerada pela recombinação dos portadores injetados coincide com a sua densidade de concentração pois consideramos unicamente recombinação direta, portanto fazemos  $L=150\mu\text{m}$  (comprimento eletrônico de difusão típico para nossos dispositivos) e  $P=(E_g \cdot i_{inj})/q$  nas equações (1.7), (1.4), (1.15), (1.8), (1.17) e (1.18) para descrever a contribuição deste mecanismo para o sinal acústico. As figuras 4.5 mostram o resultado.

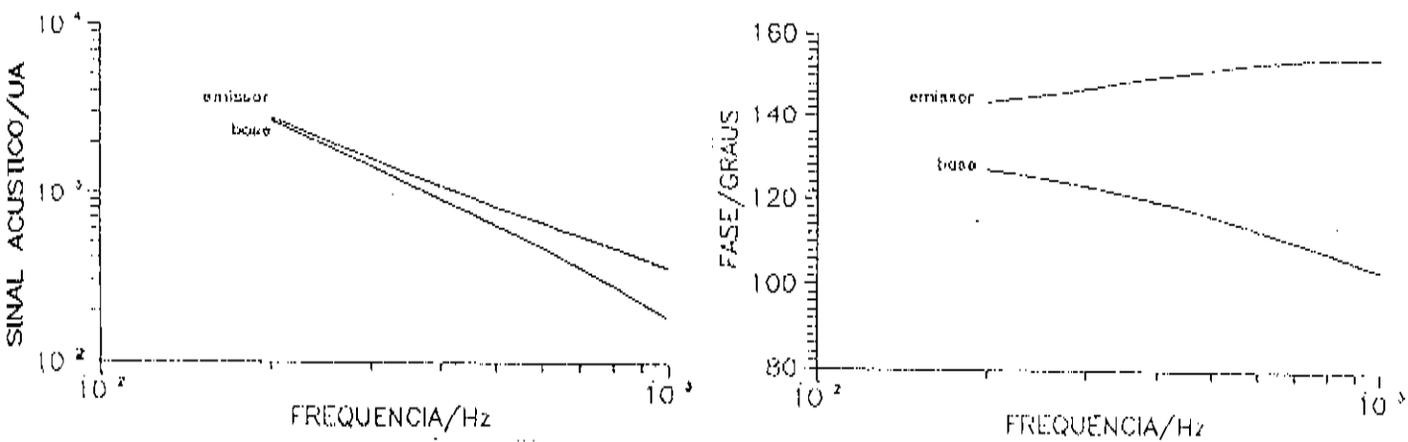


Fig. 4.5. Contribuição térmica da recombinação de "bulk" ao sinal acústico

Passaremos agora às simulações das situações experimentais que apresentaremos no capítulo 5; a saber: amostra sob iluminação monocromática, reversamente polarizada; e na ausência de iluminação, diretamente polarizada. Nosso intento ao proceder deste modo é estudar, na primeira situação (polarização reversa), o sinal acústico devido aos portadores fotogerados; e na segunda (polarização direta), o sinal acústico produzido pelos portadores que compõem a corrente de injeção. A discussão será feita a partir do sinal acústico medido tanto do lado da base como do emissor da célula solar.

(d) fotogerados

O resultado para esta simulação é o mesmo do item (b), sem diferença alguma. O módulo do sinal aumentando conforme aumenta-se o potencial reverso.

(e) injetados

Esta simulação é construída a partir da soma vetorial dos resultados dos itens (a) e (c). O resultado é apresentado nas figuras 4.6 para vários potenciais (polarização direta).

Nestas simulações, para uma maior simplicidade, consideramos um único mecanismo de corrente (devido à difusão de portadores), além de desprezar efeitos de resistência série.

Como pode ser notado em todos os casos, o módulo do sinal acústico calculado do lado emissor é sempre mais alto, e varia menos com a frequência, do que o sinal calculado do lado da base. Isto pode ser entendido tendo-se em mente que o comprimento térmico de difusão é da ordem da espessura da amostra, e que de forma aproximada a distribuição espacial da potência térmica na amostra segue uma exponencial decrescente. Sendo assim, ao variarmos o comprimento térmico de difusão de  $\mu$  para  $\mu - d\mu$ , será "sentida" uma maior variação no lado base do que no lado emissor (figura 4.7). Pela mesma razão encontramos que a fase do sinal lado emissor varia menos do que no caso lado base. Paralelamente, a fase no sinal medido do lado emissor, tanto no caso de uma fonte "localizada" (figura 4.4) como no caso de uma fonte "distribuída" (figura 4.6), varia menos do que para o sinal do lado da base. No entanto, a separação entre os módulos dos sinais lado base e lado emissor é tanto maior quanto mais localizada a fonte térmica, e, correspondentemente, as fases lado base e lado emissor tem um comportamento mais diferente neste caso, do que no caso da fonte térmica "distribuída".

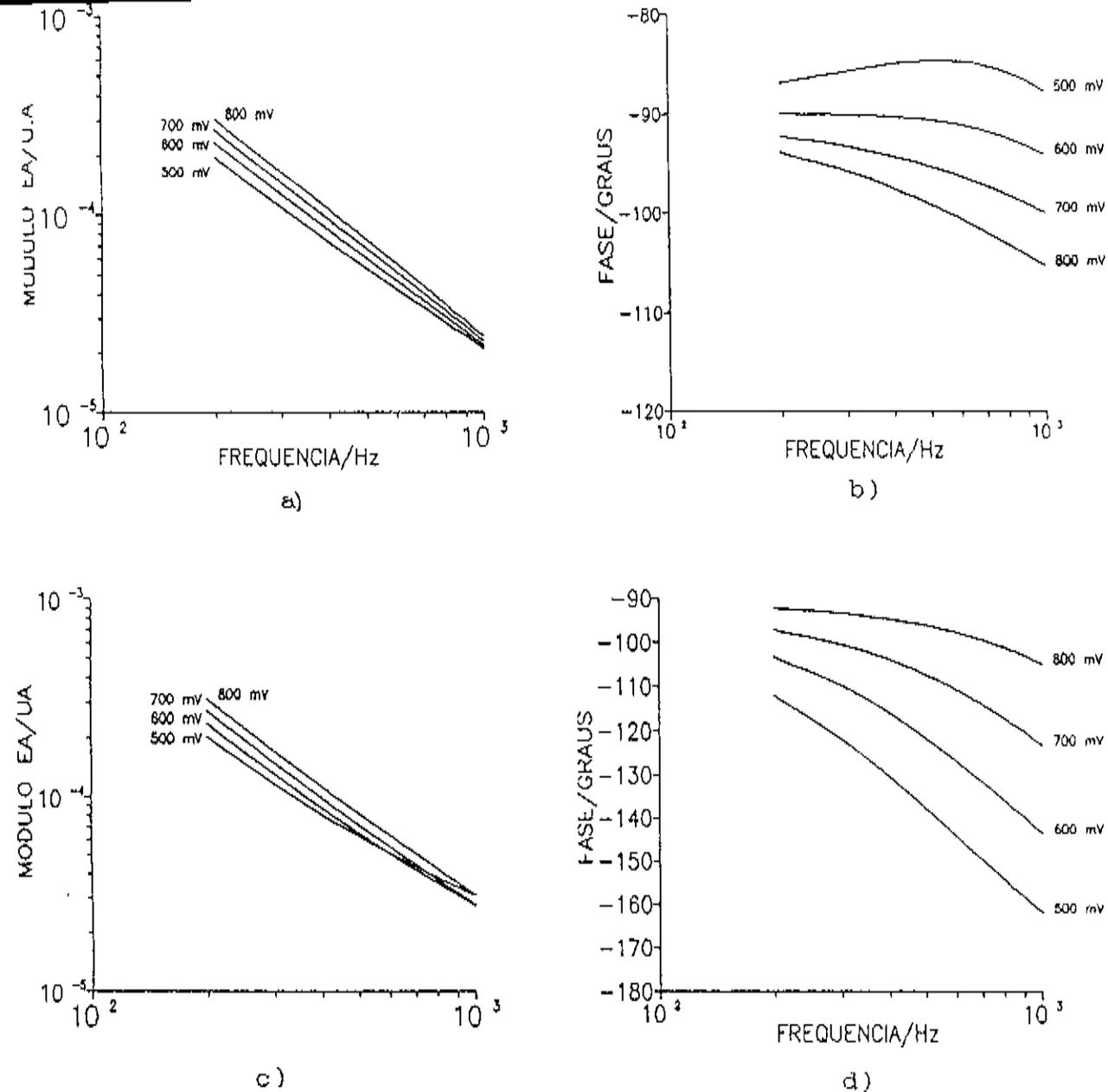


Fig. 4.6. Comportamento do sinal acústico em função da frequência de modulação, considerando a soma vetorial das fontes (a) e (c) para vários potenciais de polarização. (a) módulo e (b) fase p/ o lado base; (c) módulo e (d) fase p/ o lado emissor.

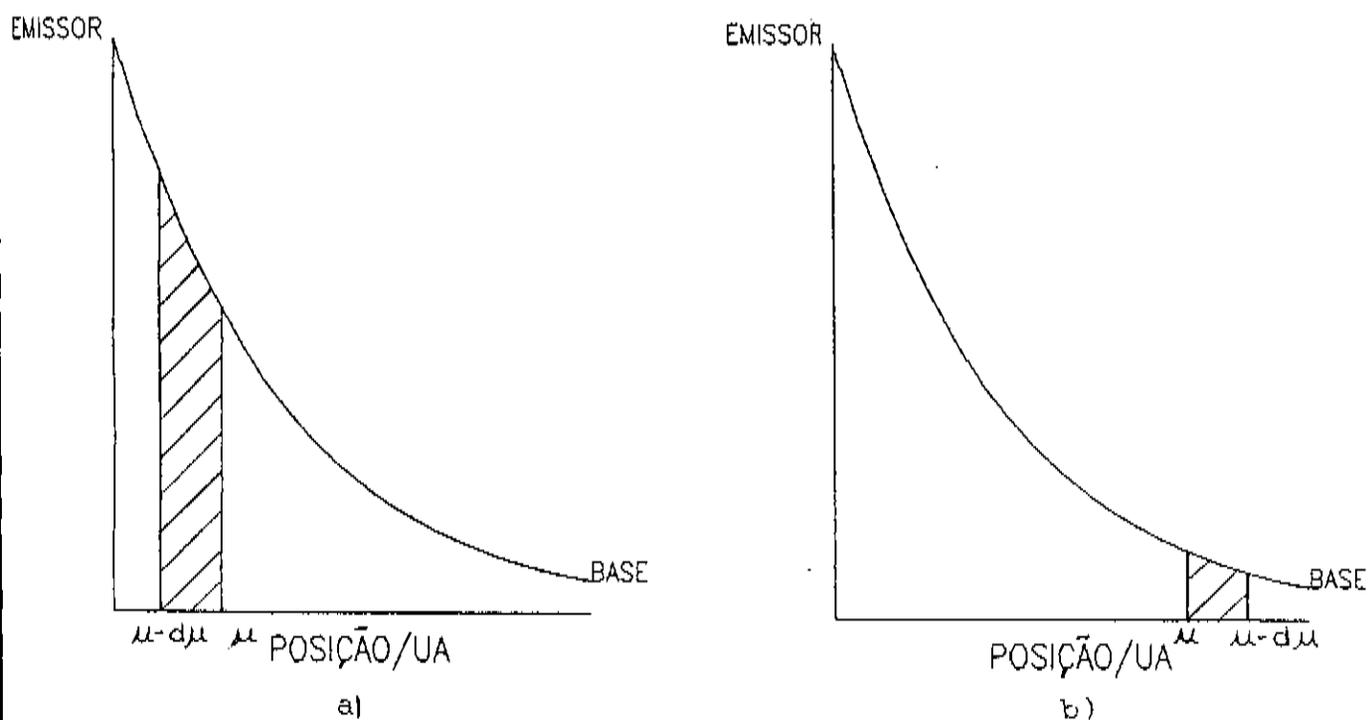


Fig. 4.7. (a) área não "sentida" na detecção do lado base, devido a variação do comprimento térmico de difusão de  $\mu$  para  $\mu - d\mu$ . (b) área não "sentida" na detecção do lado emissor, devido a mesma variação do comprimento térmico de difusão  $\mu$ . No primeiro caso, (a), a área é maior.

## RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

### 5.1. SINAL ACÚSTICO EM FUNÇÃO DA AMPLITUDE DE MODULAÇÃO

A curva  $I \times V$  da célula solar  $p/n+$  utilizada nos experimentos em acompanhamos o sinal acústico como função da amplitude do potencial aplicado, é apresentada na figura 5.1.

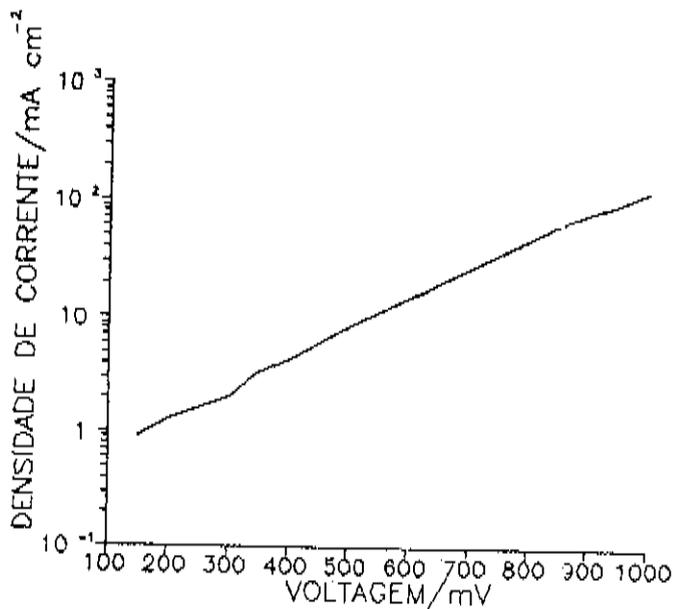


Figura 5.1: Curva  $I \times V$  da célula solar de Si  $p/n+$  utilizada nos experimentos em função do potencial de modulação.

A curva  $I \times V$  linearizada no gráfico logarítmico evidencia apenas um mecanismo de corrente (difusional). Colocamos a seguir algumas características deste dispositivo:

Área: 1.3 cm<sup>2</sup>

Espessura: 350 μm

Resistência série total: 2 Ω

Concentração de impurezas doadoras:  $\cong 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> (lado  $n+$ )

Concentração de impurezas aceitadoras:  $\cong 10^{15}$  cm<sup>-3</sup> (lado  $p$ )

Comparamos em seqüência as previsões teóricas para o sinal acústico, com os resultados obtidos em dois experimentos em função da amplitude de modulação do potencial. No primeiro deles a amostra não foi iluminada e variamos o potencial de 300 mV até 1 V; no segundo o potencial foi variado de -500 mV até 1 V, e a amostra iluminada (laser He-Ne de 5mW). Em ambos experimentos o sinal foi medido do lado da base do dispositivo.

### (A) VARREDURA DE POTENCIAL COM A AMOSTRA ILUMINADA

Iluminada a amostra fizemos variar o potencial de -500 mV até 1 V, e medimos o sinal acústico, módulo e fase (veja-se a figura 5.2). Na região de polarização reversa, encontramos uma dependência linear do módulo do sinal acústico, e a fase permaneceu constante. A inclinação desta reta está correlacionada à densidade de corrente foto gerada ( $30 \text{ mA/cm}^2$ ), que passa pela amostra, e a fase corresponde àquela dos portadores foto gerados. Na região de polarização direta, para potenciais "intermediários", constatamos a "competição" entre os foto gerados e os injetados já prevista no modelo, com a célula cedendo energia (fato evidenciado pela inversão de fase) a um circuito externo, o potenciostato. Atingidos potenciais mais altos, a recombinação de "bulk" domina o mecanismo de geração do sinal acústico, e o módulo do sinal acústico apresenta uma dependência praticamente exponencial com o potencial aplicado. Note-se novamente a mudança abrupta no comportamento da fase, indicando que a célula deixa de fornecer potência ao potenciostato, e passa a consumir potência deste. Os parâmetros usados para o ajuste entre teoria e experimento foram escolhidos da seguinte forma:

O ângulo  $\alpha$ , a diferença de fase entre a contribuição dos foto gerados e a dos injetados, empregado nas simulações, foi obtido subtraindo-se o ângulo de fase do sinal devido aos foto gerados (item (A) desta secção) do ângulo do sinal produzido pela recombinação de "bulk" (item (B)). O resultado forneceu  $\alpha = 10^\circ$ . Os valores de  $n$  e  $i_0$  foram extraídos do ajuste da curva  $I \times V$  da célula no escuro, desprezando a sua resistência série por ela ter resultado ser da ordem de  $0.5 \Omega$ . Estes valores e o do ângulo  $\alpha$  foram inseridos nas eqs.

(4.5), deixando o coeficiente de correlação (constante de proporcionalidade entre a potência dissipada na célula e o módulo do sinal medido) e o valor de  $i_{foto}$  como parâmetros livres para o ajuste. A figura 5.2 mostra um excelente acordo entre teoria e experimento.

## (B) VARREDURA DE POTENCIAL COM A AMOSTRA NÃO ILUMINADA

Os resultados deste experimento são mostrados na figura 5.3.

Conforme aumenta-se o potencial (direto) aplicado à amostra diminui-se a contribuição para o sinal acústico do "junction cooling", e aumenta-se a da recombinação de "bulk", sendo notável, que nos potenciais mais altos, o módulo do sinal acústico evolui com uma dependência do tipo  $\exp(V)$ ; a mesma dependência da corrente de injeção. Isto é um reflexo do domínio, quase que completo, em tais potenciais, do mecanismo térmico proveniente da recombinação de "bulk". Ao longo do experimento a fase varia muito pouco, pois, a contribuição térmica da recombinação de "bulk" é sempre a maior responsável na geração do sinal acústico, acentuando-se esta contribuição nos potenciais mais elevados. O mesmo argumento aplica-se ao comportamento da fase, variando muito pouco em baixos potenciais e tornando-se praticamente constante em altos potenciais. Em outras palavras, em altos potenciais, o sinal acústico, módulo e fase, é devido praticamente à recombinação de "bulk". Os parâmetros usados neste caso foram os seguintes: os valores de  $\alpha$ ,  $i_0$  e  $n$  foram os mesmos do que no caso anterior; e novamente o coeficiente de correlação foi deixado como parâmetro livre para o ajuste entre teoria e experimento. Aqui também o acordo teoria e experimento é muito bom (figura 5.3).

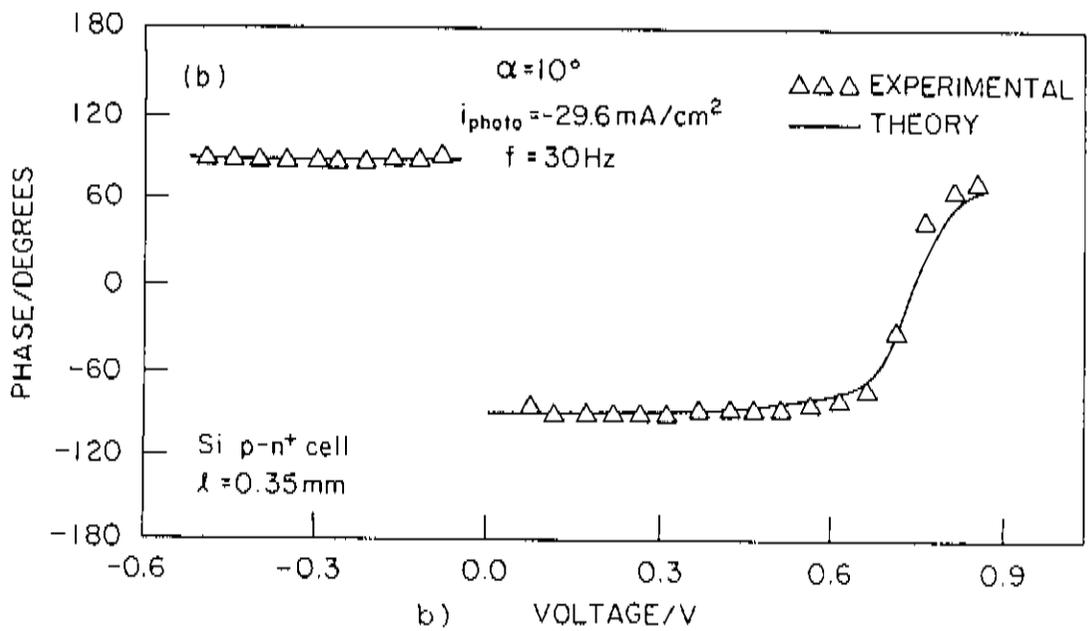
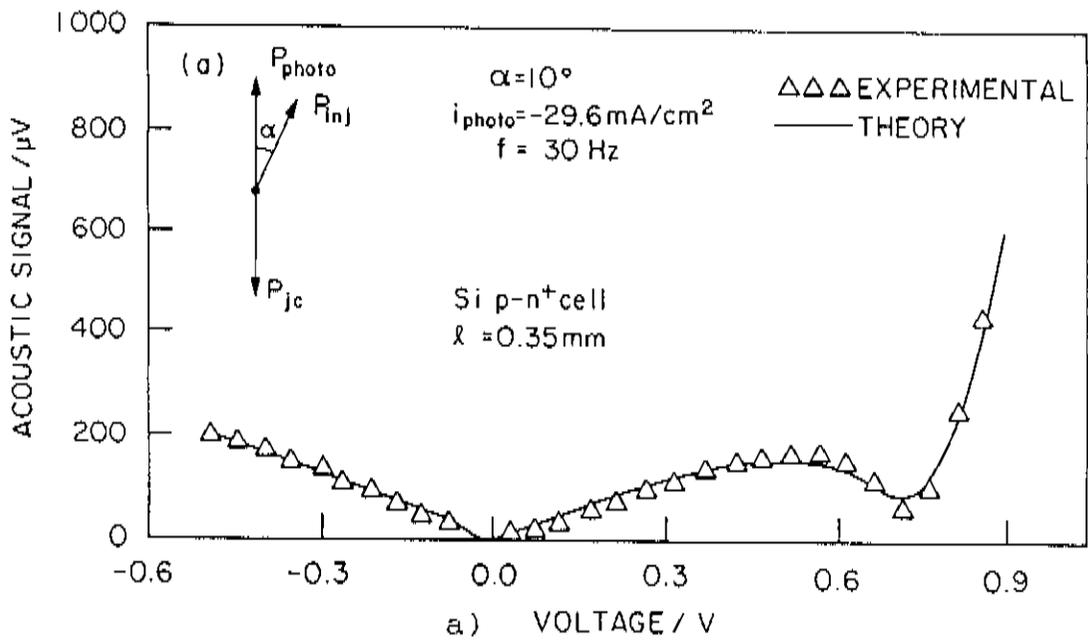


Figura 5.2. Sinal acústico em função do potencial aplicado a uma célula solar de Si sob iluminação. (a) Módulo e (b) fase.

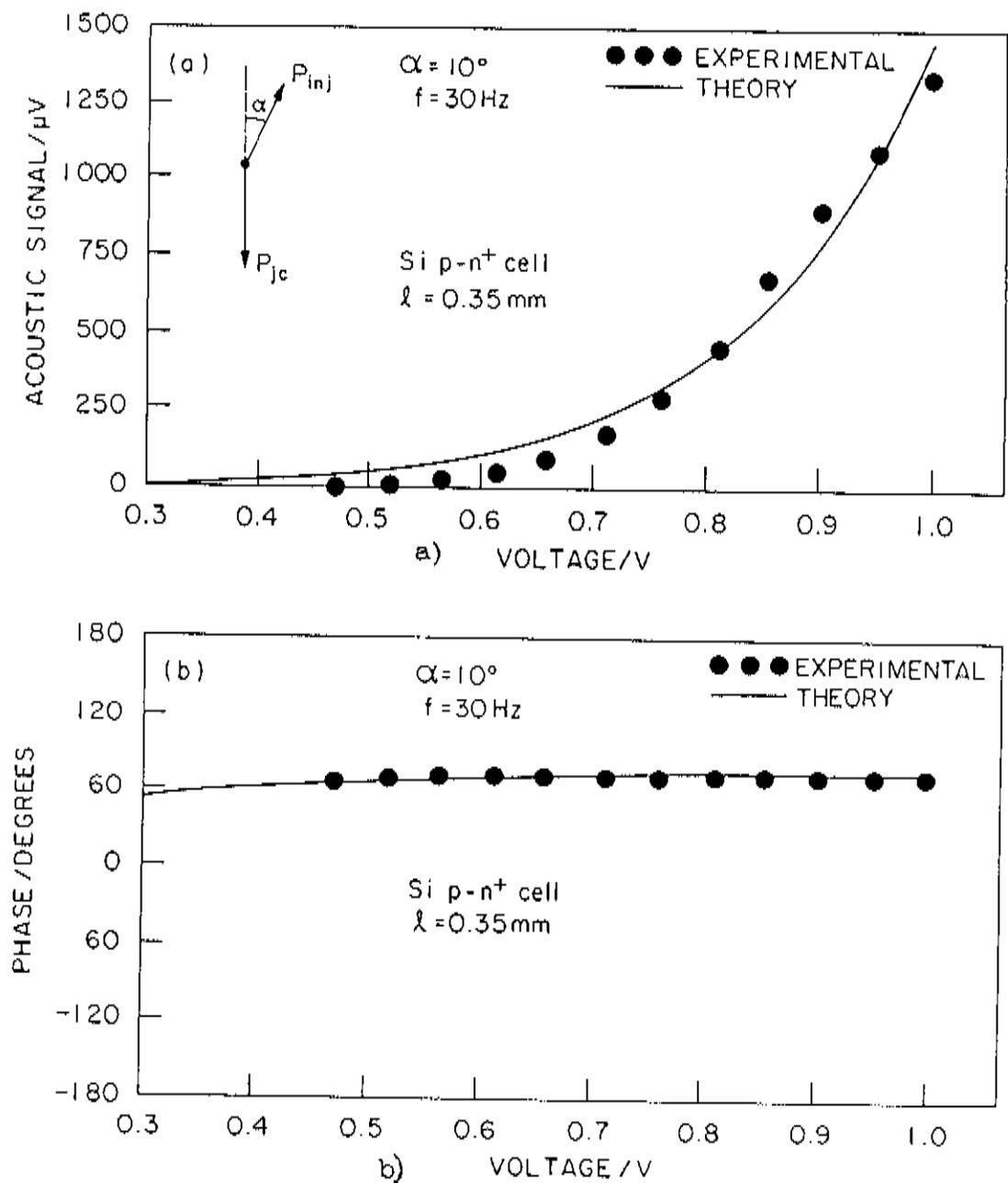


Fig. 5.9. Sinal acústico em função do potencial aplicado à uma célula solar de Si não iluminada. (a) Módulo e (b) fase.

## 5.2. SINAL ACUSTICO EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA DE MODULAÇÃO

Descrevemos agora qualitativamente alguns resultados experimentais obtidos detetando o sinal acústico em função da frequência de modulação do potencial aplicado, do lado base e do lado emissor, para duas células diferentes, uma com espessura de  $350 \mu\text{m}$  e a outra com espessura de  $1 \text{ mm}$ . Os dados (veja-se a Fig. 5.4) mostram o módulo do sinal devido apenas aos portadores injetados (célula no escuro). Podemos notar que tanto no caso da célula fina, como da célula grossa, o sinal para frequências maiores da "frequência de corte"  $f_c$  (definida por  $\alpha/\pi l^2$ , onde  $\alpha$  é o coeficiente de difusão térmico da amostra e  $l$  a sua espessura) cai mais rapidamente do lado da base do que do lado emissor. Em baixas frequências de modulação, até  $f \cong f_c$ , os dois sinais tendem a coincidir, pois nestas frequências toda a célula é "sentida" pelo microfone, tanto na detecção lado base, como lado emissor. Isso significa que a potência dissipada pelos mecanismos de corrente de escuro é gerada numa região mais próxima da superfície do emissor do que da base da célula, tendo então um perfil decrescente, distribuído ao longo do "bulk" da amostra, em acordo qualitativo com o modelo desenvolvido no capítulo anterior.

A separação entre o sinal detectado do lado base e aquele detectado do lado do emissor começa a ocorrer em frequências mais altas para a célula "fina" do que para a célula "grossa". Isto é devido ao fato que a frequência de corte para a primeira ocorre em aproximadamente  $240 \text{ Hz}$ , enquanto para a segunda ocorre em  $30 \text{ Hz}$ , devido à diferente espessura.

Ainda do ponto de vista qualitativo, mostramos na Fig. 5.5 o sinal experimental (detetado do lado da base) devido aos portadores fotogerados e aos injetados, tanto para a célula fina como para a grossa. A medida foi realizada de modo tal, que os valores do sinal devido aos portadores fotogerados e aos injetados fossem iguais na frequência inicial. Tendo em mente um perfil decrescente distribuído ao longo da célula para a potência devida aos portadores injetados, e uma distribuição tipo função  $\delta$  para os fotogerados, localizada na superfície do emissor da célula, espera-se que para  $f > f_c$  o sinal devido aos fotogerados (detetado lado base) caia mais rapidamente com

a frequência do que aquele devido aos injetados (ou, de forma geral, a mecanismos associados com a corrente de escuro), para a célula fina. No entanto, para a célula grossa, tanto o sinal devido aos fotogerados como o devido aos injetados são originados numa região da célula que é - comparativamente - quase igualmente distante do microfone; portanto não esperamos que haja uma diferença sensível entre os dois sinais neste caso.

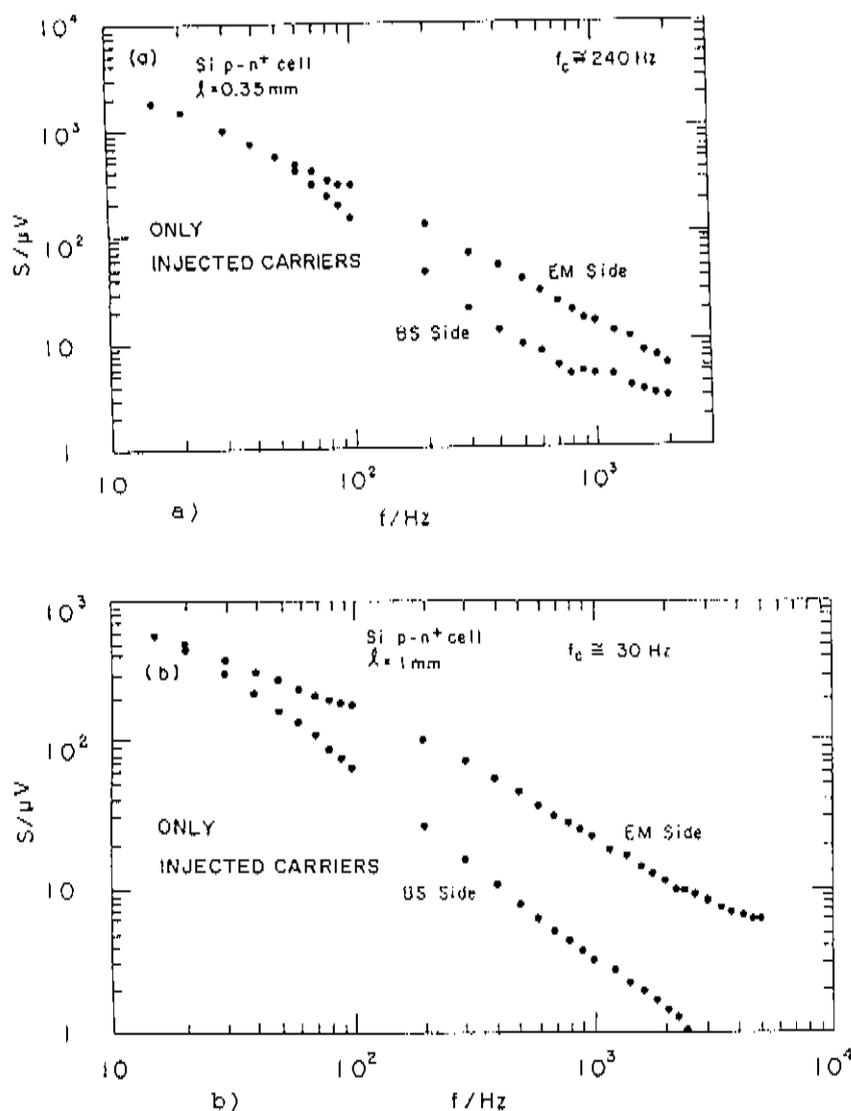


Fig. 5. 4. Evolução do sinal acústico devido aos portadores injetados, em duas células solares de Si, com diferentes espessuras, mostrando a separação do sinal em frequências distintas. (a) célula de 350  $\mu\text{m}$  de espessura; (b) célula de 1 mm.

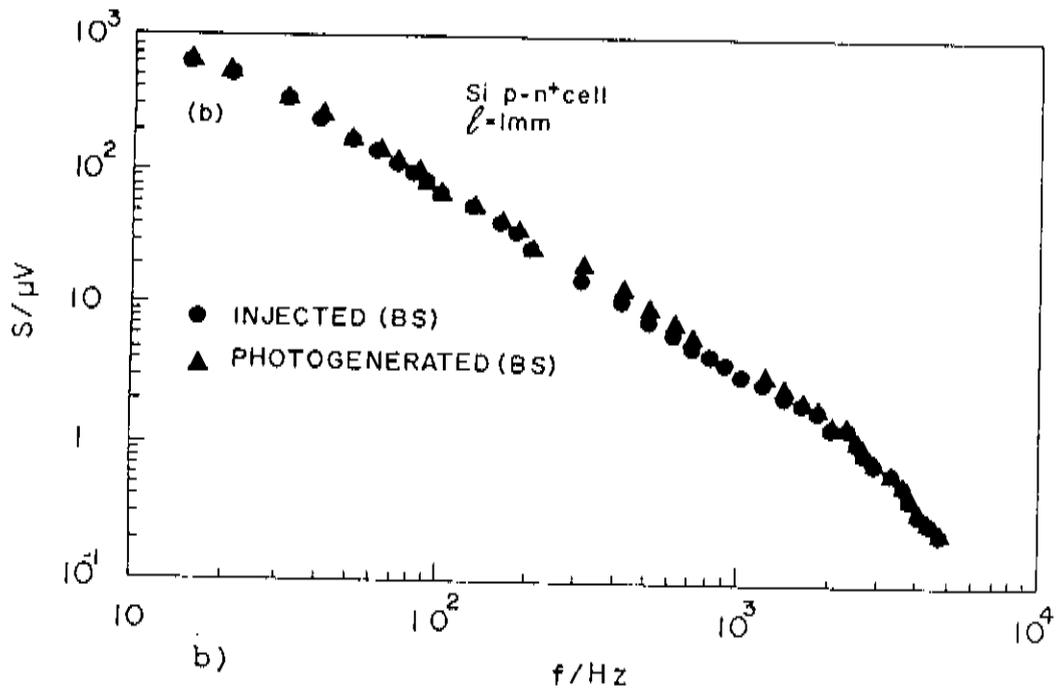
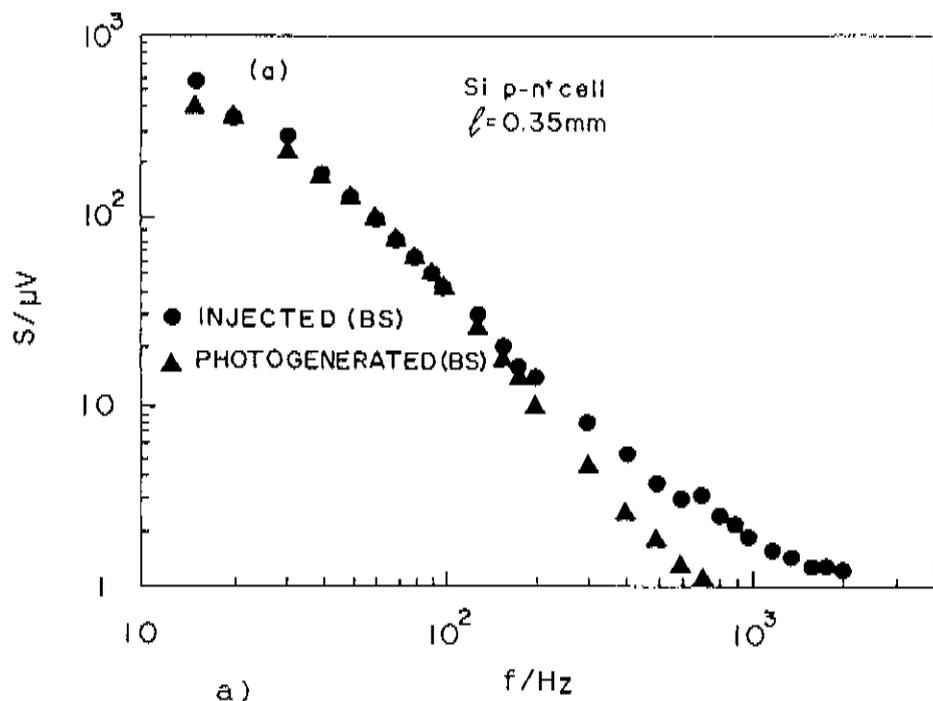


Fig. 5. 5. Evolução do sinal acústico produzido pelos portadores fotogerados, em duas células solares de diferente espessura. (a) célula de 350  $\mu\text{m}$  de espessura; (b) célula de 1 mm.

A figura 5.6 mostra a curva  $I \times V$  da célula solar que empregamos nos experimentos onde monitoramos o sinal acústico em função da frequência de modulação. A curva apresentada em escala logarítmica

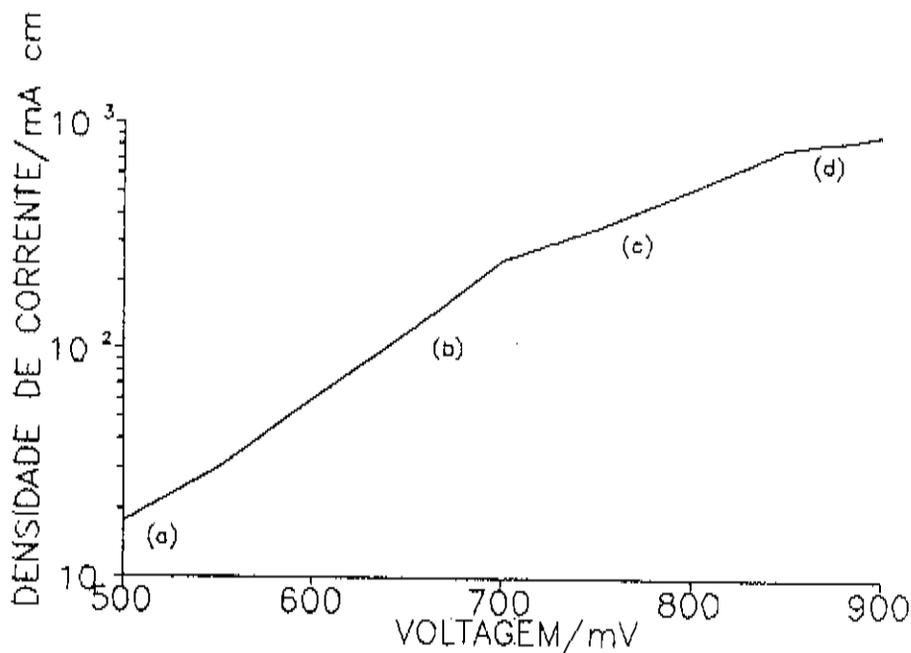


Figura 5.6. Curva  $I \times V$  da célula solar de Si p-n+i utilizada nos experimentos em função da frequência de modulação.

denuncia os diferentes mecanismos de corrente. De acordo com o exposto no capítulo 3 os identificamos:

- (a) Recombinação na região de carga espacial ou efeitos de superfície.
- (b) Regime de baixa injeção
- (c) Regime de alta injeção
- (d) Efeitos de resistência série.

Na região de polarização reversa medimos a corrente em função da tensão. No caso ideal, ela deveria saturar; porém encontramos um aumento de  $I$  com  $V$  (do tipo  $V^{1,7}$ ). Isso evidencia a presença de outros mecanismos de corrente, por exemplo, devido à geração na região de depleção ou a efeitos de superfície (ou talvez até a ambos) [41]. Como comentado no capítulo 3, torna-se difícil fazer esta distinção unicamente através da curva  $I \times V$ . No entanto esta distinção

vai poder ser feita através da eletroacústica, como será mostrado adiante.

São apresentadas a seguir algumas das características da célula solar de Si  $p\backslash n^+$  que empregamos nos experimentos em função da frequência:

Area: 1 cm<sup>2</sup>

Espessura: 350  $\mu\text{m}$

Resistência série total: 1  $\Omega$

Contatos ôhmicos

Concentração de impurezas doadoras:  $\cong 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> (lado  $n^+$ )

Concentração de impurezas aceitadoras:  $\cong 10^{15}$  cm<sup>-3</sup> (lado  $p$ )

Analisaremos primeiramente a situação experimental com polarização modulada reversa, sob iluminação monocromática (contínua) de um laser de He-Ne de 5 mW, por tratar-se uma condição experimental mais simples (menor número de fontes de calor), e posteriormente passaremos às condições de polarização direta para vários potenciais, na ausência de iluminação. Ambas discussões são feitas para o sinal medido do lado base da célula solar. Utilizamos em todas as simulações os seguintes parâmetros:

condutividade térmica do Si: 1.49 W/(cm s °K)

condutividade térmica do ar:  $2.6 \times 10^{-4}$  W/(cm s °K)

difusividade térmica no Si: 0.91 cm<sup>2</sup>/s

difusividade térmica no ar: 0.22 cm<sup>2</sup>/s.

#### (A) AMOSTRA POLARIZADA REVERSAMENTE E ILUMINADA

Esperaríamos, idealmente, como única contribuição para o sinal acústico, o calor gerado pelos portadores ao descerem a barreira de potencial na junção, mas no entanto, isto não ocorre para a célula que estudamos, pois existem mecanismos adicionais de corrente (como foi verificado pela análise da curva  $I \times V$ ). Sendo assim resolvemos fazer dois experimentos com a amostra polarizada reversamente, num deles

iluminando-a e no outro sem luz. Este procedimento visa medir separadamente a contribuição dos mecanismos adicionais de corrente, não relacionados à absorção de luz, para depois podermos subtrair esta contribuição quando do experimento com iluminação, possibilitando-nos determinar aquela exclusivamente devida aos fotogerados e então compará-la com a previsão da teoria.

Deste modo fizemos dois experimentos, com a amostra sob um potencial reverso de 800 mV (com luz e sem luz). As figuras 5.7 mostram o resultado obtido.

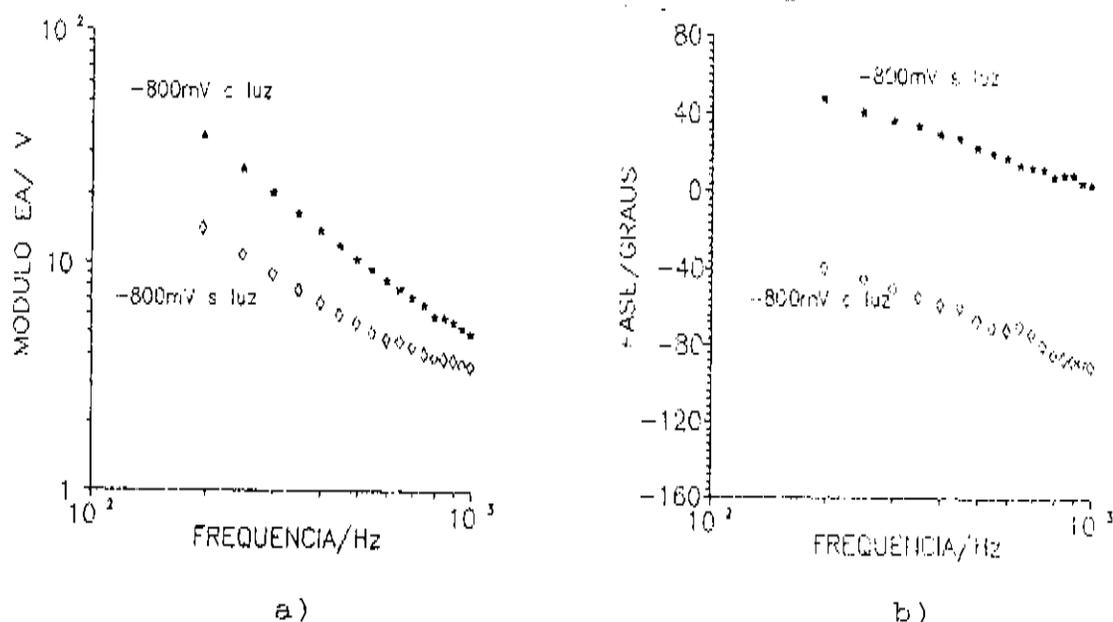
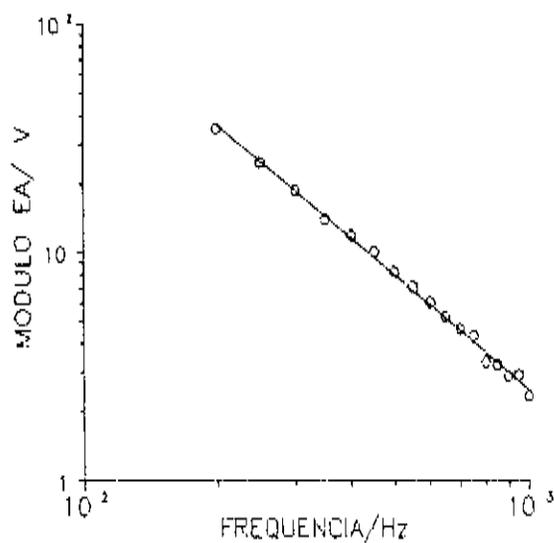


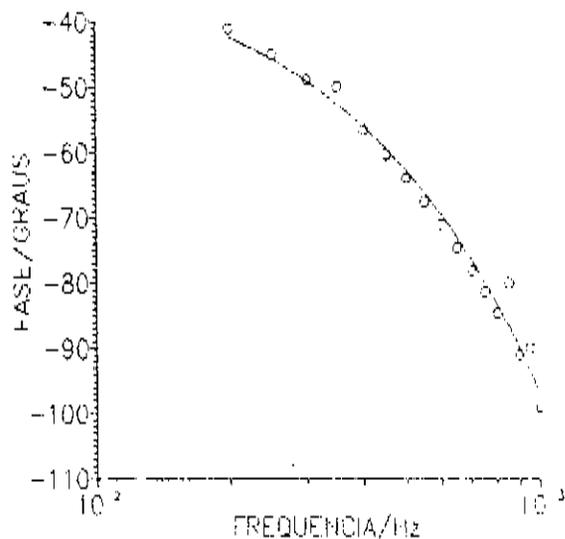
Fig. 5.7. Sinal acústico em função da frequência de modulação, com luz e sem luz (detecção lado base); (a) módulo (b) fase.

Subtraindo a contribuição devida aos mecanismos adicionais de corrente, determinamos a contribuição devida apenas aos fotogerados, e na figura 5.8 comparamos a teoria com o experimento, encontrando um acordo excelente. No entanto não temos ainda informação suficiente para nos decidirmos quanto a origem dos mecanismos adicionais.

Passamos a analisar em seqüência os experimentos em polarização direta, que deverão nos completar esta informação.



a)



b)

Fig. 5.9. Sinal acústico proveniente dos fotogerados, em função da frequência de modulação (teoria x experimento); (a) módulo (b) fase.

Parâmetros usados na teoria: v. texto.

## (B) AMOSTRA POLARIZADA DIRETAMENTE E NA AUSÊNCIA DE ILUMINAÇÃO

Antes de iniciarmos as medidas nesta condição, realizamos uma varredura de potencial a 1000 Hz, estando a amostra não iluminada e sob polarização direta. Como referimo-nos anteriormente, a medida da fase está associada a uma informação relativa à profundidade da fonte de calor na amostra, o que a torna avaliável para uma microscopia térmica [12].

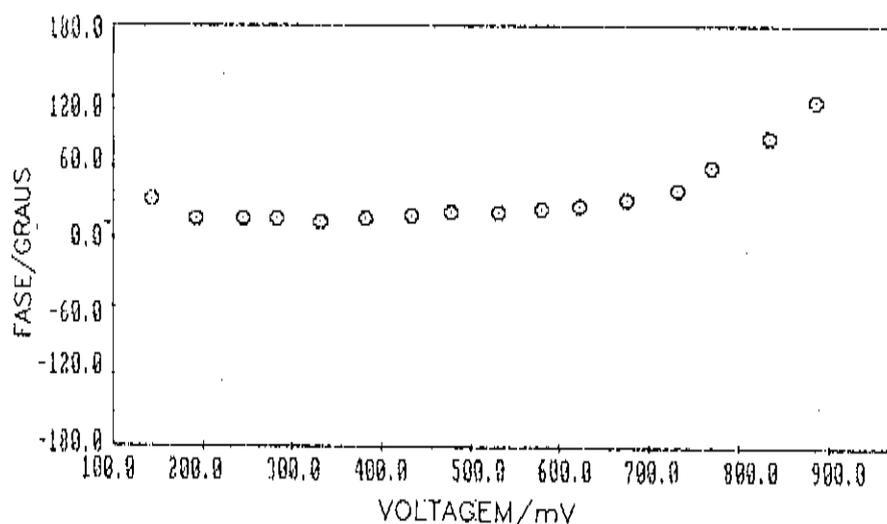


Fig. 5.9. Fase em função do potencial à frequência de 1000 Hz, evidenciando a alteração no comprimento eletrônico de difusão a partir de 700 mV.

A frequência de 1000 Hz foi escolhida de modo a minimizarmos as contribuições de mecanismos térmicos da junção para o sinal acústico, ou seja, para fazer com que o sinal acústico medido seja devido, quase que exclusivamente, a fenômenos térmicos de "bulk". A figura 5.9 mostra o resultado por nós obtido, sendo notável a mudança no comportamento da fase a partir de 700 mV, quando começa o regime de alta injeção e o comprimento de difusão eletrônico<sup>1</sup> passa a aumentar, de forma aproximadamente linear, com o potencial aplicado.

Apresentamos a seguir o sinal acústico medido em função da frequência, para cada uma das regiões de mecanismo de corrente, em polarização direta (figura 5.10).

<sup>1</sup>O termo comprimento de difusão eletrônico não parece ser muito adequado numa situação onde o mecanismo responsável não é de difusão, no entanto esta denominação é corrente na literatura. Alguns autores (47) o empregam também na forma de "comprimento eletrônico de difusão em alta injeção".

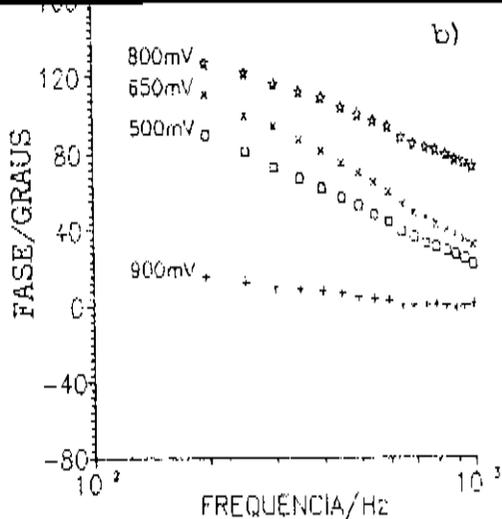
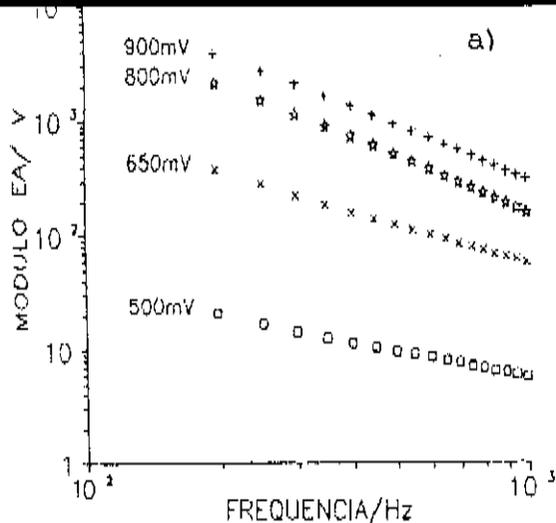


Fig. 5.10. Sinal acústico em função da frequência de modulação, para vários potenciais de polarização direta, na ausência de iluminação. (a) módulo e (b) fase.

Confrontamos a previsão da teoria na região de limitação de corrente por resistência série, com o experimento. Na simulação consideramos uma fonte de aquecimento distribuída de forma homogênea ao longo do dispositivo, além do "junction-cooling" e da recombinação de "bulk" (com o comprimento eletrônico de difusão ampliado,  $\cong 193 \mu\text{m}$ ). A figura 5.11 mostra um bom acordo entre a teoria e o experimento.

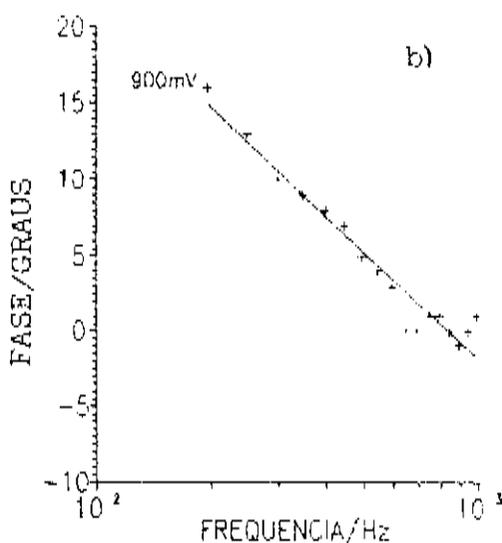
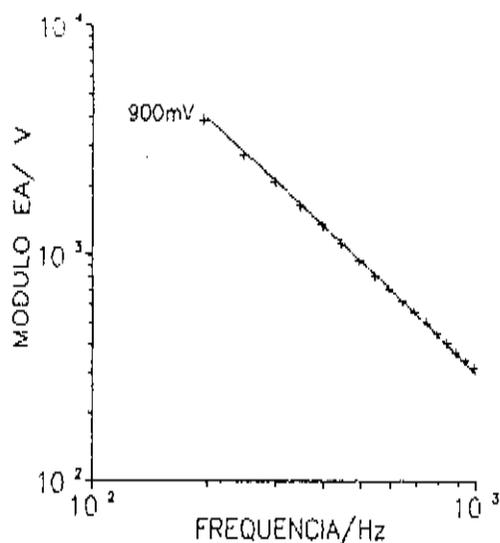


Fig. 5.11. Sinal acústico em função da frequência de modulação, região de corrente limitada por resistência série. Confronta-se teoria com o experimento.

Não sabemos ainda se o mecanismo responsável pela corrente para pequenos potenciais (região(a)), deve-se à recombinação na região de carga espacial, ou à resistência paralela do dispositivo; para tanto adotaremos o seguinte procedimento:

1. Calcularemos para três das quatro regiões de polarização a contribuição devido ao "junction-cooling" e à recombinação de "bulk", pois estes mecanismos térmicos estarão sempre presentes. Na região de alta injeção consideraremos o aumento do comprimento eletrônico de difusão, já verificado anteriormente.

2. Concluído o item 1., fazemos a diferença (subtraímos vetorialmente) entre o andamento previsto pela teoria levando em conta unicamente o "junction cooling" e a recombinação de bulk, e o do experimento, o que permite avaliar a evolução do mecanismo adicional de corrente com o potencial.

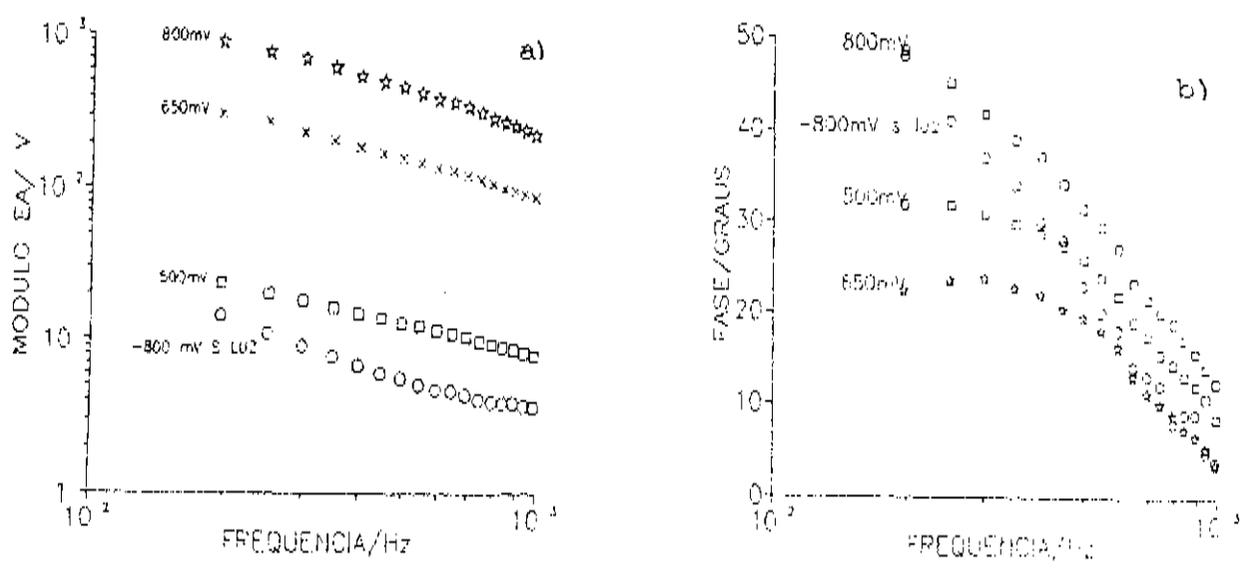


Fig. 5.12. Sinal acústico devido ao mecanismo adicional de corrente em potenciais diretos e reverso.

A figura 5.12 mostra uma contribuição térmica para o sinal acústico que aumenta com o potencial aplicado, de forma aproximadamente proporcional a  $V^{0.5}$ , e portanto não devemos atribuí-la

a um mecanismo de recombinação na região de carga espacial, pois esta deve diminuir conforme aumenta-se o potencial aplicado, devido à diminuição da extensão da região de carga espacial. Resta-nos portanto, atribuí-la à "resistência paralela" do dispositivo, que tem sua contribuição térmica necessariamente aumentada com o potencial. Ainda na figura 5.12 apresentamos o sinal acústico medido em potencial reverso sem luz, e podemos constatar a semelhança no seu comportamento com a frequência, quando comparado ao das outras curvas da figura, indicando que deve ser um mecanismo térmico comum que as originou. De forma tal identificamos o agente causador deste mecanismo, tanto em polarização direta, como em reversa, como a resistência paralela da célula solar.

## CONCLUSÕES

Os resultados da aplicação da técnica eletroacústica em células solares de silício cristalino, obtidos neste trabalho de tese, mostram que é possível se ter uma visão detalhada dos diferentes processos de conversão de energia em dispositivos, através de uma separação quantitativa dos vários mecanismos de dissipação térmica, desde que o sinal acústico, proveniente do dispositivo no escuro e com iluminação, seja analisado - na região de potencial direto e reverso - tanto em módulo como em fase.

Para explicar os dados experimentais em função da amplitude do potencial modulado aplicado ao dispositivo, foram considerados três processos térmicos principais, ou seja: a recombinação banda-à-banda dos elétrons injetados no "bulk" da célula, o resfriamento da junção devido aos portadores injetados e o aquecimento da junção provocado pelos portadores foto gerados. No modelo apresentado - que é uma generalização do modelo de Wolf-Cahen [16-20] - cada contribuição térmica ao sinal acústico é representada por um vetor. Os dados experimentais foram simulados e ajustados através deste modelo vetorial, e o acordo entre teoria e experimento é muito bom.

As simulações do sinal acústico em função da frequência de modulação do potencial aplicado à amostra permitem - através da escolha de uma polarização adequada - fazer uma análise de cada fonte térmica ao longo da espessura da célula, uma vez que, aumentada a frequência, diminui-se a profundidade da célula que contribui para o sinal acústico. As simulações das contribuições para o sinal acústico das fontes térmicas na célula, tanto do lado da base e do lado do emissor, permitem concluir que, a princípio, é possível obter informações a respeito da localização e da extensão da fonte térmica no dispositivo, determinando seu perfil de profundidade. O sinal medido do lado base e do lado emissor da célula, proveniente dos mecanismos associados à corrente de escuro, tem um andamento em acordo com as previsões do modelo, que supõe uma distribuição exponencial decrescente, a partir da superfície do emissor, para a

potência dissipada nestes processos. Os dados experimentais estão também em acordo com a suposição de uma distribuição espacial da potência dissipada pelos portadores fotogerados numa região muito estreita próxima à barreira, e de uma distribuição extensa (ao longo do "bulk" da célula), da potência dissipada pelos portadores injetados. Em vários casos foi feito um ajuste dos dados experimentais com as curvas teóricas, deduzidas de um modelo que adapta a teoria de Rosencwaig e Gersho ao nosso tipo de experimento. O parâmetro obtido deste ajuste fornece o valor aproximado do comprimento de difusão eletrônico na célula. A falta de acordo - em alguns casos - entre os dados experimentais e o modelo, baseado inicialmente apenas na consideração dos três processos térmicos principais mencionados acima, levou-nos a supor a possibilidade da existência de outras fontes de dissipação de energia no dispositivo. O sinal proveniente destas fontes foi sucessivamente isolado e resultou ser oriundo da resistência paralela da célula.

O tipo de análise realizada neste trabalho para uma célula solar baseada numa junção  $p/n^+$  nos leva a esperar que uma tratamento similar dos dados acústicos possa ser útil também para a análise calorimétrica de outros dispositivos eletrônicos, cujo funcionamento pode ou não depender da absorção da luz - tais como células solares de barreira Schottky, diodos e lasers semicondutores, transistores. Sendo assim, é razoável imaginar que experiências análogas com outros dispositivos, envolvendo transporte e conversão de energia (absorvedores da luz solar, baterias, dispositivos eletroquímicos e filmes semicondutores) possam elucidar os mecanismos de dissipação de energia responsáveis pela diminuição da eficiência destes.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. F. Braun, Ann. der Physik. 65, 358 (1898).
2. Weinberg, Elektrot. Zeit. 28, 944 (1907).
3. de Lange, Proc. Royal Soc. 91A, 239 (1913).
4. H. D. Arnold, I. B. Crandall, Phys. Rev. 10, 22 (1917).
5. A. G. Bell, Am. J. Sci. 20, 305 (1880).
6. M. L. Viengerov, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 19, 687 (1938).
7. K. F. Luft, Z. Tech Phys. 24, 97 (1943).
8. J. G. Parker, Appl. Opt. 12, 2974 (1973).
9. Rosencwaig A., Opt. Commun. 7, 305 (1973).
10. M. J. Adams, B. C. Beadle, G. F. Kirkbright, Anal. Chem. 50, 1371 (1978).
11. S. L. Castleden, G. F. Kirkbright, K. R. Menon, Analyst 105, 1076 (1980).
12. G. Busse, Appl. Phys. Lett. 16, 928 (1980).
13. R. Carpentier, B. Larue, R. M. Leblanc, Arch. Biochem. Biophys. 222, 403 (1983).
14. R. Carpentier, B. Larue, R. M. Leblanc, Arch. Biochem. Biophys. 228, 534 (1984).
15. S. D. Campbell, S. S. Sinclair, M. A. Afromowitz, IEEE Trans. Biomed. Eng. BME 220 (1979).
16. M. Wolf, Energy Convers. 11, 63 (1971).
17. B. Büchner, H. Flaisher, M. Wolf, D. Cahen, J. Appl. Phys. 67, 4338 (1990).
18. D. Cahen, S. D. Hall, Appl. Phys. Lett. 46, 15 (1985).
19. D. Cahen, B. Büchner, F. Decker, M. Wolf, IEEE Trans. on Electron. Dev. 37, 498 (1990).
20. H. Flaisher, M. Wolf, D. Cahen, J. Appl. Phys. 66, 1832 (1989).
21. A. P. Neto, H. Vargas, N. F. Leite, L. C. M. Miranda, Phys. Rev. B 41, 9971 (1990).
22. E. A. M. Fagotto, C. H. C. R. Costa, F. Decker, M. Fracastoro-Decker, Appl. Phys. A, (no prelo).
23. A. Fujishima, G. H. Brilmyer, A. J. Bard, Proc. Electrochem. Soc., 77, 172 (1977).

24. F. Decker, M. Fracastoro-Decker, N. Cella, H. Vargas, *Eletrochimica Acta* 35, 25 (1990).
25. R.E. Wagner, A. Mandelis, *Phys. Rev. B*, 38, 9920 (1988).
26. D. Cahen, P.-E. Nordal, S. O. Kanstad, *Appl. Phys. Lett.*, 49, 1351 (1986).
27. Y. Mishima, M. Hirose, I. Suemune, M. Yamanishi, Y. Osaka, *J. Phys. suppl.* 42, 447 (1981).
28. B. Büchner, M. Wolf, D. Cahen, *Mat. Sci. and Eng.* A122, 127 (1989).
29. M. Yaminishi, I. Suemune, N. Mikoshiba, *Jpn. J. Appl. Phys.* 20, L653 (1981).
30. L. A. Coldren, S. W. Corzine, R. S. Geels, J. W. Scott, *Proc. on Conf. Lasers and Eletro-Optics*, p. 338 (1991).
31. J. Tyndall, *Proc. R. Soc. London* 31, 307 (1881).
32. W. C. Rontgen, *Philos. Mag.* 11, 308 (1881).
33. A. Rosencwaig, A. Gersho, *J. Appl. Phys.* 47, 64 (1976).
34. A. J. P. Braga, *Tese de Mestrado, UNICAMP*, p.39 (1988).
35. J. Mathews, R. L. Walker, in *Mathematical Methods of Physics*, W. A. Benjamin, Inc., New York, p. 243-245 (1970).
36. J. D. Jackson, *Eletrodinâmica Clássica*, Guanabara Dois, 2nd Ed., p.41 (1989).
37. C. L. Cesar, *Tese de Doutorado, UNICAMP* (1988).
38. Para uma análise quantitativa veja-se p.ex. a Ref. [37]
39. M. Fracastoro-Decker, E.A.M. Fagotto e F. Decker, *Proc. 6th Latin-American Symposium on Surface Physics*, Cusco, 1990.
40. Veja-se por exemplo H. J. Hovel, em "Semiconductors and Semimetals". Vol. 11, Eds. R.K. Willardson e A.C. Beer, Academic Press, 1975.
41. M.J.O. Strutt, "Semiconductor Devices", Academic Press, 1966.
42. C.T. Sah, R.N. Noyce, W. Shockley, *Proc. IRE* 45, 1228 (1957).
43. D.M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson, *J. Appl. Phys.* 25, 676 (1954).
44. H.A. Müser, *Z. Phys.* 148, 380 (1957).
45. A. Rose, *J. Appl. Phys.* 31, 1640 (1960).
46. W. Shockley, H.J. Queisser, *J. Appl. Phys.* 32, 510 (1961).
47. R.A. Smith, "Semiconductors", Cambridge University Press, 1968.