

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Física

Métodos de Medida da Velocidade de Recombinação de Superfície para Células Solares

Ricardo A. Z. Razera

Porto Alegre, Dezembro de 2015

Sumário

| | |
|---|----|
| 1. Introdução | 5 |
| 1.1. Objetivos e Justificativa | 6 |
| 2. Física da Célula Fotovoltaica | 8 |
| 2.1. Células Solares | 8 |
| 2.2. Tempo de Vida | 12 |
| 2.3. Dependências do Tempo de Vida com as Características da Lâmina de Silício | 14 |
| 2.4. Recombinação de Superfície | 16 |
| 3. Métodos de Medida e Análise do Tempo de Vida e da SRV | 18 |
| 4. Instrumentação e Metodologia | 23 |
| 4.1. Instrumentação - <i>Photoconductance Decay</i> | 24 |
| 4.2. Preparação das amostras | 28 |
| 4.3. Processo de medida de lâminas através da imersão em HF | 30 |
| 4.4. Processo de medida de lâminas com espessuras diferentes | 32 |
| 5. Resultados e Discussões | 34 |
| 5.1. Medidas com Imersão em HF | 34 |
| 5.1.1. Lâminas <i>as-cut</i> | 34 |
| 5.1.2. Lâminas texturadas e com limpeza em RCA2 | 35 |
| 5.1.3. Lâminas oxidadas termicamente | 36 |
| 5.2 Medidas com lâminas de espessuras diferentes | 38 |
| 5.2.1. Lâminas <i>as-cut</i> | 38 |
| 5.2.2. Lâminas texturadas e com limpeza em RCA2 | 39 |
| 5.2.3. Lâminas com filmes de TiO ₂ | 41 |
| 5.2.4. Lâminas oxidadas termicamente | 42 |
| 6. Conclusões | 44 |
| Referências | 46 |

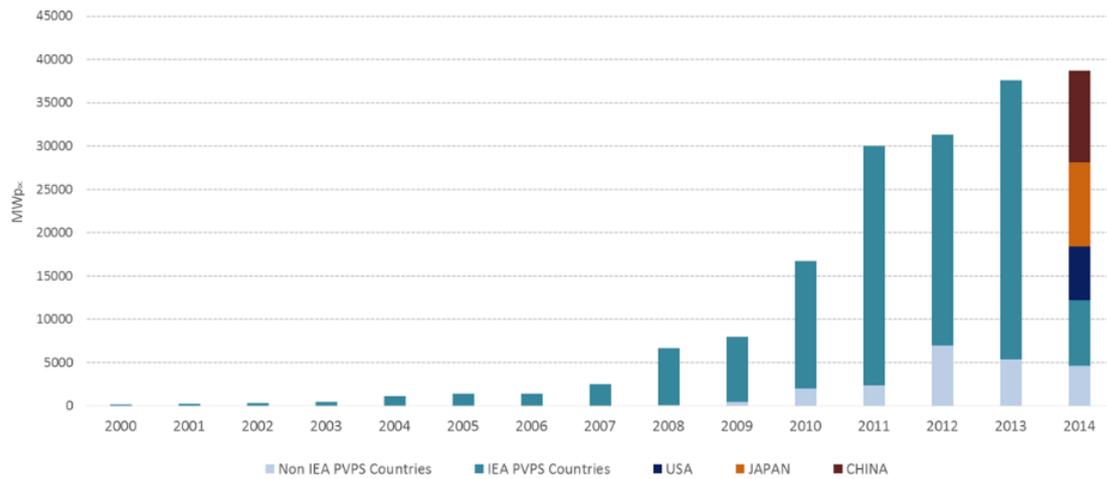
1. Introdução

Células solares (CS) são dispositivos que convertem a energia dos fótons emitidos pelo Sol em energia elétrica. Além disto, fazem isto de forma direta, diferentemente do restante das tecnologias atuais. Com exceção da tecnologia fotovoltaica (PV, do inglês *photovoltaics*), todas as outras formas de conversão de energia se baseiam em fazer uma turbina girar, e assim movimentar um ímã perto de uma bobina condutora, produzindo a corrente elétrica desejada. Em contrapartida, as células fotovoltaicas transformam a energia provinda do Sol em energia elétrica sem nenhuma parte mecânica móvel; a corrente produzida é resultado direto da incidência de luz no dispositivo.

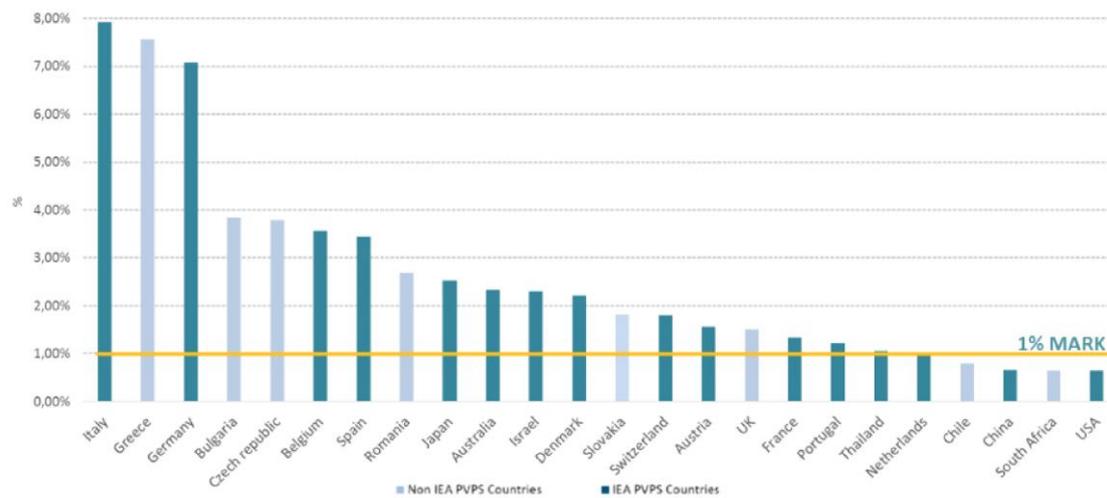
Esta característica confere à tecnologia PV algumas vantagens fundamentais em relação às demais tecnologias de produção de energia. Em primeiro lugar, diz-se que energia PV é completamente limpa, no sentido de não produzir poluição e nem interferir em ecossistemas ao redor das suas instalações. Além disso, a tecnologia se apresenta como uma solução prática para o atual problema de *energy harvesting*, onde é necessário produzir energia em locais remotos (que não possuem acesso a rede elétrica) como algumas zonas rurais e o espaço. De fato, a principal forma de alimentar os satélites é com painéis solares.

No entanto, apesar das qualidades mencionadas, a tecnologia PV ainda não é a principal forma de gerar energia elétrica no mundo. É verdade que em muitos países a energia solar ocupa uma fração considerável da matriz energética do país (Fig. (1)). Porém, em níveis mundiais, está claro que a tecnologia ainda está na sua infância. Isto é devido a um único motivo: custo. A tecnologia PV ainda não é uma forma economicamente viável de se produzir energia na maioria dos países.

É imprescindível, portanto, a obtenção de células solares eficientes e de baixo custo. Atualmente, o mercado de células solares é dominado quase exclusivamente pela tecnologia de silício mono ou multicristalino (a exceção são as células solares usadas nos satélites, que geralmente utilizam semicondutores III-V; mas este mercado é muito menor do que o de células solares para uso terrestre). Portanto, neste trabalho, o foco será dado a células solares de silício monocristalino.



(a)



(b)

Figura 1: (a) Quantidade absoluta de energia PV instalada em cada ano desde 2000. (b) Fração da matriz energética de cada país referente à energia solar em 2014. Gráficos retirados da referência [13].

1.1. Objetivos e Justificativa

Devido à forte relação entre tempo de vida e SRV com a eficiência final das células solares, uma medida precisa destes parâmetros é de extrema relevância para o desenvolvimento da tecnologia PV. Em geral, no entanto, as medidas destas grandezas resultam em um único parâmetro, o tempo de vida efetivo, que é uma combinação do tempo de vida do *bulk* com a SRV.

Porém, para o desenvolvimento da superfície das células solares, uma medida isolada da SRV se torna necessária para que se possa analisar este parâmetro sem a influência do

tempo de vida do *bulk*. Logo, para estudos de passivação de superfície, por exemplo, um método prático e preciso para determinar a SRV, e não τ_{eff} , é imprescindível.

Com estas considerações, o objetivo do projeto é obter um método prático, rápido e preciso de medir a SRV; isto é, um modo que possa ser aplicado rotineiramente em um laboratório ou indústria que manipule lâminas de silício. A ênfase será dada para a medição da SRV de células solares de silício monocristalino; porém, a princípio, a medida pode ser realizada em qualquer lâmina de qualquer semicondutor, mesmo que seu propósito não seja a de aplicação em PV.

2. Física da Célula Fotovoltaica

2.1. Células Solares

A grande maioria das células solares é constituída de uma junção $p-n$. Uma junção $p-n$ é uma união de materiais com diferentes níveis de Fermi, um com nível de Fermi acima do nível intrínseco (lado n), e outro abaixo (lado p), como mostrado na Fig. 2(a). A causa dos níveis de Fermi destes materiais não estarem no centro do gap é justamente a dopagem do semiconductor (neste caso, silício). Quando estes dois materiais estão unidos, os elétrons do lado n próximos da região da junção se recombinam com as lacunas do lado p , até que os níveis de Fermi se alinhem, como na Fig. 2(b).

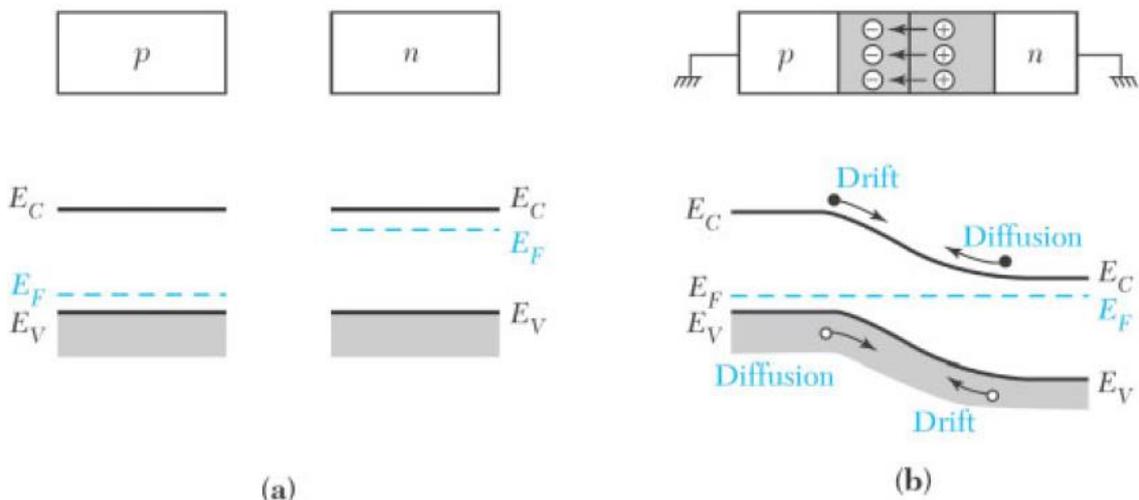


Figura 2: (a) Diagrama de bandas de semicondutores tipo p e tipo n uniformemente dopados. (b) Diagrama de bandas de uma junção $p-n$. Também estão indicados o campo elétrico resultante e as correntes presentes na região de depleção. Figura retirada da referência [1].

Na Fig. 2(b), vemos que as bandas do material foram forçadas a se curvar para que os níveis de Fermi de cada lado fossem alinhados. Esta curvatura corresponde a uma diferença de potencial (i.e., a um campo elétrico). Microscopicamente, este campo é resultado da formação de íons positivos quando os elétrons deixaram o lado n e íons negativos quando as lacunas deixaram o lado p . Vemos que essa região possui cargas fixas, mas não possui cargas móveis, pois o campo elétrico formado retira rapidamente quaisquer lacunas ou elétrons que estejam ali presentes. Esta região é chamada *zona de depleção*.

A análise do equilíbrio termodinâmico da junção $p-n$ é realizada observando que existem duas correntes em jogo na zona de depleção. Uma corrente é de difusão, causada pela diferença de concentração de elétrons e lacunas nos lados n e p (corrente devido aos

portadores majoritários). A outra é de deriva, causada pelo campo elétrico da junção, que movimenta os elétrons do lado p para o lado n e lacunas do lado n para o p (corrente devido aos portadores minoritários). O equilíbrio desta junção se dá quando as correntes de difusão e de deriva são iguais, fazendo com que não haja corrente resultante.

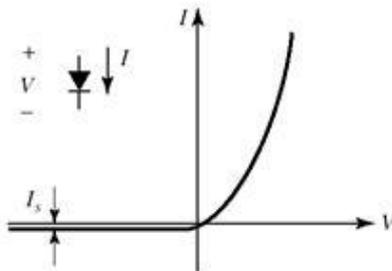
Com esta condição, então, pode-se deduzir quanto larga a zona de depleção deve ser para que a corrente de difusão seja pequena o suficiente para se igualar à de deriva¹. A largura, W , obtida por este procedimento é dada por

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon (N_A + N_D)}{q N_A N_D} (V_{bi} - V_a)} \quad (2.1)$$

onde ε é a permissividade elétrica do silício, q é a carga do elétron, N_A (N_D) é a concentração de aceitadores (doadores) no lado p (n), V_{bi} é a *built-in voltage* da junção (tensão correspondente ao campo elétrico da zona de depleção) e V_a é a tensão aplicada na junção (positiva no sentido de p para n).

Vemos através desta equação que, ao aplicarmos uma tensão positiva na junção (i.e., $V_a > 0$), a largura da zona de depleção é reduzida. Nesta situação, então, a corrente de difusão é aumentada drasticamente, mas a corrente de deriva não se altera apreciavelmente, pois esta é relacionada aos portadores minoritários que são gerados próximos à zona de depleção. Portanto, a junção começa a conduzir corrente (de difusão, no sentido p para n) e não se encontra mais num estado de equilíbrio termodinâmico.

Por outro lado, se aplicarmos uma tensão negativa ($V_a < 0$), a largura da zona de depleção aumentará. Isto fará apenas com que a corrente de difusão diminua, sem alterar sensivelmente a corrente de deriva. Portanto, nesta situação, a corrente que atravessa o dispositivo é muito próxima de zero, pois a corrente de deriva é dada por portadores minoritários, que estão em concentrações muitas ordens de grandeza menor. Além disso, esta pequena corrente é no sentido reverso, de n para p . Esta corrente é chamada *corrente de fuga*. Um gráfico típico da relação I-V de uma junção $p-n$ está mostrado na Fig. 3.



¹ As deduções das equações desta seção, assim como uma discussão mais detalhada sobre o assunto, podem ser encontradas em diversas referências, como [1-4].

Figure 3: Gráfico típico da relação entre corrente e tensão de uma junção $p-n$, em unidades arbitrárias.

O princípio de funcionamento de uma célula solar está contido na discussão sobre as correntes de uma junção $p-n$. Quando radiação eletromagnética incide sobre a junção, muitos elétrons são excitados da banda de valência para a de condução (em ambos os lados da junção). Supondo então que a concentração de portadores majoritários em cada lado seja igual a concentração de dopantes, que pode ser, por exemplo, da ordem de 10^{14} cm^{-3} no lado p e 10^{19} cm^{-3} no lado n , e usando a equação referente ao equilíbrio termodinâmico,

$$np = n_i^2 \approx 10^{20} \text{ cm}^{-6} \quad (2.2)$$

(para silício, onde $n_i \approx 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ em $T = 300 \text{ K}$), pode-se encontrar a concentração de portadores minoritários. Assim, no lado p haverá 10^6 cm^{-3} elétrons e no lado n haverá 10 cm^{-3} lacunas.

Supondo agora que a radiação do sol seja capaz de gerar, por exemplo, 10^{13} pares elétron-lacuna por cm^3 (em injeção baixa), as concentrações de minoritários aumentarão em muitas ordens de grandeza, mas as de majoritários não sofrerão grandes alterações:

$$n_p = 10^6 \rightarrow n_p = 10^6 + 10^{13} \approx 10^{13} \text{ cm}^{-3}$$

$$n_n = 10^{19} \rightarrow n_n = 10^{19} + 10^{13} \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$

e

$$p_n = 10 \rightarrow p_n = 10 + 10^{13} \approx 10^{13} \text{ cm}^{-3}$$

$$p_p = 10^{14} \rightarrow p_p = 10^{14} + 10^{13} \approx 10^{14} \text{ cm}^{-3}, \quad (2.3)$$

onde n_p , n_n , p_n e p_p se referem a, respectivamente, elétrons no lado p , elétrons no lado n , lacunas no lado n e lacunas no lado p .

Como a concentração de majoritários não foi alterada sensivelmente, a corrente de difusão não será afetada pela incidência de radiação. No entanto, a concentração de minoritários foi aumentada em muitas ordens de grandezas, e, portanto, a corrente de deriva será enormemente intensificada. Quando a junção está sob incidência de radiação, então, a corrente de deriva (que é no sentido reverso) aumenta, de forma que a curva I-V de uma junção $p-n$ iluminada fica da forma da Fig. 4.

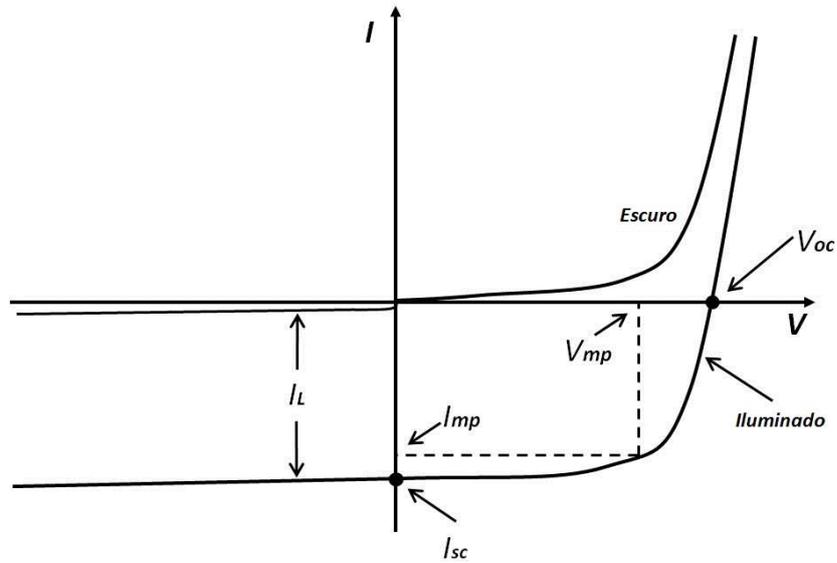


Figura 4: Comparação entre a curva IV de um diodo iluminado e no escuro, em unidades arbitrárias. Os pontos de máxima potência, de curto-circuito e de circuito aberto (a serem definidos matematicamente abaixo) também estão indicados.

A relação geral entre tensão aplicada e a densidade de corrente total, J , em uma junção $p-n$ iluminada é dada pela *Equação de Shockley*, com um termo adicional referente a fotocorrente, J_L , gerada:

$$J = J_0 \left[e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right] - J_L \quad (2.4)$$

onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e J_0 é a corrente de saturação do diodo no escuro, dada por

$$J_0 = q \left[\frac{D_p p_n}{L_p} + \frac{D_n n_p}{L_n} \right], \quad (2.5)$$

onde D_p (D_n) é a constante de difusão das lacunas (elétrons), L_p (L_n) é o comprimento de difusão das lacunas (elétrons) e n_p e p_n são calculadas como se a junção estivesse no escuro.

O gráfico da Fig. 4 é extremamente importante no contexto de células solares. A partir dele, são definidas muitas grandezas de interesse e obtém-se parâmetros importantes em relação à qualidade da célula. Primeiramente, define-se *tensão de circuito aberto*, V_{oc} , como a tensão que existe entre os terminais da célula quando esta não está conectada em nada (e, portanto, não há corrente passando pelo dispositivo). Fazendo $J = 0$ na equação (2.4), obtém-se

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{J_L}{J_0} + 1 \right). \quad (2.6)$$

Também é definida a *densidade de corrente de curto-circuito*, J_{sc} , que é a corrente que passa pelo dispositivo (normalizada pela área da célula) quando os seus terminais são colocados em curto-circuito (e, portanto, a diferença de potencial entre eles é nula). Fazendo $V = 0$ em (2.4), obtém-se

$$J_{sc} = -J_L \quad (2.7)$$

A região de interesse da curva I-V de uma célula solar é limitada entre os pontos de definição de V_{oc} e J_{sc} . Isto é porque apenas no quarto quadrante da Fig. 4 é que a célula está de fato absorvendo energia, e não dissipando, pois apenas neste quadrante o produto $P = IV$ é negativo. Nesta região, também é definido o ponto de máxima potência, que corresponde a um certo valor V_{mp} e J_{mp} na equação (2.4) que maximizam a potência gerada pela célula.

O ponto de máxima potência está situado no “joelho” da Fig. 4. Isto significa que $V_{mp} < V_{oc}$ e $J_{mp} < J_{sc}$. Pode-se observar, portanto, que quanto mais “retangular” a curva da Fig. 3 for (i.e., quanto mais próximo V_{mp} for de V_{oc} e J_{mp} de J_{sc}), maior será a potência máxima que pode ser gerada pela célula. Isto nos leva a introduzir o chamado *fator de forma* (FF), dado por

$$FF = \frac{V_{mp}I_{mp}}{V_{oc}I_{sc}}, \quad (2.8)$$

que é a razão entre a potência máxima que a célula pode gerar e a potência correspondente a maior tensão e maior corrente que a célula pode produzir, V_{oc} e I_{sc} ². *No entanto, veja que não é possível fazer com que a célula produza um potência de $P = I_{sc}V_{oc}$, e, inclusive, se a célula estiver conduzindo uma corrente elétrica igual a I_{sc} ou produzindo uma tensão igual a V_{oc} , a potência gerada é zero.*

Finalmente, é definida a eficiência de uma célula solar, η :

$$\eta = \frac{P}{GA} = \frac{V_{mp}I_{mp}}{GA} = \frac{V_{oc}I_{sc}FF}{GA} \quad (2.9)$$

onde P é a potência produzida pela célula, A é a área da célula e G é a irradiância causada pelo Sol (aproximadamente $1000 \frac{W}{m^2}$ em locais tipicamente ensolarados).

2.2. Tempo de Vida

² Note que, a partir de V_{oc} , um aumento de corrente não leva a um aumento significativo de tensão, e por isso é possível afirmar que V_{oc} é a maior tensão que a célula consegue produzir. O raciocínio análogo para I_{sc} também é válido, de forma que I_{sc} é a maior corrente que se pode gerar pela célula.

Como visto na seção anterior, a eficiência de uma célula solar está diretamente relacionada com a tensão de circuito aberto, a corrente de curto circuito e o fator de forma. O FF é uma medida de “quão exponencial” é a curva I-V da célula (quão próxima a célula é de uma junção $p-n$ ideal), e é tão próximo de 1 quanto menor for a resistência em série e maior for a resistência em paralelo da célula. Formas de manipular este parâmetro durante a fabricação das células podem ser encontradas, por exemplo, em [5], e não serão discutidas aqui.

A tensão de circuito aberto, dada pela equação (2.6), é afetada diretamente por três parâmetros: a temperatura em que a célula se encontra, a corrente de fuga da junção e a fotocorrente gerada, que é igual em módulo à corrente de curto-circuito (equação (2.3)). A temperatura da célula, em geral, não pode ser controlada de forma rigorosa, e depende do ambiente em que ela se encontra e da quantidade de radiação chegando do Sol.

A corrente de saturação, por outro lado, pode ser controlada durante o processo de fabricação das células. Pela equação (2.6), pode-se ver que, para fazer V_{oc} ser o maior possível, é necessário fazer J_0 ser o menor possível.

A equação (2.5) pode ser reescrita na forma

$$J_0 = q \left[\sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} p_n + \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n}} n_p \right] \quad (2.10)$$

onde τ_p e τ_n são os *tempos de vida* das lacunas e dos elétrons, respectivamente. O tempo de vida se refere ao tempo médio que um portador minoritário “sobrevive” antes de se recombinar. Para silício monocristalino do tipo Czochralski, os valores típicos de tempo de vida são da ordem de 1 a 100 μs .

A corrente de curto-circuito de uma célula solar depende de diversos fatores, tanto externos ao dispositivo (como a intensidade e o espectro solar) quanto internos (como tempo de vida dos portadores minoritários). De fato, J_{sc} não é nem necessariamente igual a J_L , apesar do que foi obtido na equação (2.7), pois, na dedução desta, não foram consideradas as resistências intrínsecas da célula.

Portanto, em situações reais, raramente é possível obter uma relação fechada para J_{sc} em função dos parâmetros da célula. De qualquer forma, uma discussão detalhada sobre o cálculo da J_{sc} é descrita na referência [6].

É importante enfatizar, no entanto, que este parâmetro é fortemente dependente do tempo de vida dos portadores minoritários. Uma estimativa para J_{sc} pode ser obtida, por exemplo, através da equação

$$J_{sc} \sim qG(L_n + L_p), \quad (2.11)$$

que mostra uma relação direta entre a corrente de curto-circuito e o comprimento de difusão (e, conseqüentemente, com a raiz quadrada do tempo de vida, pois $L = \sqrt{D\tau}$) [7].

Com as equações (2.6), (2.10) e (2.11), pode-se ver que V_{oc} cresce logicamente com o tempo de vida e J_{sc} com a raiz quadrada deste. Esta dependência direta entre V_{oc} e J_{sc} , e, assim, da eficiência, com τ faz com que o tempo de vida seja um parâmetro extremamente importante para caracterizar a qualidade da célula.

De forma intuitiva, esta dependência direta já era esperada. A ideia é que os portadores minoritários gerados pela luz tenham tempo o suficiente para serem extraídos da célula antes de se recombinarem. Se houver recombinação, pares elétron-lacuna serão perdidos e não contribuirão para a corrente gerada. Logo, quanto maior o tempo de vida, maior a eficiência.

2.3. Dependências do Tempo de Vida com as Características da Lâmina de Silício

O tempo de vida dos portadores minoritários depende de quão rápido é o processo de recombinação. Em geral, define-se uma nova variável, chamada taxa de recombinação, U , através da relação

$$U = \frac{\Delta n}{\tau_n} \quad (2.12)$$

onde $\Delta n = n - n_0$ é a variação da concentração de portadores devido a excitação de pares elétron-lacuna pela radiação (uma equação análoga é válida para lacunas no lado n). Então, pode-se encontrar τ_n descrevendo mecanismos pelos quais a recombinação pode acontecer.

Existem três principais mecanismos de recombinação em semicondutores: recombinação radiativa, recombinação Auger e recombinação Shockley-Read-Hall (SRH) (Fig. 5). No silício, a recombinação radiativa pode ser desprezada frente as demais, pois este é um semicondutor de *gap* indireto, e, portanto, a recombinação de um elétron com uma lacuna através da emissão de um fóton requer também a participação de fônons. Isto faz com que o processo seja bastante mais improvável.

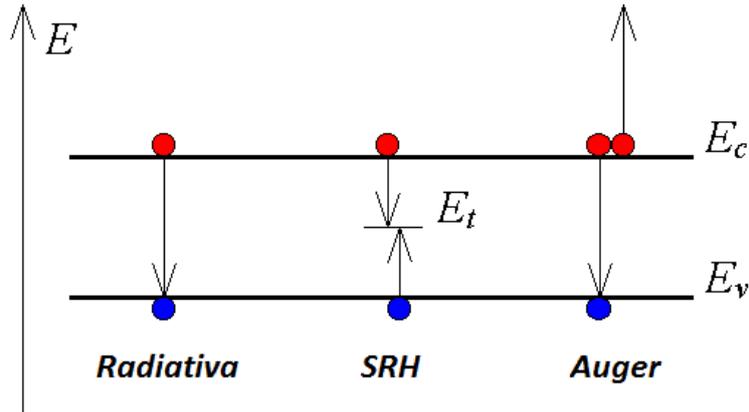


Figura 5: Mecanismos de recombinação em semicondutores.

O mecanismo SRH é característico de regiões que apresentam muitos defeitos e impurezas, pois ele é o efeito dominante em locais que possuem níveis espúrios dentro do *gap*. A velocidade de recombinação para o mecanismo SRH é dada por [8]:

$$U_{SRH} = \frac{np - n_i^2}{\tau_{p0}(n + n_t) + \tau_{n0}(p + p_t)} \quad (2.13)$$

onde τ_{p0} e τ_{n0} são tempos de vida associados ao tipo e densidade do defeito/impureza que causa a recombinação, e dependem de características do defeito/impureza, como seção de choque de captura de elétrons e lacunas. n_t e p_t são as concentrações médias de elétrons e lacunas no nível de energia introduzido pelo defeito/impureza³. O subíndice t destas variáveis significa *trap* (do inglês *armadilha*).

Para lâminas com baixas concentrações de defeitos ou para altos níveis de injeção, a recombinação SRH é bastante inferior em relação à Auger [9,10]. No entanto, sempre deve-se lembrar que, à medida que as lâminas de silício ficam com concentrações de defeitos maiores (e esta é a tendência do mercado, pois lâminas de menor qualidade são mais baratas), o tempo de vida dos portadores pode ser bastante influenciado pela recombinação do tipo SRH.

A recombinação Auger apresenta uma velocidade de recombinação dada por [9]

$$U_{Aug} = C_n(n^2p - n_0^2p_0) + C_p(np^2 - n_0p_0^2) \quad (2.14)$$

para um material tipo n . Uma expressão análoga também é válida para materiais tipo p . C_n e C_p são constantes para o material em questão.

A taxa de recombinação global é, então, a soma das taxas de recombinação dos diferentes mecanismos:

³ É possível mostrar que a pior situação – i.e., a situação que apresenta maior taxa de recombinação – é quando a energia do nível introduzido se encontra no centro do *gap* [8].

$$U_{TOT} = U_{Aug} + U_{SRH} \quad (2.15)$$

o que nos leva a

$$\tau_b^{-1} = \tau_{Aug}^{-1} + \tau_{SRH}^{-1} \quad (2.16)$$

onde o subíndice b se refere a *bulk*. É importante notar que o tempo de vida efetivo que um portador minoritário apresenta na célula solar possui um efeito adicional referente a superfície. Este efeito será contabilizado na próxima seção.

A medida do tempo de vida é realizada na indústria microeletrônica há muito tempo, no intuito de monitorar a qualidade das lâminas. Isto é porque, pelo mecanismo de recombinação SRH, o tempo de vida está diretamente relacionado com a quantidade de defeitos/impurezas presentes na lâmina. Portanto, se deseja-se saber se a lâmina foi contaminada durante algum processo em que passou, basta medir o tempo de vida antes e depois do processo e analisar se este diminuiu ou não. Em caso positivo, a lâmina foi contaminada. Desta forma, a medida do tempo de vida é um método típico de monitorar a contaminação causada por processos do laboratório e a qualidade de lâminas recém compradas.

2.4. Recombinação de Superfície

Para deduzir a equação (2.5), referente à corrente de saturação, foi suposto que a junção é formada em um material infinito. Isto é, não foram consideradas as superfícies do dispositivo, e, assim, não foram levados em conta os efeitos que a largura finita dos lados n e p causam no seu funcionamento. Em outras palavras, as condições de contorno utilizadas foram tais que as concentrações de portadores minoritários em regiões longe da junção são iguais à concentração de portadores minoritários em equilíbrio térmico.

Esta *não* é uma aproximação válida no contexto de células solares, pois o emissor (lado n da junção) é, em geral, consideravelmente menor do que o comprimento de difusão dos portadores minoritários. Além disso, com a diminuição da espessura da lâmina, a superfície da base (lado p) também passa a ter importância mais significativa. Portanto, introduz-se uma nova condição de contorno da forma

$$D_n \left(\frac{\partial(\Delta n(x, t))}{\partial x} \right)_{x=W_p} = S \Delta n(W_p, t) \quad (2.17)$$

(com uma equação análoga para o lado n), onde W_p é a espessura do lado p da junção e S é a velocidade de recombinação de superfície (SRV, do inglês *surface recombination velocity*).

O mecanismo pelo qual os portadores recombinam na superfície é também o SRH [10] (a recombinação na superfície é causada pela enorme quantidade de defeitos presentes nesta). Portanto, espera-se que S possua uma dependência com o nível de injeção na mesma forma da equação (2.13). De fato, em analogia com a definição (2.12), define-se a taxa de recombinação de superfície, U_s , como [10]

$$U_s = S \Delta n_s = \frac{n_s p_s - n_i^2}{\frac{(n_s + n_t)}{S_{p0}} + \frac{p_s + p_t}{S_{n0}}} \quad (2.18)$$

onde o subíndice s significa que os parâmetros são avaliados na superfície e

$$S_{n0} = \sigma_n v_{th} N_{st}, \quad S_{p0} = \sigma_p v_{th} N_{st} \quad (2.19)$$

onde σ_n e σ_p são as seções de choque para captura dos elétrons e lacunas, respectivamente, pelos defeitos da superfície. v_{th} é a velocidade térmica dos portadores (da ordem de 10^7 cm/s para Si em 300K) e N_{st} é a concentração de defeitos na superfície. A equação (2.18) é uma equação fundamental para o estudo da passivação de superfícies de um semiconductor.

Adicionando a taxa de recombinação de superfície na equação (2.15), obtemos o chamado tempo de vida efetivo, τ_{eff} :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{\tau_s} \quad (2.20)$$

onde τ_s é um tempo de vida característico da superfície, definido em analogia à equação (2.12). Na prática, é o tempo de vida efetivo que é medido. A partir desta medida, então, é deduzida a SRV e o tempo de vida do *bulk*. Esta separação entre efeito de superfície e de *bulk* pode ser bastante complicada, dependendo de diversos parâmetros da célula (como nível de injeção, espessura da lâmina e os próprios valores de S e τ_b).

3. Métodos de Medida e Análise do Tempo de Vida e da SRV

Existem dois principais métodos de medida do tempo de vida dos portadores minoritários de semicondutores. O primeiro e mais tradicional é através da medida de foto condutância, onde um pulso de luz excita portadores minoritários e a condutância (que depende diretamente da concentração de portadores através da equação $\sigma = qn\mu_n + qp\mu_p$) é monitorada.

O segundo método é pela medida de refletância de micro-ondas. Novamente, portadores são excitados por um pulso de luz; porém, desta vez monitora-se a refletância da amostra por micro-ondas (que também está diretamente associada a concentração de minoritários, pois apenas elétrons na banda de condução e lacunas na banda de valência são capazes de absorver fótons com energia menor que o *gap*).

Em poucas palavras, a estratégia de ambos os métodos é excitar pares elétron-lacuna e então monitorar o seu decaimento. A equação diferencial que rege esse fenômeno é

$$\frac{\partial(\delta n)}{\partial t} = D_n \frac{\partial^2(\delta n)}{\partial x^2} - \frac{\delta n}{\tau_b}, \quad (3.1)$$

com condições de contorno

$$-D_n \left. \frac{\partial(\delta n)}{\partial x} \right]_{x=W_n} = S \delta n(W_n, t), \quad (3.2)$$

$$D_n \left. \frac{\partial(\delta n)}{\partial x} \right]_{x=-W_p} = S \delta n(W_p, t), \quad (3.3)$$

onde S é a SRV. A equação (3.1) nada mais é do que uma equação de difusão com um termo adicional referente a recombinação (no *bulk*) dos portadores minoritários em excesso. As condições de contorno (3.2) e (3.3) introduzem a recombinação de superfície.

A solução da equação (3.1) é da forma

$$\delta n(x, t) = \sum_m A_m e^{-\left(\frac{1}{\tau_b} + \alpha_m^2 D_n\right)t} \cos(\alpha_m x) \quad (3.4)$$

como pode ser verificado por substituição direta. Na equação (3.4), A_m são constantes que podem ser determinadas a partir da condição inicial $\delta n(x, 0)$ e α_m é a m -ésima solução da equação transcendental [4,12]

$$\tan\left(\frac{\alpha_m W}{2}\right) = \frac{SW}{2D_n} \frac{1}{\alpha_m W/2}. \quad (3.5)$$

Por meio da equação (3.4), pode-se ver que o decaimento da concentração de portadores se dá com um tempo de vida efetivo, τ_{eff} , dado por

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \alpha_m^2 D_n. \quad (3.6)$$

Portanto, em ambos os métodos de medida o parâmetro de saída é τ_{eff} , que possui contribuições tanto do *bulk* (por τ_b) quanto da superfície (por α_m). Um gráfico típico do decaimento da concentração de portadores em função do tempo é mostrado na Fig. 6.

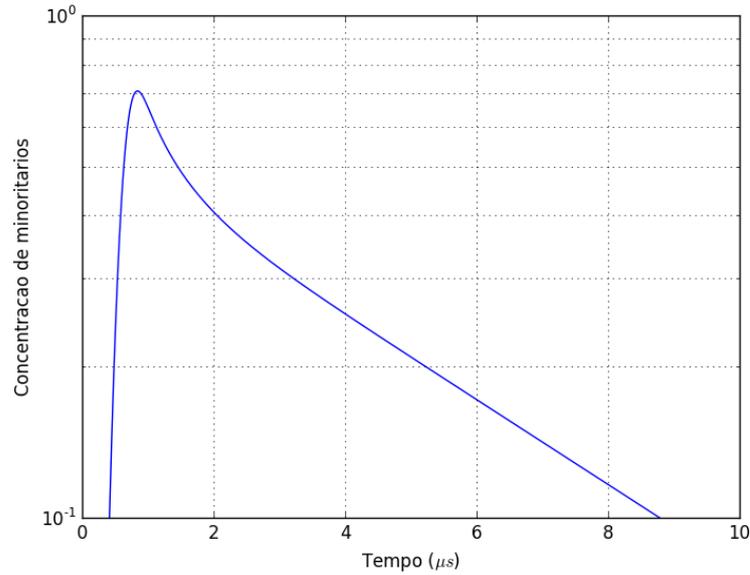


Figura 6: Gráfico típico do decaimento de portadores minoritários após um pulso de luz gaussiano incidir na amostra (com $\tau_b = 100 \mu s$ e $S = 10^6 cm/s$) em $0,5 \mu s$. O tempo de vida em função do tempo pode ser obtido deste gráfico analisando a inclinação da curva em cada instante.

Pode-se ver no gráfico da Fig. 6 que, após os modos de decaimento maiores desaparecerem (a partir de $\sim 2,5 \mu s$), a curva $\log(\delta n)$ vs t passa a ser uma reta. Isto significa que o tempo de vida efetivo assintótico possui contribuição apenas do primeiro modo de decaimento, e é dado por

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \alpha_0^2 D_n \quad (3.7)$$

onde α_0 é a primeira solução de (3.5).

Uma análise da equação (3.5) mostra que para $S \rightarrow 0$ tem-se $\alpha_0 \rightarrow 0$. Consequentemente, segundo a equação (3.6), após os modos de decaimento maiores (isto é, com m maiores do que 1) se extinguirem, restará apenas $\tau_{eff} = \tau_b$. Assim, para uma

superfície que não apresenta recombinação (isto é, com SRV nula) o tempo de vida efetivo assintótico é o próprio tempo de vida do *bulk*.

Na prática, para obter $S = 0$ realiza-se a medida de tempo de vida com a lâmina imersa em ácido fluorídrico (HF), caso em que se sabe que a SRV pode ser desprezada [10]. Assim, realiza-se a medida e extrai-se o tempo de vida do *bulk* através do valor assintótico de τ_{eff} . Sabendo τ_b , então, pode-se medir novamente a lâmina, desta vez a seco, e descobrir a SRV isolando S nas equações (3.5) e (3.6), obtendo:

$$S = \sqrt{D \left(\frac{1}{\tau_{eff}} - \frac{1}{\tau_b} \right)} \tan \left[\frac{W}{2} \sqrt{\frac{1}{D} \left(\frac{1}{\tau_{eff}} - \frac{1}{\tau_b} \right)} \right]. \quad (3.8)$$

O método de medir o tempo de vida em HF pode ser inconveniente ou até inaplicável, dependendo da situação. Uma limitação óbvia do método é, por exemplo, não possibilitar a medida quando filmes estão presentes na superfície da lâmina, pois neste caso o HF simplesmente corroeria tais filmes.

Um método alternativo para medir o tempo de vida, que permite a medida nestes casos, seria utilizar mais de uma lâmina com τ_b e S iguais, porém com espessuras diferentes. Neste caso, haverá duas (ou mais, dependendo de quantas lâminas forem utilizadas) equações independentes relacionando o tempo de vida do *bulk* e a SRV. A limitação desta técnica é, no entanto, a necessidade de preparar lâminas com tempos de vida e SRV iguais, o que pode ser muito difícil de se obter na prática.

Existe ainda um terceiro método de extrair τ_b e S separadamente. Este não requer mais de uma lâmina e nem que esta lâmina seja imersa em HF. O método se baseia na dependência temporal do tempo de vida, i.e., na relação entre os diversos modos de decaimento dos portadores minoritários. Como pode-se ver na Fig. 7, valores diferentes de S resultam em valores diferentes para o tempo de vida efetivo máximo e assintótico.

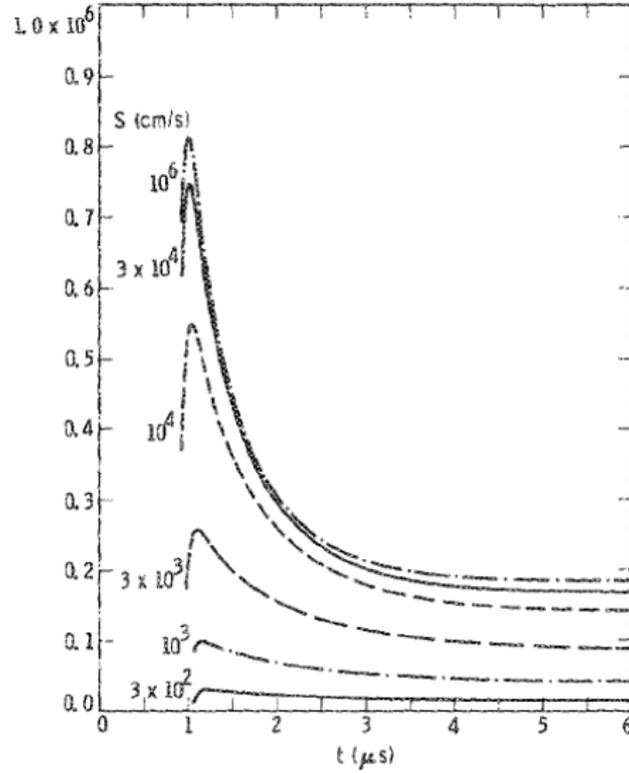


Figura 7: Dependência de $\frac{1}{\tau_s}$ com o tempo para diferentes valores de S . Gráfico retirado da referência [12].

Com os valores assintótico e máximo, $\tau_{eff,a}$ e $\tau_{eff,max}$, é possível extrair os valores desejados de τ_b e S resolvendo o seguinte sistema de equações:

$$\frac{1}{\tau_{eff,a}} = \frac{1}{\tau_b} + \left(\frac{1}{\tau_s}\right)_a$$

$$\frac{1}{\tau_{eff,max}} = \frac{1}{\tau_b} + \left(\frac{1}{\tau_s}\right)_{max} .$$

Subtraindo uma equação da outra, temos

$$\frac{1}{\tau_{eff,a}} - \frac{1}{\tau_{eff,max}} = \left(\frac{1}{\tau_s}\right)_a - \left(\frac{1}{\tau_s}\right)_{max} . \quad (3.9)$$

O lado esquerdo da equação (3.9) é determinado experimentalmente, enquanto o lado direito é uma função dependente apenas de S e que possui forma analítica fechada. Desta forma pode-se isolar S na equação (3.9). Então, utiliza-se este valor nas equações do sistema anterior e obtém-se τ_b [12].

O problema deste método é, no entanto, que a duração do *flash* da lâmpada que excita os portadores minoritários não pode ser maior ou igual ao tempo de vida do *bulk*. Isto é porque, caso seja, a equação (3.1) não é mais válida, e precisa ser ajustada com um termo

referente a geração de minoritários durante a própria recombinação destes. Isto torna toda a análise feita nesta seção inválida. Na prática, com τ_b da ordem de 10 μs ou mais, é recomendado [19] que a lâmpada consiga gerar pulsos de luz com duração da ordem de 1 μs ou menos, o que pode ser uma condição bastante restritiva, exigindo eletrônicas de alta qualidade.

Deve-se mencionar uma aproximação comumente utilizada para as equações (3.5) e (3.6) [20]. Em primeira ordem, pode-se aproximar a função tangente da equação (3.5) como

$$\frac{\alpha_m W}{2} \tan\left(\frac{\alpha_m W}{2}\right) \sim \left(\frac{\alpha_m W}{2}\right)^2. \quad (3.10)$$

Esta aproximação será tão boa quanto menor for o valor de $\frac{SW}{2D_n}$, e portanto a aproximação é válida sempre que $SW \ll 2D_n$. De qualquer forma, sempre é verdade que, em primeira ordem, a equação (3.6) é dada por

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{2S}{W}, \quad (3.11)$$

que de fato é a equação utilizada por muitos autores ao contabilizar o efeito da superfície no tempo de vida da lâmina medida [20]. Por outro lado, se $SW \gg 2D_n$, temos que $\frac{\alpha_m W}{2} \rightarrow \frac{\pi}{2}$ e, portanto,

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{\pi^2 D_n}{W^2}. \quad (3.12)$$

Portanto, quando a SRV é alta o suficiente, pode-se ver que o tempo de vida efetivo não depende de S .

Esta conclusão pode ser entendida de um jeito intuitivo [19]. Quando a velocidade de recombinação de superfície é muito grande, a recombinação dos portadores de carga minoritários na lâmina é limitada pelo tempo de vida da superfície, e não do *bulk*. Para todos efeitos, portanto, pode-se considerar que o tempo de vida do *bulk* é infinito. O tempo de vida efetivo é, portanto, apenas o tempo médio que os portadores minoritários levam para chegar na superfície, onde recombina instantaneamente. Este tempo é dado por

$$\frac{\pi^2 D_n}{W^2}.$$

4. Instrumentação e Metodologia

Os experimentos deste trabalho foram realizados com um equipamento de medida de fotocondutância. Este equipamento se baseia numa técnica de acoplamento indutivo, discutido detalhadamente, por exemplo, nas referências [14,15].

Em essência, o método de acoplamento indutivo é um método de medir a condutância de uma amostra sem que haja contato entre a amostra e o circuito externo. Isto é feito posicionando a amostra em proximidade com uma bobina de um circuito de RF. Isto faz com que, de forma grosseira, a bobina e a amostra formem um transformador, sendo a bobina o circuito primário e a amostra o circuito secundário [15]. Desta forma, quando a resistência do circuito secundário muda (i.e., quando a condutância da amostra muda), a ponte do transformador é desbalanceada e uma mudança de tensão no circuito primário é obtida. Assim, pode-se conectar a mudança de tensão em uma bobina com a condutância da amostra, sem que haja qualquer contato entre circuito de medida e a lâmina de silício. Um desenho ilustrativo deste equipamento está mostrado na Fig. 8 (a).

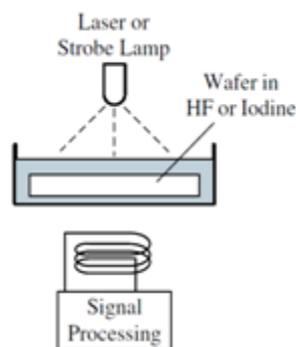


Figura 8: Esquemático ilustrativo do métodos de medida do tempo de vida efetivo de lâminas de silício pelo método de acoplamento indutivo. Imagem retirada da referência [16].

Este capítulo é dedicado à descrição detalhada deste equipamento de medida, da preparação das amostras e dos dois métodos de medida de S que foram utilizados neste trabalho.

4.1. Instrumentação - *Photoconductance Decay*

Muitas variações do método de PCD existem para a medida da fotocondutância de uma lâmina de semicondutor. Uma delas, utilizada neste trabalho, é a *Quasi-Steady-State Photoconductance Decay* (QSSPCD), desenvolvida justamente para a tecnologia fotovoltaica (apesar de não possuir nenhuma restrição em relação a medida de outros dispositivos) [21].

Esta técnica utiliza uma lâmpada que gera pulsos de luz cuja intensidade decai com um tempo característico muitas vezes *maior* do que o tempo de vida dos portadores minoritários. Desta forma, pode-se considerar [16] que a cada instante de tempo do decaimento do pulso a amostra está em estado estacionário. Neste caso, a equação (3.1) deve ser modificada para incluir a geração dos portadores minoritários:

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = D \frac{d^2(\Delta n)}{dx^2} - \frac{\Delta n}{\tau_b} + G, \quad (4.1)$$

onde G é a taxa de geração de pares elétron-lacuna por unidade de área e por unidade de tempo.

Além disso, assumindo que estamos em estado de equilíbrio em relação a quantidade de minoritários, haverá um balanço entre geração e recombinação. Em outras palavras, em estado estacionário é possível desprezar as derivadas temporais e espaciais da equação (4.1). Portanto,

$$\tau = \frac{\Delta n}{G}. \quad (4.2)$$

No entanto, é importante notar que o tempo de vida da equação (4.2) não é o mesmo da equação (4.1); o da equação (4.2) se refere ao tempo de vida no estado estacionário, e, portanto, possui contribuições tanto do *bulk* quanto da SRV, através da equação (3.6). A desvantagem óbvia deste método é que ele invalida a medida da SRV através do terceiro método descrito no capítulo 3 (pois, no estado estacionário, apenas o primeiro modo de decaimento ainda está presente). Este método, portanto, não foi utilizado neste trabalho.

O processo de medida pode ser resumido em 5 passos:

- 1. Incidir na amostra um pulso de luz com decaimento “lento”** (i.e., com tempo característico muito maior do que o tempo de vida dos minoritários). Isto faz com que a quantidade de excesso de minoritários esteja sempre em estado estacionário em relação a recombinação e geração dos pares elétron-lacuna.

2. **Medir simultaneamente a condutância da amostra e a intensidade do *flash* de luz como função do tempo.** Cada instante de tempo corresponde a um estado estacionário levemente diferente para cada nível de injeção. A condutância é medida com o acoplamento indutivo, enquanto a intensidade do *flash* é medida com um sensor de luz calibrado.
3. **Converter a condutância medida para uma concentração média de excesso de minoritários, Δn , para cada instante de tempo.** Isto é realizado através da equação $\sigma = q(\mu_n n + q\mu_p p)$, onde σ é a condutividade.
4. **Converter a intensidade do *flash* medida em uma taxa de geração, G , de pares elétron-lacuna em cada instante de tempo.** A conversão é realizada com o sensor de luz calibrado (aqui, foi utilizado uma célula solar padrão). Isto requer, também, uma estimativa da quantidade de luz absorvida pela amostra. Esta estimativa pode ser obtida sabendo a refletância da amostra.
5. **Calcular o tempo de vida, τ , como função do nível de injeção, através da condição de estado estacionário, equação (4.2).**

Esta variação da técnica de PCD confere algumas vantagens em relação a técnica padrão discutida no capítulo 3 (normalmente chamada de *Transient PCD*, indicando que a medida é feita em estado transiente, e não estacionário [22]). Entre elas, estão os fatos de que 1) ela resulta em medidas de tempo de vida em função do nível de injeção, informação que não pode ser obtida com as demais técnicas [21]; e 2) que a medida é realizada em estado estacionário, e, portanto, não é necessário incluir a dependência espacial da concentração de minoritários no modelo, facilitando a análise.

Por outro lado, a técnica possui uma desvantagem clara, que está no fato de ser necessário conhecer a taxa de geração G na amostra. Consequentemente, precisa-se saber a refletância, R , e o coeficiente de absorção, α , da amostra, para que se saiba a fração dos fótons incidentes que é de fato absorvida. Felizmente, estes dois parâmetros são facilmente encontrados na literatura [7] devido ao vasto domínio da tecnologia de silício. Para uma lâmina polida sem filmes depositados, por exemplo, a fração de fótons incidentes absorvidos (assumindo espectro solar) é de $f_{abs} \approx 0,6$. Sabendo o fluxo de fótons incidentes, N_{ph} , que depende apenas das características da lâmpada, calcula-se G através da equação

$$G = \frac{N_{ph} f_{abs}}{W}, \quad (4.3)$$

onde W é a espessura da lâmina.

O equipamento utilizado neste trabalho foi um WCT-120 *Photoconductance Lifetime Tester*, Sinton®, equipado de uma lâmina de xenônio e um filtro passa-alta de 700 nm. O tempo característico de decaimento da lâmpada era de 2 ms. Através de medidas repetidas de uma mesma lâmina, estimou-se que a precisão do equipamento é de 5%. Uma foto do equipamento está mostrada na Fig. 9.



Figura 9: Foto do equipamento de medida de PCD através do método de QSSPCD utilizado neste trabalho.

Um diagrama ilustrativo pode ser encontrado na Fig. 10. O funcionamento do equipamento consiste no acoplamento da lâmina de um semiconductor com um ímã ou eletroímã (na imagem, ferrita) que é controlado por um circuito oscilador. O campo magnético oscilante produz correntes de Foucault na lâmina que, então, faz com que a lâmina aqueça por efeito Joule. A potência absorvida, P_{abs} , é dada por [23]

$$P_{abs} = \frac{V_{prim}^2}{8\pi n^2} \sigma W \quad (4.4)$$

onde V_{prim} é a tensão *rms* no circuito primário, n é o número de voltas na bobina e σ é a condutividade do semiconductor.

Desta forma, a potência absorvida pela amostra é diretamente proporcional ao produto da condutividade pela espessura da lâmina. Esta potência pode ser mantida constante através de um sistema de *feedback*, que força a tensão na bobina a ser constante mudando a corrente fornecida pelo gerador (ou, alternativamente, força a corrente a ser constante

mudando a tensão). Como esta corrente é proporcional à própria potência fornecida pelo gerador e absorvida pela lâmina, temos

$$I = K \frac{V_{prim}}{n^2} \sigma W \quad (4.5)$$

onde K é uma constante de calibração [23]. Com a equação (4.5), nota-se que para obter uma alta sensibilidade é interessante que a tensão de operação seja tão alta quanto factível, e que a bobina do circuito primário possua poucas voltas.

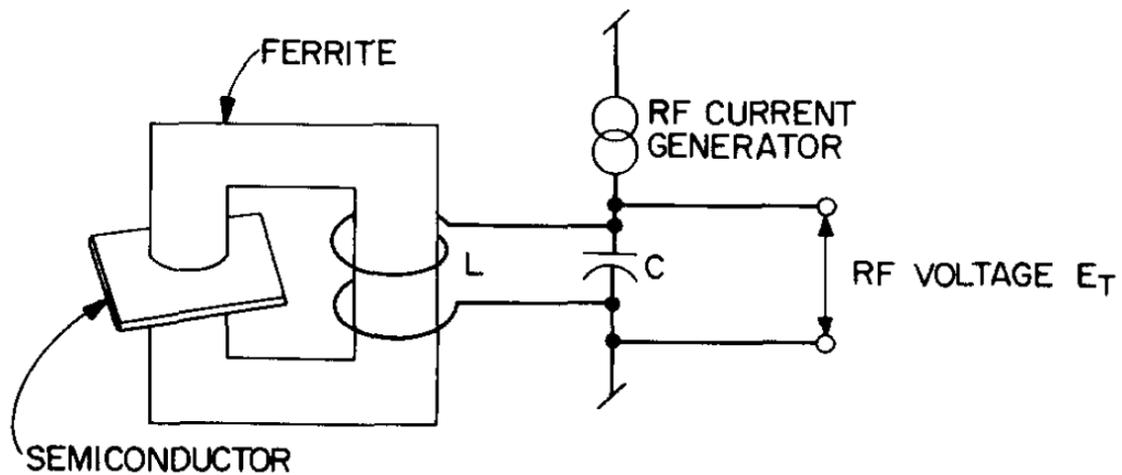


Figura 10: Esquemático ilustrativo das partes funcionais de um equipamento de medida de PCD por acoplamento indutivo. Imagem retirada da referência [23].

É importante notar que foi assumido nas equações anteriores que a espessura da lâmina é muito menor do que o comprimento de penetração das ondas de RF no semicondutor. Esta condição pode ser facilmente verificada se uma frequência de operação apropriada for escolhida [23]. A Fig. 11 contém um gráfico do comprimento de penetração em função da resistividade do material (assumindo $\mu = \mu_0$) para diversas frequências de operação do circuito oscilador.

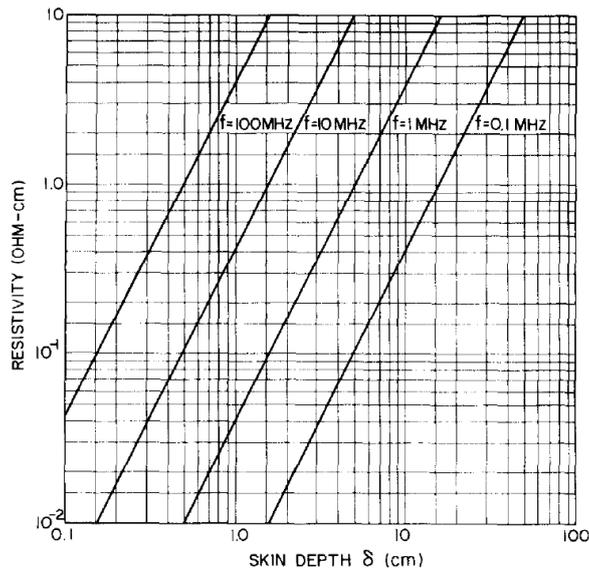


Figura 11: Comprimento de penetração em função da resistividade para diversas frequências de oscilação do circuito primário. Imagem retirada da referência [23].

O equipamento utilizado neste trabalho utilizava uma frequência de 10 MHz, as lâminas possuíam resistividade da ordem de 1 a 10 Ω .cm e a espessura era da ordem de 0,02 a 0,03 cm. Portanto, pode-se ver que esta condição pode ser seguramente satisfeita.

O circuito implementado para os geradores de RF (incluindo valores práticos para os componentes eletrônicos deste circuito), assim como possíveis *designs* para a bobina que controla o eletroímã, pode ser encontrado na referência [23].

4.2. Preparação das amostras

Para validar os métodos propostos no capítulo 3, foram utilizados diversos tipos de amostras, que correspondem a lâminas de silício com modificações diferentes nas suas superfícies. Cada tipo possui combinações diferentes de τ_b e S . Os tipos de amostras utilizados são: 1) lâminas *as-cut* 2) lâminas texturadas com limpeza em RCA2, 3) lâminas texturadas com filme de SiO_2 oxidada termicamente e 4) lâminas texturadas com filme AR de TiO_2 .

A preparação das amostras foi realizada através de processos padrões realizados na indústria de células fotovoltaicas. Para texturação, foi utilizado um ataque químico com solução de hidróxido de potássio (KOH), álcool isopropílico e água deionizada a uma

temperatura de 80 °C. Sabe-se que esse ataque produz uma textura piramidal em lâminas de silício, com altura média das pirâmides de $\sim 6 \mu m$ e base de $\sim 10 \times 10 \mu m^2$ [25].

A oxidação térmica foi realizada em forno convencional de difusão e oxidação. O tempo e a temperatura do processo foram escolhidos de forma a produzir óxidos com espessuras de ~ 70 e ~ 150 nm. O gás oxidante é O_2 (oxidação seca). O tempo de oxidação necessário para fabricar um óxido de determinada espessura numa determinada temperatura é facilmente encontrado através de modelos de oxidação conhecidos [24]; os tempos foram de 30 min e 2 h, para uma mesma temperatura de 1000 °C. Cinco lâminas foram oxidadas para este trabalho e na Tab. 1 são mostradas suas propriedades.

Tabela 1: Propriedades das 5 lâminas oxidadas termicamente para este trabalho. A espessura do óxido foi medida por elipsometria espectral.

| Lâmina | Tipo | Tempo de oxidação (min) | Temperatura de oxidação (°C) | Espessura do óxido (nm) |
|--------|------|-------------------------|------------------------------|-------------------------|
| O-1 | Cz | 30 | 1000 | $82,4 \pm 0,14$ |
| O-2 | Cz | 30 | 1000 | $81,9 \pm 0,13$ |
| O-3 | Cz | 30 | 1000 | $81,5 \pm 0,13$ |
| O-4 | Cz | 120 | 1000 | $150,0 \pm 0,20$ |
| O-5 | Cz | 120 | 1000 | $150,9 \pm 0,21$ |

É de extrema importância notar que a oxidação térmica é um processo que pode alterar o tempo de vida do *bulk* da lâmina. Isto está associado a contaminações das lâminas por impurezas do forno, que difundem para o interior da lâmina quando esta é submetida a altas temperaturas. Devido a este problema, foi necessário medir τ_b após a oxidação, imergindo a lâmina em HF. Como o ácido provoca o *etching* do óxido, este procedimento se torna destrutivo em relação ao óxido criado. De qualquer forma, para fins de medida de S , o procedimento é viável, pois basta medir τ_{eff} quando a lâmina ainda possui óxido, retirar o óxido utilizando HF, e então medir o tempo de vida com a lâmina imersa em HF novamente.

Os filmes de TiO_2 , por sua vez, foram produzidos por meio de evaporação térmica com *e-beam*. Os parâmetros de deposição foram escolhidos para produzir um filme de 70 nm; espessura típica de filmes antirreflexo utilizados em células solares. Os filmes foram depositados em ambas faces das lâminas para que o mesmo S se aplique nas duas superfícies.

As lâminas utilizadas eram de silício monocristalino tipo p (dopagem de base com concentração de $N_D \sim 10^{14}$), orientação {100}, resistividade nominal de $2 \Omega \cdot \text{cm}$, sem processamento prévio e grau de qualidade solar. Foram utilizadas lâminas produzidas por método Czochralski (Cz) e por método *Float-Zone* (Fz). Estes dois tipos de lâmina possuem, em geral, tempos de vida bastante diferentes. Em termos gerais, lâminas Fz possuem menor concentração de oxigênio e menos discordâncias e, por isso, possuem tempos de vida (do *bulk*) bastante superiores às lâminas Cz. Em média, lâminas Cz possuem tempo de vida de 1 a $100 \mu\text{s}$, enquanto lâminas Fz de alta qualidade podem possuir tempos de vida de até 10 ms.

4.3. Processo de medida de lâminas através da imersão em HF

A medida do tempo de vida através da imersão da lâmina em HF foi conduzida através dos seguintes passos:

- 1. Obtenção do zero do equipamento com o recipiente contendo HF.** Nesta etapa, a condutância de base do equipamento é medida sem que a lâmina esteja sobre o equipamento, de forma a obter o zero de condutância contabilizando o efeito do porta-amostra. Assim, as condutâncias medidas posteriormente serão consequência apenas das alterações de condutância da lâmina.
- 2. Imersão da lâmina em HF.**
- 3. Medida do tempo de vida da lâmina,** incidindo o *flash* da lâmpada e monitorando a tensão na bobina que gera as ondas de radio-frequência.

Em relação aos passos 2 e 3, um detalhe importante deve ser mencionado em relação às medidas de tempo de vida de lâminas imersas em HF: sabe-se que este parâmetro possui uma dependência com o tempo de imersão da lâmina no ácido [22]. Isto é resultado do tempo finito que a superfície da lâmina leva para ser completamente passivada.

Um comportamento típico da dependência do tempo de vida com o tempo de imersão da lâmina é mostrado no gráfico da Fig. 12. Nota-se que, após um determinado período, o tempo de vida se estabiliza. Este é tido como o tempo de vida do *bulk* da lâmina, pois nesta situação sabe-se que a velocidade de recombinação de superfície pode ser tão baixa quanto $0,25 \text{ cm/s}$ [20], valor que pode ser desprezado.

Esta dependência temporal está associada com a velocidade em que a reação



acontece. À medida que a superfície do silício vai sendo passivada com os átomos de hidrogênio, a velocidade de recombinação de superfície diminui proporcionalmente (devido às equações (2.18) e (2.19)). Assim, pode-se modelar o fenômeno através da equação diferencial

$$dN_{st} = -kN_{st}dt, \quad (4.7)$$

resultando num comportamento exponencial para a quantidade de *dangling bonds* na superfície do silício e, conseqüentemente, para a SRV. Na equação (4.7), k é a constante da reação (4.6), que foi assumida como sendo uma reação de primeira ordem. Utilizando a equação (3.11), então, temos que o tempo de vida medido deve seguir o seguinte comportamento em função do tempo de imersão da lâmina em HF:

$$\tau_{eff} = \frac{\tau_b}{1 + Ae^{-kt}}. \quad (4.8)$$

Um gráfico desta função é mostrado na Fig. 12(a), e na Fig. 12(b) é mostrado o comportamento medido experimentalmente numa lâmina de silício Cz imersa em HF. Percebe-se a concordância entre os comportamentos das curvas teórica e medida.

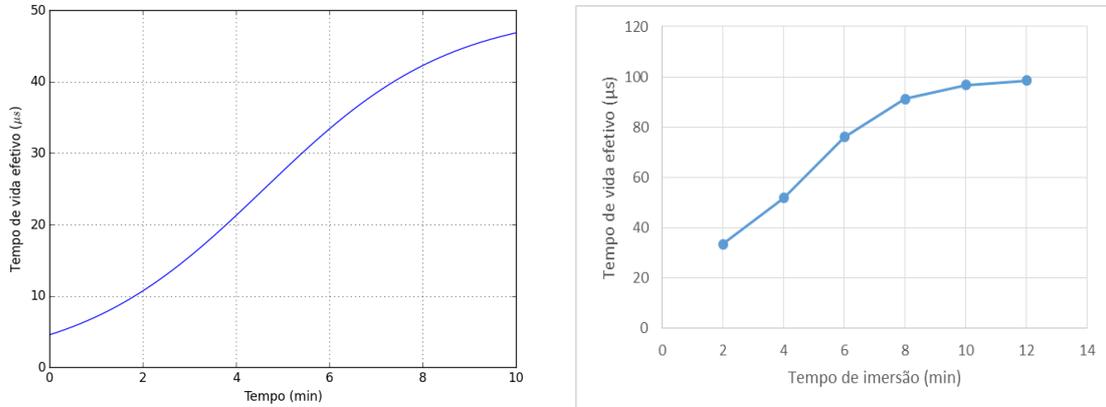


Figura 12: a) Previsão teórica da dependência temporal do tempo de vida efetivo da lâmina ao ser imersa em HF. Este gráfico é obtido utilizando os valores $\tau_b = 50 \mu s$, $A = 0,2 \mu s^{-1}$ e $k = 0,5 \text{ min}^{-1}$, referentes a equação (4.8). b) Valores experimentais obtidos ao medir o tempo de vida efetivo em função do tempo de imersão de uma lâmina de Si.

Por meio da equação (4.8), pode-se concluir que o tempo de vida do *bulk* se equivale ao tempo de vida efetivo quando $t \rightarrow \infty$, isto é, quando o tempo de imersão é grande o

suficiente. Neste trabalho, assumiu-se que a SRV da superfície do silício imersa em HF é zero e, portanto, o tempo de vida assintótico medido é o próprio tempo de vida do *bulk*.

Obtido o tempo de vida do *bulk*, a equação (3.8),

$$S = \sqrt{D \left(\frac{1}{\tau_{eff}} - \frac{1}{\tau_b} \right)} \tan \left[\frac{W}{2} \sqrt{\frac{1}{D} \left(\frac{1}{\tau_{eff}} - \frac{1}{\tau_b} \right)} \right], \quad (4.9)$$

é utilizada para determinar S . Nesta equação, são utilizados os valores da constante de difusão e da espessura da lâmina; para a constante de difusão, foi utilizado o valor tabelado de $D = 27 \text{ cm}^2/\text{s}$ [19], e a espessura foi determinada medindo o peso da lâmina. A medida do peso resulta numa medida da espessura, pois sabendo a densidade do silício ($2,33 \text{ g/cm}^3$) e a área da lâmina ($25\pi \text{ cm}^2$), descobre-se a espessura. Mesmo com o erro associado aos valores utilizados no cálculo, a precisão nas proporções das espessuras é tão alta quanto a precisão na medida do peso. A balança utilizada possuía resolução de 10 mg e as lâminas possuem pesos de 3 a 6 g, o que significa que o erro nas proporções de espessura pode ser estimado como sendo 0,3%. Este erro foi desconsiderado nas análises deste trabalho.

4.4. Processo de medida de lâminas com espessuras diferentes

Para realizar a medida de S através de amostras de espessuras diferentes, foi necessário a obtenção de lâminas com espessuras variadas. Para tal, foi utilizado um ataque químico em CP4 ($\text{HNO}_3:\text{HCOOH}:\text{HF}$ 123:41:16) em diversas lâminas de silício. Sabe-se que esta solução corrói a lâmina em uma taxa de aproximadamente $5 \mu\text{m}/\text{min}$ [25]. Portanto, realizando ataques químicos em tempos diferentes para diversas lâminas, é possível obter as mesmas combinações de τ_b e S para muitas espessuras diferentes.

Após a obtenção de lâminas com espessuras variadas, basta medir o tempo de vida efetivo de cada uma delas. Assumindo que todas possuem os mesmos τ_b e S , pode-se fazer um gráfico de $\frac{1}{\tau_{eff}}$ vs $\frac{2}{W}$ que, segundo a equação (3.11), deve resultar em uma reta com coeficiente linear $\frac{1}{\tau_b}$ e coeficiente angular S .

Este procedimento foi realizado para um mesmo conjunto de 5 lâminas que passaram pelos mesmos processos. Primeiramente, foi realizado o ataque em CP4 em tempos diferentes para cada lâmina, fazendo com elas possuam espessuras diferentes; as espessuras resultantes

de cada lâmina se encontram na Tab. 2. Então, todas elas seguiram pelos mesmos procedimentos como um único conjunto.

Tabela 2: Propriedades das 5 lâminas com espessuras diferentes utilizadas neste trabalho. As espessuras das lâminas foram medidas através da medida de peso.

| Lâmina | Tipo | Tempo de vida efetivo inicial (μ s) | Espessura (μ m) |
|--------|------|--|----------------------|
| X-1 | Fz | 1,5 | 216 |
| X-2 | Fz | 2,2 | 278 |
| X-3 | Fz | 2,1 | 279 |
| X-4 | Fz | 1,7 | 230 |
| X-5 | Fz | 1,9 | 250 |

Obtidas as lâminas com espessuras diferentes, os seguintes passos foram realizados:

1. Medida do tempo de vida efetivo de cada lâmina a seco (este tempo de vida inicial também se encontra na Tab. 2);
2. Texturação das lâminas e limpeza em RCA2;
3. Medida do tempo de vida efetivo de cada lâmina a seco;
4. Deposição de filme antirreflexo de TiO_2 ;
5. Medida do tempo de vida efetivo de cada lâmina a seco.

Desta forma, foi possível medir o valor de S para superfícies *as-cut*, texturada e com filme de TiO_2 . Além disso, pode-se analisar como a superfície muda suas propriedades à medida em que é tratada, já que as mesmas lâminas foram utilizadas em todos estes procedimentos.

5. Resultados e Discussões

5.1. Medidas com Imersão em HF

5.1.1. Lâminas *as-cut*

As medidas das cinco lâminas de Si-Fz *as-cut* são apresentadas na Tab. 3. Estes resultados foram obtidos para uma concentração de minoritários de 10^{14} cm^{-3} . Os valores de S na última coluna da Tab. 3 foram obtidos utilizando a equação (4.9).

Tabela 3: Resultados das medidas de 5 lâminas Fz *as-cut* sem filme passivador. O tempo de vida em HF se refere ao valor assintótico do tempo de vida em função do tempo de imersão.

| Lâmina | Tempo de vida a seco (μs) | Tempo de vida em HF (μs) | Peso (g) | Espessura calculada (μm) | S calculado (cm/s) |
|--------------------|--|---------------------------------------|----------|---------------------------------------|---------------------------------|
| A-1 | 1,5 | 51,1 | 4,20 | 230 | 19656 |
| A-2 | 2,2 | 60,8 | 5,33 | 291 | 11845 |
| A-3 | 2,1 | 16,9 | 5,39 | 295 | 12497 |
| A-4 | 1,7 | 48,0 | 4,49 | 245 | 18822 |
| A-5 | 1,9 | 42,6 | 4,87 | 266 | 14785 |
| Média \pm Desvio | $1,8 \pm 0,3$ | 44 ± 16 | - | - | $(1,6 \pm 0,4) \cdot 10^4$ |

Como esperado, a velocidade de recombinação de superfície de lâminas *as-cut* é bastante alta, da ordem de $2 \cdot 10^4 \text{ cm/s}$. No entanto, é interessante o fato de que o valor de S obtido para estas lâminas é bastante inferior aos valores de referência tidos para lâminas *as-cut*. Em lâminas “cruas”, o valor da SRV geralmente considerado é o seu valor limite, $S \sim 10^6 - 10^7 \text{ cm/s}$. Neste caso, no entanto, obteve-se um valor duas a três ordens de grandeza menor.

Isto é, possivelmente, um resultado do ataque químico inicial em CP4 que foi realizado nas lâminas. Este ataque corrói a lâmina, retirando impurezas e defeitos das suas superfícies que estavam lá depositados. Como a medida do tempo de vida foi feita logo em seguida ao ataque em CP4, pode-se esperar que a superfície resultante possuía uma quantidade menor de impurezas depositadas. Isto corresponde a uma quantidade menor de centros de recombinação de portadores minoritários e, portanto, a um valor de S reduzido.

5.1.2. Lâminas texturadas e com limpeza em RCA2

As medidas das cinco lâminas de Si-Fz texturadas são apresentadas na Tab. 4. (Deve-se enfatizar que estas lâminas são diferentes das anteriores; inclusive, possuem tempo de vida de *bulk* maiores.) Estes resultados foram obtidos para uma concentração de minoritários de 10^{14} cm^{-3} . Os valores de S na última coluna da Tab. 4 foram obtidos utilizando a equação (4.9).

Tabela 4: Resultados das medidas de 5 lâminas Fz texturadas sem filme passivador. O tempo de vida em HF se refere ao valor assintótico do tempo de vida em função do tempo de imersão.

| Lâmina | Tempo de vida a seco (μs) | Tempo de vida em HF (μs) | Peso (g) | Espessura calculada (μm) | S calculado (cm/s) |
|--------------------|--|---------------------------------------|----------|---------------------------------------|-------------------------------|
| T-1 | 1,49 | 192,7 | 3,95 | 216 | 33651 |
| T-2 | 2,07 | 208,1 | 5,09 | 278 | 12534 |
| T-3 | 2,07 | 231,6 | 5,11 | 279 | 12189 |
| T-4 | 1,59 | 301,7 | 4,21 | 230 | 22620 |
| T-5 | 1,79 | 280,2 | 4,58 | 250 | 17191 |
| Média \pm Desvio | $1,8 \pm 0,3$ | $(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^2$ | - | - | $(2,0 \pm 0,9) \cdot 10^4$ |

É importante notar a grande diferença nos valores de tempo de vida a seco e com a lâmina imersa em HF. Isto evidencia a importância da superfície da lâmina no processo de recombinação dos portadores minoritários; a superfície passivada com HF apresenta tempo de vida duas ordens de grandeza maior nestes casos.

Através dos valores obtidos, pode-se avaliar as aproximações sugeridas no final do capítulo 3; se $SW \gg 2D$, a equação

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{\pi^2 D}{W^2} \quad (5.1)$$

é válida; caso contrário, a equação

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{2S}{W} \quad (5.2)$$

é válida.

Nos casos de lâminas imersas em HF, como assumiu-se que S é nulo, a equação (5.2) diz simplesmente que o tempo de vida medido é igual ao tempo de vida do *bulk*, o que de fato

foi a consideração inicial de que o tempo de vida em HF é o próprio τ_b ; este é o resultado trivial.

Avaliando o caso de medida a seco, no entanto, pode-se estimar as aproximações mencionadas acima. Conferindo os valores da Tab. 4, tem-se nestes casos que $2D$ é menor que SW por um fator de aproximadamente 10 e, portanto, pode-se dizer que a equação (5.1) é válida. A Tab. 5 apresenta uma comparação entre o valor do tempo de vida efetivo previsto pela equação (5.1) e os tempos de vida efetivos medidos. De fato, confirma-se que estes estão em concordância.

Conclui-se, assim, que o tempo de vida de lâminas texturadas é limitado quase completamente pelo tempo de difusão dos minoritários até a superfície. Inclusive, notando a diferença entre os valores da terceira e quarta colunas da Tab. 5, pode-se concluir que o tempo de vida do *bulk* é praticamente insignificante, devido a altíssima velocidade de recombinação de superfície.

Tabela 5: Tempo de vida medido e tempo de vida calculado com a equação (5.1). A segunda coluna representa o tempo de associado a difusão dos portadores minoritários até a superfície. A terceira coluna contabiliza, também, o tempo de vida finito do *bulk*.

| Lâmina | Tempo de vida a seco medido (μs) | $\left(\frac{\pi^2 D}{W^2}\right)^{-1}$ (μs) | Tempo de vida previsto pela equação (5.1) (μs) | Varição entre experimental e teórico (%) |
|--------|---|---|---|--|
| T-1 | 1,49 | 1,75 | 1,74 | 14,9 |
| T-2 | 2,07 | 2,90 | 2,86 | 28,6 |
| T-3 | 2,07 | 2,92 | 2,88 | 29,1 |
| T-4 | 1,59 | 1,99 | 1,97 | 19,9 |
| T-5 | 1,79 | 2,35 | 2,32 | 23,7 |

5.1.3. Lâminas oxidadas termicamente

Na Tab. 6, estão mostrados os tempos de vida medidos em lâminas Cz oxidadas termicamente. É válido enfatizar que o tempo de vida do *bulk*, correspondente ao tempo de vida em HF, foi medido *após* a oxidação (o óxido foi retirado com *etching* de HF e uma limpeza em RCA2 foi realizada posteriormente. Então, o tempo de vida em HF foi medido novamente; veja a seção 4.2.). Isto foi realizado desta forma para evitar que erros sejam cometidos em relação a mudanças de τ_b durante o processo de oxidação.

Tabela 6: Resultados das medidas de 5 lâminas Cz oxidadas termicamente. O tempo de vida em HF se refere ao valor assintótico do tempo de vida em função do tempo de imersão. As três primeiras lâminas possuem filme de 80 nm e as duas últimas possuem filme de 150 nm.

| Lâmina | Tempo de vida com óxido, a seco (μ s) | Tempo de vida em HF, após a oxidação (μ s) | Peso (g) | Espessura da lâmina calculada (μ m) | S calculado (cm/s) |
|--------------------|--|---|----------|--|---------------------------------|
| O-1 | 8,4 | 22,1 | 3,44 | 188 | 755,4 |
| O-2 | 7,8 | 22,0 | 3,54 | 193 | 886,8 |
| O-3 | 8,8 | 17,6 | 3,88 | 212 | 654,8 |
| Média \pm Desvio | 8,3 \pm 0,5 | 21 \pm 3 | - | - | (7,7 \pm 1,2).10 ² |
| O-4 | 8,9 | 15,4 | 3,55 | 194 | 487,1 |
| O-5 | 8,3 | 16,4 | 3,47 | 190 | 604,6 |
| Média \pm Desvio | 8,6 \pm 0,4 | 15,9 \pm 0,7 | - | - | (5,5 \pm 0,8).10 ² |

Primeiramente, observa-se que, desta vez, o valor da SRV é bastante reduzido em relação aos valores anteriores. Isto evidencia a passivação provida pelo SiO₂. Pode-se inclusive estimar a redução na quantidade de centros de recombinação das lâminas oxidadas aproximando o valor de S como

$$S \sim v_{th}\sigma N_{st},$$

onde $v_{th} = 1,7 \cdot 10^7$ cm/s é velocidade térmica dos minoritários, $\sigma \approx 10^{-15}$ cm² é a seção de choque de captura e N_{st} é a quantidade de centros de recombinação [20]. Utilizando o valor de S de ~ 600 cm/s obtido, conclui-se que $N_{st} \approx 4 \cdot 10^{10}$, ou seja, que aproximadamente 5 em cada 100.000 átomos de silício não foram completamente oxidados e possuem uma ligação pendente (e correspondem, então, a centros de recombinação).

Observa-se que as duas últimas lâminas, que possuíam óxidos mais espessos, apresentaram uma velocidade de recombinação de superfície levemente menor do que as três lâminas com óxidos mais finos. Porém, espera-se que as interfaces Si-SiO₂ sejam idênticas para todas as cinco lâminas, independente da espessura do filme de SiO₂, e, portanto, deveriam possuir o mesmo S.

Esta passivação adicional leve atribuída a óxidos mais espessos pode ser entendida quando se leva em consideração que, em geral, óxidos mais espessos possuem maiores quantidades de cargas elétricas em seu interior [26,27]. Estas cargas se originam em átomos de Na e K que se alojam no óxido durante a oxidação e, de fato, foram identificadas há bastante tempo durante o surgimento da indústria microeletrônica [26,27].

O motivo de estas cargas ajudarem a passivar a superfície está no fato de que elas curvam as bandas do semiconductor na sua superfície. Isto significa que um campo elétrico se formará nessa região, repelindo portadores minoritários. No entanto, a SRV nada mais é do que o resultado da recombinação dos portadores minoritários nos *traps* da superfície; se a quantidade de um dos tipos de minoritários é reduzida, a taxa de recombinação, e consequentemente S , é reduzida [10].

Portanto, a passivação adicional causada pelas cargas presentes no óxido *não* é consequência da redução de defeitos e impurezas na superfície, mas sim da redução da concentração de um dos tipos de portadores minoritários. De fato, este tipo de passivação é utilizado pela indústria fotovoltaica para criar o chamado *campo retrodifusor* (do inglês *Back Surface Field*, ou BSF), provendo uma passivação adicional da superfície posterior da célula [10].

5.2 Medidas com lâminas de espessuras diferentes

5.2.1. Lâminas *as-cut*

Como as lâminas analisadas nesta seção possuem espessuras diferentes, pode-se montar o gráfico de $\frac{1}{\tau_{eff}}$ vs $\frac{2}{W}$ sugerido na seção 4.4. Para as cinco lâminas *as-cut*, este gráfico está apresentado na Fig. 13, abaixo.

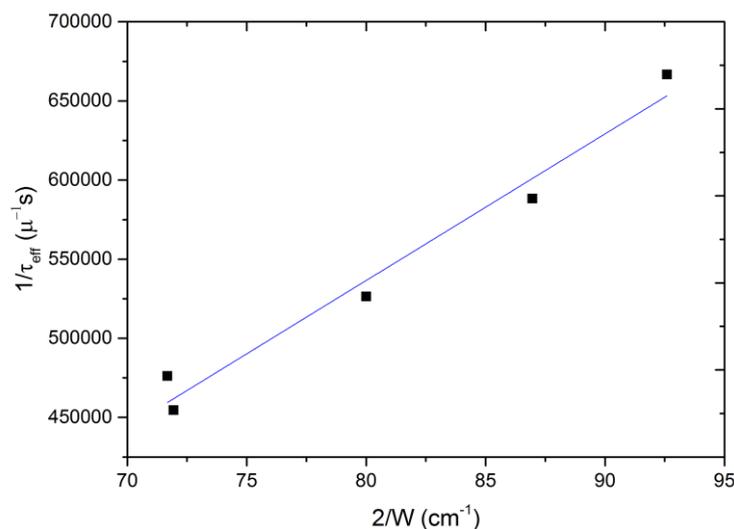


Figura 13: Gráfico de $1/\tau_{eff}$ vs $2/W$. O ajuste linear da curva também é mostrado (reta azul). A equação que correspondente a essa reta é $y = 9268 * x - 204971$.

Analisando a curva obtida, pode-se ver a tendência linear dos pontos experimentais; a qualidade do *fitting* obtida, caracterizada por quão próximo o valor de R^2 é da unidade, é de $R^2 = 0,965$. Este ajuste linear resulta nos seguintes valores para S e τ_b :

$$S = (9,3 \pm 0,9) \cdot 10^3 \text{ cm/s}; \quad \tau_b = (-4,9 \pm 1,7) \mu\text{s}.$$

Primeiramente, deve-se notar que o valor obtido para o tempo de vida do *bulk* não faz sentido físico; este parâmetro é necessariamente positivo. Porém, também deve-se notar que o valor de S para lâminas *as-cut* são bastante elevados, de forma que a solução de primeira ordem, onde expandiu-se a função tangente para chegar na equação (3.11), não é válida. Devido a inconsistência física, portanto, descarta-se este valor obtido para τ_b .

O valor de S , no entanto, é consistente com os valores da seção 5.1.1. Ambos os métodos de medida mostraram que lâminas *as-cut*, com ataque químico em CP4, resultam numa SRV de aproximadamente 10^4 cm/s , o que corrobora com o valor obtido com o método de imersão em HF, onde encontrou-se $S = 1,6 \cdot 10^4 \text{ cm/s}$.

5.2.2. Lâminas texturadas e com limpeza em RCA2

Os resultados utilizados nas discussões desta seção são os mesmos da seção 5.1.2. Porém, a análise mostrada aqui é a da dependência do tempo de vida com a espessura da lâmina. Portanto, a tabela com os resultados das medidas desta seção é a Tab. 4. O gráfico de $\frac{1}{\tau_{eff}}$ vs $\frac{2}{W}$ para as lâminas texturadas está mostrado na Fig. 14.

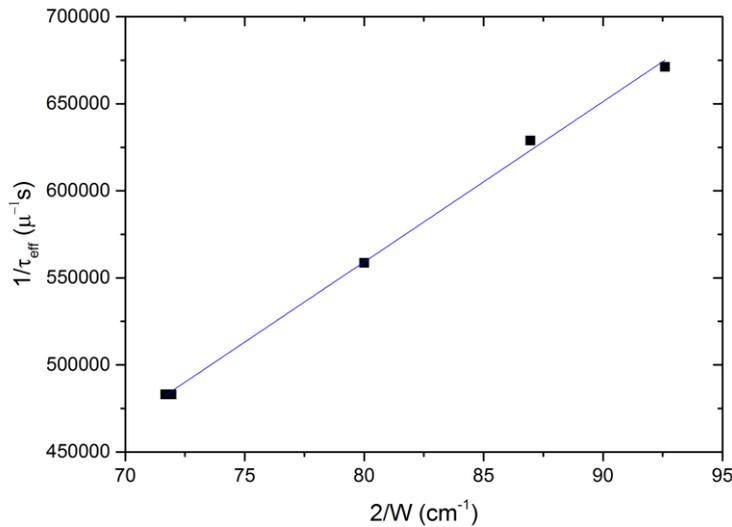


Figura 14: Gráfico de $1/\tau_{eff}$ vs $2/W$. O ajuste linear da curva também é mostrado (reta azul). A equação que corresponde a essa reta é $y = 9210 * x - 177680$.

Novamente a curva obtida apresenta uma tendência linear clara. Desta vez, a qualidade do *fitting* é $R^2 = 0,998$. A reta obtida apresenta coeficiente angular (que corresponde a S) de $(9,2 \pm 0,2) \cdot 10^3 \text{ cm/s}$ e coeficiente linear (que corresponde a $1/\tau_b$) de $(-1,8 \pm 0,2) \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. Novamente, descarta-se o valor resultante para τ_b , pois esta quantidade é necessariamente positiva e o valor obtido foi negativo, o que não faz sentido físico.

Note que as lâminas utilizadas aqui são as mesmas de antes; isto é, o valor de τ_b é o mesmo das lâminas *as-cut* analisadas anteriormente. Portanto, pode-se ver claramente qual é o efeito da texturação das lâminas nas suas superfícies: ao que diz respeito sobre recombinação de portadores minoritários, a superfície não é modificada apreciavelmente e a velocidade com que os minoritários recombina é praticamente a mesma de lâminas *as-cut*.

Também é importante notar que os valores obtidos aqui concordam com a ordem de grandeza de S obtida no outro método de medida, mas eles de fato diferem entre si por um fator de aproximadamente 2: Por imersão em HF, o valor obtido é de $S = 2,0 \cdot 10^4 \text{ cm/s}$ e pela variação de espessura obtém-se $S = 9,2 \cdot 10^3 \text{ cm/s}$. Ao menos em parte, essa variação é, possivelmente, um resultado da aproximação realizada na equação (3.11). Inclusive, contabilizando as incertezas nos valores obtidos, pode-se concluir que os valores de fato corroboram entre si.

5.2.3. Lâminas com filmes de TiO₂

Os resultados das medidas de lâminas com filmes de TiO₂ estão resumidos no gráfico de $\frac{1}{\tau_{eff}}$ vs $\frac{2}{W}$ da Fig. 15, abaixo.

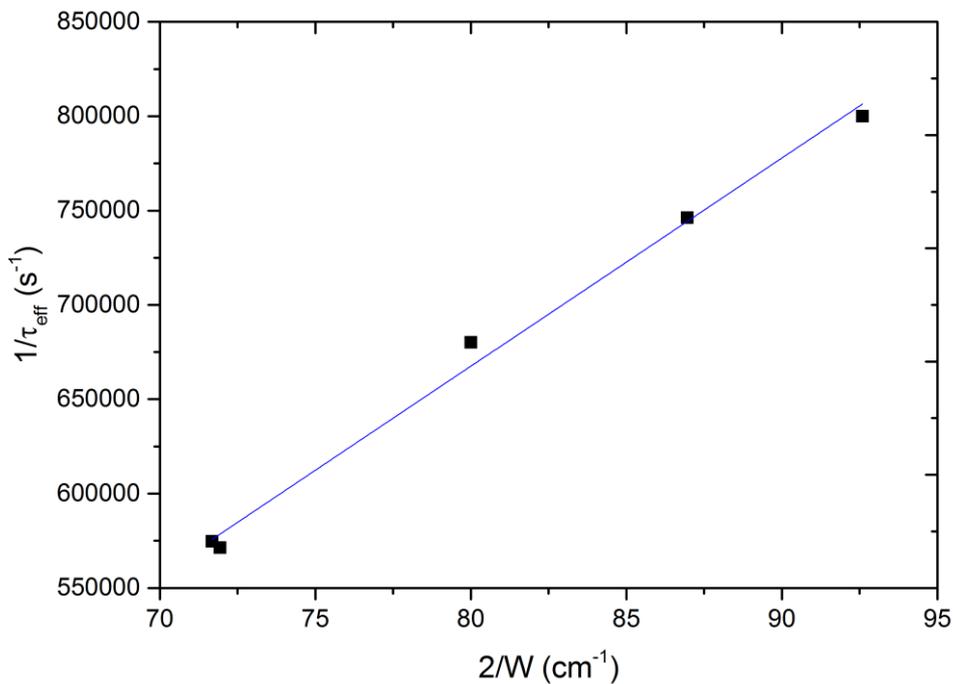


Figura 15: Gráfico de $1/\tau_{eff}$ vs $2/W$. O ajuste linear da curva também é mostrado (reta azul). A equação que corresponde a essa reta é $y = 11031 * x - 214968$.

O valor de S obtido é a inclinação da reta de *fitting*. Assim, encontra-se que a SRV de um filme de TiO₂ é $S = (11,0 \pm 0,5) \cdot 10^3$ cm/s. Além disso, observa-se que, novamente, obteve-se um valor negativo para a constante linear da reta de *fitting*. Isto corresponderia a um valor negativo para o tempo de vida do bulk, o que é fisicamente inválido e, portanto, é descartado. Não obstante, pode-se notar a tendência dos pontos experimentais a uma reta. Isto é corroborado com o alto valor do parâmetro de qualidade do *fitting*, $R^2 = 0,992$. Pode-se dizer, portanto, que os resultados são estatisticamente válidos.

Portanto, o valor de S obtido para os filmes de TiO_2 resulta na conclusão de que este tipo de filme não é um bom passivador de superfície de lâminas de Si. Esta conclusão já foi obtida por outros autores, que mediram a qualidade da passivação de outras formas [29] e também concluíram que filmes de TiO_2 não são bons passivadores de superfícies de Si.

5.2.4. Lâminas oxidadas termicamente

Os resultados utilizados nas discussões desta seção são os mesmos da seção 5.1.3. Porém, a análise mostrada aqui é a da dependência do tempo de vida com a espessura da lâmina. Portanto, a tabela com os resultados das medidas desta seção é a Tab. 6.

O gráfico de $\frac{1}{\tau_{eff}}$ vs $\frac{2}{W}$ para estas mesmas amostras é mostrado na Fig. 16.

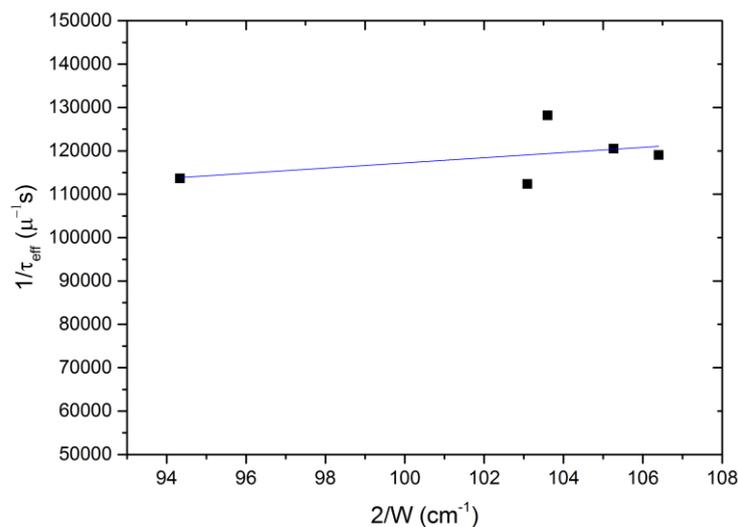


Figura 16: Gráfico de $1/\tau_{eff}$ vs $2/W$. O ajuste linear da curva também é mostrado (reta azul). A equação que corresponde a essa reta é $y = 596,7 * x + 57560$.

É interessante que, neste caso, as mesmas lâminas estão sendo analisadas por dois métodos diferentes; e ambos os métodos resultam em valores coincidentes. O valor de S obtido analisando a diferença de espessura das lâminas é de 597, que é bastante próximo dos valores obtidos na seção 5.1.3. Além disso, o valor do tempo de vida do *bulk* obtido é $\tau_b = \frac{1}{57560} = 17,4 \mu\text{s}$, que também condiz com os valores obtidos para o tempo de vida das lâminas imersas em HF.

Deve-se enfatizar, no entanto, que os valores de S e τ_b obtidos com a variação de espessura correspondem a valores médios de um conjunto de lâminas. Portanto, tanto maior será a precisão e exatidão dos valores quanto mais lâminas forem analisadas. De fato, a tendência dos pontos experimentais não é tão claramente uma reta quanto as demais curvas obtidas nas outras seções; a qualidade deste *fitting* foi de $R^2 = 0,485$, o que é relativamente baixo. Não obstante, os valores de S e τ_b retirados deste ajuste condizem com os resultados obtidos previamente. Suspeita-se, portanto, que o baixo valor de R^2 seja apenas um resultado da pequena quantidade de lâminas analisadas.

6. Conclusões

Este trabalho teve o propósito de analisar os métodos existentes de medida do tempo de vida dos portadores minoritários, que está relacionado com a velocidade de recombinação destes tanto no *bulk* quanto na superfície. Este parâmetro é extremamente importante no contexto de células solares, pois está ligado a qualidade do *bulk* e da superfície das lâminas; inclusive, a eficiência da célula está diretamente conectada com o tempo de vida dos minoritários, como foi evidenciado na seção 2.2.

Dois métodos de medida foram avaliados. O primeiro deles consistia em imergir as lâminas em ácido fluorídrico, que provê uma excelente passivação das superfícies (isto foi efetivamente demonstrado na seção 5.1, onde mediu-se tempos de vida bastante superiores quando a lâmina era imersa em HF). Então, considerando que a passivação do HF é perfeita (i.e., $S = 0$), o valor de tempo de vida do *bulk* era obtido. Então, media-se novamente o tempo de vida, desta vez a seco, e encontrava-se o valor de S através da equação (3.8).

O segundo método consistia em utilizar um conjunto de lâminas com espessuras diferentes (as lâminas com espessuras diferentes eram obtidas através de um ataque químico em CP4). Os valores de tempo de vida correspondentes eram utilizados, então, para gerar gráficos de $1/\tau$ vs $2/W$ que, segundo a equação (3.11), resulta numa reta. De fato, os pontos experimentais obtidos resultaram em excelentes ajustes lineares (com uma exceção, na seção 5.2.4.).

Os valores de S concordaram entre si quando comparados entre os dois métodos de medida. No entanto, algumas restrições em relação a cada método foram analisadas. O segundo método, por exemplo, pode produzir resultados que não fazem sentido físico. Esta restrição pôde ser explicada, e está conectada às aproximações realizadas para deduzir a equação (3.11). Não obstante, este método pode ser utilizado, pelo menos em princípio, para medir qualquer combinação de τ_b e S em qualquer estrutura de célula solar.

O primeiro método, por sua vez, possui a restrição de se tornar destrutível nos casos em que a lâmina a ser medida possui filmes finos depositados. Além disso, ele possui a inconveniência de ser necessário medir o tempo de vida em ácido fluorídrico e, por isso, pode ser mais demorado do que o método de medida por espessuras diferentes (veja a seção 4.3.), principalmente se deseja-se medir muitas lâminas. Porém, este método permite a medida do

valor de S de cada lâmina; o segundo método resulta apenas num valor médio de S para o conjunto de lâminas utilizado.

Os valores para a velocidade de recombinação de superfície medidos neste trabalho concordaram com os valores geralmente reportados na literatura (uma ótima revisão sobre passivação de superfícies pode ser encontrada na referência [28]; também são mostrados alguns valores típicos de S). Para lâminas “cruas”, o valor da SRV foi da ordem de 10^4 cm/s; para lâminas texturadas, foram obtidos valores que variaram entre 10^2 e 10^4 cm/s. Para lâminas oxidadas, obteve-se $S \approx 600$ cm/s, mostrando que o SiO_2 de fato passiva a superfície em relação a uma lâmina sem filme algum. As lâminas que possuíam filme de TiO_2 , por sua vez, apresentaram $S \approx 10^{14}$ cm/s, similarmente às lâminas sem filmes passivadores quaisquer o que significa que estes filmes não são capazes de passivar a superfície do silício.

Referências

- [1] SM Sze and MK Lee. *Semiconductor Devices: Physics and Technology*. 3rd edition. John Wiley and Sons Inc., 2012.
- [2] NW Ashcroft and ND Mermin. *Solid State Physics*. Saunders, 1976.
- [3] K Kano. *Semiconductor Devices*. Upper Saddle River, N.J.: Prentice Hall, 1998.
- [4] JP Mckelvey. *Solid State and Semiconductors Physics*. Krieger Publishing Company, 1966.
- [5] MA Green. *Solar Cells: Operating Principles, Technology, and System Applications*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1982.
- [6] A Luque and S Hegedus. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. John Wiley and Sons Inc., 2003.
- [7] <http://pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/short-circuit-current>. Acesso realizado em 27/08/2015.
- [8] W Shockley and WT Read. Statistics of the Recombination of Holes and Electrons. *Physical Review Letters*, **87**: 835, 1952.
- [9] MJ Kerr and A Cuevas. General parameterization of Auger recombination in crystalline silicon. *Journal of Applied Physics*, **91**: 2473, 2002.
- [10] AG Aberle. *Crystalline Silicon Solar Cells: Advanced Surface Passivation Analysis*. Centre for Photovoltaic Engineering, UNSW, Australia, 2004.
- [12] KL Luke and LJ Cheng. Analysis of the interaction of a laser pulse with a silicon wafer: Determination of bulk lifetime and surface recombination velocity. *Journal of Applied Physics*, **61**: 2282, 1987.
- [13] Global market outlook for solar power 2015-2019. <http://www.solarpowereurope.org/>, June 2015.
- [14] GL Miller, DAH Robinson and SD Ferris. In *Semiconductor Characterization Techniques, Electrochemical Society Proceedings*. Vol. 78-3, 1978.
- [15] E Yablonovitch and TJ Gmitter. A Contactless Minority Carrier Lifetime Probe of Heterostructures, Surfaces, Interfaces, and Bulk Wafers. *Solid-State Electronics*. **35**: 261-267, 1992.
- [16] DK Schroder. *Semiconductor Material and Device Characterization*. 3rd edition. John Wiley and Sons Inc., 2006.
- [17] M Kunst and G Beck. The Study of Charge Carrier Kinetics in Semiconductors by Microwave Conductivity Measurements. *Journal of Applied Physics*. **60**: 3558-3566, 1986.
- [18] Y Mada. A Nondestructive Method for Measuring the Spatial Distribution of Minority Carrier Lifetime in Si Wafer. *Japan. Journal of Applied Physics*. **18**: 2171-2172, 1979.

- [19] T Markvart and L Castañer. *Practical Handbook of Photovoltaics Fundamentals and Applications*. Elsevier, UK USA and JAPAN, 2003.
- [20] E Yablonovitch *et al.* Unusually Low Surface-Recombination Velocity on Silicon and Germanium Surfaces. *Physical Review Letters*, **46**: 249-252, 1986.
- [21] A Cuevas and D Macdonald. Measuring and Interpreting the Lifetime of Silicon Wafers. *Solar Energy*, **76**: 255-262, 2004.
- [22] RL Aurrekoetxea, I Tobías, C Cañizo and A Luque. Lifetime Measurements by Photoconductance Techniques in Wafers Immersed in a Passivating Liquid. *Journal of the Electrochemical Society*, **148**: 200-206, 2001.
- [23] GL Miller, DAH Robinson and JD Wiley. Contactless measurement of semiconductor conductivity by radio frequency-free-carrier power absorption. *Review of Scientific Instruments*, **47**: 799-805, 1976.
- [24] BE Deal and AS Grove. General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon. *Journal of Applied Physics*, **36**: 3770-3778, 1965.
- [25] SK Ghandhi. *VLSI Fabrication Principles, Silicon and Gallium Arsenide*. John Wiley & Sons, Canada, 1994.
- [26] SA Campbell. *The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication*. Oxford University Press, University of Minnesota, USA, 2008.
- [27] RC Jaeger. *Introduction to Microelectronic Fabrication*. Prentice Hall, Auburn University, USA, 2002.
- [28] AG Aberle. Surface Passivation of Crystalline Silicon Solar Cells: A Review. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **8**: 473-487, 2000.
- [29] BS Richards, JE Cotter and CB Honsberg. Enhancing the surface passivation of TiO₂ coated silicon wafers. *Applied Physics Letters*, **80**: 1123-1125, 2002.