

FILMES DE A-Si:H (SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO) PARA CÉLULAS SOLARES COM HETEROJUNÇÃO INTRÍNSECA (HIT)¹

C.P. Guerra²
D. Saturnino³
F.P. Ramanery⁴
A.S.C. Diniz⁵
J.R.T. Branco⁶

Resumo

Filmes finos de silício amorfo hidrogenados foram depositados sobre laminas de Si Grau Eletrônico tipo “p” e “n”, a partir de vapores de silício intrínseco, dopado tipo “n” e tipo “p”, por feixe de elétrons, com assistência de plasma de argônio com diferentes níveis de hidrogênio. Os filmes foram caracterizados com medidas de resistividade dos filmes pelo método de quatro pontas, espectroscopia UV/Vis/NIR com comprimentos de onda variando entre 190 nm e 1100 nm. Foram realizadas medidas da fluorescência de raio-X de filmes, para avaliação de possíveis contaminações advindas do processo de deposição. Medidas de espessura dos filmes foram realizadas combinando-se perfilometria de alta resolução, microscopia de força atômica e elipsometria. As heterojunções c-Si/a-Si:H foram avaliadas com curvas I x V, com correntes direta e reversa, bem como por medidas I x V sob iluminação de simulador solar “caseiro”. Foram medidos o coeficiente de absorção e a banda proibida dos filmes. Os resultados de elipsometria e FTIR entre 350 cm⁻¹ e 7000 cm⁻¹ indicaram evidências da natureza amorfa e hidrogenada dos filmes produzidos.

Palavras-chave: Energia solar; Células fotovoltaicas, Silício amorfo hidrogenado; Filmes finos.

- (1)- Congresso anual da ABM (Associação Brasileira de Metais), Belo Horizonte, julho de 2005
(2)- Físico, mestre em engenharia elétrica, Universidade Estadual de Campinas
(3)- Engenheiro químico, mestre em engenharia química, Universidade Federal de Minas Gerais.
(4)- Engenheiro metalurgista, químico, Universidade Federal de Minas Gerais.
(5)- Engenheira Eletricista, Física. Companhia Energética de Minas Gerais – CEMIG. Ph.D. Inglaterra.
(6)- Engenheiro metalurgista, Universidade Federal de Minas Gerais, PHD USA.
Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC
Av. José Cândido da Silveira, 2000, Belo Horizonte – MG

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de células solares a partir de deposição de filmes finos tem despertado atualmente muito interesse, principalmente pela facilidade e baixo custo de produção, dispensando uma série de processos que utilizam altas temperaturas. Estes processos normalmente utilizados em processamento de células solares convencionais, para a produção de junções *pn* produzidas por difusão. A junção para a fabricação de uma célula tipo HIT (Heterojunction Intrinsic Thin Layer) proposto neste trabalho, é formada pela deposição de filme de silício amorfo sobre um substrato cristalino também de silício, dando origem a uma heterojunção amorfo/cristalina. A deposição do filme é feita por fusão de um alvo de silício dopado tipo P, por feixe de elétrons e com assistência de plasma de argônio. Células com este tipo de heteroestrutura com uma camada intrínseca entre as camadas, são citadas na literatura com eficiência de até 14,8%. A incorporação de hidrogênio é importante para passivar o silício amorfo (1,2,3), através da ligação do hidrogênio com as ligações em aberto do silício.

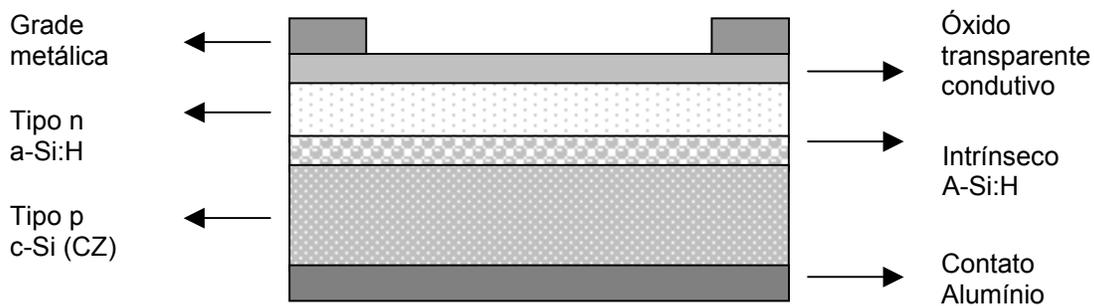


Figura 1. Diagrama esquemático simplificado de uma célula fotovoltaica tipo HIT, mostrando as camadas de silício amorfo e filmes de contatos elétricos, depositadas sobre uma lâmina de silício.

Neste tipo de célula solar é colocada uma camada intrínseca para evitar que as cargas geradas se recombinem rapidamente. A camada de alumínio na parte inferior da célula, é utilizada para fazer o contato elétrico com o silício cristalino e extrair os portadores de cargas gerados pela incidência luminosa na junção, como também as grades colocadas na parte superior da células. As grades metálicas são gravadas geralmente por microlitografia e depositadas sobre o filme transparente e condutivo de ITO (*indium thin oxide*), óxido de zinco ou dióxido de estanho. Estamos desenvolvendo filmes de óxido de zinco como material transparente condutivo.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Os filmes de silício amorfo hidrogenado foram depositados através da evaporação de alvos de silício GE por evaporação por feixe de elétrons, com assistência por plasma de argônio, a pressões totais na câmara entre 2 e 3 x 10⁻³ mbar. Para este processo

usou-se câmara única, com pressão de base de 5×10^{-6} mbar, com fonte de plasma auxiliar, Tabela 1. Neste trabalho são avaliados filmes produzidos com deposição somente com feixe de elétrons, amostras 1 e 2. Na amostra 3 foram depositados filmes com feixe de elétrons e assistência de plasma de argônio. Nas amostras 4, 5, 6, 7 e 8, foram depositados filmes com feixe de elétrons, assistência de plasma de argônio e adição de hidrogênio, durante o processo.

Tabela 1. Relação de amostras caracterizadas neste trabalho em função de parâmetros experimentais.

Amostra	t(min)	T(°C)	Diluição H2
1	15	110	-
2	30	255	-
3	60	198	0.00
4	30	299	0.09
5	30	366,6	0.28
6	40	351,2	0.50
7	30	295	0.57
8	20	295	0.57

* *t* = tempo de deposição, *T* = temperatura de substratos durante a deposição, *P* = pressão na câmara durante a deposição. Proporção do fluxo de H.

Como substratos usou-se laminas de Si Grau Eletrônico tipo “p” e “n”, a partir de vapores de silício intrínseco, dopado tipo “n” e tipo “p” posicionadas a distancias do alvo que variaram entre 20 e 60 cm.

Para a caracterização óptica dos filmes de silício amorfo hidrogenado, principalmente para a obtenção de parâmetros tais como coeficiente de absorção e largura da banda proibida, foi utilizada a espectroscopia na faixa do infravermelho, visível e infravermelho próximo por transmissão, bem como espectroscopia por reflexão na região visível do espectro. Foram também realizadas medidas elipsométricas dos filmes, para a obtenção do índice de refração e espessura, que também foi avaliada por perfilometria de contato com alta resolução e força atômica. Para a caracterização estrutural e da composição dos filmes, foram combinadas análises de espectroscopia FTIR por reflexão, com o objetivo de determinar principalmente o teor de hidrogênio incorporado ao filme, e medidas da fluorescência de raios-X dispersivo, para se obter informação sobre outros elementos presentes na amostra.

3 RESULTADOS

Muitos dos parâmetros experimentais obtidos de medidas de caracterização dos filmes finos, tais como coeficiente de absorção e resistividade, dependem da determinação da espessura dos filmes. Foram concluídos medidas de altura de degraus, Figura 2, e cálculos de elipsometria para avaliação da espessura dos filmes.

Foi observada uma maior dificuldade na remoção do filme de silício amorfo hidrogenado por ataque químico com ácido nítrico e ácido fluorídrico, em relação ao

silício amorfo sem hidrogênio. Este fato ocorre devido ao fato de que o hidrogênio reage com as ligações em aberto do silício passivando o material. A propósito, na literatura é sugerida a utilização de silício amorfo hidrogenado como fotorresiste para processos envolvendo alto vácuo (4).

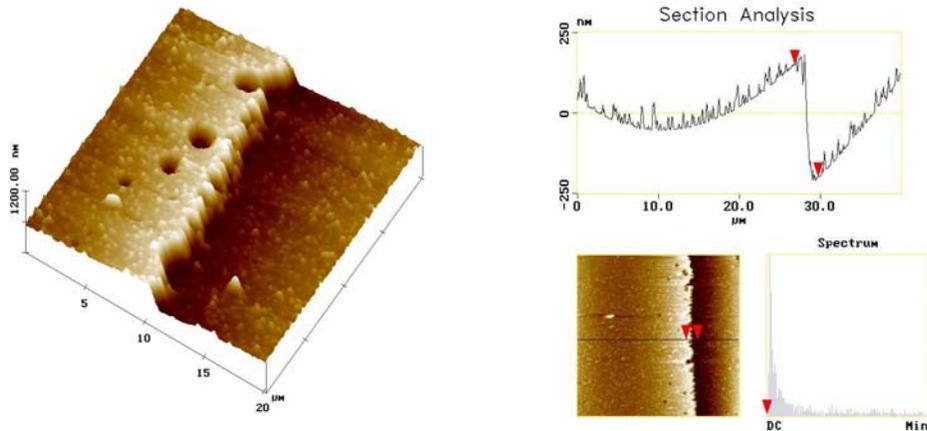


Figura 2. Imagem de microscopia de força atômica do degrau formado pelo ataque químico com HNO_3 , definindo o degrau necessário para medida de espessura.

A espectroscopia de radiação entre os comprimentos de onda 190 e 1100nm, correspondendo à região ultravioleta, visível e infravermelho próximo do espectro eletromagnético, permitiu observar-se à região de banda proibida (*bandgap*), Figura 3 onde se observa o aumento da transmitância para com o aumento do comprimento de onda. Determinou-se o valor da energia de banda proibida como o valor obtido na intercessão da parte linear da curva do quadrado do coeficiente de absorção x comprimento de onda contra a parte plana dessa curva para os mais baixos valores do coeficiente de absorção, obtendo-se uma largura da chamada banda óptica de 1,9 eV.

Em vários filmes foram observados efeitos de interferência de filme fino, sobrepostos aos respectivos espectros de absorção, Figura 4, que prejudicaram as medidas do coeficiente de absorção para algumas das amostras. De outra forma estes efeitos de interferência possibilitam que a luz que incide no dispositivo fotovoltaico reflita menos nos comprimentos de ondas desejados para a geração fotovoltaica. Estes comprimentos de onda se situam por volta de 600nm para este tipo de célula solar, e a espessura das camadas tanto do silício amorfo, como também do óxido transparente condutivo podem ser dimensionadas para permitir que estes comprimentos de onda acoplem mais na junção, desde que esta espessura não prejudique o desempenho elétrico do dispositivo.

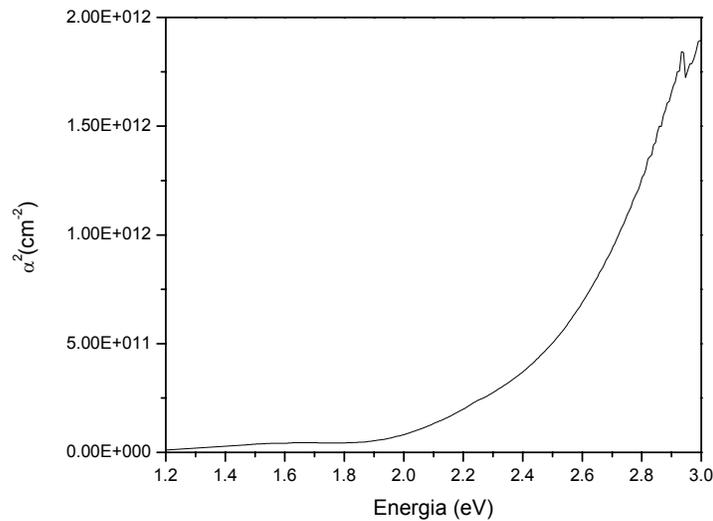


Figura 3. Curva do quadrado do coeficiente de absorção em função da energia do feixe incidente para amostra de filme de silício amorfo, formado pela evaporação por feixe de elétrons com assistência de plasma de argônio, sobre substrato de vidro.

Com as medidas de elipsometria foram feitas simulações, que permitem obter-se o índice de refração, coeficiente de extinção e espessura dos filmes, tabela 2. No entanto, para algumas amostras estas medidas não convergiram, possivelmente devido a propriedades da textura superficial das amostras ou influência do próprio substrato. O valor do índice de refração decresce com o aumento da concentração de hidrogênio nos filmes (5), o que é coerente com os resultados aqui obtidos, amostras 1 x 7 e amostra 1 x 8, Tabelas 2 e 1.

Tabela 2. Índices de refração medido por elipsometria.

Amostra	Índice de refração
1	3,86
7	3,65
8	3,20

Com os dados de índice de refração medidos por elipsometria, juntamente com medidas de espessuras dos filmes, é possível aferir as medidas através das curvas da Figura 4, onde são definidas regiões de máximos e mínimos de refletância da radiação visível. A espessura do filme pode ser obtida da Equação (1) para incidência normal e primeira ordem de interferência.

$$t = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2n(\lambda_1 - \lambda_2)} \quad (1)$$

Onde λ_1 e λ_2 são as posições de máximos ou mínimos, n é o índice de refração e t a espessura. Para reflexão pode ser considerado o dobro da espessura dando um filme com espessura de aproximadamente 80 nm para a amostra 4.

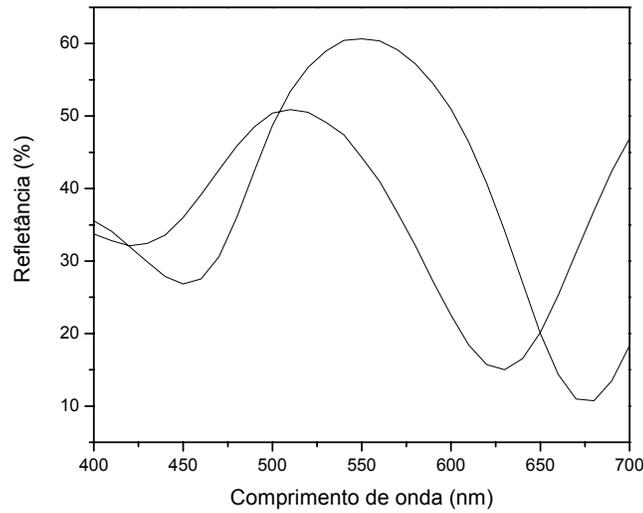


Figura 4. Espectro de reflexão na região visível para espessuras diferentes de um mesmo filme de silício amorfo hidrogenado sobre vidro, correspondendo à amostra 4, mostrando o efeito de interferência de filme fino, sobrepondo ao espectro do filme.

Para se determinar a presença ou não de hidrogênio incorporada nos filmes de a-Si:H, crescido pelo processo de feixe de elétrons, com plasma de argônio e adição de hidrogênio, é proposto a utilização da técnica de espectroscopia infravermelho, que juntamente com técnicas de reação nuclear e de evolução gasosa, permite calcular a concentração de hidrogênio com uma precisão de até 2%. Para calcular as intensidades integradas de estiramento e vibração, temos de calcular a integral sob a curva espectral.

$$S = \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (2)$$

As concentrações N_H podem então ser obtidas das relações:

$$N_H = A_s \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (3)$$

onde: $A_s = 1,4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$
para $\lambda_s = 2000 \text{ cm}^{-1}$

$$N_H = A_w \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (4)$$

onde: $A_w = 1,6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$
para $\lambda_w = 640 \text{ cm}^{-1}$

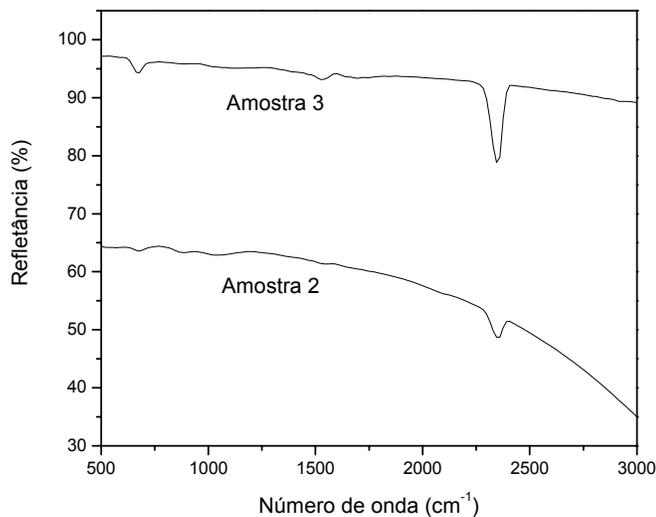


Figura 5. Espectroscopia FTIR (Fourier Transform Infrared) de reflexão da amostra 2 e amostra 3, sendo possível identificar uma banda de absorção centrada em $680,7 \text{ cm}^{-1}$ na amostra 2. A variação de refletância que ocorre entre as amostras 2 e 3, poderá ser devido a efeitos de fixação da amostra no instrumento.

Os resultados de fluorescência de raios-X apresentaram traços de oxigênio, alumínio, zircônia e manganês na amostra 1 e titânio, ferro e alumínio, na amostra 5. Esses resultados levantaram questões sobre a sensibilidade dessa técnica para medidas com sensibilidade ao Grau Solar, bem como sobre relações entre a qualidade do vácuo e a qualidade dos filmes para aplicações fotovoltaicas, questões que serão examinadas em planos de experimento específicos.

As curvas $I \times V$ das junções formadas a partir da deposição de filmes de silício amorfo sobre substratos de silício cristalinos, relacionados às amostras 1, 6, 7 e 8, foram levantadas com corrente direta e reversa, tendo todas apresentado o comportamento de diodo. Quando iluminadas todas apresentaram maiores valores de corrente, o que implica então em geração fotovoltaica.

4 DISCUSSÃO

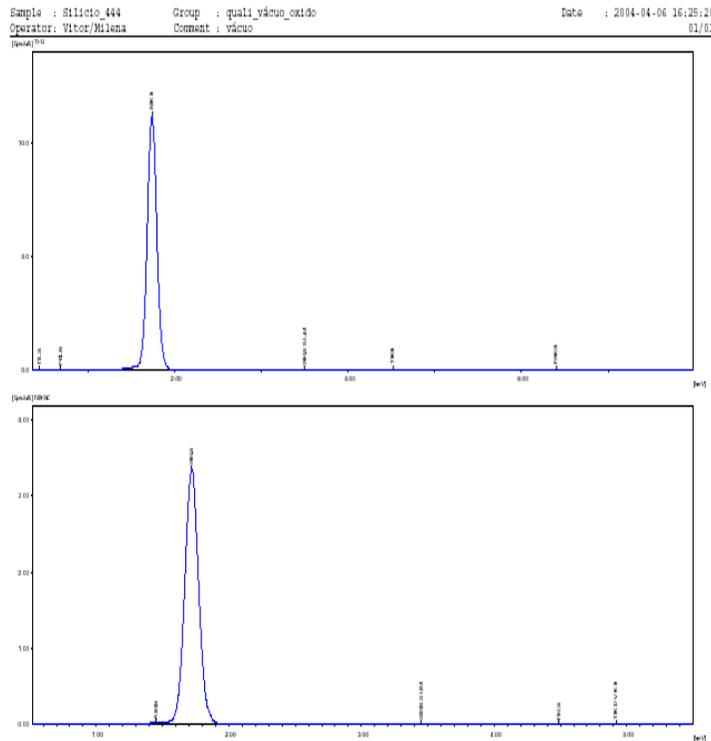


Figura 6- Espectro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva de amostra de silício amorfo hidrogenado sobre lâminas de silício cristalino.

Em complementação à discussão já apresentada no item anterior, destaca-se a seguir alguns outros pontos.

O processo utilizado ainda não é tratado na literatura como tendo potencial comercial. Portanto, as medidas realizadas tiveram sobretudo o intuito de verificar genericamente os principais indicadores de sucesso da técnica. Entre eles destaca-se a estrutura e incorporação do hidrogênio nos filmes de silício. Antes de tudo, as propriedades ópticas dos filmes produzidos indicam fortemente que se trata de filmes amorfos. O teor de hidrogênio tem uma grande importância em propriedades estruturais, ópticas e eletrônicas dos filmes (5,6). Dentre as várias técnicas que permitem quantificar esse elemento em filmes de silício amorfo hidrogenado (5,6), a espectroscopia de infravermelho é não destrutiva e de fácil acesso e implementação. As bandas vibracionais relacionadas à incorporação de hidrogênio no filme, são os modos vibracionais de silício hidrogênio ou *wagging modes* em 640 cm^{-1} e modos de estiramento ou *stretching modes* em 2100 cm^{-1} . Nos filmes produzidos por feixe de elétrons, identificou-se a banda em $680,7\text{ cm}^{-1}$. Uma outra banda significativa foi identificada a 2345 cm^{-1} , figura 5, sendo que ela se afasta em muito do esperado e

ainda não se pode justificar tal deslocamento em relação ao valor esperado de 2100 cm^{-1} ou a outro modo vibracional.

A amostra 1 foi feita somente com feixe de elétrons e sem assistência de plasma ou adição de hidrogênio. Mesmo assim foram obtidas junções com efeito fotovoltaicos. Tendo-se verificado a possibilidade da incorporação de hidrogênio em função do aumento de seu conteúdo em plasmas Ar/H₂, verifica-se o potencial da técnica de deposição usada para viabilizar a passivação desses filmes, necessária para se promover níveis desejados de dopagem bem como para se controlar processos recombinatórios de portadores de carga.

5 CONCLUSÃO

Os filmes finos de silício amorfo hidrogenado produzidos pela técnica de evaporação por feixe de elétrons com assistência de plasma, se mostraram promissores para a produção de células solares. O processo permite a formação de heterojunções a-Si:H/c-Si, com comportamento de diodo e de geração de fotocorrente. O processo também permite o controle do teor de hidrogênio nos filmes amorfos de Si, com o aumento do conteúdo no plasma Ar/H₂.

Agradecimentos

À direção e equipe técnica do Centro de Componentes Semicondutores (CCS) da Unicamp, aos Setores de Análises Químicas e de Tecnologia Metalúrgica do CETEC. Aos colegas Drs. Jose Mario Vilela e Eduardo P. Muniz, por frutíferas discussões e sugestões. À ANEEL, CNPq e Fundação Gorceix, por seu apoio financeiro e de Gestão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1)- B. Jagannathan, W.A. Anderson, J. Coleman, Amorphous silicon/p-type crystalline silicon heterojunction solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 46 (1997) 289-310.
- (2)- G. Sinno, G.Di Francia, D. Prosini, G. Fameli, P. Grillo, Process and Development of Amorphous Silicon/Crystalline Silicon Solar Cells, *Solar Energy Materials and S.C.* 48, 1997.
- (3)- N. Jensen, U. Rau, R.M.Hausner, Recombination Mechanism in Amorphous Silicon/Crystalline Silicon Hetrojunction, *Journal Applied Physics*, v.87, n.5, 2000.
- (4)- R.N. Jacobs, A.J. Stoltz, E.W. Robinson, P.R. Boyd, L.A. Almeida, J.H. Dinan and L. Salamanca-Riba, Processing and Characterization of a-Si:H Photoresists for a Vacuum-Compatible Photolithography Process, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 33, No. 6, 2004.
- (5)- A.A. Langford, M.L. Fleet and B.P.Nelson, W.A. Lanford, N.Maley, Infrared absorption strength and hydrogen content of hydrogenated amorphous silicon, *Physics review B*, V.45, N.3, jun.1992.
- (6)- , C.J. Fang , K.J. Gruntz, L. Ley and M. Cardona, F.J. Demond, G. Muller, and S. Kalbitzer , The Hydrogen Content of a-Ge:H and a-Si:H as Determined by IR Spectroscopy, Gas Evolution and Nuclear Reaction Techniques, *Journal of Non-Crystalline Solids* 35 & 36 (1980) 255-260.

HYDROGENATED AMORPHOUS SILICON THIN FILMS FOR THE PRODUCTION OF HETEROJUNCTION INTRINSIC THIN FILMS SOLAR CELLS ¹

C.P. Guerra²
D. Saturnino³
F.P. Ramanery⁴
J.R.T. Branco⁵

Abstract

We investigate hydrogenated amorphous silicon thin films obtained through silicon evaporation by electron beam, with argon plasma assistance. Hydrogen in the deposition process for the passivation of amorphous silicon was added. The amorphous material was deposited on crystalline silicon substrate forming a heterojunction c-Si/a-Si:H. They had been evaluated the resistivity of the films through measures for the method of four tips. Through measures of UV/Vis/NIR spectroscopy with wavelengths between 190 nm and 1100 nm, had been measured the coefficient of absorption and the bandgap of the films. With FTIR spectroscopy between 350 cm⁻¹ and 7000 cm⁻¹ it was possible to evaluate the hydrogen incorporation in silicon, through vibrational bands of SiH. For evaluation of the quality of the deposited material, ray-X fluorescence of the silicon films was deposited on crystalline silicon substrate. Measures of profilometry and atomic force microscopy had been used for evaluation of the surface and measures of thickness of the produced films, from partial removal of the deposited material.

Key-words: Solar energy; Photovoltaic cells; Hydrogenated amorphous silicon; Thin films

¹ ABM (Associação Brasileira de Metais) Anual Meeting, Belo Horizonte, julho de 2005

² Applied Physicist, Electrical Engineering Master, Campinas State University.

³ Chemical Engineer, Chemical Engineering Master, Minas Gerais Federal University.

⁴ Metallurgical Engineer, Chemistry, Minas Gerais Federal University.

⁵ Metallurgical Engineer, Minas Gerais Federal University, PHD USA.

Technological Center of Minas Gerais – CETEC

Av. José Cândido da Silveira, 2000, Belo Horizonte – MG