

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Instituto de Física

**Aplicações da técnica de Corrente Induzida por Feixe
de Elétrons (EBIC)**

Camila Faccini de Lima

Porto Alegre
Novembro de 2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Instituto de Física

**Aplicações da técnica de Corrente Induzida por Feixe
de Elétrons (EBIC)***

(Applications of the Electron Beam-Induced Current technique - EBIC)

Camila Faccini de Lima

Dissertação de Mestrado elaborada sob orientação do Professor Marcos Antonio Zen Vasconcellos como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Porto Alegre
Novembro de 2017

* Trabalho financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

Agradecimentos

À minha família, pelo apoio incondicional.

Ao meu orientador, Marcos, por todo apoio nesse projeto. Obrigada por encarar comigo esse desafio, pelos ensinamentos, pela paciência e pela dedicação.

Agradeço também à equipe do LAMAI, pela produção das amostras de DSSCs estudadas, ao Prof. Henry Boudinov, pela cessão do silício tipo-n utilizado e ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Resumo

A Medida de Corrente Induzida por Feixe de Elétrons (EBIC - do inglês *Electron Beam-induced Current*) é uma técnica focada nas propriedades de transporte dos portadores de carga minoritários em materiais semicondutores, permitindo a medição direta de propriedades elétricas tais como comprimento de difusão e vida média dos portadores, localização de defeitos e caracterização de zonas de depleção em junções p-n. O contraste EBIC depende da eficiência da coleção de corrente na amostra, permitindo assim a direta visualização de características eletricamente ativas.

A avaliação da metodologia de medida EBIC foi realizada através da caracterização de amostras de silício tipo-p e tipo-n, e comparação dos resultados com dados da literatura. Uma vez que a profundidade de penetração do feixe de elétrons do MEV na amostra depende da tensão de aceleração utilizada, foram realizadas medidas EBIC com diferentes tensões de aceleração para avaliar a resolução em profundidade da posição de uma junção p-n formada em uma amostra de silício tipo n implantada com íons de Ga com energia de 5 keV.

A medida EBIC na seção transversal de células solares é promissora para a caracterização destes dispositivos, considerando a habilidade da técnica de resolver espacialmente regiões menores do que o tamanho de grão típicos (em torno de $1 \mu\text{m}$), fornecendo informações que seriam inacessíveis através das técnicas usualmente empregadas, como luminescência e curvas I-V, cujos resultados constituem valores médios representativos de escalas maiores do que a da camada ativa das células. Embora imagens EBIC sejam comumente utilizadas para a análise de defeitos em células solares, poucos trabalhos aplicam a técnica para a caracterização de seções transversais de células solares, especialmente células de terceira geração sensibilizadas por corante (DSSC) do tipo estado sólido. A estabilidade dos dispositivos durante as medições foi verificada, apoiando a aplicação da técnica EBIC na caracterização desse tipo de DSSC.

Foram analisadas células com diferentes estruturas e espessuras da camada ativa, e

caracterizações complementares com as técnicas EDS e GID foram feitas. Observou-se também a possibilidade de utilização da técnica no controle de qualidade e avaliação dos métodos de produção das células. Diferentes métodos de deposição da camada intermediária na estrutura das DSSCs foram testados, de forma a melhorar a adesão insatisfatória desta camada. A técnica EBIC mostrou-se adequada para a distinção entre células com boa adesão desta camada e células com defeitos de construção, permitindo a introdução de melhorias significativas na fabricação destes dispositivos.

Abstract

Electron Beam-induced Current (EBIC) measurement is a technique focused on minority carrier transport properties in semiconductor materials, allowing direct measurements of several electrical properties, such as diffusion lengths and lifetime of the carriers, location of defects and depletion zone characterization in p-n junctions. EBIC contrast depends on the current collection efficiency in the sample, thus permitting a direct visualization of electronically active features.

The evaluation of the EBIC measuring methodology was performed by the characterization of p- and n-type silicon and the comparison with results from the literature. Since the penetration depth of the electron beam in a sample depends on its acceleration voltage, the EBIC signal was acquired for variable voltage in order to evaluate the depth-resolved location of the p-n junction formed in the n-type silicon implanted with gallium at 5 keV.

Direct measurement of EBIC profiles in cross-sections of solar cells is a promising method for device characterization, considering its spatial resolution is smaller than the typical grain sizes (about 1 μm), providing informations otherwise inaccessible by the usually employed techniques, such as luminescence and V-I curves, that yield results that represent mean values of scales larger than that of the cell's active layer. Although the EBIC imaging method is commonly used for defect analysis of solar cells, very few works have applied the technique to 3rd. generation solid state dye sensitized solar cell (DSSC) cross-sections. The stability of the devices during the measurement was verified in this work, supporting the application of the EBIC technique for the characterization of this type of DSSCs.

DSSCs with different structures and active layer thickness were analyzed, and complementary characterizations with EDS and GID techniques were performed. The applicability of the EBIC technique in device quality control, as well as production methods evaluation was observed. Different deposition methods of the intermediate layer of the DSSC structure were tested, in order to improve the unsatisfactory adhesion of this layer.

EBIC showed to be the adequate technique to differentiate between well adhered and poorly constructed DSSCs, allowing to introduce significant improvements in the device fabrication.

Sumário

1. Introdução	1
2. Revisão da Literatura	5
2.1 Transporte de Carga em Semicondutores	5
2.1.1 Densidade de portadores no equilíbrio térmico	6
2.1.2 Transporte de portadores de carga	8
2.1.3 Transporte de portadores de carga fora do equilíbrio	9
2.1.4 Junção p-n	11
2.2 Microscópio Eletrônico de Varredura	12
2.2.1 Geração do Feixe de Elétrons	12
2.2.2 Interação do feixe com a amostra	14
2.2.3 Volume de interação	14
2.2.4 Função de geração	16
2.3 EBIC	17
2.4 Células Solares	20
2.4.1 Introdução	20
2.4.2 DSSCs	21
2.5 EBIC aplicado à caracterização de células solares	25
3. Materiais e Métodos	30
3.1 Materiais	30
3.1.1 Amostras de Si	30
3.1.2 DSSCs	31
3.2 Métodos	35
3.2.1 Sistema de Duplo Feixe	35
3.2.2 Sistema EBIC	39

3.2.3	GID	42
4.	Resultados e Discussões	45
4.1	Medidas EBIC em semicondutores	45
4.1.1	Si-n e Si-p	45
4.1.2	Junção p-n	50
4.2	Medidas EBIC em DSSCs	56
4.2.1	Estabilidade do Sinal EBIC	56
4.2.2	O sinal EBIC	56
4.2.3	Caracterização EBIC das DSSCs do grupo A	58
4.2.4	Caracterização das DSSCs do grupo B	63
4.2.5	Controle de qualidade e avaliação do método de preparação das amostras	69
5.	Conclusões e Perspectivas	72
	Referências Bibliográficas	74

Capítulo 1

Introdução

A técnica de corrente induzida por feixe de elétrons - EBIC (do inglês *electron beam-induced current*) permite medidas diretas de várias propriedades elétricas em materiais semicondutores, como por exemplo a localização e a caracterização da zona de depleção em uma junção p-n, além do comprimento de difusão e do tempo de vida dos portadores de carga no semicondutor.

O processo de coleta de carga em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), que posteriormente levou ao desenvolvimento da técnica EBIC, foi primeiramente percebido por Everhart em 1958 [1], como um caso especial do efeito de "condutividade por bombardeamento", em que diferentes tipos de radiação ionizante são utilizados para gerar portadores de carga móveis em um material. Na técnica EBIC, o feixe de elétrons do MEV atua como radiação ionizante.

No MEV, o feixe de elétrons focalizado varre a amostra. Como resultado da interação dos elétrons do feixe com os átomos da amostra vários fenômenos físicos podem ocorrer, tais como a emissão de elétrons retro espalhados, elétrons secundários, raios X (contínuo e característicos), corrente absorvida ou induzida na amostra e catodoluminescência.

Para medir a corrente elétrica induzida na amostra pela irradiação com o feixe de elétrons no material, existem diferentes formas e geometrias possíveis. No presente caso, utilizou-se a configuração com dois contatos elétricos - uma ponteira (ou nanoponteira) conectada na superfície da amostra e outro contato acoplado ao terra do sistema. Os elétrons primários, provenientes do feixe, interagem com os elétrons do material gerando pares elétron-buraco na zona de interação (para de ionização). Esses portadores de carga em geral difundem pela amostra até que o excesso de carga seja eliminado. Porém, se estiverem sujeitos a um campo elétrico, os portadores de carga cessam o movimento puramente difusivo e entram em movimento de deriva orientados pelo campo - que pode ser

gerado internamente por uma junção p-n, por exemplo, ou mesmo por um campo externo aplicado. Esse movimento dos portadores de carga gera uma corrente induzida na amostra, denominada EBIC, que pode ser medida, amplificada e analisada.

O foco da técnica EBIC é em relação aos portadores minoritários – elétrons nas regiões tipo-p e buracos nas camadas tipo-n. Se o comprimento de difusão dos portadores minoritários gerados é suficientemente grande eles podem se difundir até a junção p-n, produzindo uma corrente induzida pelo feixe de elétrons, que pode ser medida na amostra.

Utilizando um sistema de detecção adequado, a corrente induzida pode ser medida sincronicamente com a modificação da posição do feixe de elétrons durante sua varredura na amostra, o que permite mapear a intensidade desta corrente. Na presença de contornos de grão ou deslocamentos, a recombinação causada por defeitos produzirá menos corrente coletada no circuito e será formada uma região mais escura na imagem. Aplicando voltagens mais altas de aceleração ao feixe de elétrons, regiões mais profundas do material podem ser amostradas para determinar as propriedades de transporte dos portadores minoritários nestas regiões, utilizando modelos propostos na literatura para este fim.

As principais aplicações da técnica EBIC são na caracterização de defeitos, deslocamentos e recombinações em semicondutores (Si; compostos III-V – GaAs, InSb, GaP, etc.) e recombinações em contornos de grão de células solares de primeira e segunda geração, mapeamento da resistividade em amostras de silício, determinação de comprimentos de difusão e profundidade de junções p-n, imageamento de danos induzidos por irradiação, controle de qualidade em conexões de *chips*, entre outras aplicações [2, 3, 4, 5].

O sistema EBIC utilizado neste trabalho foi instalado no equipamento de duplo feixe do Laboratório de Conformação Nanométrica do Instituto de Física da UFRGS, modelo JIB 4500 da empresa Jeol. O acessório EBIC, contendo eletrônica de amplificação de sinal, software de controle externo do MEV e de aquisição de dados, está acoplado ao nano manipulador AutoProbe 200 da empresa Oxford.

Os objetivos principais deste trabalho foram a operacionalização deste sistema EBIC, a revisão dos princípios físicos da técnica, a preparação e caracterização de um conjunto de amostras de Si tipo-n e tipo-p para validar a metodologia empregada e a aplicação da técnica na caracterização de células solares de terceira geração do tipo DSSC (do inglês, *dye sensitized solar cell*).

Tendo em vista o acelerado aumento da demanda energética, é essencial o desenvolvimento de fontes de energia renováveis e acessíveis. Células solares, ou fotovoltaicas,

são dispositivos capazes de converter diretamente a luz solar em energia elétrica. Essa independência de processos mecânicos e a disponibilidade de luz solar faz com que esses dispositivos sejam promissores para a produção de energia sustentável em larga escala. É imperativo, portanto, o desenvolvimento de tecnologias que permitam a produção de células solares eficientes e baratas, para que sua implementação como uma fonte de energia alternativa seja possível. A utilização do sistema EBIC na investigação das células solares demonstrou que a técnica pode atuar tanto na caracterização das células quanto no seu controle de qualidade.

Apesar da técnica ser comumente aplicada ao imageamento de células solares de primeira e segunda geração, poucos trabalhos a utilizam para a caracterização de células de terceira geração. Neste trabalho, foi realizada a caracterização elétrica de DSSCs do tipo estado sólido. A medida de perfis EBIC de seções transversais destas células permitiu uma análise direcionada aos portadores de carga minoritários e avaliação dos princípios de funcionamento destes dispositivos, proporcionando informações fundamentais para o aprimoramento e otimização das células. Por exemplo, neste trabalho foi detectada baixa condutividade elétrica entre o fotoanodo e um dos eletrodos de amostras de célula solar produzidas por um dado procedimento experimental, demonstrando problemas de fabricação que puderam ser contornados através da adequação do método de fabricação e de monitoramento com a técnica EBIC.

Além disso, técnica é capaz de resolver espacialmente regiões menores que o tamanho típico de grão (em torno de $1\mu m$), proporcionando informações que de outra maneira seriam inacessíveis utilizando técnicas tradicionalmente empregadas na caracterização desse tipo de dispositivo, como curvas I-V e luminescência, que produzem resultados representativos de valores médios de escalas muito maiores do que a camada ativa de uma célula solar. Além da caracterização EBIC, em algumas amostras foram realizadas também caracterizações com microscopia eletrônica de varredura (modos de imageamento de elétrons secundários e retroespalhados), microanálise com espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) e difração de raios X de incidência Rasante (GID, do inglês *grazing incidence diffraction*) de forma a auxiliar a interpretação dos dados obtidos.

Esta dissertação está organizada para apresentar, após esta introdução, uma revisão da literatura no Capítulo 2, que inclui a teoria relacionada ao transporte de carga em semicondutores, a geração e interação de elétrons com a matéria, teoria de EBIC, características das células solares de terceira geração e uso da técnica EBIC na caracterização de células

solares de terceira geração do tipo DSSC. No capítulo 3 são apresentados os detalhes de produção das amostras e os métodos de caracterização utilizados neste trabalho. Os resultados e a discussão dos mesmos são apresentados no Capítulo 4. Seguem-se as conclusões e perspectivas futuras no uso desta técnica.

Capítulo 2

Revisão da Literatura

Este capítulo apresenta uma revisão de vários temas pertinentes à técnica EBIC utilizada neste trabalho. Em especial, serão abordadas a densidade de portadores de carga e equações de transporte, fundamentais para o entendimento da interação do feixe de elétrons com a amostra, permitindo a definição de parâmetros para a interpretação dos resultados experimentais abordados nos capítulos subsequentes. Na sequência, a técnica de EBIC é detalhada com a apresentação das geometrias de medida e equações básicas para a obtenção da corrente coletada. Segue-se uma revisão dos tipos de células solares, sua configuração e mecanismos de funcionamento, com ênfase em células solares de terceira geração. Ao final do capítulo, são apresentados os artigos encontrados na literatura com respeito à aplicação da técnica X-EBIC (*cross-sectional EBIC*) na caracterização de células solares de terceira geração do tipo estado sólido.

2.1 Transporte de Carga em Semicondutores

Semicondutores apresentam estrutura de bandas similar à de um isolante, sendo caracterizados por uma banda de valência completamente preenchida e uma banda de condução vazia a $T=0$ K. Essas duas bandas são separadas por um *gap* de energia E_g pequeno, da ordem de 2 eV [6].

Quando um elétron (e^-) é promovido da banda de valência para a de condução, ele deixa um estado não ocupado na banda de valência, geralmente denominado buraco ou lacuna (h^+). O transporte de carga pode ser tratado de forma equivalente como sendo realizado por elétrons ou por lacunas.

As características de um semicondutor dependem diretamente do valor do *gap*, que deve ser suficientemente pequeno para permitir a promoção de elétrons da banda de valência

para a de condução por absorção de luz (fotocondutividade) e por promoção térmica.

2.1.1 Densidade de portadores no equilíbrio térmico

Para o cálculo da concentração de portadores em cada uma das bandas é necessário saber o número de estados disponíveis, o que depende do formato das bandas. Como o fundo da banda de condução (ϵ_c) e o topo da banda de valência (ϵ_v) devem ser localizados em pontos de mínimo e máximo no espaço-k, usamos uma representação esquemática da energia em função do vetor de onda k. Como os portadores de carga em ambas as bandas estão próximos às extremidades, descrevemos as bandas com o modelo de elétrons livres, em que $\epsilon \propto k^2$, utilizando massas efetivas, representadas por m^* [7]:

$$\frac{1}{m^*} \propto \frac{\partial^2 \epsilon(k)}{\partial k^2}$$

Assim, definimos a banda de condução como uma banda de elétrons ($m_e^* > 0$) e a banda de valência como uma banda de buracos ($m_h^* < 0$). A densidade de estados de elétrons na banda de condução é dada por:

$$D_n(\epsilon) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (\epsilon - \epsilon_c)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.1)$$

Em equilíbrio térmico, a densidade de elétrons, n, na banda de condução é obtida através da integral do produto entre a densidade de estados $D_n(\epsilon)$ e a probabilidade de ocupação desses estados, $f(\epsilon)$:

$$n = \int_{\epsilon_c}^{\infty} D_n(\epsilon) f_n(\epsilon) d\epsilon \quad (2.2)$$

$$f_n(\epsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \epsilon_F}{k_B T}} + 1} \approx e^{-\left(\frac{\epsilon - \epsilon_F}{k_B T}\right)} \quad (2.3)$$

assim,

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{\epsilon_c}^{\infty} (\epsilon - \epsilon_c)^{\frac{1}{2}} e^{-\left(\frac{\epsilon - \epsilon_F}{k_B T}\right)} d\epsilon \quad (2.4)$$

Resolve-se a equação 2.4 fazendo a substituição $x = \frac{\epsilon - \epsilon_c}{k_B T}$ e mudando os limites de integração $\int_{\epsilon_c}^{\infty} \rightarrow \int_0^{\infty}$. Definindo N_c como a densidade efetiva de estados na banda de

condução:

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.5)$$

obtem-se

$$n = N_c e^{\frac{\epsilon_F - \epsilon_c}{k_B T}} \quad (2.6)$$

Analogamente para as lacunas na banda de valência, a densidade de lacunas, p , é dada por

$$p = \int_{-\infty}^{\epsilon_v} D_p(\epsilon) f_p(\epsilon) d\epsilon \quad (2.7)$$

$$= N_v e^{\frac{\epsilon_v - \epsilon_F}{k_B T}} \quad (2.8)$$

onde $f_p(\epsilon) = 1 - f_n(\epsilon)$ e a densidade efetiva de estados na banda de valência é $N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_v k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$.

Para semicondutores intrínsecos, $n_i = n = p$ e então

$$n_i^2 = np = N_c N_v e^{-\left(\frac{\epsilon_c - \epsilon_v}{k_B T}\right)} = N_c N_v e^{-\left(\frac{E_g}{k_B T}\right)} \quad (2.9)$$

A adição controlada de impurezas, como meio de alterar propriedades do semicondutor, é chamada de dopagem. As impurezas (dopantes) podem ser:

- Doadoras (tipo n): têm valência maior que a dos átomos do semicondutor puro e doam os elétrons adicionais para a banda de condução;
- Receptoras (tipo p): têm valência menor que a dos átomos do semicondutor puro e aceitam os elétrons do semicondutor, deixando lacunas na banda de valência.

Semicondutores dopados são chamados extrínsecos. Os dopantes introduzidos na estrutura do silício causam o aparecimento de níveis dentro do *gap* do semicondutor próximos dos limites da banda de valência e condução, os quais ficam ionizados e provocam o aparecimento de cargas adicionais no material. A concentração de portadores de carga na presença de um único tipo de dopante é igual a concentração de dopantes ($n_e = N_D$ e $n_h = N_A$). Assim, o material é chamado tipo-n quando $N_D > N_A$ e tipo-p quando $N_A > N_D$. [8]. A

modificação da concentração de portadores afeta tanto o comprimento de difusão quanto o tempo de vida dos portadores de carga no silício tipo-n e tipo-p, como será observado nos resultados apresentados no Capítulo 4.

2.1.2 Transporte de portadores de carga

O transporte de portadores de carga em um semiconductor se dá de duas maneiras: por difusão ou por deriva, caracterizadas a seguir.

A corrente de difusão é o fluxo líquido de portadores devido a um gradiente de concentração, na direção de menor concentração. Definimos o coeficiente de difusão D :

$$D = \left(\frac{k_B T}{e} \right) \mu \quad (2.10)$$

As densidades de corrente de difusão para elétrons e lacunas são então escritas, respectivamente, como:

$$\vec{j}_n = (-e)D_n(-\vec{\nabla}n) = k_B T \mu_n \vec{\nabla}n \quad (2.11)$$

$$\vec{j}_p = eD_p(-\vec{\nabla}p) = -k_B T \mu_p \vec{\nabla}p \quad (2.12)$$

Quando expostos a um campo elétrico, que pode ser tanto externamente aplicado como interno, os portadores de carga cessam o movimento puramente difusivo e passam a se mover orientados pelo campo.

Dado que μ_n e μ_p são as mobilidades de elétrons e lacunas, respectivamente, com $\mu = \frac{v_d}{E} = \frac{e\tau}{m}$, com v_d a velocidade de deriva do portador de carga e E a intensidade do campo elétrico aplicado, a densidade de corrente de deriva é dada pelo produto da densidade de portadores, a carga dos portadores e a velocidade de deriva [6]: $\vec{j} = nq\vec{v}$. Assim,

$$\vec{j} = n(-e)v_{dn} + pev_{dp} = e(n\mu_n + p\mu_p)\vec{E} \quad (2.13)$$

A condutividade é definida por:

$$\sigma = \frac{j}{E} = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (2.14)$$

A densidade de corrente total é dada pela soma das densidades de corrente de difusão e de deriva. Para elétrons e lacunas as equações são escritas, respectivamente, como:

$$\vec{j}_n = en\mu_n\vec{E} + eD_n(\vec{\nabla}n) = \mu_n(en\vec{E} + k_B T\vec{\nabla}n) \quad (2.15)$$

$$\vec{j}_p = ep\mu_p\vec{E} - eD_p(\vec{\nabla}p) = \mu_p(ep\vec{E} - k_B T\vec{\nabla}p) \quad (2.16)$$

Essas equações se aplicam a sistemas em equilíbrio. No entanto, a maior parte dos dispositivos eletrônicos funcionam fora do equilíbrio, isto é, em situações em que há variação no número de portadores [6]. Isso pode ocorrer de diversas maneiras: a geração de portadores pode ocorrer por irradiação com fótons ou elétrons. Por outro lado, pode ocorrer também a recombinação de pares elétron-buraco.

De grande interesse são as junções p-n, presentes em incontáveis aplicações tecnológicas. Sua compreensão é a base para o entendimento de diodos, transistores e heterojunções, fornecendo um modelo simples para a análise do comportamento de portadores minoritários e conseqüentemente para a técnica de EBIC.

2.1.3 Transporte de portadores de carga fora do equilíbrio

Na ausência de campo elétrico, os portadores de carga gerados movem-se de forma difusiva pelo semiconductor. Durante este movimento, a recombinação de pares elétron-buraco ocorre por meio de centros de recombinação na estrutura do semiconductor. Define-se a vida média (τ) do portador de carga como o tempo médio em que o portador se move dentro do material antes de sofrer recombinação [7].

O transporte de portadores de carga fora do equilíbrio pode ser descrito a partir da equação da continuidade. Para lacunas, escrevemos:

$$-\frac{\partial}{\partial t} \int_V p dV = \oint_S \frac{1}{e} j_p dS + \int_V (R - g) dV \quad (2.17)$$

onde o termo à esquerda refere-se à variação temporal da densidade de lacunas (p) em um volume V . O primeiro termo à direita é referente ao fluxo de lacunas pela superfície S que delimita o volume V e o segundo, à variação na densidade de lacunas devido à recombinação e à geração de cargas. Aqui, R é a taxa de recombinação e g , a de geração. Para elétrons a expressão é análoga. Desta forma:

$$\frac{\partial p}{\partial t} + R - g + \frac{1}{e} \nabla \cdot j_p = 0 \quad (2.18)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} + R - g - \frac{1}{e} \nabla \cdot j_n = 0 \quad (2.19)$$

Considerando um semiconductor do tipo n e a injeção de portadores no estado estacionário, a variação no número de portadores minoritários (lacunas) é $\Delta p = p - p_0$. Da equação 2.12, a densidade de corrente devido à difusão de lacunas é expressa como:

$$j_p = -e \nabla p D_p = -e D_p \nabla (\Delta p) \quad (2.20)$$

$$\frac{1}{e} \nabla \cdot j_p = -D_p \nabla^2 (\Delta p) \quad (2.21)$$

Para Δp pequeno, consideramos $R - g = U = \frac{\Delta p}{\tau_p}$ onde τ_p é a vida média das lacunas. Assim, segue que

$$\frac{\partial \Delta p}{\partial t} + \frac{\Delta p}{\tau_p} - D_p \nabla^2 (\Delta p) = 0 \quad (2.22)$$

$$\frac{\Delta p}{\tau_p} - D_p \frac{d^2 \Delta p}{dx^2} = 0 \quad (2.23)$$

$$\frac{\Delta p}{\tau_p D_p} = \frac{d^2 \Delta p}{dx^2} \quad (2.24)$$

$$\frac{\Delta p}{L_p^2} = \frac{d^2 \Delta p}{dx^2} \quad (2.25)$$

onde define-se o comprimento de difusão dos portadores minoritários (nesse caso lacunas) por:

$$L_p = \sqrt{\tau_p D_p} \quad (2.26)$$

Resolvendo a equação 2.25 resulta:

$$\frac{d^2 \Delta p}{dx^2} = \frac{\Delta p}{L_p^2} \quad \rightarrow \quad \Delta p(x) = \Delta p(0) e^{-\frac{x}{L_p}} \quad (2.27)$$

Finalmente, a densidade de corrente para o caso unidimensional é expressa por

$$j_p(x) = -eD_p \frac{d\Delta p}{dx} = e \frac{D_p}{L_p} \Delta p(0) e^{-\frac{x}{L_p}} \quad (2.28)$$

2.1.4 Junção p-n

Junções p-n referem-se à interface de uma região de semiconductor tipo n e uma região de semiconductor tipo p e estão presentes em praticamente todos os dispositivos eletrônicos. A região tipo n é dopada com impurezas doadoras e a região p , com aceitadoras.

Como há excesso de elétrons (e^-) no lado n , ocorre difusão de e^- para o lado p e, analogamente, difusão de buracos (h^+) para o lado n . Como resultado dessa difusão, restam os íons dos dopantes ionizados (positivos no lado n e negativos no lado p), que produzem um campo elétrico \vec{E} . Esse campo produz uma corrente de deriva, se opondo à corrente de difusão. No equilíbrio, essas duas correntes se igualam [8].

Na região próxima à junção ocorre a recombinação de pares elétron-buraco, produzindo fótons (por emissão espontânea) e, no caso de semicondutores de *gap* indireto, também fônons. A recombinação gera uma zona de depleção em torno da interface, ou seja, uma região com carga resultante da ionização dos átomos dopantes, mas depletada de portadores de carga móveis. A barreira de potencial V_{bi} (do inglês *built-in Voltage*) é dada por

$$eV_{bi} = e(\phi(-\infty) - \phi(\infty)) = E_g - E_{Fp} - E_{Fn} \quad (2.29)$$

onde ϕ é o potencial elétrico, E_{Fp} é a diferença de energia entre o nível de Fermi e o máximo da banda de valência em uma zona neutra no lado p , e E_{Fn} , a diferença de energia entre o nível de Fermi e o mínimo da banda de condução em uma zona neutra no lado n .

Quando a junção é polarizada diretamente, h^+ são empurrados para o lado p (negativa) e e^- , para o lado n (positiva), o que reduz a carga líquida nessas regiões. Isso, por sua vez, reduz a barreira de potencial V_{bi} e a zona de depleção, fazendo com que a resistência à passagem de corrente seja reduzida.

Se polarizarmos a junção no sentido inverso, obtemos um aumento na carga líquida das regiões p e n , aumentando a barreira de potencial e a zona de depleção, impedindo, assim, a condução.

Tendo em vista que esta dissertação tem como o foco principal a operacionalização da técnica EBIC, as duas próximas seções apresentam detalhes da geração do feixe de elétrons no MEV, da interação destes elétrons com a matéria e da técnica EBIC.

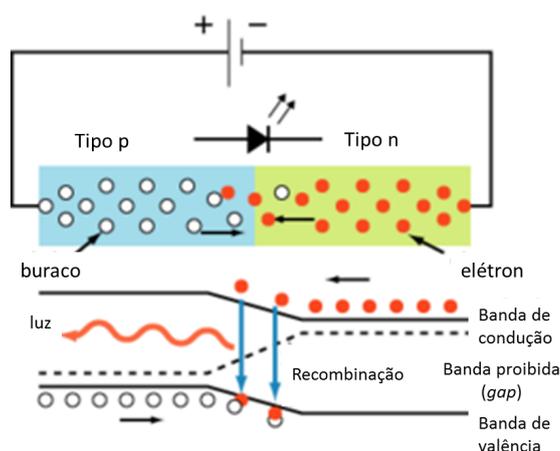


Fig. 2.1: *Esquema de junção p-n polarizada diretamente.*
 Imagem adaptada de [9]

2.2 Microscópio Eletrônico de Varredura

A descrição completa do funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) ultrapassa o escopo de uma dissertação, e nesta seção serão descritos apenas os aspectos relevantes para a compreensão do EBIC. O MEV é uma ferramenta de caracterização de amostras extremamente versátil.

O processo inicia no canhão de elétrons, que produz e acelera elétrons em um feixe com energias entre 0,2 e 40 keV, colimado e focalizado por aberturas e lentes eletromagnéticas ao longo da coluna, como mostrado esquematicamente na Figura 2.2.

2.2.1 Geração do Feixe de Elétrons

O canhão de elétrons consiste de três componentes: o filamento, o *Wehnelt* e o anodo [?] (Figura 2.3). Os elétrons são emitidos por um filamento termoiônico (de tungstênio ou hexaboreto de lantânio LaB6) ou por um filamento por emissão de campo sob a ação da voltagem de bias do copo de *Wehnelt*, e em seguida focalizados eletrostaticamente pelo *Wehnelt* [3].

Além de focalizar os elétrons emitidos, o *Wehnelt* controla a intensidade da emissão. Ele é conectado ao filamento por um resistor variável, e a corrente de emissão que sai do filamento é compensada por outra corrente igual por esse resistor. Isso gera um *bias* negativo entre o *Wehnelt* e o filamento. A voltagem de bias causa a curvatura das li-

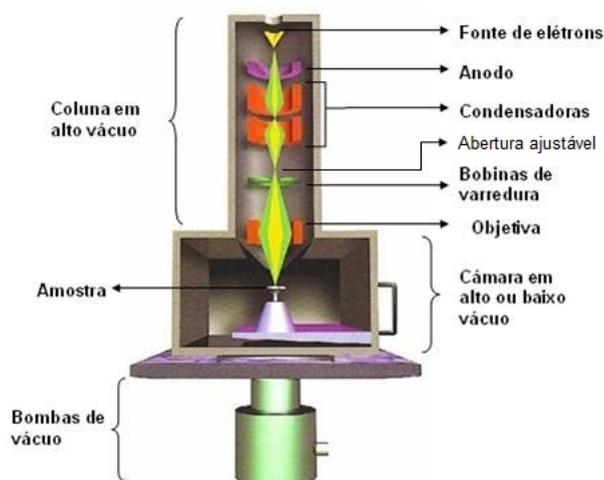


Fig. 2.2: Esquema da coluna de um microscópio eletrônico de varredura. Imagem adaptada de [10]

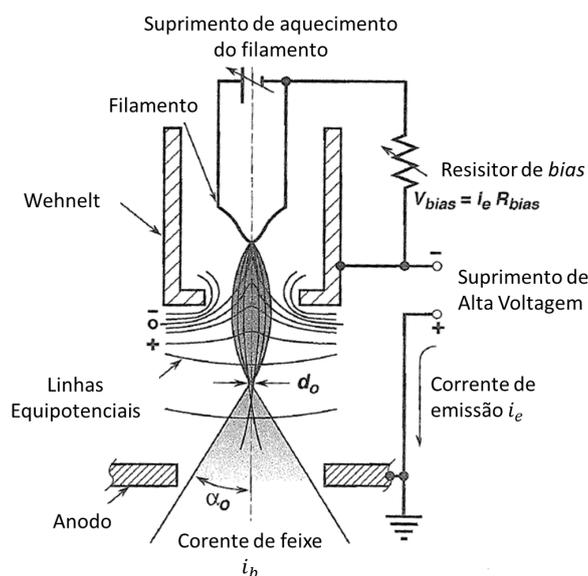


Fig. 2.3: Diagrama esquemático da produção do feixe em um canhão de elétrons com filamento de tungstênio. (Adaptado de Goldstein, 2003 [3])

linhas equipotenciais perto do furo no *Wehnelt*, focalizando os elétrons emitidos. Ainda, a diferença de potencial entre o filamento (cátodo) e o ânodo causa a aceleração dos elétrons.

No caminho até a amostra, os elétrons passam pela coluna eletrônica, que contém lentes eletromagnéticas e aberturas que atuam sobre o feixe de modo a garantir sua focalização a dimensões de dezenas de nanômetros. A amostra é posicionada sobre um porta amostras

motorizado com 5 graus de liberdade para movimentação, e detectores de diferentes tipos garantem a aquisição dos principais sinais de interesse para a microscopia eletrônica [3].

2.2.2 Interação do feixe com a amostra

A interação do feixe de elétrons com a amostra produz diferentes tipos de sinais, e detectores apropriados são utilizados para distingui-los. Os sinais mais utilizados são os de elétrons retroespalhados, elétrons secundários e raios X característicos. Neste trabalho, utiliza-se também um sinal menos convencional, o EBIC.

Para a técnica de EBIC, a interação de interesse é a geração e o comportamento de uma corrente de portadores de carga dentro da amostra. Para a maior parte dos materiais de interesse, um feixe com energias típicas do MEV não provoca dano estrutural na amostra [2]. Cada elétron do feixe que atinge um semiconductor gera milhares de pares elétron-buraco, dentro do volume de interação na amostra [1].

Na técnica EBIC, o sistema de detecção é constituído por uma nanoponteira e pelo aterramento da amostra que, conectados ao sistema de aquisição e amplificação de sinal, medem a corrente elétrica induzida pelo feixe de elétrons em sua interação com o material da amostra. Pares elétron-buraco são gerados no interior do volume de interação produzidos pelos elétrons do feixe do MEV. Parâmetros como a voltagem de aceleração e corrente do feixe de elétrons são utilizados em modelos teóricos que calculam a profundidade de penetração dos elétrons incidentes, o volume de interação e a função geração utilizada nas equações 2.18 e 2.19 para o cálculo de difusão dos portadores, que fornece o número de pares elétron-buraco formados.

2.2.3 Volume de interação

Os elétrons primários incidentes sofrem espalhamento pelos elétrons de valência e pelos núcleos dos átomos da amostra. O primeiro refere-se ao espalhamento inelástico, responsável pela perda de energia dos elétrons incidentes. O segundo, é o espalhamento elástico e está associado à mudança de direção dos elétrons do feixe no interior da amostra. Esse processo faz com que o feixe se espalhe em uma região dentro da amostra, denominada volume de interação ou "pera de ionização".

Esses processos de espalhamento eventualmente fazem com que o elétron perca a informação sobre a direção original de incidência do feixe. A profundidade em que esse

processo de randomização é concluído é chamada profundidade de difusão (Z_d) e depende do número atômico do material, como é ilustrado na Figura 2.4.

A energia média para criar um par elétron-buraco, E_i , é aproximadamente constante para qualquer semiconductor. Por exemplo, para Si, $E_i \approx 3,6$ eV. Dessa forma, um elétron com energia 1 keV, pode gerar aproximadamente 300 pares elétron-buraco [11]. Isso produz um ganho G (ou fator de multiplicação de corrente) na medida de EBIC, dada pela relação [1]:

$$G = \frac{E_b}{E_i}(1 - f)e \quad (2.30)$$

Onde e é a eficiência com que a carga é coletada, E_b é a energia do feixe e $(1 - f)$ considera a perda de energia devido aos elétrons retroespalhados (valores de $(1 - f)$ para diferentes materiais são apresentados na Tabela 2.1).

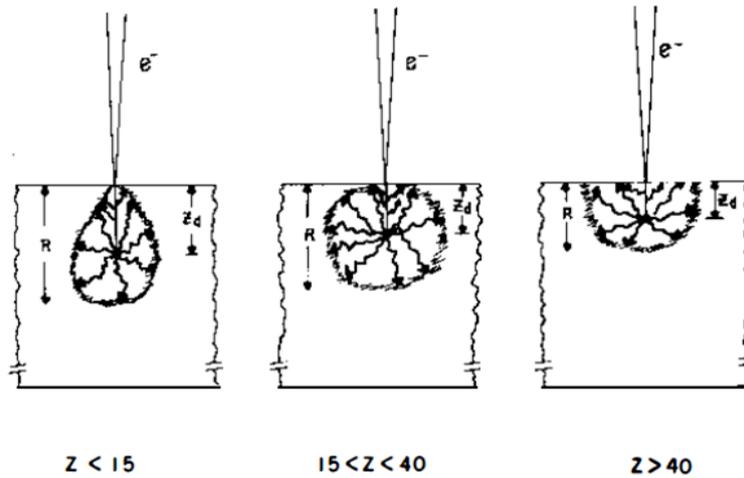


Fig. 2.4: Esquema ilustrativo da relação entre número atômico Z e o tamanho da pera de ionização. R é o alcance dos elétrons e Z_d é a profundidade de difusão. (Hanoka, 1981 [1])

Alcance dos elétrons do feixe no material

O alcance dos elétrons do feixe dentro do material semiconductor não tem uma definição única, sendo em geral expresso em função da energia do feixe E_b na forma:

$$R = \frac{1}{\rho}kE_b^\alpha \quad (2.31)$$

onde ρ é a densidade, k é uma constante, e α varia de 1,2 a 1,8 dependendo da energia dos elétrons primários, do número atômico e da definição de R. Algumas definições possíveis para o alcance incluem os alcances médio R_m e máximo, R_{max} , o alcance de Bohr-Bethe R_{BB} e o de Grün R_G , este último derivado experimentalmente.

Kanaya & Okayama [3] propuseram uma equação empírica para a determinação do alcance dos elétrons do feixe, que considera o espalhamento tanto elástico quanto inelástico, aplicável para energias de feixe menores que 1000 keV. O alcance máximo, em cm, é dado por:

$$R_{max} = (2,76 \times 10^{-11}) \frac{AE_b^{5/3}}{\rho Z^{8/9}} \left[\frac{1 + E_b/2m_0c^2}{1 + E_b/m_0c^2} \right]^{5/3} \quad (2.32)$$

onde A é o número de massa, ρ é a densidade da amostra, expressa em $g.cm^{-3}$ e E_b é a energia do feixe, expressa em eV. O cálculo de R_{max} considera a correção relativística. Para 20 keV, a correção reduz o alcance em cerca de 3%, e em 13% para 100 keV.

A tabela 2.1 apresenta alguns valores de alcance e razão entre a profundidade de difusão e o alcance máximo dos elétrons, dada por $Z_d/R_{max} = 1/(1 + \gamma)$, para semicondutores de interesse para a técnica de EBIC. O parâmetro γ é definido empiricamente como: $\gamma = 0,187Z^{2/3}$. Para Z_d/R_{max} próximos a 1/2, a distribuição de carga na amostra pode ser aproximada por uma esfera tangente à superfície [1].

Tab. 2.1: Valores para os parâmetros de geração de carga e retroespalhamento (Hanoka, 1981)

Semicondutor	γ	Z_d/R_{max}	(1-f)
C	0,62	0,62	0,97
Si	1,09	0,48	0,90
Cu_2S	1,57	0,39	0,83
GaP	1,49	0,40	0,84
GaAs	1,88	0,35	0,77
CdS	1,83	0,35	0,77
HgTe	3,04	0,33	0,63

2.2.4 Função de geração

A função de geração $g(r)$ dá o número de pares elétron-buraco formados na amostra por unidade de tempo, como função da posição r na amostra. O modelo de Kanaya &

Okayama prevê uma função de geração constante em um volume de interação esférico [2].

Outro modelo possível consiste em supor que toda carga é gerada em um ponto, a uma profundidade z_0 na amostra:

$$g = g_0\delta(z - z_0) \quad (2.33)$$

Essa aproximação é bastante útil para simulações computacionais de EBIC. Ainda, Davidson *et al.* [12] propõem uma função de geração proporcional a uma distribuição gaussiana. A forma da função de geração considerada dependerá das condições de medida, material e métodos de análise dos resultados.

2.3 EBIC

A técnica de EBIC é direcionada para a determinação das propriedades de transporte dos portadores minoritários no material, e permite medidas de diversas propriedades elétricas em materiais semicondutores, como por exemplo a localização e a caracterização da zona de depleção em uma junção p-n: se o comprimento de difusão dos portadores minoritários gerados é suficientemente grande, eles podem difundir produzindo uma corrente que pode ser medida nos contatos elétricos da amostra. Esta é a corrente induzida pelo feixe de elétrons.

A corrente coletada é obtida a partir da integração da densidade de corrente de difusão (Equação 2.25) [1]:

$$I_{cc} = \int_S j_n \cdot dS = qD \int_S \nabla n \cdot dS \quad (2.34)$$

A medida de EBIC pode ser realizada em duas geometrias: no modo *Plan View* (PV-EBIC), em que o feixe é perpendicular à junção, e no modo *Cross-sectional* (X-EBIC), em que o feixe é paralelo à junção p-n.

O contraste em medidas de X-EBIC depende do comprimento de difusão dos portadores minoritários no material [13]. Por essa razão, o modo X-EBIC é principalmente utilizado na identificação da posição de junções p-n, que coincide com o máximo do sinal de EBIC, e na determinação do comprimento de difusão L de portadores minoritários.

A solução da equação de continuidade para este caso utiliza uma função de geração do tipo delta (Eq. 2.33). Para um material tipo p, considerando uma fonte g_0 localizada em

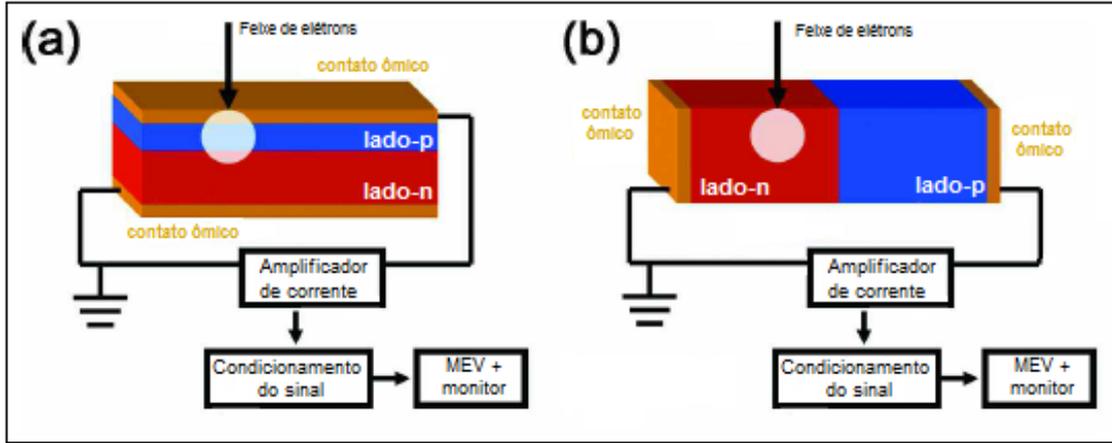


Fig. 2.5: Esquema dos modos de EBIC: PV-EBIC (a) e X-EBIC (b). (Adaptado de Parish, 2007 [14])

$r_0 = 0$, e supondo estado estacionário ($\frac{\partial n}{\partial t} = 0$), a equação 2.25 resulta em:

$$n(r) = \frac{g_0}{4\pi D} \frac{e^{-r/L}}{r} \quad (2.35)$$

Supondo que a velocidade de recombinação na superfície do volume de interação é infinita, então a corrente é dada por: [1, 2]

$$I_{cc} = qg_0e^{-x/L} \quad (2.36)$$

onde x é a distância perpendicular do feixe até o plano da junção. Assim, pode-se obter o comprimento de difusão L através da análise de um gráfico de I_{cc} versus x .

No modo PV-EBIC, quando o volume de interação se encontra dentro ou próximo à junção p-n, o contraste de EBIC é devido a mudanças na difusão dos portadores minoritários [14]. Defeitos em semicondutores, como contornos de grão, diminuem a vida média dos portadores, fazendo com que o sinal de EBIC diminua. Essa técnica de medida é especialmente útil para imageamento de defeitos eletricamente ativos em células solares e detectores. Para essa geometria, Donolato [13] propõe que a corrente elétrica induzida pelo feixe, em uma amostra de espessura infinita, seja dada por

$$I_{cc} = q \int_V g(r)e^{-z/L} dv \quad (2.37)$$

onde a integral é tomada no volume de interação, e z é a distância normal à junção. Considerando o modelo de Kanaya & Okayama, em que a carga é gerada uniformemente

em uma esfera de raio a , a equação 2.37 resulta em [1]:

$$I_{cc} = 3qg_0 \left(\frac{L}{a}\right)^3 \left(\frac{a}{L} \cosh \frac{a}{L} - \sinh \frac{a}{L}\right) e^{-a/L} \quad (2.38)$$

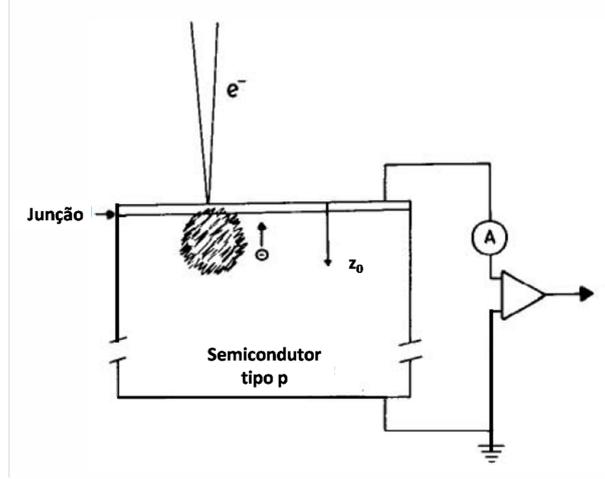


Fig. 2.6: Esquema de medida PV-EBIC. (Adaptado de Hanoka, 1981 [1])

Para uma configuração onde é estabelecido um contato Schottky na superfície da amostra através do contato da nanoponteira de metal com o material semicondutor, Ioannou e Faccinelli propõem que a corrente coletada seja expressa por [15, 16, 17]:

$$I_{cc}(d) = A \frac{e^{-d/L}}{d^{3/2}} \quad (2.39)$$

onde A é uma constante que depende de E_b e I_b e d é a distância entre o contato Schottky e o ponto onde o portador de carga é gerado.

A partir da Equação 2.39, pode-se obter o comprimento de difusão L através do ajuste linear de um gráfico $\ln(I_{cc}d^{3/2})$ por d , onde $L=-1/\text{inclinação}$.

No contato Schottky, a energia de Fermi é fixada no centro da banda proibida devido a estados de energia intermediários que são formados pelo contato metal-semicondutor [17]. Dependendo do tipo de dopantes presentes no semicondutor, o campo elétrico na junção Schottky tem orientação do semicondutor para o metal (no caso de dopantes tipo-n) ou do metal para o semicondutor (para dopantes tipo-p). Dessa forma, o sinal da corrente EBIC gerada em torno de um contato Schottky fornece informação acerca do tipo de dopagem presente na amostra.

2.4 Células Solares

2.4.1 Introdução

Células solares, ou fotovoltaicas, são dispositivos capazes de converter a luz solar em energia elétrica. A grande disponibilidade de luz solar faz com que esses dispositivos sejam uma grande promessa para a produção de energia sustentável em larga escala. É imperativo, portanto, o desenvolvimento de tecnologias que permitam a produção de células solares eficientes e baratas, para que sua implementação como fonte de energia alternativa seja possível.

Historicamente, os primeiros dispositivos fotovoltaicos foram desenvolvidos ainda no século 19, quando se observou que a energia da luz solar é convertida em voltagem ao interagir com a matéria. Em 1883, Charles Fritts desenvolveu uma célula solar composta de selênio e uma camada fina de ouro, com eficiência de apenas 1% [18]. Einstein, em 1905, descreve o efeito fotoelétrico, descoberto por Hertz em 1887, como o resultado da absorção de um pacote quantizado de energia (fóton) pela matéria com subsequente emissão de um elétron com energia característica (energia do fóton menos a função trabalho). Millikan, em 1914, comprova experimentalmente a teoria proposta por Einstein. Esses trabalhos formam a base teórica para todos os dispositivos fotovoltaicos e semicondutores [9, 19, 20].

Nas décadas subsequentes, foram desenvolvidas diferentes técnicas para a produção de células solares. Em 1954, *Bell Laboratories* desenvolveu células de silício com eficiências excedendo 6%. Vários tipos de junções p-n foram desenvolvidas para essas células, utilizando principalmente GaAs, CdS e CdTe. Entretanto, os custos envolvidos com a produção dos dispositivos ainda eram excessivamente altos, restringindo suas aplicações [21].

Gerações

Células solares são classificadas em 3 gerações, de acordo com a estrutura e o funcionamento da célula [22]. As células solares de primeira geração são baseadas em silício mono- ou policristalino, formando uma junção p-n através de dopagem com diferentes elementos. Estas células estão comercialmente disponíveis e apresentam boa estabilidade, atingindo entre 15 e 20% de eficiência na conversão de energia solar para elétrica [5].

As células de segunda geração, por sua vez, são geralmente compostas por filmes finos e baseadas em silício amorfo (a-Si), telureto de cádmio (CdTe) e seleneto de cobre índio e gálio (CIGS) e, mais recentemente, de filmes finos de Si policristalino, onde a estruturação

em filmes finos permite criar camadas sucessivas com diferentes energias de *gap*, ampliando a faixa de energia dos fótons que podem ser absorvidos e conseqüentemente aumentando a eficiência do dispositivo. Essa geração de células, porém, ainda apresenta eficiência mais baixa em comparação com a geração anterior, atingindo valores entre 10 e 15% [5], e sua produção envolve processos complexos e altos custos associados.

Tendo em vista esses fatores, diferentes alternativas vêm sendo propostas para o desenvolvimento de células solares eficientes e de baixo custo. Enquanto as células de primeira e segunda geração são essencialmente baseadas em materiais semicondutores, as de terceira geração utilizam também materiais orgânicos, como polímeros e moléculas, além de estruturas como heterojunções, pontos-quânticos (*Quantum-Dot Solar Cells*) [23] e células sensibilizadas por corante (DSSCs - *Dye-Sensitised Solar Cells*) [5], que são estudadas neste trabalho .

Funcionamento Básico

O funcionamento básico de uma célula solar depende de três processos principais:

- i Absorção da luz
- ii Separação dos portadores de carga (elétrons e buracos gerados);
- iii Coleta da carga gerada.

Na junção p-n, a luz é absorvida e, se os fótons incidentes possuírem energia maior ou igual ao *gap* do semicondutor, pode ocorrer a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando pares elétron-buraco (i). O campo elétrico interno da zona de depleção faz com que os elétrons se movam para o material tipo-n, e os buracos, para o tipo-p, causando uma separação dos portadores de carga (ii), como ilustrado na Figura 2.7. Ao conectar a célula a um circuito, esses portadores podem ser coletados (iii) e o excesso de carga na junção é eliminado.

2.4.2 DSSCs

DSSCs são dispositivos fotovoltaicos baseados na sensibilização de um semicondutor com energia de *gap* E_g grande, por meio de um corante. A estrutura básica de uma DSSC foi primeiramente proposta por Grätzel (1991), e consiste em um substrato de vidro recoberto por um óxido condutor transparente, comumente FTO - *Fluorine-doped Tin Oxide*,

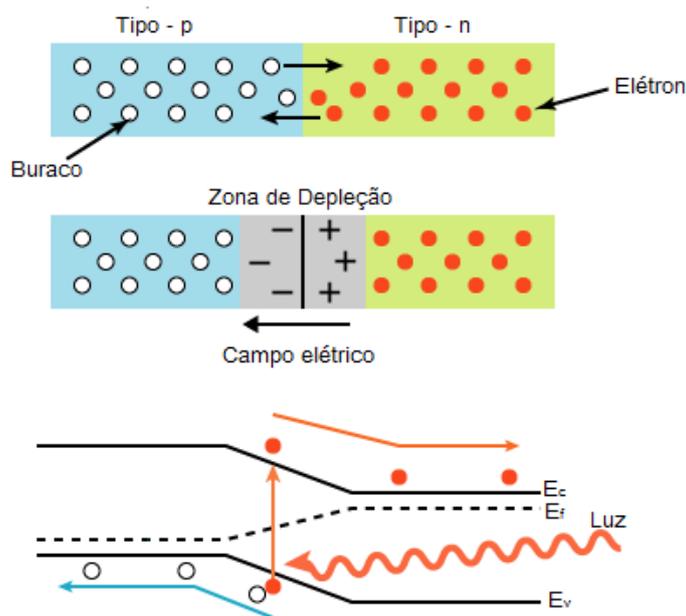


Fig. 2.7: Diagrama de funcionamento e de bandas de uma célula solar de primeira geração. Adaptado de [9]

que age como o material transportador de elétrons, ou ETM (*Electron transporting material*), seguido por uma camada de nanopartículas de óxido semicondutor (como TiO_2 , ZnO ou SnO_2), recobertas por um corante sensibilizador (fotoanodo). Um material transportador de buracos, ou HTM (*Hole transporting material*) recobre a camada intermediária da célula. Essa estrutura é ilustrada na Figura 2.8 e detalhada a seguir.

Estrutura e Princípio de Operação de uma DSSC

Conforme citado anteriormente, uma DSSC difere de outras células solares tanto em estrutura quanto em princípio de operação. Enquanto células solares de primeira e segunda geração são constituídas de semicondutores no estado sólido, células solares típicas do tipo DSSC combinam fases líquida e sólida.

O filme de óxido semicondutor - no caso TiO_2 , um semicondutor do tipo n, é depositado sobre um substrato de vidro coberto por óxido condutor transparente, permitindo a passagem de luz. Entre as vantagens do uso de dióxido de titânio ressalta-se sua alta estabilidade e disponibilidade. As nanopartículas de TiO_2 fornecem uma estrutura mesos-

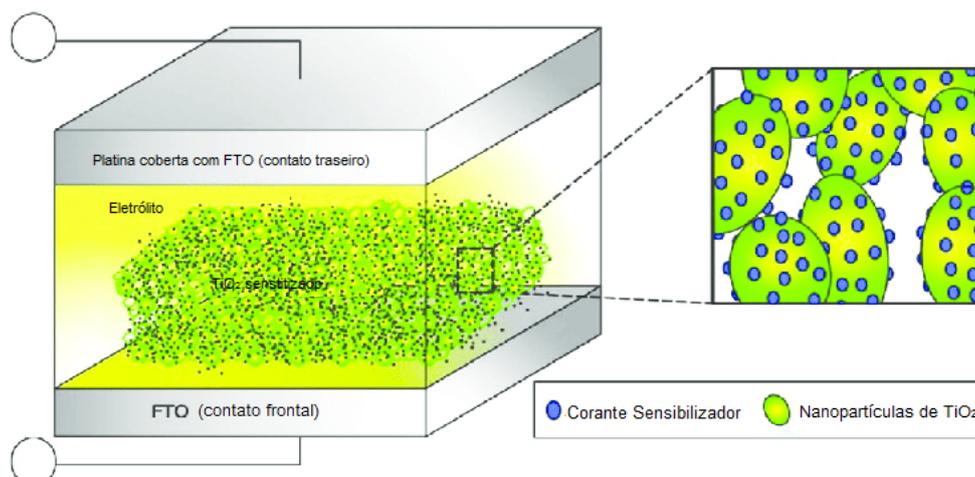
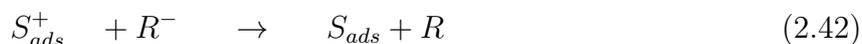
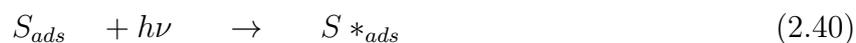


Fig. 2.8: *Estrutura básica de uma DSSC. (Adaptado de Alwani et al. , 2016 [5])*

porosa (com poros tipicamente entre 2 e 50 nm [24]) ampliando a superfície de contato da célula com a luz incidente, servindo também como suporte para o corante, já que apenas as moléculas de corante diretamente em contato com a superfície do semiconductor são capazes de separar os portadores de carga e contribuir com a geração de corrente. O índice de refração alto do dióxido de titânio ($n=2,5$ para anatásio) [5] ainda contribui para o espalhamento eficiente da luz na camada ativa.

A absorção da luz ocorre na camada de corante sensibilizador, o que leva as moléculas do corante a um estado eletronicamente excitado (S^*), acima da banda de condução do TiO_2 (Eq.2.40). Esse processo leva à injeção de um elétron na banda de condução do semiconductor (Eq. 2.41) e à oxidação do corante. Essa oxidação causada pela perda de elétrons é compensada pela adição de um eletrólito que contém o sistema redox (R/R^-) (Eq. 2.42). A base da banda de condução do TiO_2 coincide com os níveis eletrônicos excitados das moléculas de corante, sendo esta uma condição importante para que o corante seja capaz de injetar elétrons na banda de condução do semiconductor. O elétron injetado difunde pela rede composta pelo semiconductor até o ETM. No catodo, o eletrólito é regenerado (Eq. 2.43), completando o circuito [24].



onde o subscripto " $_{ads}$ " indica adsorção no TiO_2 .

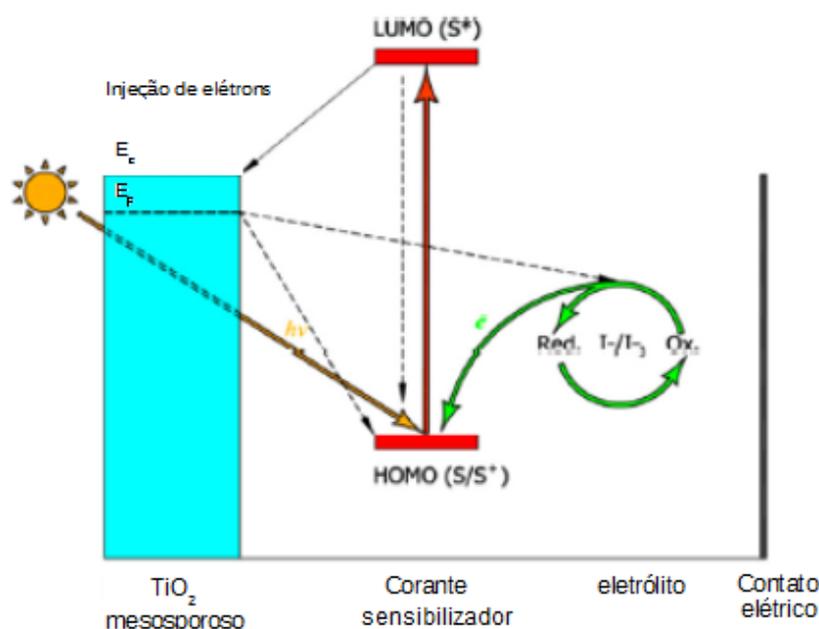


Fig. 2.9: Diagrama dos níveis de energia de uma DSSC. (Adaptado de Alwani et al., 2016 [5])

O TiO_2 nanocristalino fornece uma superfície grande para adsorção das moléculas do corante, que produzem elétrons excitados do orbital molecular ocupado mais alto (*highest occupied molecular orbital* - HOMO) no estado fundamental para o orbital molecular não ocupado mais baixo (*lowest unoccupied molecular orbital* - LUMO) no estado excitado (Figura 2.9). Um elétron em um nível mais alto que o LUMO rapidamente perde energia até

que chegue ao LUMO. A quantidade de fotocorrente produzida por uma DSSC é determinada pela diferença de energia entre os níveis HOMO e LUMO no corante sensibilizador, o que é equivalente à energia de *gap* em semicondutores para células de silício [5].

Os elétrons injetados viajam através da estrutura de TiO_2 até a camada de FTO, onde são coletados, e o transporte de buracos ocorre através do eletrólito até o HTM. O tamanho reduzido das nanopartículas de TiO_2 impede a formação de uma zona de depleção e conseqüentemente de um potencial V_{bi} , acelerando o processo de transporte de carga pelo semicondutor. No caso de uma célula solar contendo eletrólito líquido, a célula deve ser selada de forma a garantir a durabilidade do eletrólito.

Uma alternativa para evitar possíveis desvantagens das DSSCs baseadas em eletrólito líquido, como vazamentos e evaporação, DSSCs de estado sólido vem sendo pesquisadas e desenvolvidas. Apesar de apresentarem eficiência de conversão de energia em torno de 5% - enquanto DSSCs de eletrólito líquido chegam a 11% - essas células trazem vantagens como a possibilidade de fabricação em substratos flexíveis e maior facilidade de produção [25].

Ainda segundo Yum *et al.* [25], um dos principais obstáculos para o aumento da eficiência de DSSCs de estado sólido é a rápida recombinação dos portadores de carga na interface FTO/ TiO_2 da célula além de baixo preenchimento dos poros do fotoanodo com o material HTM sólido [26]. Esses fatores reduzem o comprimento de difusão dos portadores para alguns micrômetros [25], enquanto para DSSCs com eletrólito líquido L é da ordem de 100 μm [27]. É crucial, portanto, o estudos de meios para reduzir a recombinação de portadores na interface mencionada e aumentar a eficiência destas células, para que elas possam ser comercialmente viáveis.

2.5 EBIC aplicado à caracterização de células solares

Quando o feixe de elétrons no MEV realiza uma varredura em uma célula solar, são gerados milhares de pares elétron-buraco, em um processo de excitação muito mais numeroso que o obtido pela irradiação com fótons.

A técnica EBIC tem sido aplicada na caracterização de células solares de primeira e segunda geração desde a década de 70. Tanto a geometria planar como a seccional têm sido aplicadas nestes estudos. As investigações incluem a determinação de comprimentos de difusão, velocidades de recombinação de portadores, a localização de junções p-n, a

distribuição de defeitos, o comportamento das cargas ao redor de contornos de grão e a caracterização de defeitos cristalográficos como deslocações em linha.

Os trabalhos de Meng *et al.* [4] e Sekiguchi *et al.* [28] demonstram o interesse continuado ao longo do tempo na aplicação do sinal EBIC para a caracterização de defeitos cristalográficos em células solares baseadas em silício policristalino. A Figura 2.10 apresenta imagens de elétrons secundários e EBIC de silício multicristalino obtidas por Meng [4]. As regiões escuras nesta última imagem demonstram a redução do sinal EBIC nos contornos de grão da célula solar analisada.

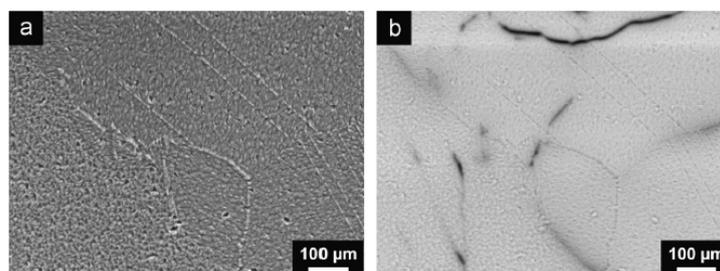


Fig. 2.10: (a) Imagem de elétrons secundários (MEV); (b) Imagem EBIC de célula solar policristalina. (Meng, 2015 [4])

O mesmo interesse tem sido mantido na caracterização elétrica de células solares de segunda geração. Baier *et al.* [29] aplicaram a técnica EBIC no estudo das propriedades de CdTe policristalino, um material semicondutor utilizado em células solares. Foi possível realizar o mapeamento das propriedades de transporte e a resposta homogênea à excitação com elétrons, observar a estrutura dos grãos e medir a influência dos contornos de grão nas propriedades elétricas do material. Edwards *et al.* [30] examinaram, com a técnica EBIC, os efeitos de um método diferenciado de ativação para células de filme fino baseadas em CdTe e CdS, utilizando gás Cl_2 , observando resultados comparáveis com os obtidos através do método convencional, que utiliza $CdCl_2$.

Mais recentemente, Krishnakumar *et al.* [31] aplicaram a técnica na investigação dos efeitos da presença de O_2 durante o processo de *close spaced sublimation*, ou CSS, do CdTe, observando que a introdução precisa do oxigênio durante o processo de preparação das células pode aumentar a eficiência das mesmas. A Figura 2.11 apresenta as micrografias de elétrons secundários e de EBIC das seções transversais das células de CdTe preparados com (a, c) e sem (b, d) a presença de O_2 . As micrografias EBIC das amostras crescidas sem O_2 apresentam forte diferença no contraste entre as fronteiras de grão e as regiões

internas aos grãos, enquanto as amostras crescidas com atmosfera de O_2 apresentam sinal EBIC mais uniforme, e indicam que esse método auxilia na ativação da célula.

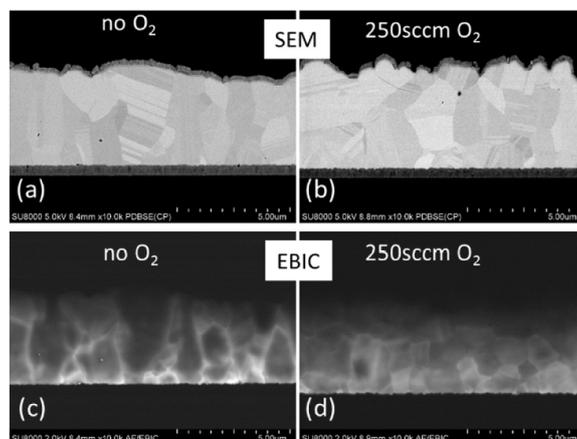


Fig. 2.11: Imagem de elétrons secundários (acima) e de EBIC (abaixo) de células solares de CdTe. (Kirshnakumar, 2017 [31])

No entanto, são poucos os trabalhos que aplicam a técnica EBIC na caracterização de células de terceira geração, em especial na análise dos mecanismos de funcionamento da célula, através do estudo das suas seções transversais, cujo acesso é possibilitado pela geometria X-EBIC utilizada neste trabalho. Esta nova geração de células solares são produzidas com uma grande variedade de materiais que incluem nanotubos, nanopartículas, corantes orgânicos, polímeros e etc. Até o momento, foram encontrados dois artigos que utilizaram técnica EBIC para a caracterização elétrica deste tipo de célula. No que segue, são revisados estes dois trabalhos. O primeiro, de Edri *et al.* [32] avalia o uso de um material tipo perovskita no papel de eletrólito sólido e o segundo, de Niezgoda *et al.* [23], em células solares tipo "quantum-dot".

Edri *et al.* [32] caracterizaram com EBIC células solares contendo camada absorvedora de perovskita ($CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$) com e sem estrutura de alumina mesoporosa. Os autores verificaram a ocorrência de dois picos no sinal EBIC, que foram atribuídos ao movimento de buracos e elétrons para cada camada coletora de cargas para formar uma junção do tipo p-i-n (do inglês *positively doped-intrinsic-negatively doped*) na camada absorvedora da perovskita. A Figura 2.12 traz um exemplo de perfil EBIC apresentado no trabalho destes autores.

Observa-se que, na região mais próxima do HTM, o sinal EBIC é maior. Isto indica

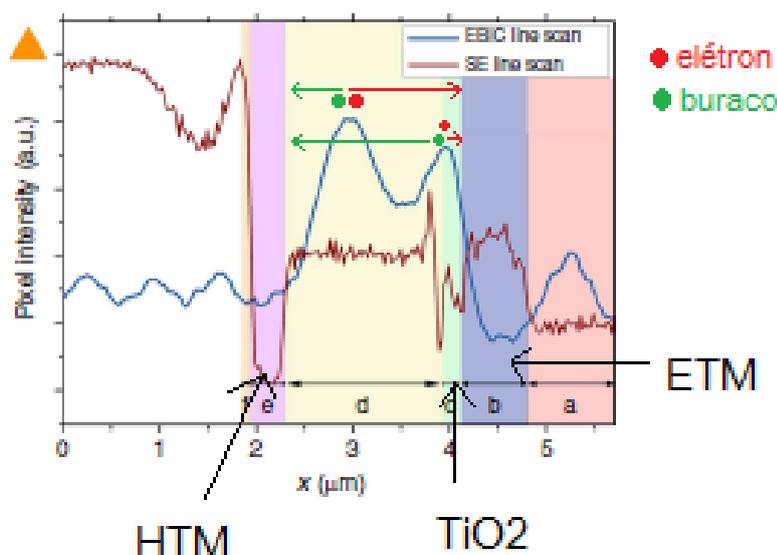


Fig. 2.12: Perfil EBIC adaptado da Figura 1c de Edri et al., 2014. [32]

As camadas são identificadas na figura como (a) glass; (b) FTO; (c) TiO_2 ; (d) $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$; (e) HTM; (f) Au.

que buracos são coletados com maior eficiência, enquanto os elétrons gerados nesta região tem que difundir até a camada de TiO_2 para serem coletados. Os dois movimentos são representados pelas setas verde para buracos (h^+) e seta vermelha para elétrons (e^-). O pico da direita indica a situação contrária à descrita acima. O decréscimo do sinal EBIC no meio da camada contendo perovskita é o resultado da recombinação de cargas em seu movimento difusivo em direção aos contatos correspondendo a cada portador. O resultado é considerado pelos autores como uma evidência experimental do modelo p-i-n para explicar o mecanismo de operação deste tipo de célula solar. Além disto, estas diferentes junções apresentam diferentes eficiências de extração de cada portador, sendo maior a de elétrons manifestada pela menor intensidade do sinal EBIC próximo a camada de TiO_2 .

No trabalho de Niezgoda *et al.* [23], a técnica EBIC foi aplicada na caracterização de células de pontos quânticos (*quantum-dots* ou QDs) com heterojunções depletadas. As células, de estrutura (Ag/Au/PbS QD/ TiO_2 /FTO) foram analisadas com respeito à espessura da camada ativa e concentração de impurezas. Foi feita também a visualização do efeito da dispersão do tamanho dos QDs e o imageamento da zona de depleção na

camada ativa do PbS. A figura 2.13 exemplifica seus resultados, mostrando imagens EBIC que salientam as regiões ativas da célula. Os perfis EBIC permitem identificar o início e o final da região ativa e determinar a sua espessura.

Embora o princípio básico de funcionamento das células solares seja a absorção da luz do sol, geração, separação e transporte dos portadores e coleção nos contatos correspondentes, observa-se nos trabalhos acima e em trabalhos recentes da literatura uma grande variedade de geometrias e composições buscando sempre a maior eficiência do dispositivo. Além disto, diferentes técnicas de análise tem sido aplicadas para elucidar os mecanismos de seu funcionamento. A técnica EBIC se insere neste esforço para a análise destes sistemas, como uma técnica complementar, ressaltando que até o momento não há uma metodologia consolidada para a realização destas caracterizações com EBIC aplicado à células solares de terceira geração, e especialmente, àquelas do tipo DSSC de estado sólido.

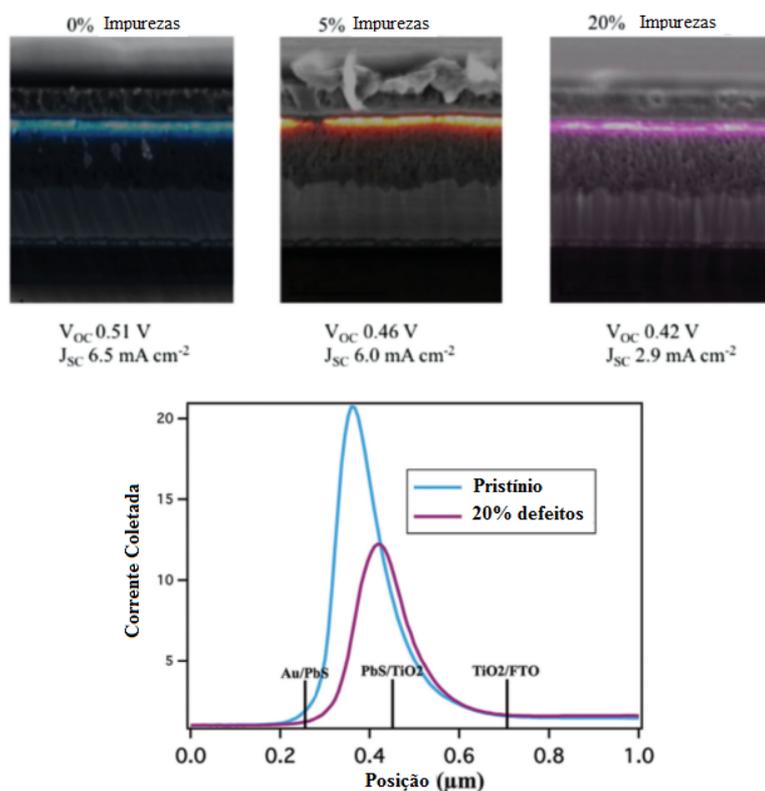


Fig. 2.13: *Top: Imagens EBIC de dispositivos com diferentes concentrações de impurezas. Abaixo: Comparação da corrente induzida medida em dispositivo com 0% de defeitos e 20% (Adaptado de Niezgoda et al., 2016 [23])*

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 Materiais

A medida de EBIC consiste na coleção de carga induzida pelo feixe de elétrons em um MEV, tendo como principal aplicação a caracterização elétrica de materiais semicondutores. Tanto a teoria quanto a base de dados de caracterização destes materiais é bastante estabelecida. Considerando este vasto conhecimento, foram selecionadas amostras de silício tipo-n e tipo-p para a realização de medidas EBIC com o objetivo de comparar os resultados obtidos neste trabalho com os da literatura, assegurando a qualidade da metodologia de medida empregada. Uma vez estabelecida a metodologia, foram caracterizadas células solares do tipo DSSCs de estado sólido, um tipo de sistema pouco estudado com a técnica EBIC.

3.1.1 Amostras de Si

O primeiro conjunto de amostras é formado por substratos de silício tipo-p e tipo-n. Este conjunto foi utilizado para realizar caracterizações EBIC, de forma a aplicar as teorias de transporte de carga em semicondutores, apresentadas no Capítulo 2 e, assim, determinar valores de comprimento de difusão.

Para o Si-n também foram realizadas implantações de gálio no equipamento de duplo feixe focalizado (FIB), de forma a produzir junções p-n rasas e avaliar a capacidade do sistema na determinação da profundidade da junção e na modificação elétrica do semicondutor, devido à presença destas junções.

3.1.2 DSSCs

Amostras

A preparação das DSSCs foi realizada pelo Laboratório de Materiais Aplicados e Interfaces (LAMAI) do Instituto de Química da UFRGS, e os passos de preparação são descritos abaixo.

Para as análises efetuadas neste trabalho foram utilizados dois grupos de amostras: o grupo A é formado por amostras com FTO como ETM e camada ativa (fotoanodo, composto pelo filme de TiO_2 sensibilizado) de espessura nominal de $10\ \mu\text{m}$, e estruturas que diferem no corante utilizado para a sensibilização, no método de deposição das nanopartículas e na presença ou não da camada de Spirobifluoreno (SPIRO) como material transportador de buracos (ou HTM).

- 1: FTO/ TiO_2 + Corante de Ru
- 2: FTO/ TiO_2 + Corante de Ru /SPIRO
- 3: FTO/ $TiCl_4$ / TiO_2 + Corante de Ru
- 4: FTO/ $TiCl_4$ / TiO_2 + Corante de Ru /SPIRO
- 5: FTO/ $TiCl_4$ / TiO_2 + Corante de CdSe /SPIRO

Já o segundo grupo (grupo B) consiste em amostras de estrutura (FTO/ $TiCl_4$ / TiO_2 + Corante de Ru /SPIRO) com espessuras nominais do filme de TiO_2 de 5, 10, 15 e $20\ \mu\text{m}$. Um esquema da estrutura básica dessas amostras é apresentado na Figura 3.1.

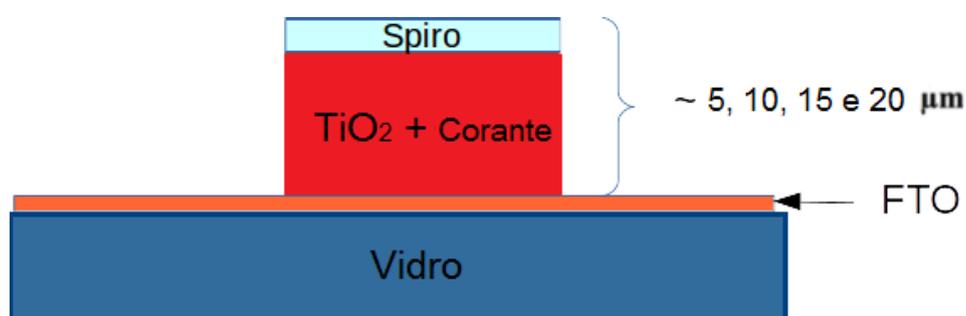


Fig. 3.1: Esquema da estrutura básica das amostras do grupo B.

Síntese das nanopartículas de TiO_2

As nanopartículas de TiO_2 foram preparadas conforme proposta de Ito *et al.* descrita como [33]: em 15,64 mL de isopropóxido de titânio 97% foram adicionados gota-a-gota 5,72 mL de uma solução de ácido acético glacial à temperatura ambiente, sob vigorosa agitação por 15 minutos. Esta solução foi vertida em 72,5 mL de água, sob agitação, resultando na formação de um precipitado branco. Após 1 hora de agitação, adicionou-se, por gotejamento, 1 mL de ácido nítrico 63% (HNO_3 63%) à solução que foi aquecida a 78 °C por 8 horas, sob forte agitação para que ocorra a peptização. O crescimento das nanopartículas com cerca de 15 nm de diâmetro é obtido em um sistema de autoclave à 230 °C por 12 horas. A dispersão de nanopartículas foi obtida por centrifugação e lavada com etanol anidro para remover o excesso de ácido e água. Após vários ciclos de centrifugação, obteve-se um precipitado de 40% de TiO_2 em etanol.

Obtenção da pasta de TiO_2

Para cada grama de TiO_2 , prepara-se uma solução com 0,22 g de etil-celulose 5-15 mPAS e 0,18 g de etil-celulose 30-60 mPAS solubilizados em 10 mL de etanol anidro. Após a total solubilização das etil-celuloses, adiciona-se 3,3 mL de tolueno. A solução de etil-celulose é adicionada no TiO_2 concentrado obtido anteriormente e homogeneizado. Adiciona-se 2,8 mL de Terpeneol. A pasta então é agitada em ultrassom à 70 °C até resultar em 25% de TiO_2 em massa.

Montagem do dispositivo

As placas de vidro com um filme fino de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) foram cortadas nas dimensões de 1,5 cm x 2 cm e submetidas a um processo de limpeza.

Nas amostras onde foi aplicado um tratamento de $TiCl_4$, o substrato é imerso em uma solução alcoólica de $TiCl_4$ 40 mM, à 70 °C por 30 minutos para a formação de uma fina camada adesiva de TiO_2 , que foi posteriormente lavada com etanol anidro visando retirar qualquer excesso de $TiCl_4$ que ainda estivesse na superfície do substrato. Esta camada é então sinterizada a 400 °C em um forno tubular por 30 minutos.

A pasta de nanopartículas de TiO_2 de 20 nm foi depositada por serigrafia, sobre o substrato descrito no parágrafo anterior. Após 10 minutos de espera para que haja o nivelamento do filme, o conjunto é colocado sobre uma chapa de aquecimento a 125 °C por

mais 10 minutos para a evaporação dos solventes contidos na pasta. Após este período, foi realizada a deposição de uma segunda camada de TiO_2 e aquecimento a $125\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 minutos. O conjunto foi levado ao forno a $525\text{ }^\circ\text{C}$ aquecido a uma taxa de $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, para a remoção dos componentes orgânicos, sinterização do filme e promoção da mudança do TiO_2 da fase amorfa para a fase cristalina. O filme sinterizado foi imerso em uma solução do sensibilizador (corante comercial de Rutênio N719 ou nanopartículas de CdSe [34]) por 24 horas para a adsorção do corante na superfície do eletrodo. Após esse período o eletrodo foi seco com auxílio de um jato de ar comprimido, finalizando todo o processo com a deposição de uma camada de material transportador de buracos comercial em amostras selecionadas.

É importante ressaltar que, diferentemente das DSSCs convencionais, descritas no capítulo anterior, o conjunto de amostras estudado neste trabalho foi preparado sem o eletrólito líquido de forma a permitir a inserção das amostras na câmara de vácuo do MEV e realizar as caracterizações planejadas. Na situação convencional de funcionamento das células, elétrons das moléculas de corante são excitados pela absorção de fótons, e o eletrólito tem como função regenerar o corante compensando pela perda dos elétrons excitados.

No entanto, na técnica EBIC a excitação dos elétrons do corante é resultado da interação dos elétrons do feixe com a matéria. A irradiação por feixe de elétrons com energias da ordem de keV é capaz de gerar um número de pares elétron-buraco superior por várias ordens de grandeza àquele excitado por fótons, além de fornecer elétrons para a recuperação do corante, enquanto o transporte de buracos é efetuado pela camada de SPIRO.

Após a preparação das células, elas foram seccionadas de forma a expor a seção transversal. A quebra do vidro, após marcação com ponteira de diamante, resulta em uma seção transversal regular, que é então fixada a um porta amostras do MEV, como mostrado na Figura 3.2. Diversas amostras são posicionadas simultaneamente dentro da câmara do MEV. Um dos contatos elétricos é feito entre o FTO e o porta amostras, utilizando fita de cobre, fixada nas bordas livres de FTO, mostrado na Figura 3.1. Cabe ressaltar que o porta amostras não está conectado ao aterramento do MEV, mas ao amplificador do sistema EBIC. O segundo contato é feito com a nanoponteira na superfície da amostra. Um esquema da montagem experimental para medidas EBIC das células solares é apresentado na Figura 3.3, onde observa-se o porta-amostras com duas amostras fixadas, com a fita de cobre fazendo o contato entre o FTO e o porta amostras.

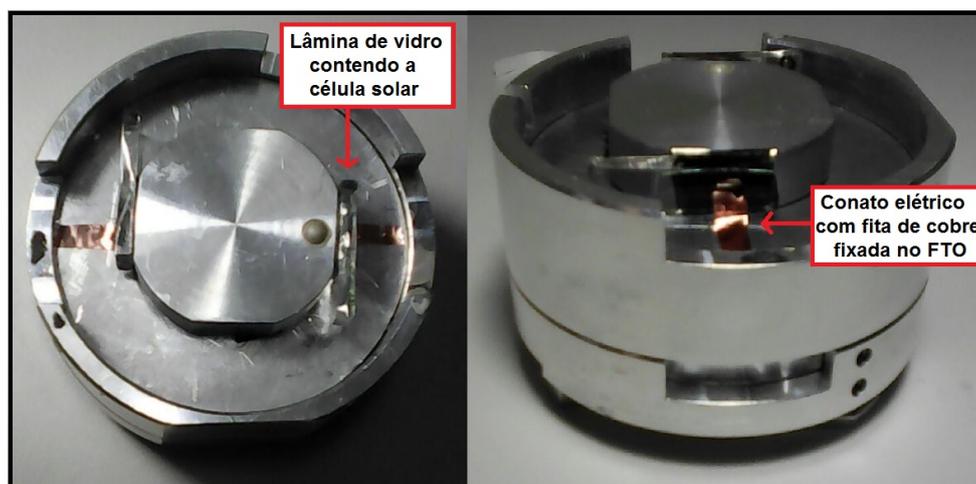


Fig. 3.2: Imagem superior e lateral do porta amostras ilustrando a montagem das amostras para medidas elétricas na geometria X-EBIC.

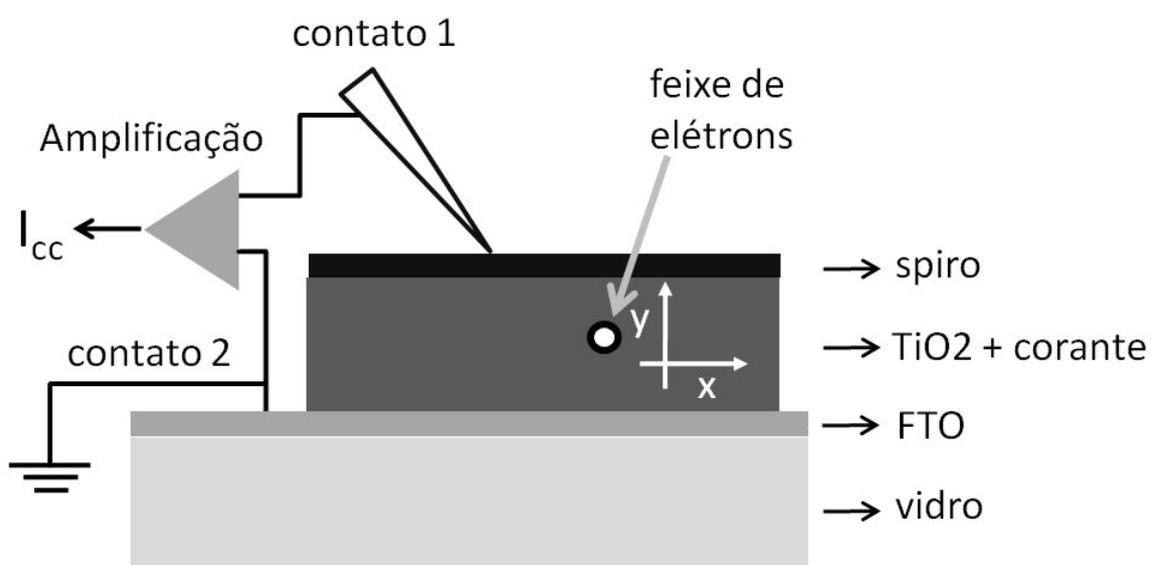


Fig. 3.3: Esquema da montagem experimental para medida EBIC de células solares na geometria X-EBIC. O feixe de elétrons incide sobre a seção transversal (no plano perpendicular à imagem) e varre a amostra no plano xy .

3.2 Métodos

3.2.1 Sistema de Duplo Feixe

O principal equipamento utilizado neste trabalho foi o MEV/feixe focalizado de íons (JIB-4500 MultiBeam SEM-FIB - JEOL), localizado no Laboratório de Conformação Nanométrica (LCN) do Instituto de Física da UFRGS, mostrado na Figura 3.4. O equipamento consiste de uma coluna eletrônica e de uma coluna de focalização de íons de Ga, que permite a aceleração destes íons com voltagens de 1 - 30 kV.



Fig. 3.4: Sistema de duplo feixe (marca Jeol modelo JIB 4500) localizado no LCN do IF-UFRGS.

Microscópio Eletrônico de Varredura

O MEV, descrito em detalhes na seção 2.2, foi utilizado para a geração e medida da corrente induzida por feixe de elétrons, além da aquisição de imagens nos modos de elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE, do inglês *backscattered electron image*). Também foram adquiridos perfis da distribuição de elementos ao longo das seções transversais das células solares utilizando a espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) em um detetor do tipo SDD (Thermo-Noram). Para as caracterizações nas amostras de Si, foram utilizadas tensões de aceleração variáveis entre 2 e 15 kV e correntes de 1,5 nA. Para as medidas realizadas nas amostras de célula solar, foram utilizadas tensões de aceleração do feixe de 7 kV e correntes de 0,2 nA, tanto para a aquisição de imagens quanto para

a obtenção dos perfis elementares. Com este valor de tensão, também se buscou reduzir a dimensão lateral da pera de ionização, de forma a melhorar a resolução espacial tanto das imagens quanto dos perfis EBIC. A densidade de corrente foi mantida constante para todas as medidas para garantir a comparação entre os resultados.

Feixe de Íons Focalizado

O equipamento de feixe de íons focalizado (FIB, do inglês *Focused Ion Beam*) é análogo ao MEV, mas utiliza um feixe de íons acelerados de Ga. Em alta corrente ($i > 100$ pA), o feixe de gálio é principalmente utilizado para a conformação nanométrica de amostras. No modo de desbastamento por *sputtering* são criadas estruturas em baixo relevo, enquanto que por injeção localizada de um gás organometálico apropriado podem ser criadas estruturas em alto-relevo. No FIB utilizado neste trabalho os gases disponíveis são $C_{10}H_8$ e $W(CO)_6$, que depositam respectivamente carbono e tungstênio quando o feixe de íons de gálio quebra o radical orgânico e o metal fica depositado na região de impacto do feixe na amostra. No modo de baixa corrente ($i < 100$ pA) e alta tensão (30 kV), o desgaste é baixo e o sinal dos elétrons secundários produzidos durante a varredura do feixe de íons pode ser utilizado na obtenção de imagens. Para a produção de junções p-n nas amostras de silício tipo-n, foram utilizadas energias entre 5 e 15 keV, com corrente de 3000 pA, e fluxo de íons de $0,1$ nC/ μm^2 . Nesta condição de aceleração dos íons de gálio, a taxa de desbaste é menor do que na energia de 30 keV e não é perceptível nas imagens de elétrons secundários induzidas por feixe de íons. [35]

Tanto para o MEV quanto para o FIB, existem simulações computacionais que auxiliam na elaboração dos experimentos, permitindo selecionar tensões de aceleração de elétrons no caso do MEV ou definindo as profundidades de penetração do feixe de íons, no caso do FIB. Dois destes programas utilizados neste trabalho são o código CASINO (*monte Carlo Simulation of electron trajectory in solids*) [36], aplicado simulação Monte Carlo à interação do feixe de elétrons com a matéria, e o código TRIM (*Transport of Ions in Matter*) [37] para simular a trajetória de íons na matéria.

Pode-se comparar, na Figura 3.5, a variação na dimensão lateral das peras de ionização simuladas com CASINO em uma amostra de TiO_2 para diferentes energias do feixe de elétrons. Dependendo da resolução espacial que se deseja atingir, podem ser selecionadas energias mais baixas para a irradiação das amostras. No caso da energia de 7 keV utilizada nas medidas EBIC, dimensões laterais e profundidades de até 250 nm são atingidas,

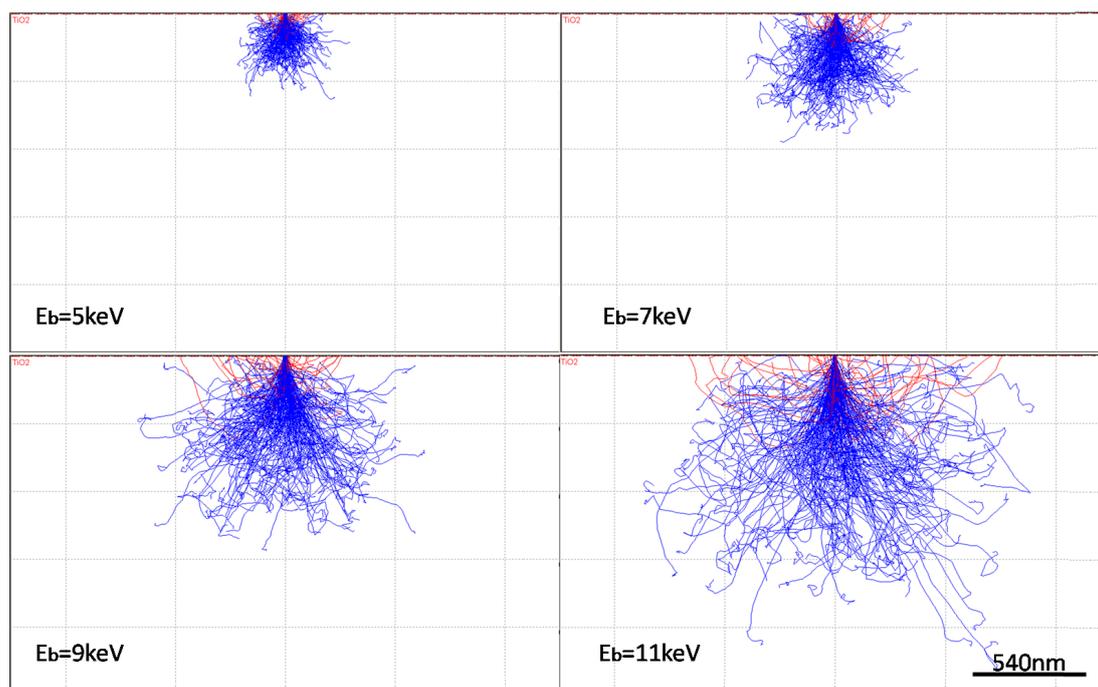


Fig. 3.5: *Peras de ionização simuladas para as voltagens de aceleração do feixe de elétrons de 5, 7, 9 e 11 keV com o programa CASINO para filme de TiO₂.*

considerando um material amorfo, sólido e sem porosidades.

Para a amostra de Si-n implantada com Ga 15 keV, a dose calculada de íons implantados foi de 10^{12} íons/cm². Os resultados da simulação TRIM para a distribuição dos íons implantados é mostrada na Figura 3.6 com máximo da distribuição localizada na profundidade de 16,9 nm.

Para a amostra de Si-n implantada com Ga 5 keV a dose calculada foi de 10^{17} íons/cm². Para este caso, a simulação TRIM para estimar a distribuição dos íons de Ga implantados no substrato e a profundidade da junção criada gerou os resultados mostrados na Figura 3.7. Observa-se, pela distribuição dos íons, que a junção é formada próxima à superfície do silício, com o máximo da distribuição localizada na profundidade de 8,5 nm e largura de 3 nm. Nos resultados da simulação verifica-se uma taxa de *sputtering* de 1,2 átomos por íon e um alto número de vacâncias produzidas por íon. Considerando profundidades tão rasas, foram escolhidas energias para o feixe de elétrons entre 2 e 5 keV para a análise EBIC da junção criada, que enfatizam esta região próxima da superfície da amostra.

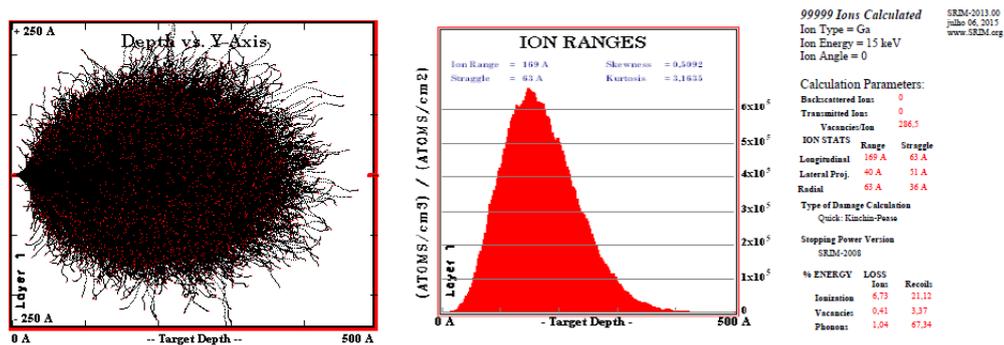


Fig. 3.6: Resultados da simulação TRIM para a distribuição em profundidade de íons de Ga implantados com energia de 15 keV em Si.

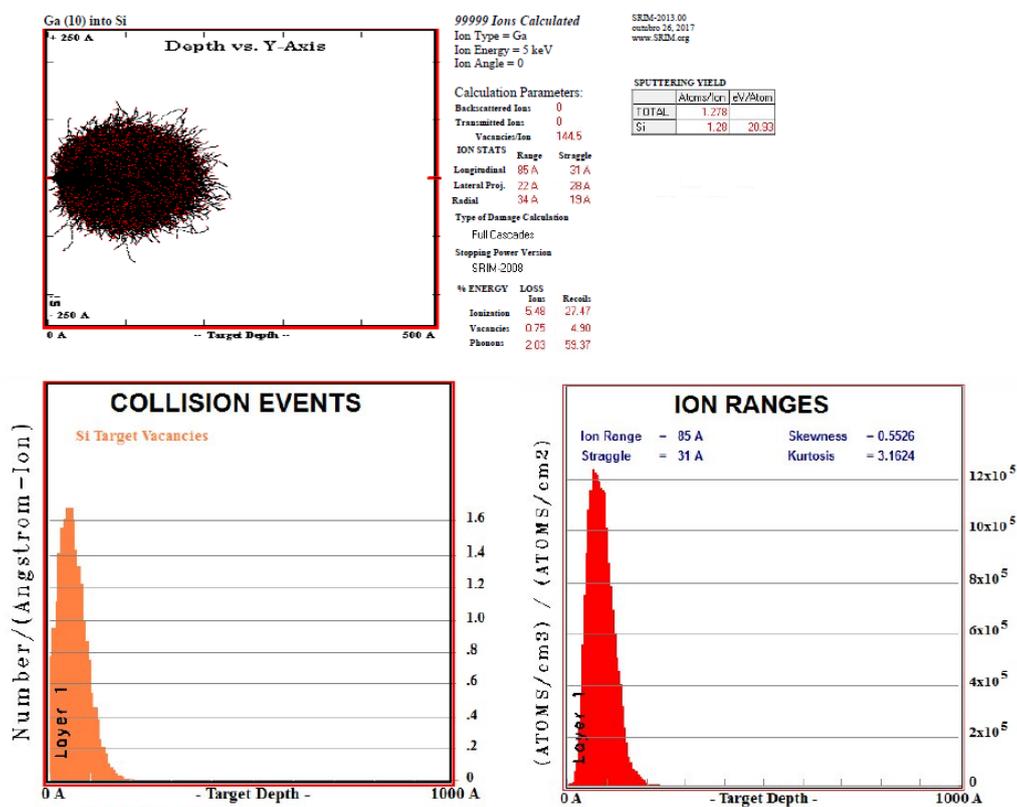


Fig. 3.7: Resultados da simulação TRIM para a distribuição em profundidade de íons de Ga implantados com energia de 5 keV em Si.

3.2.2 Sistema EBIC

Sistemas EBIC integrados a MEVs ou equipamentos de duplo feixe, como o utilizado nesta dissertação, permitem a sincronização da medida EBIC com diferentes funções do microscópio. O sistema EBIC é acoplado ao equipamento JEOL JIB4500 sendo constituído primariamente por uma eletrônica de medição e um nanomanipulador para realizar o contato elétrico em pontos selecionados da amostra (Oxford Instruments - Omniprobe AutoProbe 200). A parte externa do nanomanipulador pode ser vista na Figura 3.8. Esse nanomanipulador possui um eixo central com uma agulha de tungstênio na sua extremidade, que pode ser aproximada da amostra no interior da câmara do MEV através de controle eletropneumático, em nanoescala, das coordenadas x-y-z.



Fig. 3.8: *Nanomanipulador Autoprobe200, anexado ao sistema de duplo feixe JEOL JIB4500 do LCN (IF-UFRGS).*

Neste sistema, a agulha desempenha o papel de um dos contatos elétricos enquanto o outro contato é feito através do passador que usualmente conecta o porta amostra ao aterramento, mas no caso de medidas EBIC é ligado diretamente à eletrônica de medição do EBIC (Figura 3.9). A coleta de dados na amostra é realizada sincronicamente com a varredura do feixe de elétrons. Dessa forma, mede-se a corrente em cada ponto da varredura, permitindo a geração de perfis ou mapas da corrente induzida em regiões selecionadas da amostra.

O sistema EBIC conta com um nanomanipulador em que a agulha central de tungstênio é isolada eletricamente das partes metálicas vizinhas por um dispositivo cerâmico. A conexão elétrica é feita via um cabo coaxial que é conectado ao amplificador de corrente

elétrica induzida. Um programa dedicado controla a aquisição dos sinais elétricos induzidos pelo feixe de elétrons. As Figuras 3.9 e 3.10 apresentam imagens esquemáticas do sistema EBIC acoplado ao MEV com detalhes do isolamento elétrico da nanoponteira.

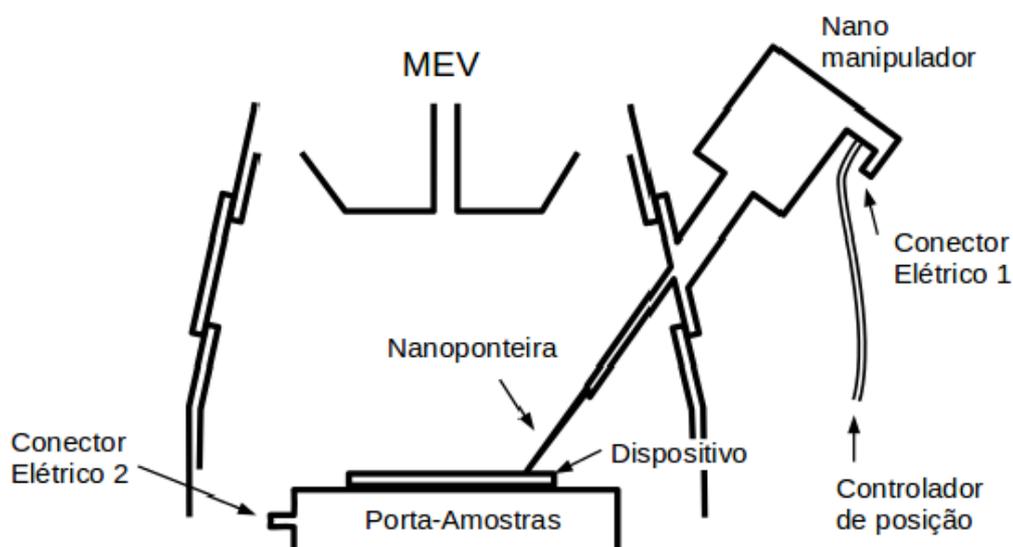


Fig. 3.9: *Configuração de dois contatos com conexão da ponteira na amostra e aterramento no porta-amostras. Adaptado do manual do equipamento [38].*

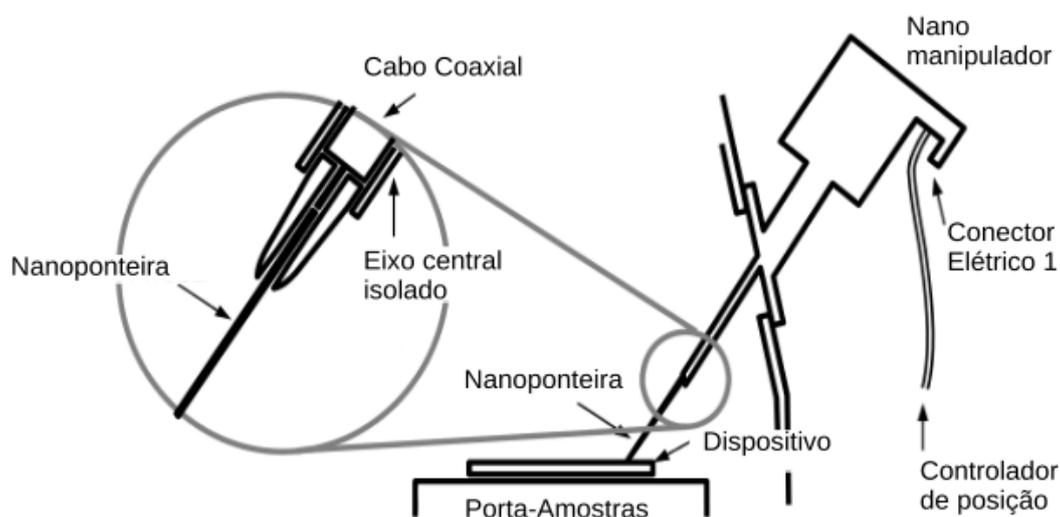


Fig. 3.10: *Imagem esquemática da nanoponteira com sistema de isolamento elétrico. Adaptado do manual do equipamento [38].*

O software de controle da nanoponteira permite o movimento da ponteira em x, y e z em escala nanométrica, com a definição do passo (*step*) e da velocidade do movimento no referencial tanto da amostra quanto do nanomanipulador. É possível ainda programar posições pré-definidas de modo a tornar os processos de movimentação e aproximação da ponteira à superfície da amostra mais rápidos. Uma imagem da janela de controle do sistema é apresentada na Figura 3.11.



Fig. 3.11: Tela do software de controle do sistema nanomanipulador.

Sistema EBIC - Software de controle e aquisição

O controle e a aquisição de imagens e medidas quantitativas do sistema EBIC é feito através do software DISS5 (*Digital Image Scanning System 5*), da Point Electronic. A varredura do feixe do MEV é controlada diretamente por esse software [39]. As imagens de SE e de EBIC são geradas dentro da janela do DISS5, e é possível ajustar o ganho da corrente EBIC e brilho/contraste das imagens nos controles deste software. O contraste pode ser definido de acordo com o tipo de portadores minoritários no material analisado. É possível também adquirir imagens SE e medidas do sinal de EBIC em pontos, perfis ou mapas da amostra. A Figura 3.12 apresenta uma imagem da tela do DISS5, ilustrando,

na parte superior, as opções de aquisição de imagens, perfis em linha, pontos e áreas. Na figura, a imagem da esquerda é uma imagem de MEV no modo de elétrons secundários e a imagem da direita é uma imagem no modo EBIC de uma região implantada com Ga no silício tipo-n, formando uma junção p-n e, como consequência, um aumento considerável na corrente coletada, que é observada como uma região clara na imagem.

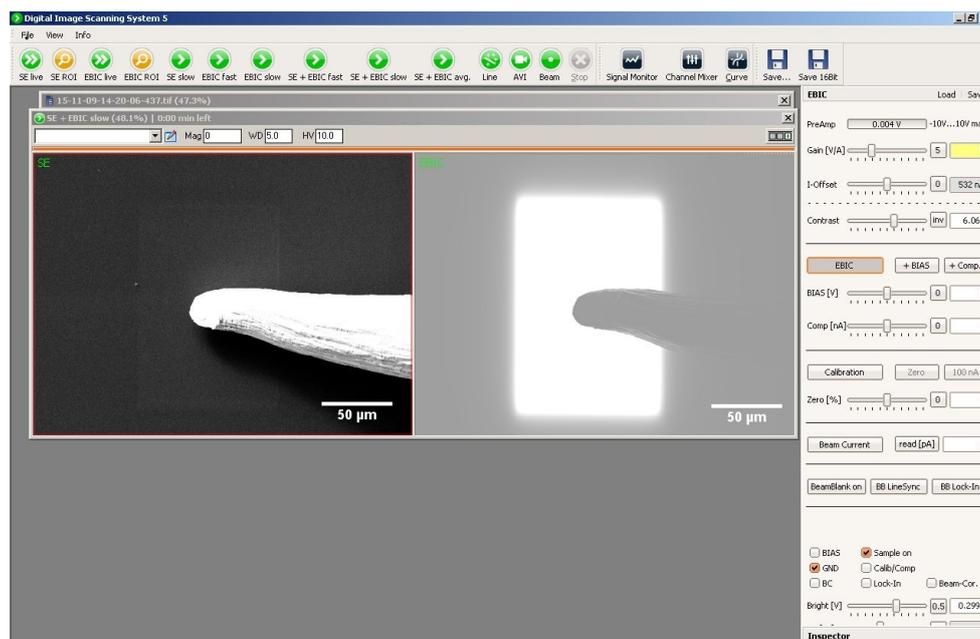


Fig. 3.12: Tela do software de controle e processamento dos dados de EBIC.

3.2.3 GID

A técnica de difração de raios X convencional aplicada a uma amostra policristalina consiste na iluminação da amostra em diferentes ângulos de incidência (θ , em relação a superfície da amostra) e a detecção do sinal difratado em posições angulares equivalentes às da iluminação (θ em relação a superfície da amostra ou 2θ em relação ao feixe de incidência), de modo a produzir picos de difração naquelas distâncias interplanares, d , que obedecem a lei de Bragg, $2d\sin(\theta) = n\lambda$ (onde λ é o comprimento de onda monocromático e n é a ordem da difração). As medidas nesta geometria são denominadas de Bragg-Brentano.

A técnica de difração de raios X em ângulo rasante (GID - do inglês *Grazing Incidence Diffraction*, ou GIXRD do inglês *Grazing Incidence X-ray Diffraction*), utiliza ângulos de

incidência dos raios X entre 0° e 6° , privilegiando a análise da estrutura cristalográfica em regiões próximas da superfície, devido à baixa profundidade de penetração da radiação incidente na amostra.

No caso do GID, o feixe incidente é mantido fixo em um ângulo rasante α enquanto o detector é movimentado na região angular definida. Diferentemente da DRX convencional, a condição de difração é cumprida para aqueles planos que não são paralelos a superfície da amostra, ou seja, em relação ao conjunto de planos do cristal, a geometria é a mesma da difração convencional, mas neste caso, a superfície da amostra não é mais a referência. Quanto mais rasante o ângulo de incidência, mais rasa é a profundidade amostrada. Uma estimativa da profundidade pode ser obtida utilizando-se a relação:

$$G_x = 1 - e^{-\mu x \left(\frac{1}{\text{sen}(\alpha)} + \frac{1}{\text{sen}(2\theta - \alpha)} \right)} \quad (3.1)$$

onde G_x é a fração do pico proveniente de uma profundidade x , μ é o coeficiente de absorção dos raios X na amostra e α é o ângulo de incidência [40].

Considerando-se as características de uma célula solar do tipo DSSC, constituída principalmente de nanopartículas de TiO_2 , pode-se avaliar o comportamento da função G_x , a fração da intensidade total difratada cuja contribuição provém da camada de profundidade x . Este comportamento é mostrado na Figura 3.13, onde cada curva foi obtida para o ângulo de incidência indicado na legenda.

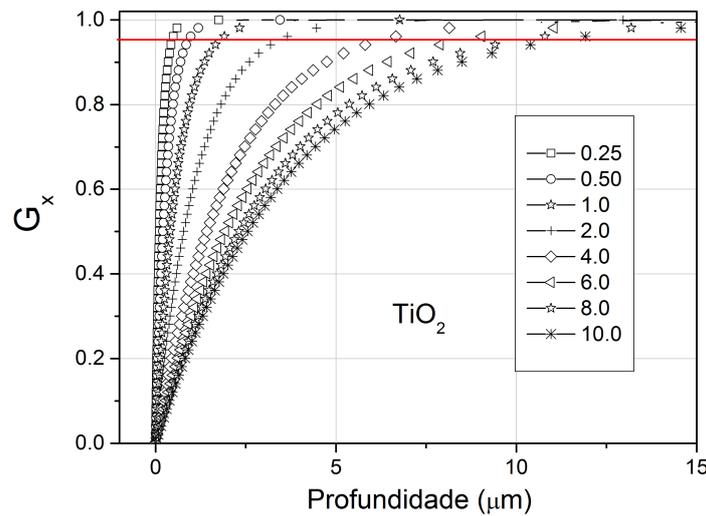


Fig. 3.13: Comportamento da função G_x com a profundidade de penetração em TiO_2 .

A linha horizontal em cor vermelha na figura 3.13 cruza as curvas de G_x relativas a diferentes ângulos de incidência. Em cada cruzamento, obtém-se a profundidade na qual 95% do sinal é difratado. Assim, quando o ângulo de incidência é $0,25^\circ$, 95% do sinal difratado provém de grãos localizados em uma profundidade menor que $0,45\ \mu\text{m}$, $0,9\ \mu\text{m}$ quando o ângulo de incidência é $0,5^\circ$ e $11,8\ \mu\text{m}$ quando o ângulo é 10° . Desta forma, a técnica permitiu avaliar a contribuição das fases constituintes do sistema em função da profundidade amostrada.

Para a realização das medidas GID, foi utilizado o equipamento D8 ADVANCE da Bruker, localizado no LCN. O equipamento dispõe de um espelho de Göbel para paralelizar o feixe incidente, o que aumenta a intensidade do sinal difratado na geometria de Seemann-Bohlin [40]. Uma fenda Soller equatorial foi utilizada em frente ao detetor sensível à posição.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

A primeira seção deste capítulo apresenta os resultados da caracterização EBIC de amostras de Si-n e Si-p e de amostras de silício dopado com gálio para formar junção p-n. Na seção seguinte, são descritos os procedimentos de otimização de parâmetros de medição EBIC de DSSC de estado sólido. Na sequência são apresentados os resultados da caracterização EBIC e EDS das células solares do grupo A e depois do grupo B. Neste último caso, são adicionados dados de difração de raios X em ângulo rasante. Por fim, são apresentadas considerações sobre a aplicabilidade da técnica EBIC no controle de qualidade e avaliação dos métodos de produção das células.

4.1 Medidas EBIC em semicondutores

4.1.1 Si-n e Si-p

A Figura 4.1 apresenta imagens EBIC das amostras de Si-n e Si-p, juntamente com perfis da corrente induzida pelo feixe de elétrons. Observa-se a possibilidade de identificação do tipo de dopagem de cada amostra através do contraste da imagem, uma vez que os portadores de carga minoritários são diferentes em cada caso: em ambas as medidas, o contraste foi definido de forma que a região clara na imagem representa alta coleção de buracos (que são os portadores minoritários no Si-n), enquanto a região mais escura em torno da ponteira no Si-p indica alta coleção de elétrons (os portadores minoritários neste caso).

Ainda, é possível comparar qualitativamente a diferença no comprimento de difusão L dos portadores minoritários em cada caso pelo diâmetro da região destacada em torno da ponteira, que atua como um contato *Shottky*.

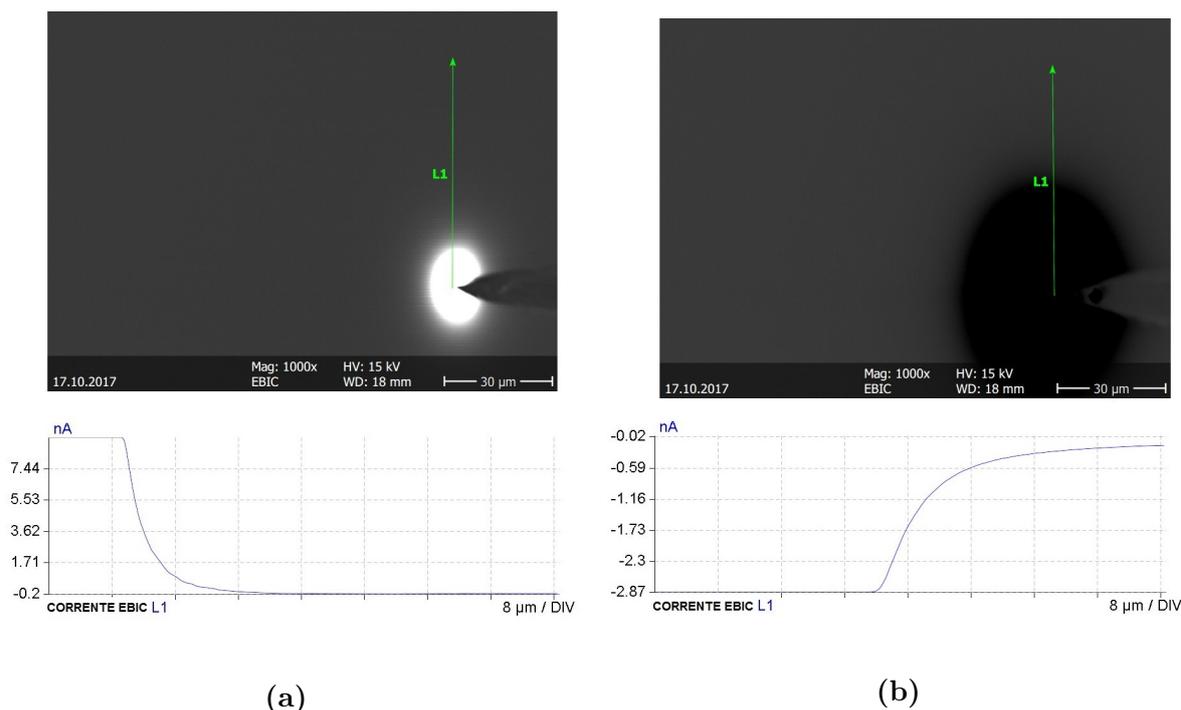


Fig. 4.1: *Imagens EBIC das amostra de (a) Si-n e (b) Si-p adquiridas com $E_b = 15$ keV, acompanhadas de perfil EBIC adquirido ao longo da linha L1 indicada em cada uma das imagens.*

Uma análise quantitativa do comprimento de difusão dos portadores minoritários em cada caso é apresentada a seguir.

Comprimento de difusão dos portadores minoritários em Si-n

Para a amostra de Si-n, a corrente EBIC foi medida para diferentes tensões de aceleração do feixe de elétrons. Utilizando a relação 2.39 proposta por Faccinelli [17] e Ioannou [16] para a correlação entre a corrente induzida e o comprimento de difusão, obtém-se o gráfico na Figura 4.2, que apresenta na ordenada os valores de $\ln(I_{cc}d^{3/2})$ versus d , a distância entre o contato Schottky e o ponto onde o portador de carga é gerado. Observa-se que as curvas apresentam um comportamento linear, e o comprimento de difusão L para cada energia de feixe pode ser obtido partir de um ajuste linear da curva correspondente, com $L=-1/\text{inclinação}$. Os valores de comprimento de difusão para as diferentes energias de aceleração do feixe de elétrons são apresentados na Tabela 4.1.

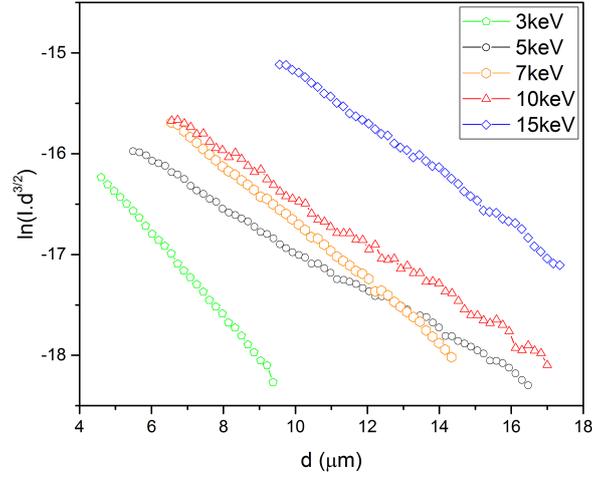


Fig. 4.2: Relação entre o valores do logaritmo de $I_{cc}d^{3/2}$ ($A \cdot \mu m^{3/2}$) por d (μm) utilizando diferentes valores de aceleração para os elétrons do feixe obtidos para a amostra de Si-n.

E_b (keV)	Inclinação	L calculado (μm)
2	-0,43	2,32
3	-0,41	2,40
5	-0,20	4,88
7	-0,28	3,48
10	-0,22	4,45
15	-0,26	3,84

Tab. 4.1: Valores de L medidos para diferentes energias de feixe de elétrons na amostra de Si-n.

Dado que a resistividade e a concentração de dopantes tipo-n da amostra são conhecidos, pode-se calcular o comprimento de difusão de buracos L_p analiticamente, como demonstrado por Hull [41]. Para $\rho = 234 \Omega \cdot cm$ e $N_D = 2 \times 10^{13} cm^{-3}$, temos $\mu_p = 460 cm^2 V^{-1} s^{-1}$ e $D_p = 11,8 cm^2 s^{-1}$, de forma que $L_p = 5 \mu m$.

A partir do valor médio dos comprimentos de difusão medidos para as diferentes energias, obtém-se um L_p representativo para a amostra, no valor de $3,5 \pm 1 \mu m$. Esse resultado experimental encontra-se bastante próximo ao previsto de $5 \mu m$.

Comprimento de difusão dos portadores minoritários em Si-p

As curvas obtidas em Si-p de $\ln(I_{cc} \cdot d^{3/2})$ vs. d - graficadas para diferentes energias de aceleração do feixe de elétrons ($E_b=2, 3, 5, 7, 10$ e 15 keV), são apresentadas na Figura 4.3. A Tabela 4.2 traz os valores de L calculados a partir do ajuste linear das curvas para cada energia, através da qual obtém-se o valor médio $L_e = 8,1 \pm 1,5 \mu\text{m}$ para o comprimento de difusão de elétrons na amostra. Este valor é compatível com os valores previstos na literatura para Si-p (com boro como dopante) [41], mostrados na Tabela 4.3. A partir desses resultados, é possível estimar a resistividade da amostra entre 0.01 e $0.05 \Omega\text{cm}$.

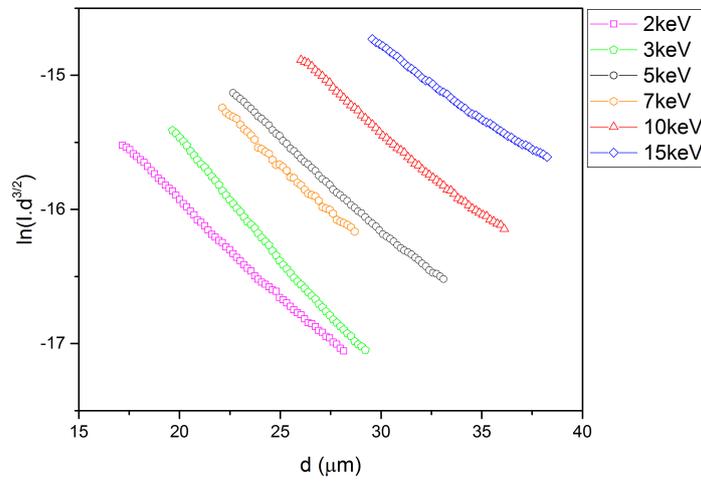


Fig. 4.3: Relação entre o valores do logaritmo de $I_{cc}d^{3/2}$ ($A \cdot \mu\text{m}^{3/2}$) por d (μm) utilizando diferentes valores de aceleração para os elétrons do feixe obtidos para a amostra de Si-p.

Observa-se, tanto na Tabela 4.1 quanto na Tabela 4.2, uma redução no comprimento de difusão para energias menores de aceleração do feixe de elétrons. Esse resultado é atribuído à recombinação de portadores na superfície, que faz com que a corrente coletada seja menor. Esse efeito é reduzido aumentando-se a energia de aceleração do feixe, de forma que a profundidade em que os portadores são gerados seja aumentada, reduzindo a contribuição relativa do efeito de recombinação na superfície. Porém, deve-se ter em mente que ao aumentar E_b aumenta-se também o volume da pera de ionização, reduzindo assim a resolução da medida e fixando um limite inferior para a determinação de comprimentos de difusão em $L \approx R_{max}$ [2].

E_b (keV)	Inclinação	L calculado (μm)
2	-0,14	7,32
3	-0,17	6,00
5	-0,13	7,56
7	-0,12	8,35
10	-0,11	9,10
15	-0,09	10,48

Tab. 4.2: Valores de L medidos para diferentes energias de feixe de elétrons na amostra de Si-p.

ρ (Ωcm)	N_A (cm^{-3})	μ_e ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	L_e (μm)
0,1	2,51E17	248,7	27,12724
0.07	4,268E17	208,9	19,02042
0.05	7,226E17	172,8	13,24174
0.03	1,642E18	126,7	7,43018
0.01	8,435E18	74	2,30739

Tab. 4.3: Valores de L_e calculados para diferentes resistividades.

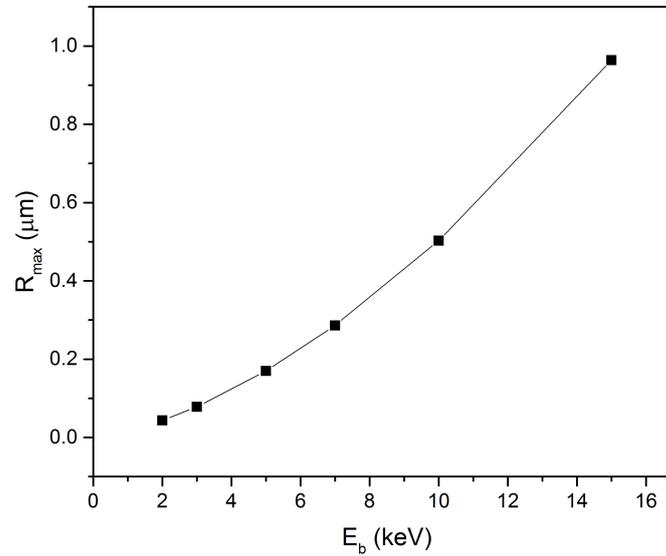


Fig. 4.4: Alcance máximo R_{\max} em função da energia do feixe, segundo o modelo de Kanaya & Okayama [1] (Equação 2.32) para Silício.

4.1.2 Junção p-n

Células solares das gerações iniciais utilizavam silício policristalino com preferência para silício tipo-p sobre o tipo-n [42, 43]. Entretanto, tem havido um crescimento na utilização de silício tipo-n para aplicações nestes dispositivos fotovoltaicos [44], com investigações direcionadas para o melhor tipo de dopante a ser utilizado para o aumento da eficiência de conversão da energia solar em elétrica. O silício dopado com gálio tem se mostrado uma das melhores opções pois apresenta tempo de recombinação elevado dos portadores minoritários sem efeitos de degradação na eficiência da célula. Os resultados de medidas EBIC em amostras de Si-n implantadas com gálio para formar junções p-n rasas são apresentados a seguir.

A Figura 4.5 apresenta uma comparação entre a imagem de elétrons secundários de uma amostra implantada com íons de Ga com energia de 15 keV (à esquerda) e uma imagem EBIC, da mesma região (à direita).

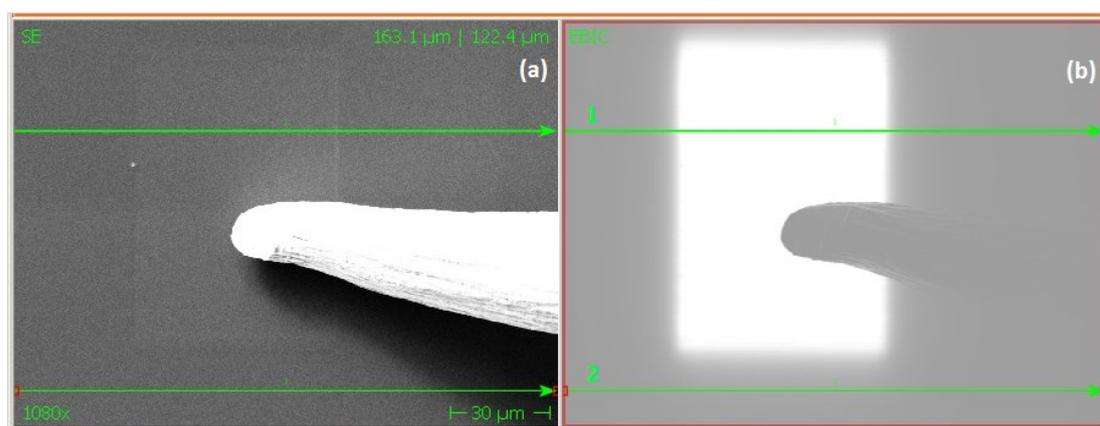


Fig. 4.5: Imagem de elétrons secundários (a) e de EBIC (b) da amostra implantada com Ga 15 keV.

Neste caso, a energia dos elétrons do feixe para análise EBIC foi de 15 keV. Observa-se o aumento da corrente coletada na região implantada ($100 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$) devido à formação da junção p-n rasa criada com a implantação de gálio. Um perfil obtido com o feixe de elétrons cruzando a região implantada na imagem EBIC (indicado pela linha verde número 1) acima é mostrado na Figura 4.6, apresentando alta intensidade do sinal de corrente induzida. Na Figura, também é apresentado um perfil de menor intensidade, adquirido ao longo da linha de número 2 na imagem EBIC, cruzando uma região fora da área implantada.

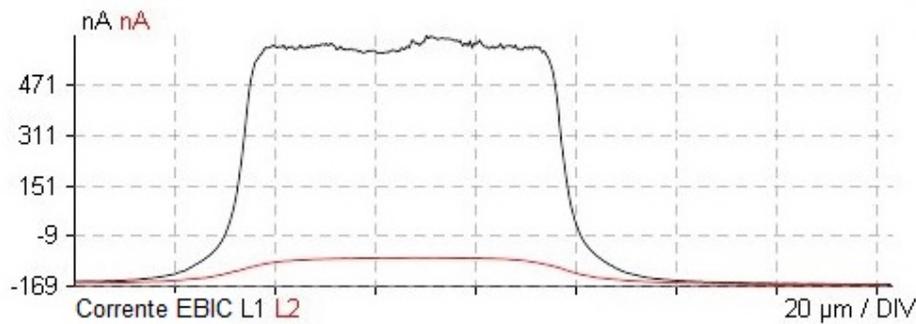


Fig. 4.6: Medida da corrente de EBIC ao longo das linhas 1 (cor preta) e 2 (cor vermelha) mostradas na Figura 4.5.

Percebe-se que, ao longo da linha L1, a corrente aumenta significativamente na região implantada com íons de Ga e, ainda, que a corrente se mantém estável através da zona implantada. Nesse modo de medida, onde o feixe é perpendicular à junção p-n, quando a zona de interação se estende próxima à junção, o contraste EBIC é resultante da difusão dos portadores minoritários [14]. Isso ocorre pois os portadores minoritários gerados no volume de interação conseguem difundir até a junção e cruzá-la devido ao campo elétrico presente [1]. Assim, a corrente coletada I_{cc} flui em direção oposta à corrente que resultaria da polarização direta da junção, isto é, I_{cc} resulta da deriva dos portadores minoritários através da zona de depleção, enquanto a corrente em uma junção p-n polarizada diretamente resulta da injeção de portadores majoritários [2]. Imagens ilustrativas dessa geometria de medida são apresentadas nas Figuras 2.5a e 2.6.

Na varredura ao longo da linha L2, um comportamento similar ao da linha 1 é observado, porém com intensidade menor. Neste caso, portadores são gerados fora da região contendo a junção p-n, e precisam difundir por um caminho maior até ela. Verifica-se também o pronunciado degrau no perfil EBIC ao cruzar da região não implantada (escura na imagem) para a implantada (região clara). Esta observação remete a outra aplicação importante da técnica EBIC direcionada para a observação de defeitos em materiais semicondutores. Neste caso, a interface separa o silício modificado pela implantação de gálio da região não modificada.

O uso da técnica de EBIC para o mapeamento dos defeitos em semicondutores teve grande impulso após os trabalhos teóricos de Leamy [2] e Donolato [45], entre outros. O contraste é observado nas imagens EBIC como uma região mais escura (menor corrente

coletada) e é consequência da recombinação dos portadores minoritários que aumenta na vizinhança dos defeitos eletricamente ativos. A Figura 4.7 exemplifica esta observação na imagem EBIC de uma amostra de Si-n implantada com gálio com energia de 5 keV. A análise foi realizada com um feixe de elétrons com energia de 2,5 keV, de forma que o volume de excitação privilegia a região próxima da superfície da amostra onde esta localizada a junção p-n.

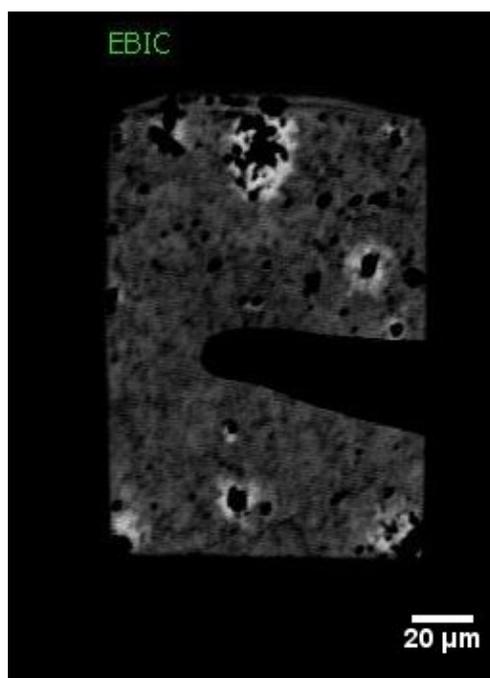


Fig. 4.7: Imagem EBIC da região de Si-n implantada com Ga 5 keV, adquirida com $E_b=2,5$ keV.

O íon de gálio ($M_1 = 69,7$), ao penetrar no alvo de silício ($M_2 = 28$) com energias entre 5 keV e 30 keV, provoca deslocamentos na posição dos átomos do alvo. Dependendo da relação de massas entre estes, diferentes regimes colisionais são estabelecidos [35]. Quando $M_1 \ll M_2$, são gerados defeitos pontuais, quando $M_1 \sim M_2$, a energia depositada é suficiente para gerar uma cascata de colisões pouco densa e, quando $M_1 \gg M_2$ ocorre o regime de cascata densa. No caso do FIB, onde gálio é implantado em silício com energias menores que 30 keV, opera o regime intermediário. No interior da cascata de colisões, os átomos são deslocados de sua posição de equilíbrio. Se valores de momentum são transferidos para átomos da superfície em um processo de retroespalhamento dentro da cascata, ocorre o fenômeno de *sputtering*, que é responsável pelo efeito de desbaste obtido

no FIB para a conformação de nanoestruturas. A região no interior da cascata apresenta defeitos na rede cristalográfica.

Observa-se na Figura 4.7 a alta densidade de defeitos gerada pela irradiação com os íons de gálio. Neste caso fica evidente a necessidade de operar tratamentos térmicos com o objetivo de reduzir ou mesmo eliminar estes defeitos para uma possível utilização efetiva da técnica na fabricação de junções p-n. Estes resultados abrem uma ampla perspectiva de investigações com variações nas condições de implantação e temperaturas de tratamento térmico para eliminação dos defeitos, mas que foge dos objetivos do presente trabalho.

Outra aplicação possível da técnica EBIC é a determinação da profundidade da junção p-n implantada, uma vez que o máximo da probabilidade de coleta de carga corresponde ao máximo do gradiente do campo elétrico interno da zona de depleção e, portanto, à posição da junção [46].

Para exemplificar esta aplicação, a amostra de Si-n implantada com íons de gálio com energias de 5 keV, foi caracterizada com a técnica EBIC na geometria a PV-EBIC para medir a corrente coletada I_{cc} na junção p-n com tensões de aceleração do feixe de elétrons de 2, 2,2, 2,5, 3 e 5 kV. Os resultados das medidas são apresentados na Tabela 4.4 e, graficamente, na Figura 4.8.

E_b (keV)	a (μm)	I_{cc} (A)
2	0,05028	1,88942E-5
2,2	0,05892	1,93207E-5
2,5	0,07287	1,92847E-5
3	0,09867	1,8934E-5
5	0,23042	1,89957E-5

Tab. 4.4: Raio da esfera de geração de portadores de carga (Equação 2.32) e corrente média coletada na junção p-n para diferentes energias de aceleração do feixe de elétrons.

Observa-se na Figura 4.8 um máximo pronunciado nos valores de corrente entre as profundidades de 0,05 μm e 0,08 μm . O comportamento qualitativo concorda com as observações de Lausch *et al.* [46] em medidas de EBIC em junções p-n rasas. A Figura 4.9 reproduz os dados destes autores para medidas EBIC e simulações computacionais obtidas com diferentes energias. Os resultados de suas simulações indicam que o máximo

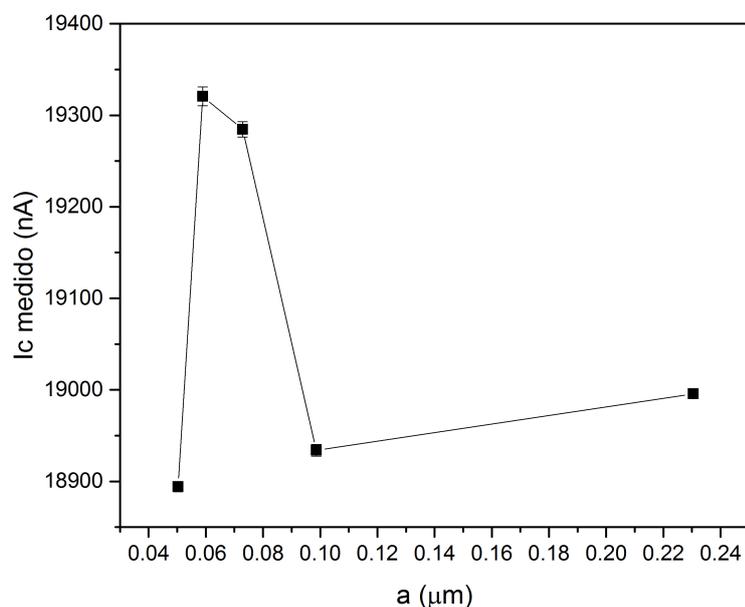


Fig. 4.8: Corrente média induzida por feixe de elétrons coletada vs. raio da esfera de geração de carga.

da corrente coletada, que é observada para a energia de 2,5 keV, corresponde a um máximo no gradiente de campo da região de depleção que está localizado a uma profundidade de 0,09 μm da superfície. A pequena largura do pico é indicativa de uma junção estreita.

Os valores de profundidade obtidos pelos autores (0,09 μm) diferem daqueles indicados nas simulações com o código TRIM (0,008 μm). Entretanto, deve-se considerar que neste programa, as amostras são consideradas amorfas, diferente da condição real utilizada neste trabalho, onde as irradiações com gálio foram efetuadas em silício cristalino com orientação 100. Simulações e cálculos que incluem a cristalinidade da amostra [47] e conseqüentemente o efeito de canalização, mostram que os alcances em silício de dopantes como o boro são muito maiores do que os previstos pelo programa TRIM convencional.

A determinação do comprimento de difusão dos portadores minoritários é um dos parâmetros de interesse na caracterização de dispositivos semicondutores. Na seção 2.3, duas abordagens foram revisadas para a determinação deste parâmetro na geometria PV-EBIC. A primeira é a proposta de Hanoka [1] e Donolato [45] e a segunda é a proposta por Faccinelli [17]. Estas abordagens foram úteis na determinação deste parâmetro no caso das amostras de silício tipo-n ou tipo-p. Entretanto, no caso das junções p-n produzidas

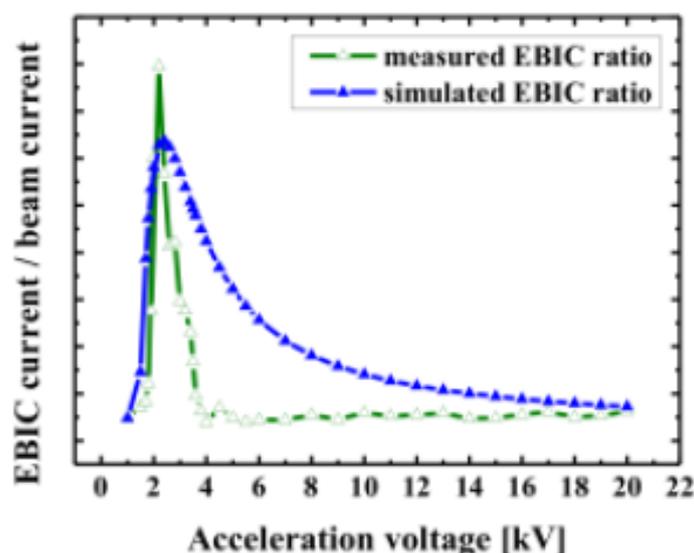


Fig. 4.9: Corrente coletada em uma junção p-n em função da energia de aceleração do feixe de elétrons (Lausch et al. (2011) [46]).

pela implantação com íons de gálio, esta determinação é dificultada pela alta densidade de defeitos gerados pela irradiação, não tendo sido encontrado na literatura um tratamento direcionado para este problema.

Em resumo, as medidas EBIC de amostras de silício tipo-n e tipo-p mostraram a qualidade da metodologia empregada nas medidas produzindo resultados para comprimentos de difusão compatíveis com a literatura. As imagens do sinal de corrente coletada permitiram ainda demonstrar a capacidade da técnica em diferenciar os tipos de portadores envolvidos no processo de transporte de carga, se buracos ou elétrons. A técnica demonstrou o potencial qualitativo de identificar a presença de junções p-n posicionadas abaixo da superfície sem a necessidade de seccionar a amostra. A determinação da profundidade desta junção vai exigir um direcionamento do estudo para a elaboração de programa de simulação para a comparação com os dados experimentais. Esta abordagem é proposta para futuros trabalhos, uma vez que foge do objetivo geral deste estudo. Outro potencial demonstrado da técnica foi a capacidade de identificar a presença de defeitos na estrutura do material observados nas imagens EBIC como regiões de redução do contraste. A metodologia desenvolvida para as amostras de silício foi empregada na caracterização das células solares de estado sólido do tipo DSSC, cujos resultados são apresentados a seguir.

4.2 Medidas EBIC em DSSCs

4.2.1 Estabilidade do Sinal EBIC

Conforme discutido na seção 2.5, dado o baixo número de trabalhos voltados para a caracterização de células solares de terceira geração com a geometria X-EBIC, não há, ainda, uma metodologia consolidada para a aplicação da técnica a esses sistemas. Em especial, não foram encontrados trabalhos que aplicassem a técnica EBIC a DSSCs de estado sólido como as investigadas neste trabalho.

Em uma primeira etapa foram realizados testes de integridade das células sob irradiação com o feixe de elétrons utilizando diferentes tensões de aceleração e corrente de elétrons no feixe para estabelecer parâmetros adequados para as medidas. Tensões de aceleração do feixe de elétrons acima de 7 kV, bem como correntes acima de 0,2 nA provocaram danos nas amostras, devido a alta energia depositada na forma de calor. A segunda etapa consistiu em realizar aquisições repetidas de perfis EBIC por períodos de duas horas para verificar a integridade temporal das células. Os resultados obtidos nas células sensibilizadas com corante de Ru demonstraram a estabilidade do sinal EBIC e a não foram identificados sinais de degradação do material frente a irradiação com o feixe de elétrons. Nas células sensibilizadas com corante CdSe foi observada a alteração na intensidade do sinal elétrico após um período de 45 minutos. Entretanto, considerando-se que um perfil EBIC leva, em média, 5 minutos para ser adquirido, essa célula também pode ser considerada estável no período relevante de tempo para medição.

4.2.2 O sinal EBIC

Uma comparação entre uma imagem de elétrons secundários e uma imagem EBIC é apresentada na Figura 4.10, evidenciando a diferença de contraste e consequentemente de informações trazidas pelas duas técnicas.

A imagem SE mostra as variações topográficas no interior da célula, esperadas com este modo de imageamento. A imagem EBIC, indica nas regiões mais claras a alta intensidade com que a carga é induzida e transportada até ser coletada nos eletrodos. Essa análise qualitativa pode ser aprofundada com a aquisição de perfis quantitativos da corrente coletada na amostra. A Figura 4.11 apresenta uma imagem EBIC representativa da célula A3, acompanhada do perfil adquirido ao longo da linha indicada em verde na imagem. Os componentes básicos da célula - vidro, FTO e fotoanodo, juntamente com a

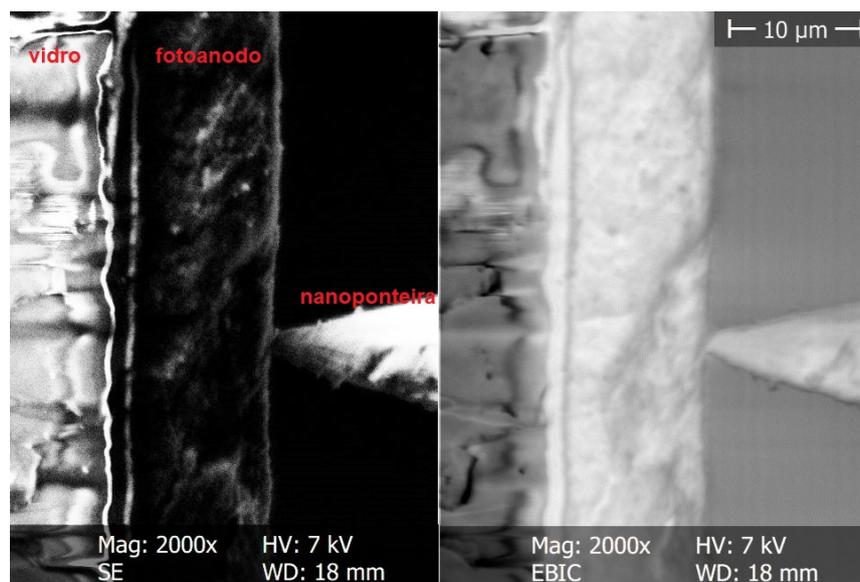


Fig. 4.10: À esquerda, imagem de elétrons secundários (SE) e, à direita, imagem EBIC da amostra A5 (FTO/TiCl₄/TiO₂+ Corante de CdSe /SPIRO).

nanoponteira são identificados na imagem.

Para todas as amostras, o sinal EBIC nas imagens e perfis evidenciam quatro características principais: primeiramente, observa-se um sinal intenso de corrente ao longo da seção da célula, que é da mesma ordem de grandeza que o do sinal na camada condutora de FTO. Este comportamento indica homogeneidade na geração de portadores ao longo da camada ativa. Em segundo lugar, ocorre uma redução acentuada da corrente coletada na região da interface entre o FTO e o filme de TiO₂, indicando uma redução na eficiência da coleta de portadores neste contato elétrico. Por último, observa-se uma oscilação no sinal de corrente no platô do perfil, que é maior do que o desvio padrão da medida. Esta oscilação é atribuída ao efeito de recombinação de portadores devido a presença de defeitos, possivelmente associados a granulação observada nas imagens SE. Por fim, é observada uma redução do sinal na extremidade da célula, possivelmente associada a uma diferença na eficiência de coleção dos portadores nas camadas HTM e ETM.

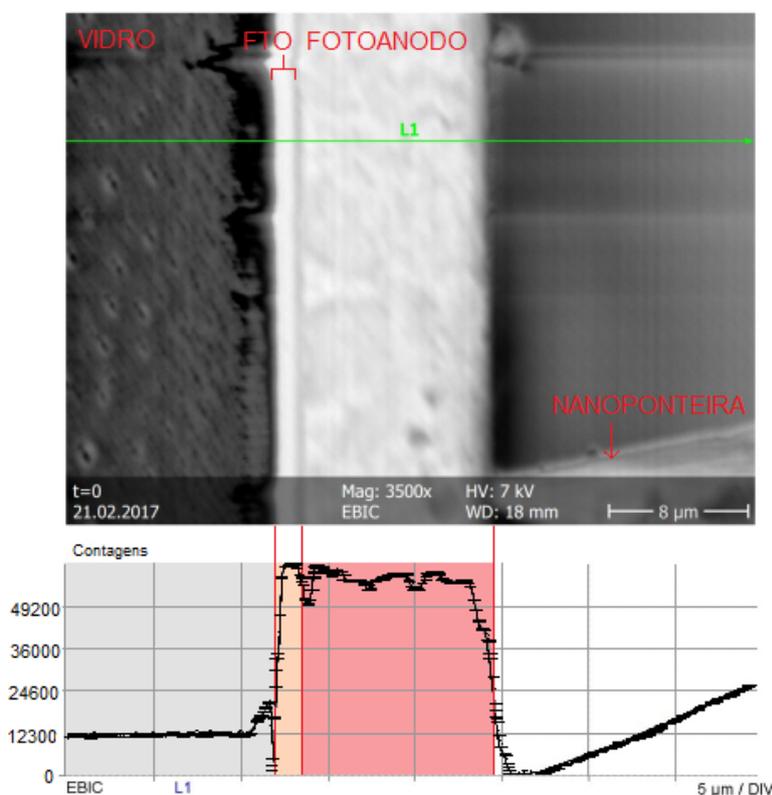


Fig. 4.11: Imagem EBIC da amostra A3 ($FTO/TiCl_4/TiO_2 +$ Corante de Ru) acompanhada de perfil EBIC adquirido ao longo da linha L1.

4.2.3 Caracterização EBIC das DSSCs do grupo A

A1 - $FTO/TiO_2 +$ Corante de Ru

A primeira amostra do grupo A, denominada A1, é constituída apenas pela camada de TiO_2 sensibilizada, sobre o substrato de vidro recoberto por FTO. Observa-se no perfil EBIC (Fig. 4.12a), além da redução abrupta do sinal EBIC na interface entre o FTO e o TiO_2 , que o sinal ao longo do fotoanodo é mais baixo do que no FTO, apresentando queda acentuada em direção à outra extremidade do filme. Estes comportamentos podem ser interpretados como uma menor eficiência na coleção de buracos em relação a elétrons e como uma baixa eficiência na condutividade de elétrons entre o fotoanodo e o FTO, respectivamente.

A distribuição dos elementos observada no perfil EDS (Fig. 4.13a) indica a presença

de uma camada com maior concentração de TiO_2 próxima ao substrato, com aproximadamente $4 \mu\text{m}$ de espessura. Isto pode ser resultado de uma característica topográfica da amostra e não composicional, visto que não se repete para nenhuma das demais amostras. O trabalho de Kong *et al.* [48] identifica duas regiões do fotoanodo com diferentes porosidades na célula. Uma diferença de porosidade pode explicar os dados observados nos perfis EDS desta amostra, uma vez que neste caso, a ionização é menos eficiente no volume de interação gerado pelo feixe de elétrons, isto é, a presença de mais poros implica um número menor de átomos ionizados para gerar raios X característicos.

A2 - FTO/ TiO_2 + Corante de Ru/SPIRO

O perfil EBIC da amostra A2 (Fig. 4.12b), assim como o da amostra A1, apresenta redução da corrente coletada em direção à superfície da célula e menor intensidade do sinal EBIC no fotoanodo em relação ao FTO. No entanto, essa redução é menos acentuada que na amostra anterior, indicando melhora na eficiência da coleta de buracos. O perfil EDS apresenta boa homogeneidade do filme de TiO_2 ao longo da camada ativa da célula, o que se repete para as demais células do grupo (Figura 4.13).

A3 - FTO/ $TiCl_4/TiO_2$ + Corante de Ru

Diferentemente das amostras A1 e A2, a amostra A3 foi preparada com tratamento de $TiCl_4$ antes da deposição do filme. Observa-se que o vale existente no perfil EBIC na interface FTO/fotoanodo é reduzido indicando que a adesividade das partículas de TiO_2 ao substrato é aumentada. Observa-se, na Figura 4.12c, além da redução do vale do sinal EBIC entre o FTO e o fotoanodo, que a intensidade da corrente coletada no fotoanodo é comparável à coletada no FTO, mostrando a melhora na condutividade elétrica em todo o filme.

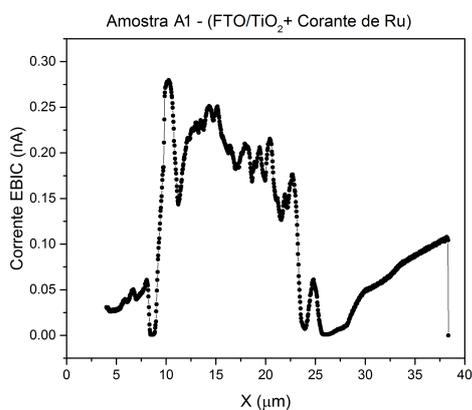
A4 - FTO/ $TiCl_4/TiO_2$ + Corante de Ru/SPIRO

O perfil EBIC obtido para a amostra A4 é similar ao apresentado para a amostra A3. Observa-se um leve aumento na intensidade geral da corrente coletada e sinal homogêneo ao longo do fotoanodo, com queda do sinal restrita a uma região próxima à extremidade da célula, que pode ser associada a efeitos de adesividade na interface fotoanodo/SPIRO.

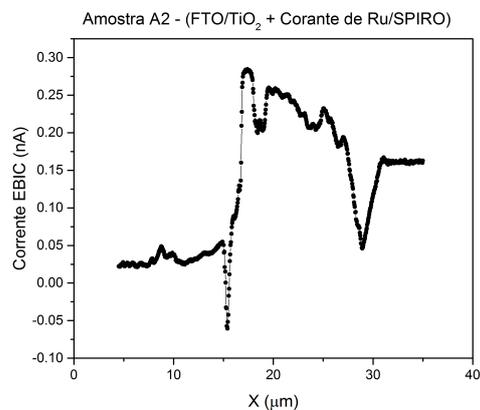
A5 - FTO/ $TiCl_4$ / TiO_2 + Corante de CdSe/SPIRO

A amostra A5 difere da amostra A4 apenas na composição do corante sensibilizador utilizado - CdSe ao invés de Ru. Observa-se que o perfil EBIC da amostra (Fig. 4.12e) apresenta aumento do sinal coletado no fotoanodo em relação ao coletado no FTO.

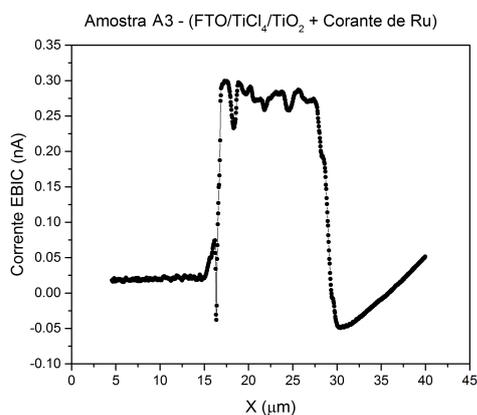
(a) Perfil EBIC da amostra A1.



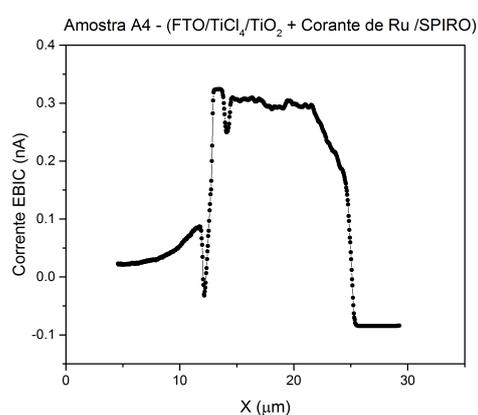
(b) Perfil EBIC da amostra A2.



(c) Perfil EBIC da amostra A3.



(d) Perfil EBIC da amostra A4.



(e) Perfil EBIC da amostra A5.

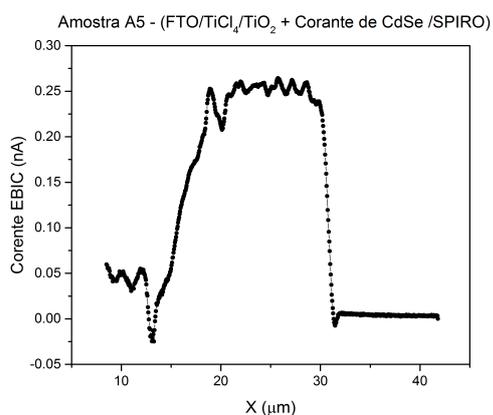
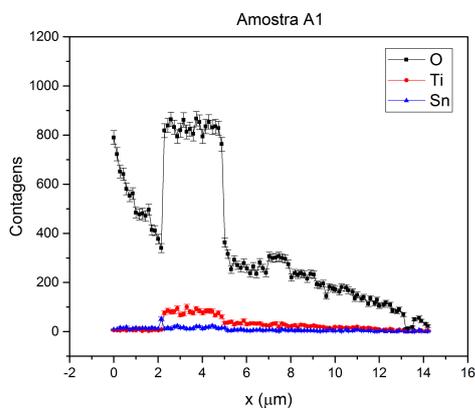
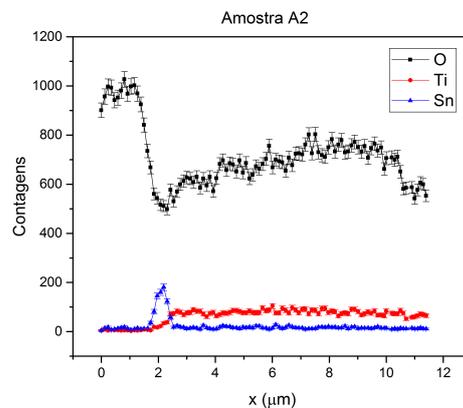


Fig. 4.12: Perfis EBIC das amostras do grupo A, adquiridas com $E_b=7\text{ keV}$ e $I_b=0.2\text{ nA}$

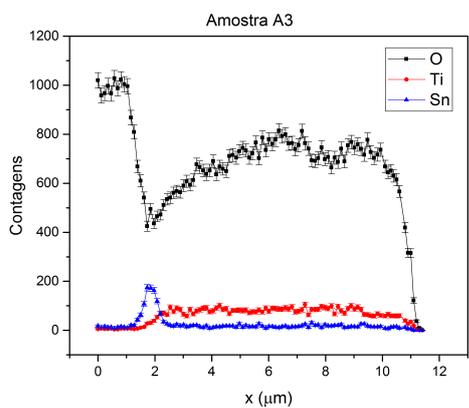
(a) Perfis EDS da amostra A1.



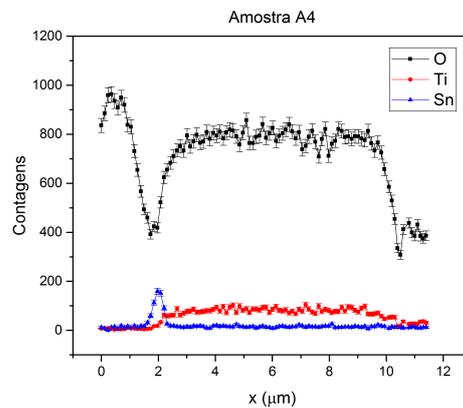
(b) Perfis EDS da amostra A2.



(c) Perfis EDS da amostra A3.



(d) Perfis EDS da amostra A4.



(e) Perfis EDS da amostra A5.

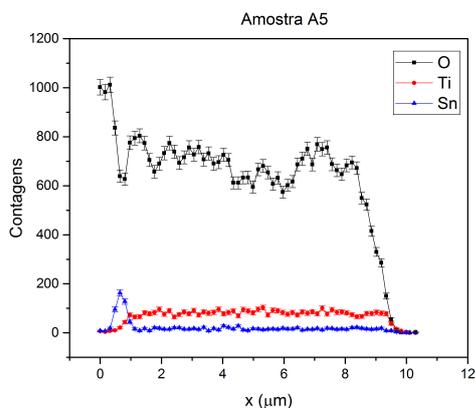


Fig. 4.13: Perfis EDS indicando a distribuição dos elementos O, Ti e Sn nas amostras do grupo A.

4.2.4 Caracterização das DSSCs do grupo B

O segundo grupo de amostras, denominado "grupo B", é composto por 4 amostras de estrutura (FTO/ $TiCl_4$ / TiO_2 + Corante de Ru/SPIRO) - como a amostra A4, porém com espessuras do filme de TiO_2 de 5, 10, 15 e 20 μm (denominadas B1, B2, B3 e B4, respectivamente). A questão relevante neste caso é verificar se a espessura é um fator limitante para a eficiência das células solares do tipo DSSC de estado sólido, uma vez que qualquer limitação será observada através da modificação no sinal EBIC ao longo da seção transversal.

Assim como para as amostras do grupo A, as medidas EBIC foram realizadas com $E_b=7$ keV e $I_b=0,2$ nA. Buscou-se observar as diferenças nos perfis EBIC provocadas pela variação da espessura da camada ativa como uma maneira de analisar o comprimento de difusão dos portadores de carga na célula. Também foi feita uma análise utilizando a técnica GID para verificar homogeneidade da distribuição das fases em função da espessura da amostra.

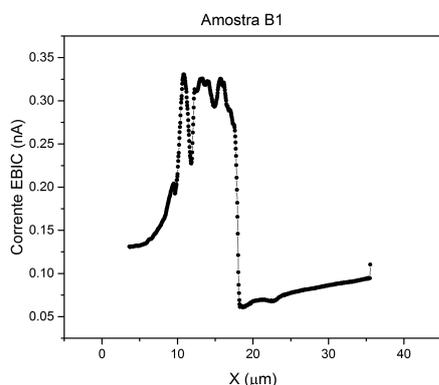
Os perfis EBIC adquiridos nas amostras B1-4 são apresentados na Figura 4.14. Pode-se verificar que o comportamento geral destes perfis é similar ao da amostra A4 (Fig. 4.12d), o que é esperado dado que as amostras têm a mesma composição de camadas. É importante observar que, apesar de nominalmente iguais, os perfis das amostras A4 e B2 não são iguais. As diferenças podem ser causadas por fatores que incluem desde a topografia da amostra (devido ao processo de secção) e defeitos até diferenças no seu preparo. Estas observações remetem para mais um uso potencial da técnica, que se refere a sua utilização para auxiliar no controle de qualidade das células produzidas, como será discutido na subseção 4.2.5.

Comprimento de Difusão

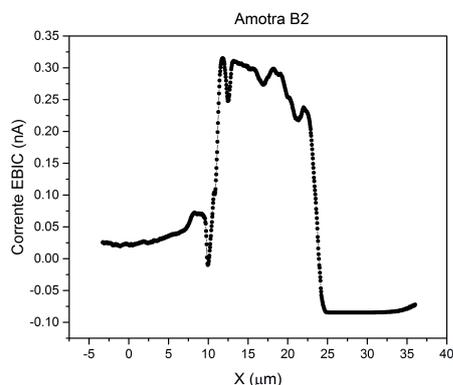
É possível avaliar a ordem de grandeza do comprimento de difusão efetivo das DSSCs de estado sólido estudados a partir da análise do comportamento dos perfis EBIC. Mesmo para a amostra com maior espessura da camada de TiO_2 (B4, com 20 μm), não se observa diferença significativa na intensidade dos sinais EBIC medidos a diferentes distâncias da nanoponteira.

A Figura 4.15 apresenta uma imagem EBIC da amostra B4 acompanhada de perfis da corrente coletada normais à interface FTO/ TiO_2 (adquiridos ao longo das linhas 1 a 4, indicadas em verde na imagem EBIC), e perfil da corrente coletada paralelo à interface (adquirido ao longo da linha Lv1, indicada em azul). Esses perfis indicam que, indepen-

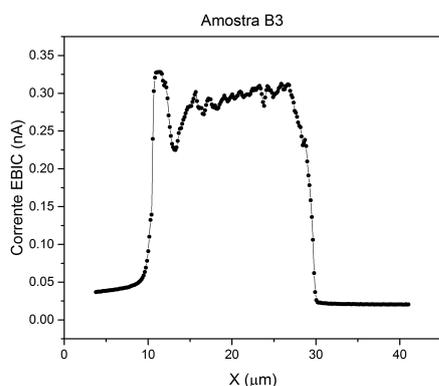
(a) Perfil EBIC da amostra B1.



(b) Perfil EBIC da amostra B2.



(c) Perfil EBIC da amostra B3.



(d) Perfil EBIC da amostra B4.

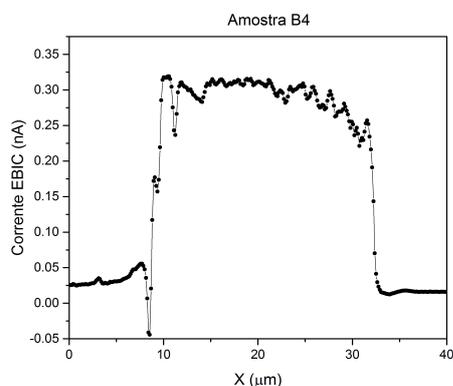


Fig. 4.14: Perfis EBIC das amostras do grupo B, adquiridas com $E_b = 7 \text{ keV}$ e $I_b = 0.2 \text{ nA}$

dentemente da distância entre o ponto em que são gerados e a nanoponteira, os elétrons e buracos conseguem difundir até o ETM e HTM, respectivamente. Com isso, pode-se afirmar que, para esses dispositivos, o comprimento de difusão efetivo é, pelo menos, da ordem da espessura da camada ativa, ou seja, de $20 \mu\text{m}$.

Medidas de comprimento de difusão neste tipo de célula tem apresentado grande dificuldade conforme se observa em trabalhos na literatura [27], tendo em vista a necessidade de produção de geometrias de células dedicadas para este fim. Assim, a realização de medidas quantitativas dos comprimentos de difusão das células solares analisadas no presente trabalho necessitarão de alterações nas configurações para testes de viabilidade. Uma pri-

meira modificação poderá ser a produção de células sem a presença de ETM ou HTM.

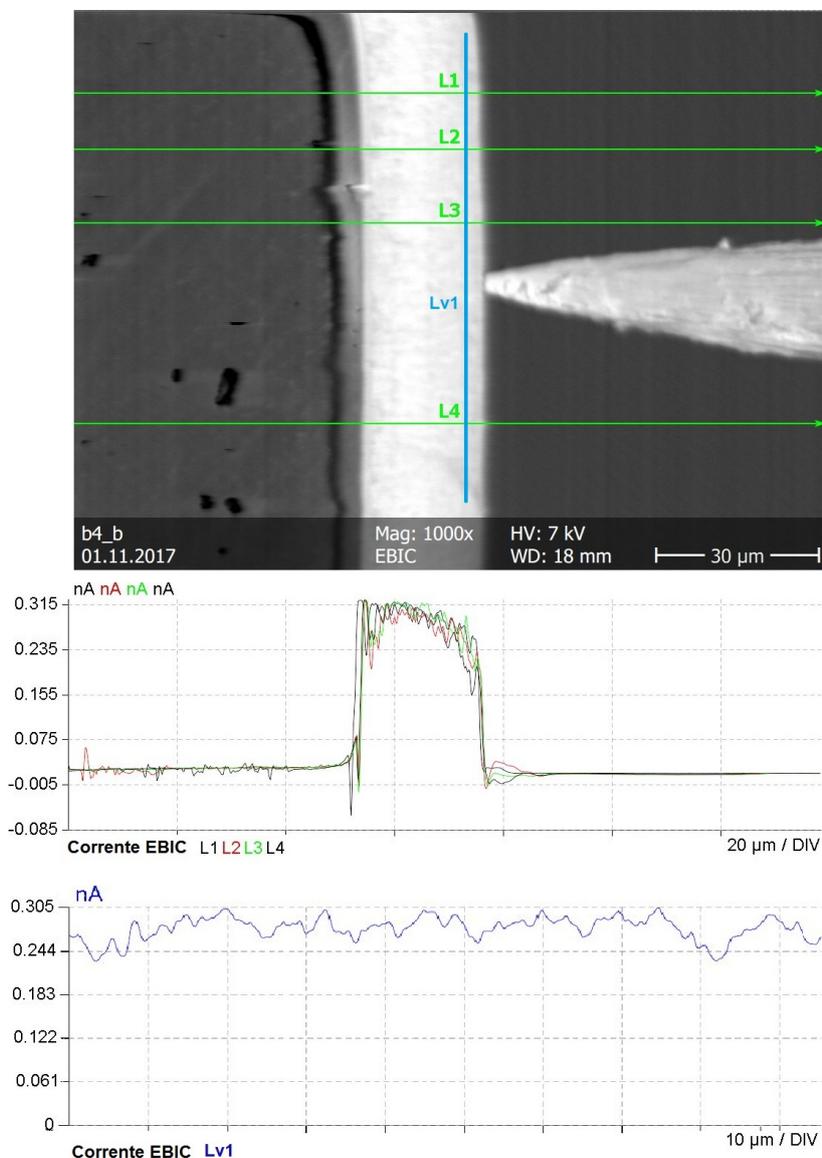


Fig. 4.15: Imagem EBIC da amostra B4 acompanhada de perfis horizontais (adquiridos ao longo das linhas verdes indicadas) e perfil vertical (adquirido ao longo da linha azul indicada).

Medidas GID

Em alguns dos perfis EBIC apresentados nas Figuras 4.12 e 4.14 observa-se que a intensidade da corrente coletada não é constante ao longo do perfil, mas apresenta uma certa declividade. Na seção anterior, discutiu-se a possibilidade de alterações no comportamento do perfil EDS associado a eventual presença de poros. Um outro aspecto mencionado na literatura no uso de TiO_2 para a fabricação do fotoanodo é a presença das fases anatásio e rutilo [5]. Uma eventual segregação destas fases na região do fotoanodo da célula solar poderia justificar o comportamento observado nos perfis. Assim, foram realizadas medidas de difração de raios X com incidência rasante para verificar a homogeneidade da distribuição em profundidade destas fases, utilizando ângulos de incidência de 0,25, 0,5, 1, 2, 4, 6, 8 e 10 graus para observar as camadas de interesse variando entre 5 μm e 20 μm de espessura.

A Figura 4.16 apresenta os difratogramas da amostra B3 (amostra com espessura do filme de TiO_2 de 15 μm), para os diferentes ângulos de incidência. As fases foram identificadas utilizando a base de dados "*Crystallography Open Data Base (Rev89244 2013.10.11)*" que acompanha o programa de análise de dados DIFFRAC.EVA V4.0 da Bruker. Nesta amostra os planos de difração foram associados às fases de TiO_2 anatásio (linhas verticais vermelhas - ficha COD 9009086) e rutilo, (linhas verticais azuis - ficha COD 9007531), além de cassiterita (linhas verticais verdes, ficha COD 2104754) associada ao FTO.

Observa-se uma variação nas intensidades relativas a cada uma destas fases, que é melhor observada na Figura 4.17 para as amostras B2, B3 e B4, para os diferentes ângulos de incidência restringindo a medida à faixa angular de 2θ entre 23° e 29° . Nesta figura, as duas fases de TiO_2 são observadas desde o menor ângulo de $0,25^\circ$ e apresentam o máximo de intensidade no ângulo de incidência de 4° em todas as amostras. Este comportamento similar para todas as amostras é indicativo de que é homogênea a distribuição destas fases em função da profundidade amostrada, embora com quantidades relativas diferentes, sendo anatásio a fase dominante. A fase FTO, por estar localizada abaixo da região contendo TiO_2 , é observada apenas quando os ângulos de incidência são maiores que 1° em todas as amostras, confirmando a estruturação observada nas imagens de MEV.

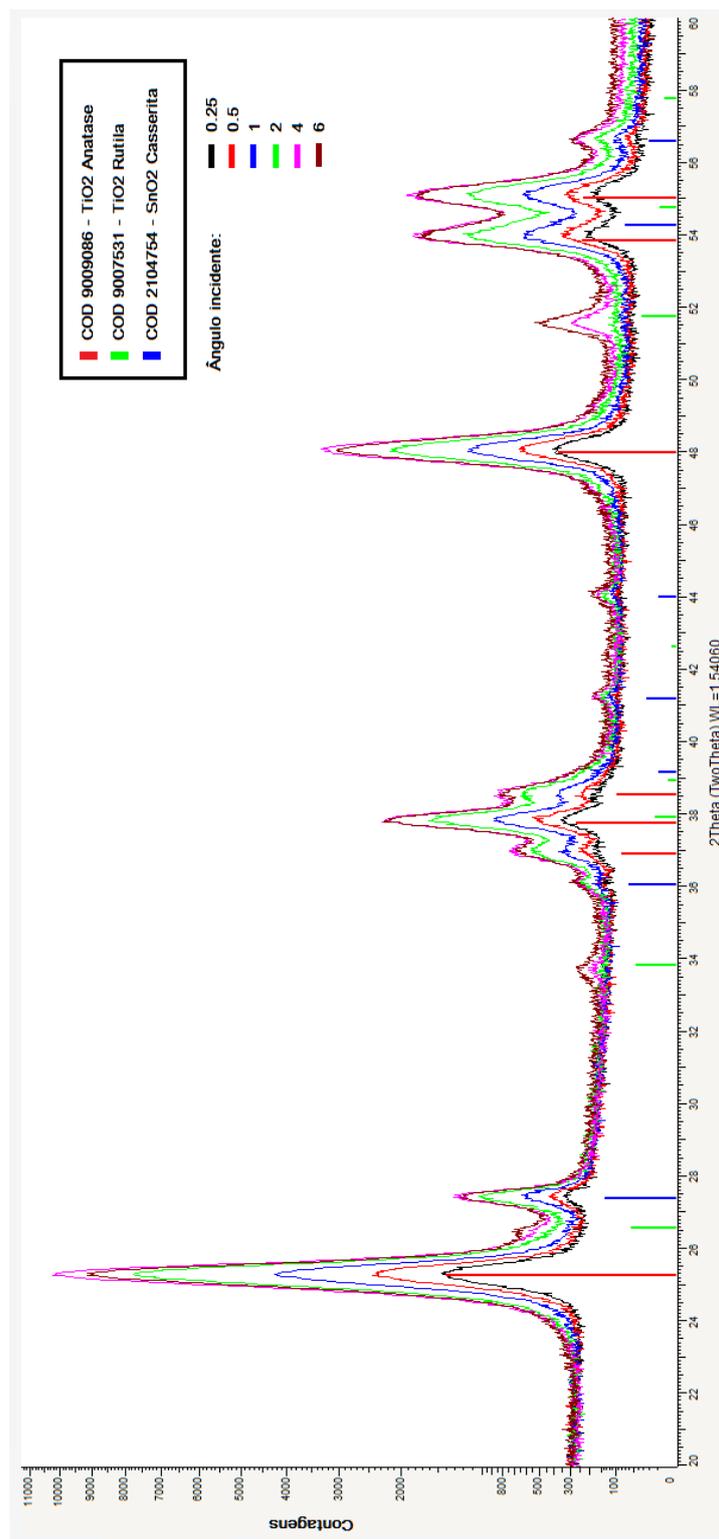
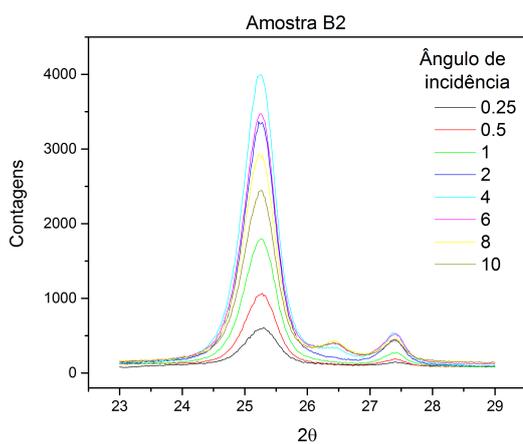
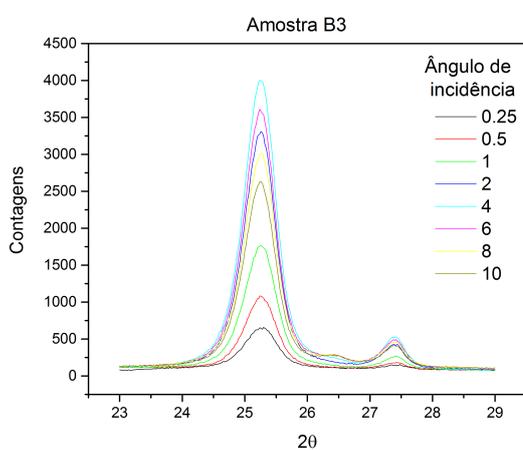


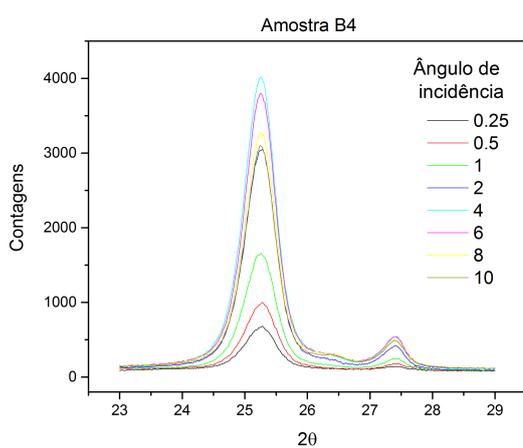
Fig. 4.16: *Difratograma da amostra B3 com indicação da posição dos picos de difração referentes a fases de anatásio (linhas verticais vermelhas), rutilo (linhas verdes) e FTO (linhas azuis).*



(a) Amostra B2



(b) Amostra B3



(c) Amostra B4

Fig. 4.17: Difratogramas GID na região dos picos referentes às fases anatásio e rutilo das amostras B2, B3 e B4 para diferentes ângulos de incidência

4.2.5 Controle de qualidade e avaliação do método de preparação das amostras

Além da caracterização elétrica das DSSCs, a técnica EBIC pode ser uma importante ferramenta no controle de qualidade da produção dos dispositivos. Conforme discutido nos capítulos anteriores, as células utilizadas neste trabalho são do tipo DSSC de estado sólido, uma tecnologia ainda em desenvolvimento e que necessita ser otimizada. As células preparadas no LAMAI para este trabalho diferem, nesse aspecto, das DSSCs de eletrólito líquido usualmente produzidas pelo laboratório, de forma que a avaliação da qualidade da produção dos dispositivos é de interesse para o seu contínuo aprimoramento.

Influência do método de deposição das nanopartículas

Em várias amostras analisadas, observa-se nos perfis EBIC uma redução acentuada da corrente coletada na região de interface entre o substrato e o filme de TiO_2 . Essa redução foi atribuída à baixa adesividade das nanopartículas com o filme de FTO, resultando em um contato elétrico pouco eficiente [24]. Como pode ser observado na Figura 4.18, ao aplicar uma modificação ao método de deposição, consistindo em uma camada de $TiCl_4$ depositada entre o filme de FTO e as nanopartículas de TiO_2 , uma melhora significativa do contato elétrico foi obtida. Segundo Lee *et al.* [49], o tratamento do substrato com $TiCl_4$ antes da deposição das nanopartículas do óxido semiconductor produz uma camada fina e compacta que aumenta a eficiência do contato elétrico além de diminuir reações de recombinação dos portadores de carga na interface FTO/ TiO_2 .

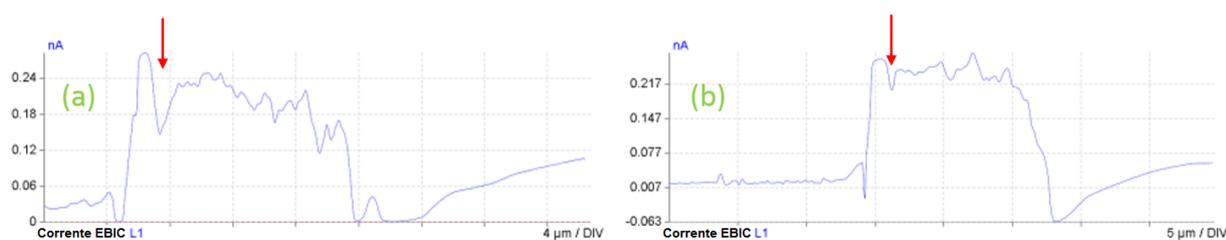


Fig. 4.18: Perfis EBIC da (a) amostra A1 (FTO/ TiO_2 + Corante de Ru) e (b) amostra A3 (FTO/ $TiCl_4$ / TiO_2 + Corante de Ru) ilustrando o efeito do método de deposição utilizando tratamento de $TiCl_4$ para o melhoramento da adesão das nanopartículas de TiO_2 ao substrato de vidro recoberto por FTO.

Controle de Qualidade

A seguir, são apresentados exemplos de algumas das células fornecidas pelo LAMAI cujo resultado final foi considerado não apropriado e que, portanto, não foram utilizadas nas caracterizações descritas nas seções anteriores.

A Figura 4.19 apresenta uma imagem EBIC de uma DSSC sensibilizada com corante de CdSe. Pode-se observar na imagem que o sinal EBIC não é homogêneo no fotoanodo, apresentando aspecto granular. Na Figura 4.20, é apresentada uma imagem EBIC de uma amostra (FTO/ $TiCl_4$ / TiO_2 + Corante de Ru/SPIRO) com espessura do fotoanodo de $5\ \mu\text{m}$ - e que deveria ser comparável à amostra B1 - acompanhada de perfil adquirido ao longo da linha indicada. É possível observar que, nesta amostra, ocorre uma queda acentuada na corrente coletada na interface FTO/ TiO_2 , que não é observada para outras amostras, mesmo sem o tratamento de $TiCl_4$, indicando algum defeito de produção resultando em uma falha na adesão das nanopartículas ao substrato.

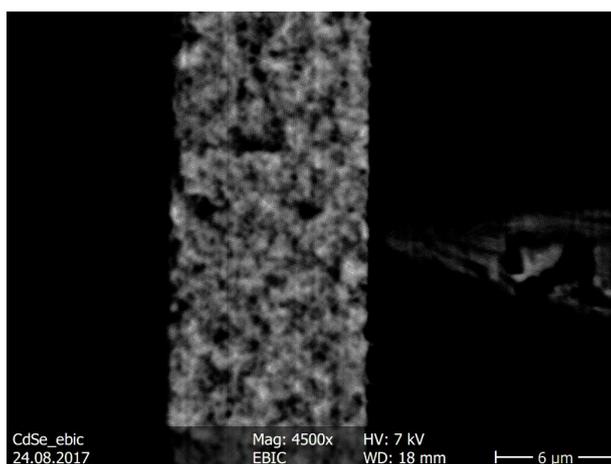


Fig. 4.19: Imagem EBIC de DSSC com estrutura (FTO/ $TiCl_4$ / TiO_2 + Corante de CdSe/SPIRO), com aparência granulosa.

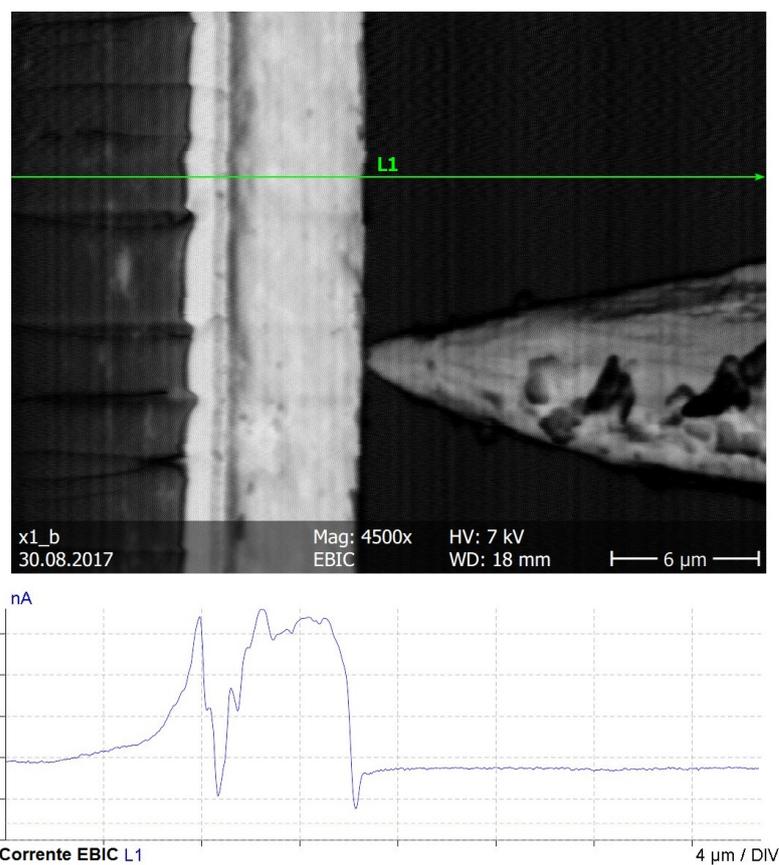


Fig. 4.20: *Imagem e perfil EBIC de DSSC com estrutura (FTO/TiCl₄/TiO₂ + Corante de Ru/SPIRO) apresentando redução no sinal elétrico na interface com o filme de FTO.*

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

Os objetivos propostos para esta dissertação de mestrado incluíram a operacionalização do sistema EBIC e a aplicação da técnica na caracterização de junções p-n produzidas por implantação de gálio e células solares de terceira geração do tipo DSSC de estado sólido.

As medidas EBIC de amostras de silício tipo-n e tipo-p demonstram a qualidade da metodologia empregada nas medidas produzindo resultados para comprimentos de difusão compatíveis com a literatura. As imagens do sinal de corrente coletada permitiram ainda demonstrar a capacidade da técnica em diferenciar os tipos de portadores envolvidos no processo de transporte de carga. Foi criada uma junção p-n rasa através da implantação de íons de Ga com energia de 5 keV em uma amostra de silício tipo-n, e demonstrou-se a possibilidade de identificar a presença de junções p-n posicionadas abaixo da superfície sem a necessidade de seccionar a amostra. A determinação da profundidade desta junção vai exigir um direcionamento do estudo para a elaboração de programa de simulação para a comparação com os dados experimentais. Esta abordagem é proposta para futuros trabalhos, uma vez que foge do objetivo geral deste estudo. Outro potencial demonstrado da técnica foi a capacidade de identificar a presença de defeitos na estrutura do material observados nas imagens EBIC como regiões de redução do contraste.

Foram analisadas amostras de DSSCs de estado sólido produzidas pelo Laboratório de Materiais Aplicados e Interfaces (LAMAI) do Instituto de Química da UFRGS. Perfis EBIC da seção transversal das amostras foram adquiridos produzindo resultados reprodutíveis para as células sensibilizadas com corante de Ru, indicando a estabilidade do sinal EBIC e do dispositivo. As células com corante de CdSe mostraram sinais de degradação elétrica após cerca de 45 minutos. No entanto, considerando uma duração média de medição de 5 minutos, esses dispositivos podem ser avaliados pela técnica apresentada.

Como a intensidade EBIC depende da eficiência da coleta dos portadores de carga,

através do perfil EBIC de cada amostra é possível analisar a geração de corrente dentro da célula solar, identificando as regiões onde os portadores de carga são transportados de forma mais eficiente. Para todas as amostras, o sinal EBIC nas imagens e perfis evidencia que o sinal alto nas imagens EBIC na extensão completa do absorvedor indica boa homogeneidade na geração de corrente ao longo da camada ativa. Em algumas das amostras, observa-se uma diminuição acentuada no sinal EBIC na interface FTO- TiO_2 , associada à adesão das nanopartículas TiO_2 ao FTO. Ao aplicar um método de deposição utilizando $TiCl_4$ entre as camadas de FTO e TiO_2 , conseguiu-se uma melhora significativa na condutividade entre as camadas, mostrada pelo perfil EBIC.

A análise de DSSCs com diferentes espessuras da camada ativa possibilitou observar, mesmo nas células medidas com maior espessura do filme de TiO_2 sensibilizado, uma boa homogeneidade na corrente EBIC coletada, indicando que o comprimento de difusão efetivo dos portadores de carga nesses sistemas é, no mínimo, comparável à espessura do filme. Estudos adicionais são necessários para estabelecer um valor para L, e uma geometria alternativa de montagem da célula para esta medida específica foi proposta. A análise de difratogramas indica de que a distribuição das fases rutilo e anatásio é homogênea, sendo anatásio a fase dominante.

Mais estudos são necessários para investigar os motivos da declividade do sinal EBIC observado em algumas células. Podem ser citados, como possíveis contribuintes para a característica observada fatores como uma variação de porosidade ao longo da célula, como observado por Kong *et al.* [48] e diferença na eficiência da coleção de elétrons e buracos nas camadas ETM e HTM da DSSC como observado por Edri *et al.* [32]. A qualidade da adesão da camada de SPIRO (HTM sólido) às nanopartículas do fotoanodo também é um fator importante a ser investigado em trabalhos futuros.

A operacionalização do sistema EBIC representa uma adição relevante ao conjunto de técnicas experimentais disponíveis no Instituto de Física da UFRGS. A técnica permite a caracterização e também a avaliação de modificações na estrutura e preparo das células visando a a melhora da eficiência na geração de portadores de carga na camada ativa, fornecendo informações que não são acessíveis através de técnicas convencionais como curvas I-V e luminescência.

Referências Bibliográficas

- [1] HANOKA, J. I. e BELL R. O. Electron Beam induced Currents in Semiconductors *Annu. Rev. Mter. Sci.* (1981) 11:353-380.
- [2] LEAMY, H. J. Charge collection scanning electron microscopy. *Journal of Applied Physics* (1982) 53:R51-R80.
- [3] GOLDSTEIN, J., NEWBURY, D.E., JOY, D.C., LYMAN, C.E., ECHLIN, P., LIFSHIN, E., SAWYER, L., e MICHAEL, J.R.. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. New York: Kluwer Academic/Plenum, 2003.
- [4] MENG, L. STREET, A.G., PHANG, J.C.H., e BHAIA, C.S. Application and modeling of single contact electron beam induced current technique on multicrystalline silicon solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells* (2015) 133: 143–147.
- [5] AL-ALWANI, M.A.M., MOHAMAD, A.B., LUDIN, N.A., KADUM A.A.H. e SOPHAN, K. Dye-sensitized solar cells: Development, structure, operation principles, electron kinetics, synthesis materials and natural photosensitizers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2016) 65:183-213.
- [6] ASHCROFT, N. W. and MERMIN, N. D., Solid State Physics, Saunders, 1976.
- [7] KITTEL, C., Introduction to Solid State Physics, 7th Ed., Wiley, 1996.
- [8] REZENDE, Sergio M. Materiais e Dispositivos Eletrônicos. 2.ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2014.
- [9] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1921/index.html
Acesso em 07/03/2017.
- [10] Laboratório de Filmes finos da USP: <http://fap.if.usp.br/lff/> Acesso em 14/06/2016.

- [11] SUVOROV, V., HÖSSINGER, A., DJURIC, Z. e LJEPOJEVIC, N.. A novel Approach to Three-Dimensional Semiconductor Process Simulation: Application to Thermal Oxidation. *Journal of Computational Electronics* (2006) Vol. 5, Number 4.
- [12] DAVIDSON, S. M., DIMITRIADIS, C. A. *Journal of Microscopy*, (1980) 118:275-90.
- [13] DONOLATO, C. On the analysis of diffusion length measurements by SEM. *Solid State Electron.* (1982) 25:1077-1081.
- [14] PARISH, C., BATCHELOR, D., PROGL, C. e RUSSEL, P.. Tutorial: Electron Beam-Induced Current in th Scanning Electron Microscope. *Microscopy and Analysis*, (2007) 21(5):11-13.
- [15] IOANNOU, D.E, DAVIDSON S. M. Diffusion Length evaluation of boron-implanted silicon using the. SEM-EBIC/Schottky diode technique. *J. Phys. D: Appl. Phys.*(1979) 12: 1340-1344.
- [16] IOANNOU D. e DIMITRIADIS, C. A SEM-EBIC Minority-Carrier Diffusion-Length Measurement Technique. *IEEE Transactions on Electron Devices* (1982) Vol. 29-3, 445-450.
- [17] FACCINELLI, M., KIRNSTOETTER, S., SCHUSTEREDER, W., LAVEN, J. HADLEY, P. An EBIC and SRP study on thermal donors in proton implanted p-type magnetic Czochralski silicon *P hys. Status Solidi* (2014) C 11–12: 1583–1588.
- [18] LUDIN N.A. *et al.* Review on the development of natural dye photosensitizer for dye-sensitized solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2014) 31:386-396.
- [19] HERTZ, H. (1887). "Ueber den Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung"[On an effect of ultra-violet light upon the electrical discharge]. *Annalen der Physik*. 267 (8): S. 983–1000.
- [20] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1923/index.html
Acesso em 07/03/2017.
- [21] "April 25, 1954: Bell Labs Demonstrates the First Practical Silicon Solar Cell". APS News. American Physical Society. 18 (4). Abril 2009.

- [22] GREEN M.A. Third Generation photovoltaics. Springer, 2006.
- [23] NIEZGODA J. S. *et al.* Visualization of Current and Mapping of Elements in Quantum Dot Solar Cells. *Advanced Functional Materials* 26 (2016) 895-902.
- [24] AHMAD, M.S., PANDEY A.K e RAHIM N.A. Advancements in the development of TiO_2 photoanodes and its fabrication methods for dye sensitized solar cell (DSSC) applications. A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2017) 77: 89-108.
- [25] YUM, J., CHEN, P., GRATZEL, M., e NAZEERUDDIN, M. Recent Developments in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemSusChem* (2008) 1, 699 – 707.
- [26] HAMANN, T., JENSEN, R. MARTINSON, A., VAN RYSWYKAC, H. e HUPP, J. Advancing beyond current generation dye-sensitized solar cells. *Energy Environ. Sci.* (2008) 1, 66–78.
- [27] DUNN, H., WESTIN, P., STAFF, D. PERER, L., WALKER, A., BOSCHLOO, G. e HAGFELDT, A. Determination of the Electron Diffusion Length in Dye-Sensitized Solar Cells by Substrate Contact Patterning. *J. Phys. Chem. C* (2011) 115, 13932–13937.
- [28] SEKIGUCHI, T., SHEN, B., WATANABE, T. e SUMINO, K. EBIC study on the electrical activity of stacking faults in silicon. *Materials Science and Engineering* (1996) B42: 235-239.
- [29] BAIER, N. BRAMBILLA, A., FEUILLET, G., LOHSTROH, A., RENET, S. e SEL-LIN, P. EBIC and IBIC Imaging on Polycrystalline CdTe. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* (2007) A 576: 5-9.
- [30] EDWARDS, P.R., DUROSE, K. BEIER, J. CAMPO, M. e BONNET, D. A comparative EBIC study of CdTe solar cell activation using $CdCl_2$ and Cl_2 . *Thin Solid Films* (2001) 387, 18-191.
- [31] KIRSHNAKUMAR, V., SPATG, B. DROST, C., KRAFT, C., SIEPCHEN, B. DE-LAHOY, A., TANB, X., CHIN,K., PENG, S., HIRSCH, D. ZYWITZKI, O., MODES, T., e MORGNER, H. Close spaced sublimation deposition of CdTe layers with process gas oxygen for thin film solar cells. *Thin Solid Films* (2017) 633, 112–117.
- [32] EDRI, E. *et al.* Elucidating the charge carrier separation and working mechanism of $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ perovskite solar cells. *Nature Communications* (2014) 5:3461 .

- [33] ITO, S. *et al.* Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10% *Thin Solid Films* (2008) 516-14: 4613–4619.
- [34] CHEN, J. *et al.* An oleic acid-capped CdSe quantum-dot sensitized solar cell. *Appl. Phys. Lett* (2009) 94: 153115.
- [35] GIANNUZZI, L.A. e STEVIE, F.A. INTRODUCTION TO FOCUSED ION BEAMS - Instrumentation, Theory, Techniques and Practice. Springer, 2005.
- [36] CASINO (monte CARlo SIMulation of electroNs in sOlids) disponível em www.gel.usherbrooke.ca/casino
- [37] ZIEGLER, J.F. TRIM (the Transport of Ions in Matter) disponível em www.srim.org
- [38] Manual do Nano manipulador AutoProbe 200 da empresa Omniprobe (2013).
- [39] Manual do software DISS5 da empresa Point Electronic versão 5.9.9.1 (2012).
- [40] CULLITY, B.D. Elements of X-ray diffraction, 3rd edition, Addison Wesley, Reading MA, USA, 1972.
- [41] HULL, R. Properties of crystalline silicon *INSPEC, the Institution of Electrical Engineers*, London, 1999.
- [42] DECKERS, J. *et. all.* Comparing n- and p-type polycrystalline silicon absorbers in thin-film solar cells. *Thin Solid Films* 579 (2015) 144–152.
- [43] CORKISH, R. PUZZER, T., SPROUL, A.B, LUKE K.L e HEISER, G. Electron-Beam-Induced Current Studies of Grain Boundaries in Solar Cells. *Proceedings of Solar '97 - Australian and New Zealand Solar Energy Society* (1997) 108.
- [44] ERANNA, G. Crystal Growth and Evaluation of Silicon for VLSI and ULSI. 1st. ed. CRC Press, 2015.
- [45] DONOLATO, C. On the Theory of SEM Charge Collection Imaging of Localized Defects in Semiconductors. *Optik* (1978) 52, 19-36.
- [46] LAUSCH. D, WERNER, M., BREITENSTEIN, O., SWATEK, J., SCHNEIDER, J., HAGENDORF, C. Non-destructive p-n junction testing on thin film solar cells. *26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition* (2011) 2784-2787.

- [47] KABADAYI, O. The channeled stopping powers of Boron ions and range calculations in Si. *Czechoslovak Journal of Physics* (2004) Vol. 54, No. 4.
- [48] KONG, F., DAI, S. e JIAWANG, K. review of Recent Progress in Dye-Sensitized Solar Cells. *Advances in OptoElectronics* (2007) 75384-13.
- [49] LEE S.W., AHN K.S., ZHU K. NEALE N.R. e FRANK A.J. Effects of $TiCl_4$ treatment of nanoporous TiO_2 films on morphology, light harvesting, and charge-carrier dynamics in dye-sensitized solar cells. *J Phys. Chem.* (2012) C116:21285–90.

