

FILMES FINOS DE  $\text{In}_2\text{O}_3$  PARA CÉLULAS SOLARES

Anne Corinna

LED/FEC/UNICAMP

Caixa Postal, 6061 - TEL. 391301 RAMAL. 567  
13.100. CAMPINAS-SP

Para uma célula solar do tipo óxido/ $\text{Si}^+/\text{Si}^+$ / $\text{Si}^+$  precisamos de filmes finos que possam ao mesmo tempo reduzir as perdas por reflexão, aumentar a condutividade da camada superior e diminuir a recombinação na superfície.

Neste estudo do  $\text{In}_2\text{O}_3$  damos os critérios de escolha, os parâmetros de deposição de filmes crescidos por evaporação e por pulverização catódica e as caracterizações adequadas: medidas de resistividade, espessura e refletância e transmitância de filmes sobre vidro de silício. São estudadas as modificações das características elétricas e óticas com tratamento térmico e limitações para o estudo de filmes de  $\text{In}_2\text{O}_3$  de 800 Å.

Os filmes desenvolvidos tem a capacidade de diminuir para um quarto a refletância de células solares de silício, de dobrar a transmitância sobre vidro, de originar junções retificadoras sobre silício e de formar camadas de índice de refração igual a dois e resistividade  $2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ .

Camadas Transparentes - Condutoras, I TO.

## Introdução

Células Solares construídas por formação de uma junção de profundidade  $0,3 \mu\text{m}$  sobre silício cristalino podem ter sua eficiência aumentada pelo acréscimo de uma camada de óxido que seja condutora, transparente e antirefletora. A camada transparente pode ainda diminuir a velocidade de recombinação na superfície, sendo condutora pode fornecer caminho para cargas fora da camada rasa altamente dopada, e sendo antirefletora absorve parte dos mais de 35% dos fótons de radiação visível que são refletidos do silício cristalino polido (figura IV).

Os critérios de escolha para um filme fino adequado são:

- A- Coeficiente de expansão térmica do filme e substrato semelhantes para minimizar tensões na junção. O filme pode eventualmente ter coeficiente de expansão menor para ser comprimido no esfriamento |1|.
- B- Limites de temperatura considerando as possíveis reações químicas do filme com o substrato e as reações do substrato com o ambiente antes da deposição, para minimizar a formação de camadas isolantes intermediárias.
- C- A energia da banda proibida dos filmes deve ser maior que a do substrato para formar janelas transparentes à radiação. A espessura e o índice de refração vão determinar a condição de camada antirefletora.
- D- A resistividade deve ser mínima e a homogeneidade e estabilidade máximas para a aplicação em heterofaces e heterojunções fotovoltaicas.

Escolhemos o óxido de Índio,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , de energia de banda proibida - 3,5 eV para depósito sobre silício, de 1,1 eV. de banda proibida, e resistividades ( $0,015 - 20 \Omega\text{-cm}$ ). Temperaturas de substrato e tratamento térmico vão até  $600^\circ\text{C}$  para não modificar as junções difundidas. O índice de refração, para filmes sobre silício deve ser igual a  $\sqrt{n_{\text{silício}}} \approx 2$  e a espessura preferida é  $800 \text{ \AA}$  para o desempenho como camada antirefletora |3|.

## Procedimento Experimental

Os processos de deposição foram evaporação por canhão ele

trônico no LED/UNICAMP e pulverização catódica na Universidade de Illinois (USA), com os parâmetros seguintes:

#### EVAPORAÇÃO À VÁCUO

CANHÃO ELETRÔNICO 9,7KeV

$10^{-6}T - 10^{-5}T$

IFIL. 300-500mA

IEM. 20-30mA

TSUB. 380°C

800 - 2000 Å  $In_2O_3$

#### PULVERIZAÇÃO CATÓDICA

ARGÔNIO RF 0,015 T

ALVO  $In_2O_3$

$V_{DC}$  750V

RF 200W/75cm<sup>2</sup>

TSUB  $\leq$  200°C

110 Å/Min

Em ambos os processos foram feitas deposições sobre silício p entre 10 - 20  $\Omega$ .cm, silício p e n entre 1 - 10  $\Omega$ .cm, silício n e p entre 0.015 - 0.008  $\Omega$ .cm, sobre vidro plano e sobre alumínio. As espessuras indicadas por depósito sobre um quartzo oscilante no evaporador Edwards variaram entre 300 Å e 1700 Å e foram estudadas por elipsometria, microscópio interferométrico e por medidas em um Tallistep Kosaka no Tokio Institute for Technology. Esta última técnica também forneceu as espessuras dos filmes por pulverização catódica e a modificação das espessuras após tratamentos térmicos ao ar entre 290°C e 500°C.

Foram feitas medidas de resistividade pelo método de 4 pontas e, quando os filmes se revelaram pouco espessos para uma caracterização segura, também pela técnica de Van der Pauw para os filmes evaporados de espessura 800 Å, e para estes filmes após modificação por tratamento térmico.

Foram feitas verificações de formação de junção retificadora na interface filme substrato, medidas de índice de refração e medidas de refletância e transmitância dos filmes sobre vidro e sobre silício.

#### Resultados e Discussão

A resistividade para filmes extensos é dada por:

$$e = 4,53 \times \text{espessura} \times \frac{V}{I} = R \times t$$

onde para 4 pontas sobre filme sobre isolante se faz passar uma corrente  $I$  entre 2 pontas separadas 4 mm e se mede  $V$  entre 2 pontas separadas 2 mm. Para filmes da ordem de  $1000 \text{ \AA}$  a preparação é mais complexa [4]. Dados médios estão na tabela I indicando para o filme evaporado, de  $800 \text{ \AA}$ , uma resistência média por quadrado de  $260 \Omega$  e resistividade de  $2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ . Trata

FILMES $\text{In}_2\text{O}_3$ , 800 A, V/I médio
Van der Pauw - 58 $\Omega$
Sobre Lâminula - 76 $\Omega$
Sobre Lâmina de Vidro - 82 $\Omega$
Sobre Silício - 51 $\Omega$
Sobre Silício P - 55 $\Omega$
Sobre Silício N - 34 $\Omega$
RESISTIVIDADE - $2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$

Tabela I - Comparação de Processos de Medida de Resistividade.

mentos térmicos ao ar,  $450^\circ\text{C}$ , por 5 a 30 minutos aumentam a resistividade entre 2 e 7 vezes. No entorno destes valores a sensibilidade dos filmes evaporados é muito grande. Filmes crescidos por pulverização catódica sofrem menos modificação por tratamento térmico [5]. Por outro lado a espessura dos filmes pulverizados sobre uma lâmina é bastante variável possibilitando a obtenção de um código de cores, figura 1. Figuras 2, 3 e 4 apresentam modificações de espessura transmitância e refletância.

Medidas do índice de refração pelo método de Brewster dão 1.94 com modificação para 2.08 por tratamento térmico em filmes evaporados. Não é possível encontrar as constantes óticas  $n$ ,  $k$  e espessura por cálculos baseados na transmitância pois para filmes de  $800 \text{ \AA}$  a curva não apresenta máximos. Essa espessura também não é adequada para se obter a composição do filme, o que foi confirmado por medidas de espectroscopia de infravermelho em TSUBA, Nippon.

Já com  $2.500 \text{ \AA}$  podemos encontrar as constantes óticas mas devemos ter amostras de alguns microns para estudar a composição por métodos físicos.

Dos substratos de silício utilizados são os de resistividade de perto de  $1 \Omega\text{-cm}$  formaram junção retificadora com o filme, com voltagem de circuito aberto  $\sim 0,2 \text{ V}$  para filmes evaporados e pulverizados sobre silício p e n.

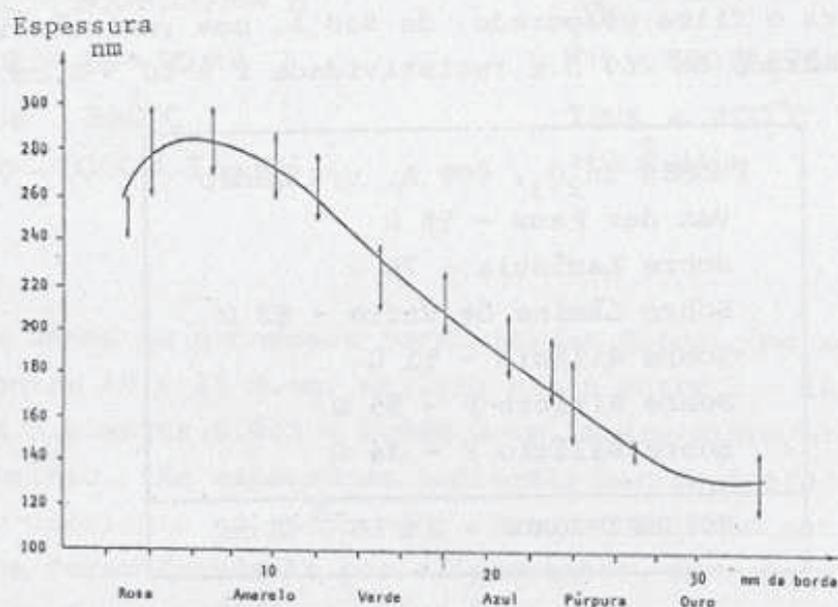


Fig. 1 - Código de Cores - Filmes  $\text{In}_2\text{O}_3$  sobre silício cristalino, pulverização catódica na Universidade de Illinois, removidos em  $\text{NH}_4\text{F} + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$  na Universidade de Kyoto, medidas por Tallistepe no Tokyo Institute for Technology, estudados no LED-UNICAMP.

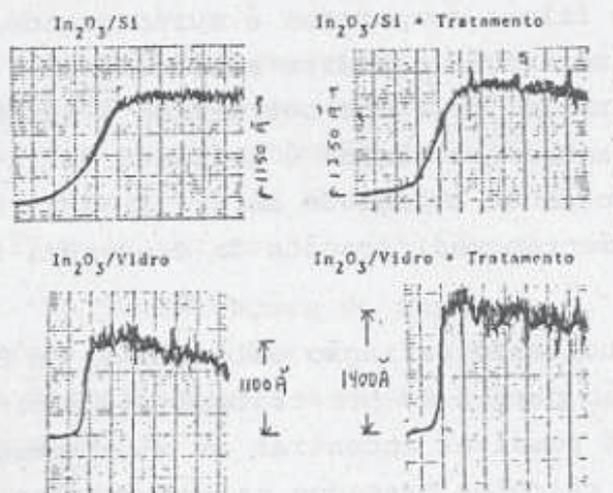


Fig. 2 - Espessura e efeito do tratamento para filmes evaporados sobre silício e vidro, medida com aumento vertical de 200.000 vezes e horizontal de 100 vezes.

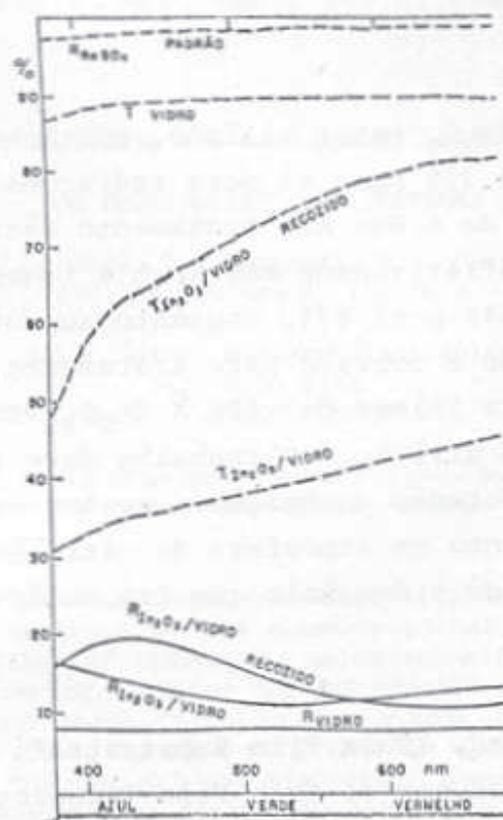


Fig. 3 - Transmittância e refletância sobre vidro.

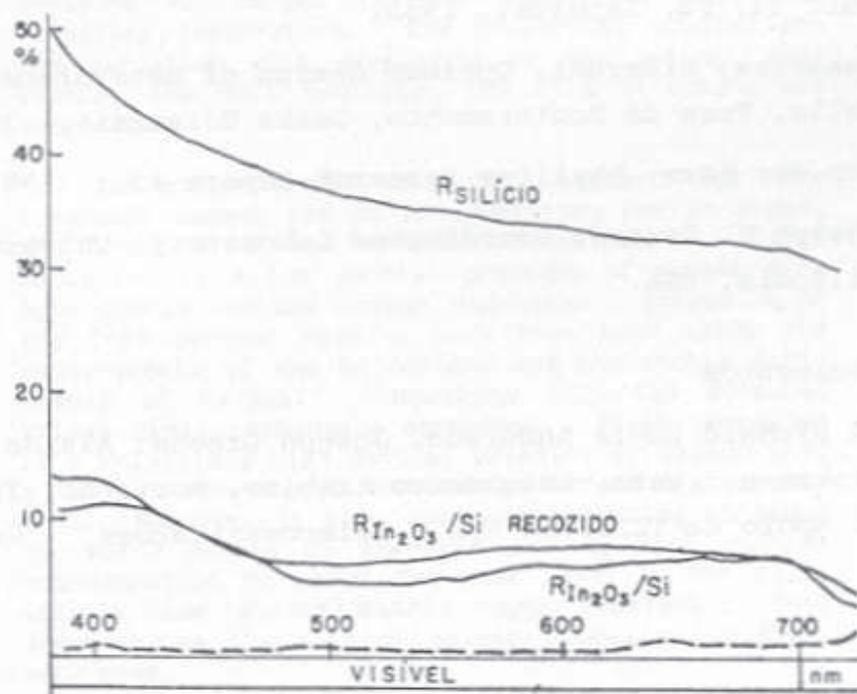


Fig. 4 - Efeito antirefletor dos filmes sobre silício.

### Conclusão

Filmes de  $\text{In}_2\text{O}_3$  sobre silício, 800 Å evaporados reduzem a refletividade de 35% para 6% para radiações de comprimento de onda no entorno de 6.000 Å. Tratamento térmico otimizado pouco modifica a refletividade mas leva a transmitância do filme sobre vidro de 44% para 87%, enquanto aumenta ~10% a espessura e a resistividade é dobrada para tratamento ao ar. Sugere-se 450°C, 5 min para filmes de ~800 Å  $\text{In}_2\text{O}_3$ /vidro e 595°C - 10 min para  $\text{In}_2\text{O}_3$  sobre silício. O trabalho deve ser estendido para estudo da incorporação de oxigênio no tratamento ao ar e pode se fazer tratamento em atmosfera de nitrogênio que reage menos com o índio, ou de hidrogênio que tem molécula menor:

### Referências

- [1] Brown, Richard, "Thin Film Substrates", in Maissel L.J. and Gland R. "Handbook of Thin Film Technology", McGraw Hill 1970.
- [2] Maisteghi, Alberto P., Introduccion à la Física, Cap. X, Vol. II, Ed. Kapelusz, 1955.
- [3] Takakura, Hideyuki, Optimum design of heteroface solar cells, Tese de Doutorado, Osaka University, 1979.
- [4] Van der Pauw, Phyllips Research Report 13,1 (1958).
- [5] Joseph E. Greene, Coordinated Laboratory, Universidade de Illinois, USA.

### Agradecimentos

À Richard Louis Anderson, Joseph Greene, Alaide P. Mamma-  
na, Siekmann, Vera, Shighehiro Nishino, Moriuchi, Isao Sakata,  
e pelo apoio da TELEBRÁS S/A - Telecomunicações Brasileiras  
S/A.