

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA, GEOFÍSICA E ENERGIA



Ciências
ULisboa

**Estudo de técnicas de preparação de contactos seletivos para
células solares de muito alta eficiência usando compostos
metálicos transparentes**

Bruno Gama Mota

Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

Dissertação orientada por:
João Manuel de Almeida Serra (Universidade de Lisboa)
António Manuel Barros Gomes de Vallera (Universidade de Lisboa)

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Doutor João Serra pelo apoio facultado na Dissertação, principalmente no enquadramento, esclarecimento de dúvidas e revisão final da mesma.

Ao Prof. Doutor Ivo Costa pelo acompanhamento dado ao longo de toda a componente experimental, pela garantia das condições laboratoriais necessárias para a realização desta investigação e pela opinião dada numa primeira revisão da Dissertação. Sem ele teria sido muito mais complicado todo o processo.

Ao Prof. José Silva pela ajuda na familiarização com os programas de medição de tempos de vida e de espessuras das amostras.

Ao Doutor Jorge Correia do DQB pelas medidas no elipsómetro.

Agradeço o financiamento do projecto PTDC/CTM-CTM/28860/2017 para a preparação de amostras e medidas experimentais.

Por último, um agradecimento especial à minha família, aos meus amigos e à minha namorada Luana, por serem a motivação mais profunda para a realização desta Dissertação.

Muito obrigado a todos!

Abstract

The effective carrier lifetime is a crucial parameter for the characterization of materials used in the photovoltaic industry. The measurement of this parameter in an initial phase of the manufacture of solar cells, allows the removal of low-quality wafers, guaranteeing the high quality of the final product. The present investigation aimed to study techniques for the characterization of silicon wafers that would later be used in photovoltaic cells. The measuring instruments used in this work were the WCT-120 from Sinton Instruments and the WT-1000 from Semilab Semiconductors. These provide effective carrier lifetime values based on the photoconductive decay method. However, in this technique, the lifetime measurements are influenced by several recombination mechanisms on the wafers, culminating in an effective lifetime that does not correspond to the bulk carrier lifetime. To overcome this situation, surface passivation methods are used. If these methods are carried out effectively, they reduce the recombination effect on the surface, approximating the surface carrier lifetime to the bulk carrier lifetime. In this investigation, it was possible to obtain the surface passivation effect for the processes of chemical oxidation and depositions, that allowed a better quality assessment of silicon wafers, while the thermal oxidation process affected negatively the lifetime.

Keywords: Carrier lifetime, silicon, recombination, optimization.

Resumo

O tempo de vida efetivo dos portadores de carga minoritários é um parâmetro crucial para a caracterização de materiais empregues na indústria fotovoltaica. A medição deste parâmetro numa fase inicial do fabrico de células solares, permite a remoção das *wafers* com imperfeições, garantindo a qualidade do produto final. A presente investigação teve como objetivo o estudo de técnicas de otimização de *wafers* de silício que, posteriormente, seriam utilizadas em células fotovoltaicas. Essa otimização é alcançada pela melhoria dos valores de tempo de vida medidos na superfície das *wafers*. Os instrumentos de medição utilizados foram o WCT-120 da *Sinton Instruments* e o WT-1000 da *Semilab Semiconductors*. Estes fornecem valores de tempo de vida baseados na técnica de decaimento fotocondutivo. No entanto, nesta técnica as medições são influenciadas pelos focos de recombinação nas *wafers*, culminando em medidas aparentes à superfície que não refletem o tempo de vida em volume. Para colmatar esta situação, utilizam-se métodos de passivação da superfície que, se realizados de forma eficaz, permitem reduzir o efeito de recombinação nesta, aproximando o tempo de vida medido à superfície do tempo de vida em volume. Nesta investigação foi possível obter-se esse efeito de passivação para os processos de oxidação química e evaporações, o que permitiu a melhoria da qualidade das *wafers*, contrariamente ao verificado no processo de oxidação térmica que culminou numa redução da mesma.

Palavras-chave: Tempo de vida, silício, recombinação, otimização.

Índice

Agradecimentos.....	ii
Abstract	iii
Resumo.....	iv
Lista de figuras	vii
Lista de tabelas	ix
Lista de constantes físicas	x
Lista de símbolos e abreviaturas	xi
1. Introdução.....	1
1.1 Enquadramento e motivação	1
1.2 Energia solar fotovoltaica.....	2
2. Fundamentos teóricos.....	3
2.1 A célula fotovoltaica e o efeito fotoelétrico	3
2.2 Materiais associados ao PV e métodos de fabrico.....	9
2.3 Estruturas das células solares de silício.....	13
2.3.1 Célula solar tradicional (Al-BSF).....	13
2.3.2 Célula solar IBC	14
2.3.3 Célula solar PERC.....	16
2.4 Processos de recombinação	17
2.4.1 Recombinação radiativa	18
2.4.2 Recombinação de Auger	19
2.4.3 Recombinação Schockley-Read-Hall (SRH).....	19
2.5 Tempo de vida num semicondutor	19
2.6 Processo de passivação.....	21
2.6.1 Passivação por oxidação térmica.....	22
2.6.2 Passivação por oxidação química.....	25
2.6.3 Passivação por evaporação	25
3. Métodos de medida e instrumentos	29

3.1 Sistema WCT-120	33
3.1.1 Método QSSPC	33
3.1.2 Instrumento de medida	34
3.2 Sistema Semilab	35
3.2.1 Método μ W-PCD	35
3.2.2 Instrumento de medida	36
4. Determinação do tempo de vida em volume	38
4.1 Por oxidação térmica	38
4.1.1 Preparação das amostras de silício	38
4.1.1.1 Corte das <i>wafers</i> de silício.....	38
4.1.1.2 Banhos das amostras de silício	40
4.1.2 Calibração do forno	43
4.1.3 Processo de oxidação térmica.....	44
4.2 Por oxidação química	46
4.3 Por evaporações.....	49
5. Síntese dos resultados obtidos.....	55
6. Conclusão.....	56
7. Bibliografia.....	58
8. Anexos.....	63
8.1 Lista de equações/reações químicas	63

Lista de figuras

Figura 2.1 – Representação da montagem descrita pelo físico francês Edmond Becquerel, em 1839, em que observou o efeito fotoelétrico.	3
Figura 2.2 – Representação do espectro solar do intervalo ultravioleta a infravermelho.....	4
Figura 2.3 – Representação do espectro de energia solar para as condições de AM1.5G em relação ao fluxo de fótons consoante o comprimento de onda.	4
Figura 2.4 – Representação das bandas energéticas disponíveis num semicondutor e os níveis de energia associados a cada uma, em função da posição.	5
Figura 2.5 – Diagrama de bandas energéticas para materiais isolantes, semicondutores e condutores, bem como a energia da bandgap associada a cada um.	6
Figura 2.6 – Representação de uma junção p-n em equilíbrio térmico.	7
Figura 2.7 – Zona de depleção das bandas energéticas da junção p-n.	7
Figura 2.8 – Funcionamento associado a uma célula fotovoltaica comum (junção p-n).	8
Figura 2.9 – Classificação de tipos de células solares fotovoltaicas e materiais constituintes.....	9
Figura 2.10 – Representação do carácter indireto do bandgap do semicondutor de silício.....	10
Figura 2.11 – Arranjo dos átomos ao longo do cristal de silício monocristalino.	11
Figura 2.12 – Ampliação de uma zona da rede espacial de silício multicristalino.....	11
Figura 2.13 – Processo de Czochralski (CZ) para o fabrico de silício monocristalino.	12
Figura 2.14 – Representação da estrutura de uma célula fotovoltaica tradicional do tipo-p.....	14
Figura 2.15 – Representação da estrutura de uma célula fotovoltaica IBC vista da parte traseira.....	15
Figura 2.16 – Representação da estrutura de uma célula fotovoltaica PERC.	16
Figura 2.17 – Processos de recombinação em volume.....	18
Figura 2.18 – Representação dos processos que ocorrem desde uma excitação ótica, até os portadores de carga retomarem o estado de equilíbrio térmico.....	20
Figura 2.19 – Tempo de vida associado a uma wafer de silício do tipo-p para os três mecanismos de recombinação abordados.	21
Figura 2.20 – Esquema básico do processo de oxidação térmica do silício.	23
Figura 2.21 – Espessura de SiO ₂ formado no estudo das características do forno para oxidações térmicas a temperaturas de 850 °C e 900 °C.	24
Figura 2.22 – Elipsómetro utilizado na medição de espessuras de SiO ₂ formado nas oxidações térmicas realizadas no estudo da caracterização do forno.	24

Figura 2.23 – Resultados experimentais obtidos por S. M. Sze para as espessuras de SiO ₂ obtidas para oxidações térmicas em atmosfera seca.	25
Figura 2.24 – Componentes associadas à evaporadora.	26
Figura 3.1 – Perfis de iluminação e de densidade de portadores de carga minoritários, ao longo do tempo, para os diferentes métodos de medida: estacionário, transiente e quase-estacionário.	30
Figura 3.2 – Decaimento típico associado à fotocondutância na técnica de iluminação quase-estacionária (QSSPC) para silício FZ.....	33
Figura 3.3 – Equipamento WCT-120 Lifetime Tester da Sinton Instruments.	34
Figura 3.4 – Decaimento típico associado à fotocondutância na técnica de iluminação transiente (PCD) para silício FZ.....	35
Figura 3.5 – Equipamento WT-1000 μ PCD Wafer Tester da Semilab.	37
Figura 4.1 – Wafers utilizadas no estudo da Dissertação e características das mesmas.	38
Figura 4.2 – Medição do tempo de vida em diversas zonas de uma wafer com o sistema WCT-120 da Sinton Instruments, para testar a homogeneidade da mesma.	39
Figura 4.3 – Esquema de corte das wafers de silício utilizando técnica a laser infravermelho.....	39
Figura 4.4 – Esquema de montagem associado ao processo de polimento químico das amostras.....	41
Figura 4.5 – Esquema de montagem associado ao processo de limpeza das amostras.	42
Figura 4.6 – Sistema eletrónico utilizado para a medição da espessura das amostras de silício.....	42
Figura 4.7 – Perfil de temperatura real registada no interior do forno.	44
Figura 4.8 – Forno utilizado na oxidação térmica.	45
Figura 4.9 – Estudo da influência do tempo de permanência das amostras em ácido nítrico na espessura de SiO ₂ formado, para a temperatura ambiente (25°C).	48
Figura 4.10 – Estudo da influência do tempo de permanência das amostras em ácido nítrico na espessura de SiO ₂ formado, para a temperatura de 85 °C.....	48
Figura 4.11 – Fixação das amostras, com recurso a fita-cola de kapton, para colocação das mesmas no porta-amostras da evaporadora.....	50
Figura 4.12 – Proteção colocada à frente do porta-amostras para se conseguir realizar as stacks pretendidas sem ter que se abrir a câmara da evaporadora na mudança de processo.....	51
Figura 4.13 – Alteração da cor da superfície das amostras após as evaporações realizadas.	53
Figura 4.14 – Perfilómetro utilizado na determinação da espessura obtida nas stacks realizadas nas amostras.....	54

Lista de tabelas

Tabela 3.1 – Métodos mais utilizados para a medição do tempo de vida em <i>wafers</i> de silício.	29
Tabela 3.2 – Parâmetros associados à medição dos tempos de vida que devem ser registados obrigatoriamente aquando da sua realização.....	31
Tabela 4.1 – Comparação entre o peso da primeira e da última amostra a serem submetidas aos banhos CP4 e HF.	41
Tabela 4.2 – Comparação dos tempos de vida inicial e final, medido pelo WCT-120, e das espessuras associadas, antes e depois dos banhos referidos anteriormente (CP4, HF, RCA1 e RCA2).....	43
Tabela 4.3 – Tempos de vida medidos pelos instrumentos WCT-120 e WT-1000 antes e depois da oxidação térmica realizada (2 horas a 900 °C), bem como a espessura das amostras.	45
Tabela 4.4 – Tempos de vida medidos pelos instrumentos WCT-120 e WT-1000 após os processos de oxidação química realizados.	47
Tabela 4.5 – Deposições realizadas por evaporação de alumina (Al_2O_3) e dióxido de silício (SiO_2) sobre amostras de silício, e <i>stacks</i> de Al_2O_3 sobre superfícies de silício evaporadas com SiO_2 para as diferentes superfícies de silício: sem óxido, com óxido de silício químico (obtido por oxidação química em ácido nítrico) e com óxido de silício térmico (obtido por oxidação térmica).	49
Tabela 4.6 – Tempos de vida obtidos para as 12 amostras que passaram pelas evaporações referidas na Tabela 4.5. Estes valores foram obtidos antes do processo de <i>annealing</i> , referido no final do ponto 2.6.3, para posteriormente verificar-se também o efeito desse processo.	52
Tabela 4.7 – Tempos de vida obtidos após o <i>annealing</i> realizado para as 12 amostras que passaram pelas evaporações referidas na Tabela 4.5.....	53
Tabela 5.1 – Quadro-síntese dos principais processos realizados na investigação e a sua influência no tempo de vida dos portadores de carga minoritários medido.	55

Lista de constantes físicas

Símbolo	Valor	Nome ou descrição
c	$2,998 \times 10^8$ m/s	Velocidade da luz no vácuo
C_A	$1,66 \times 10^{-30}$ cm ⁶ /s	Coefficiente de Recombinação Auger ambipolar
C_n	$1,1 \times 10^{-30}$ cm ⁶ /s	Coefficiente de Recombinação Auger para eletrões
C_p	$0,3 \times 10^{-30}$ cm ⁶ /s	Coefficiente de Recombinação Auger para buracos
E_g	1,124 eV	Energia da <i>bandgap</i>
h	$6,624 \times 10^{-34}$ J s	Constante de Planck
q	$1,602 \times 10^{-19}$ C	Carga eletrónica
$V_M(\text{Si})$	12 cm ³ /mol	Volume molar
$V_M(\text{SiO}_2)$	27 cm ³ /mol	Volume molar
μ_n	≤ 1400 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	Mobilidade dos eletrões
μ_p	≤ 450 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	Mobilidade dos buracos
τ_n	μs	Constante de tempo de captura de eletrões
τ_p	μs	Constante de tempo de captura de buracos

As propriedades mencionadas acima são referentes ao silício à temperatura de 300 [K] (The University of Rhode Island). Os valores de coeficientes de difusão e de mobilidade dos eletrões e dos buracos são intrínsecos (Ioffe Physical Technical Institute).

Lista de símbolos e abreviaturas

Símbolo	Unidade	Nome ou descrição
Ag	-	Prata
AgBr	-	Brometo de prata
AgCl	-	Cloreto de prata
Al	-	Alumínio
Al ₂ O ₃	-	Alumina
Al-BSF	-	Célula solar com região dopada na superfície traseira de alumínio
AM	-	Massa de ar
ARC	-	Cobertura antirreflexo
BN	-	Nitreto de boro
BSF	-	Célula solar com região dopada na superfície traseira
C	-	Carbono
CDI	-	Imagem da densidade de portadores
CdTe	-	Telureto de cádmio
CENELEC	-	Comité Europeu de Normalização Eletrotécnica
CH ₃ COOH	-	Ácido acético
CIGS	-	Cobre índio-gálio selénio
CO	-	Monóxido de carbono
CO ₂	-	Dióxido de carbono
CPV	-	Tecnologia de concentração fotovoltaica
Cu	-	Cobre
CVD	-	Deposição química a vapor
CZ	-	Czochralski
CZTS	-	Cobre sulfeto de zinco e estanho
C ₀	#moléculas/m ³	Concentração de oxidante na superfície exterior
C ₁	#moléculas/m ³	Concentração de oxidante na interface Si-SiO ₂
C*	#moléculas/m ³	Concentração de equilíbrio de oxidante na superfície exterior
c.f.c	-	Cúbica de faces centradas
DIN	-	Instituto Alemão para a Normalização
E	eV	Energia
\vec{E}	N/C	Campo elétrico
E _C	eV	Energia da banda de condução
E _F	eV	Energia de Fermi
E _g	eV	Energia da <i>bandgap</i>
EG-Si	-	Grau eletrónico do silício
EL	-	Eletroluminescência
E _T	eV	Nível energético de defeitos e impurezas
E _V	eV	Energia da banda de valência
E _{VL}	eV	Energia de vácuo
E _γ	eV	Energia do fóton

F	#moléculas/m ² s	Fluxo de oxidante
f _{abs}	-	Coeficiente de absorção da radiação incidente
FZ	-	Float Zone (fusão de zona)
G	cm ⁻³ /s	Taxa de geração de portadores de carga minoritários
GaAs		Arsenieto de Gálio
GaInP	-	Fosforeto de Índio e Gálio
G _{QSS}	cm ⁻³ /s	Taxa de geração de portadores de carga minoritários em condições quase-estacionárias (QSS)
G _{SS}	cm ⁻³ /s	Taxa de geração de portadores de carga minoritários em condições estacionárias (SS)
HCl	-	Ácido clorídrico
HF	-	Ácido fluorídrico
HJT	-	Tecnologia de heterojunção
HNO ₃	-	Ácido nítrico
H ₂	-	Molécula de hidrogénio
H ₂ O	-	Água
IBC	-	Contacto traseiro interdigitado
ITRPV	-	Roteiro Internacional de Tecnologia para a Energia Fotovoltaica
I.V.	-	Infravermelho
Junção PN ou p-n	-	Junção de dois semicondutores com igual <i>bandgap</i> e dopagem distinta
K _{máx}	eV	Energia cinética máxima do fotoelétrão
MG-Si	-	Silício de grau metalúrgico
MOSFET ou MOS	-	Transístor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor
n	cm ⁻³	Concentração de eletrões
Na	-	Sódio
NAOS	-	Oxidação do silício em HNO ₃
NO	-	Monóxido de azoto
N _{ph}	#fotões/cm ²	Fluxo de fotões incidentes
N _T	cm ⁻³	Densidade de impurezas e defeitos
n ₀	cm ⁻³	Concentração de eletrões em equilíbrio termodinâmico
n _{0s}	cm ⁻³	Concentração de eletrões à superfície em equilíbrio termodinâmico
n ₁	cm ⁻³	Concentração de eletrões em equilíbrio quando E _F =E _T
n _{1s}	cm ⁻³	Concentração de eletrões à superfície em equilíbrio quando E _F =E _T
p	cm ⁻³	Concentração de buracos
p	kg·m/s	Momento linear
p _c	torr	Pressão de vapor
Pb	-	Chumbo
PC	-	Fotocondutância
PECVD	-	Deposição química em vapor auxiliada por plasma

PERC	-	Célula solar de contacto elétrico na superfície traseira
PL	-	Fotoluminescência
ppm	-	Partes por milhão
ppmv	-	Partes por milhão por volume
Pt	-	Platina
PV	-	Tecnologia solar fotovoltaica
p_0	cm^{-3}	Concentração de buracos em equilíbrio termodinâmico
p_{0s}	cm^{-3}	Concentração de buracos à superfície em equilíbrio termodinâmico
p_1	cm^{-3}	Concentração de buracos em equilíbrio quando $E_F=E_T$
p_{1s}	cm^{-3}	Concentração de buracos à superfície em equilíbrio quando $E_F=E_T$
QSS	-	Estado quase-estacionário
QSSPC	-	Fotocondutância quase-estacionária
QSSPL	-	Fotoluminescência quase-estacionária
R	$\mu\text{m}/\text{min}$	Taxa de evaporação da fonte
rf	-	Radiofrequência
SHJ	-	Heterojunção de silício
Si	-	Silício
SiHCl_3	-	Triclorosilano
SiN	-	Nitreto de silício
SiO_2	-	Dióxido de silício
SoG-Si	-	Silício de grau solar
SRH	-	Schockley-Read-Hall
SS	-	Estado estacionário
T	K ou °C	Temperatura em Kelvin ou Celsius, respetivamente
TR	-	Estado transiente
TRPC	-	Fotocondutância transiente
U	cm^{-2}/s	Taxa de recombinação
U_{Auger}	cm^{-2}/s	Taxa de recombinação de Auger
U_{rad}	cm^{-2}/s	Taxa de recombinação radiativa
U_s	cm^{-2}/s	Taxa de recombinação à superfície
U.V.	-	Ultravioleta
VDE	-	Associação das tecnologias elétrica, eletrónica & informação
x_0	nm	Espessura de óxido
W	cm	Espessura da <i>wafers</i>
W	-	Tungsténio
Zn	-	Zinco
λ	nm	Comprimento de onda
ν	Hz	Frequência da luz incidente
ρ	$\Omega \cdot \text{cm}$	Resistividade
τ_{Auger}	μs	Tempo característico de recombinação de Auger

τ_b	μs	Tempo de vida em volume dos portadores de carga minoritários
τ_{eff}	μs	Tempo de vida efetivo dos portadores de carga minoritários
τ_{PCD}	μs	Tempo de vida dos portadores de carga minoritários em condições TR
τ_{QSS}	μs	Tempo de vida dos portadores de carga minoritários em condições QSS
τ_{rad}	μs	Tempo característico de recombinação radiativa
τ_s	μs	Tempo de vida à superfície dos portadores de carga minoritários
τ_{SS}	μs	Tempo de vida dos portadores de carga minoritários em condições SS
τ_{SRH}	μs	Tempo característico de recombinação SRH
Δn	cm^{-3}	Excesso de concentração de eletrões
Δp	cm^{-3}	Excesso de concentração de buracos
Δp_s	cm^{-3}	Excesso de concentração de buracos à superfície
$\Delta\sigma$	Ω^{-1} ou S	Fotocondutância elétrica
σ	Ω^{-1}/cm	Fotocondutividade elétrica
σ_0	Ω^{-1}/cm	Condutividade de equilíbrio termodinâmico
σ_n, σ_p	cm^2	Secções eficazes de captura de eletrões e buracos
$\mu\text{W-PCD}$	-	Decaimento da fotocondutância por deteção de micro-ondas
φ	eV	Função de trabalho
χ	eV	Eletroafinidade

1. Introdução

1.1 Enquadramento e motivação

O propósito deste trabalho está relacionado com a necessidade de substituição dos combustíveis fósseis por fontes de energia renováveis.

A evolução tecnológica que se tem assistido ao longo dos tempos, principalmente durante o século XX, permitiu uma melhoria considerável na qualidade de vida da sociedade, culminando num elevado crescimento populacional e de consumo de energia primária a nível mundial. Este avanço tecnológico foi impulsionado pelos sistemas elétricos em grande escala associados a esse século (por exemplo, a turbina a vapor e o motor elétrico), que levaram a que o combustível fóssil se tornasse a fonte principal de energia primária no mundo (Smil, 2002). No período entre 1900 e 2017, o recurso a esta fonte de energia cresceu quase 26 vezes e a densidade populacional no mundo também tem seguido uma tendência crescente (Smil, 2002) (BP, 2018) (Worldometers).

Os combustíveis fósseis englobam o carvão, o gás natural e o petróleo. Estes são maioritariamente constituídos por átomos de carbono, resultantes da decomposição de matéria orgânica na natureza ao longo dos anos.

Até à primeira metade do século XX, a principal fonte de energia primária a que as sociedades se recorriam a nível mundial era o carvão. Isto sucedeu-se pelo aumento do consumo associado ao aquecimento interior das habitações, que era realizado a carvão, e pelo aparecimento da máquina a vapor. Na segunda metade do século, a exploração de novas reservas de combustíveis fósseis e a criação de subsídios políticos e governamentais, conduziram a que o gás natural e o petróleo dominassem a procura por fontes de energia primária no mundo (Robert & Iii, 2002) (Smil, 2002).

É de prever que com as tendências de crescimento da população e do consumo de energia primária a nível mundial referidas anteriormente, as reservas existentes de combustíveis fósseis não conseguirão acompanhar esse desenvolvimento a longo prazo (por serem fontes não-renováveis e, por isso, limitadas). Para além disso, com o crescimento da utilização das mesmas, as emissões de dióxido de carbono (CO₂) associadas têm vindo a aumentar (BP, 2018). Este gás é um GEE (gás com efeito de estufa) que contribui substancialmente para o aquecimento global. As emissões de CO₂ associadas às atividades humanas (antropogénicas) são as que representam maior impacto nas alterações climáticas (Cook, 2015).

A utilização de combustíveis fósseis para a produção de energia origina emissão de gases tóxicos, formação de nevoeiro fotoquímico e aquecimento global. Tais efeitos, contribuem para a degradação da atmosfera e da qualidade de vida dos seres vivos presentes na Terra. Todos estes fatores, revelam a necessidade de substituição das fontes fósseis por fontes de energia renováveis.

Nos anos 70, observou-se um crescimento na procura por fontes de energia renováveis, derivado do aumento do preço do petróleo (BP, 2018). No entanto, até o ano 2000, essa procura foi perdendo veemência pela redução do preço do mesmo. Com a viragem do século, assistiu-se a uma intensificação dessa exploração de fontes de energia renováveis e não poluentes, impulsionada pelo aumento do preço do petróleo e pela maior consciencialização em assuntos relacionados com a proteção ambiental e as alterações climáticas. Na última década, as fontes de energia renováveis que evoluíram de forma mais significativa foram a solar fotovoltaica (PV) e a eólica (IRENA Statistics, 2019).

Nesta Dissertação de Mestrado, o estudo incidiu sobre a energia solar fotovoltaica (PV).

1.2 Energia solar fotovoltaica

A energia obtida a partir desta fonte de energia renovável resulta de módulos fotovoltaicos, constituídos por células fotovoltaicas (ou solares), que convertem a energia proveniente da radiação solar em energia elétrica. Essas células são fabricadas com recurso a materiais semicondutores (como o silício, por exemplo) e a conversão de energia que ocorre no seu interior é originada pelo efeito fotoelétrico, que será explicado com mais detalhe no ponto 2.1.

Como a fonte primária desta tecnologia é o Sol, tem associada inúmeras vantagens. Estas estão relacionadas com o facto de o Sol ser um elemento ilimitado em termos de utilização e uma fonte de energia limpa, isto é, sem emissão de gases poluentes para a atmosfera. Isto permite que o PV possa ser utilizado mesmo em zonas remotas e isoladas da Terra, possibilitando que a energia elétrica possa chegar a essas zonas. Em termos económicos, uma vantagem desta tecnologia é que os módulos fotovoltaicos têm um custo de manutenção reduzido e um longo tempo de vida útil. Para além disso, providencia a criação de postos de trabalho em diversos setores e o desenvolvimento dos mesmos. Sendo que, à medida que os avanços tecnológicos permitam melhorias na eficiência de conversão energética, verificar-se-á uma redução dos custos inerentes à produção. Por esse motivo, nesta Dissertação pretendem-se analisar processos que culminem em eficiências de conversão superiores.

Atualmente, as células dominantes na indústria são as de contacto dos dois lados utilizando junções semicondutoras convencionais. O projeto SELCON, em que se contextualiza esta Dissertação, tem como intuito o desenvolvimento de um novo tipo de células solares de muita alta eficiência (acima dos 25%), utilizando contactos seletivos e com arquitetura semelhante às convencionais, mas evitando o aumento de complexidade associado às estruturas já ensaiadas como as células IBC (*Interdigitated Back Contact*). Neste tipo de células IBC, os contactos metálicos encontram-se na parte traseira em vez de ser na parte frontal, tornando-as mais complexas, pois o fluxo de portadores de carga passa a ser realizado em duas dimensões em vez de uma como nas células convencionais (Instyle Solar, 2018b).

O objetivo da presente Dissertação é o estudo de técnicas de preparação de contactos seletivos para as células solares de muita alta eficiência referidas no projeto SELCON, utilizando compostos metálicos transparentes. A necessidade da transparência associada aos contactos seletivos está relacionada com o facto de se pretender que estes sejam colocados na parte frontal, conforme referido anteriormente, mantendo a otimização ótica. Caso fossem opacos, levariam ao sombreamento da célula, reduzindo a eficiência da mesma.

Assim, nesta investigação não se construirão células solares, mas sim estudar-se-á a caracterização de *wafers* de silício que posteriormente seriam utilizadas nessas células.

Os instrumentos que serão utilizados nesta Dissertação para a medição de tempos de vida das amostras de silício (característica que está relacionada com a qualidade das mesmas) serão o WCT-120 da *Sinton Instruments* e o WT-1000 da *Semilab Semiconductors*.

2. Fundamentos teóricos

2.1 A célula fotovoltaica e o efeito fotoelétrico

Edmond Becquerel surgiu em 1839 como o primeiro a observar o efeito fotoelétrico (Luceño-Sánchez, Díez-Pascual, & Capilla, 2019). Este marco histórico teve lugar quando Becquerel estudava os efeitos da iluminação de células eletrolíticas para diversos tipos de luz (incluindo a luz solar). Com esta experiência, representada na Figura 2.1, observou que a incidência de luz num eléctrodo metálico de platina, conduzia à produção de corrente eléctrica em pequenas quantidades. Sendo que os melhores resultados foram obtidos para a iluminação com luz U.V. ou azul e quando os eléctrodos estavam cobertos por um material semiconductor sensível à luz (isto é, que se modifica física ou quimicamente quando exposto à luz), tal como o AgCl ou AgBr.

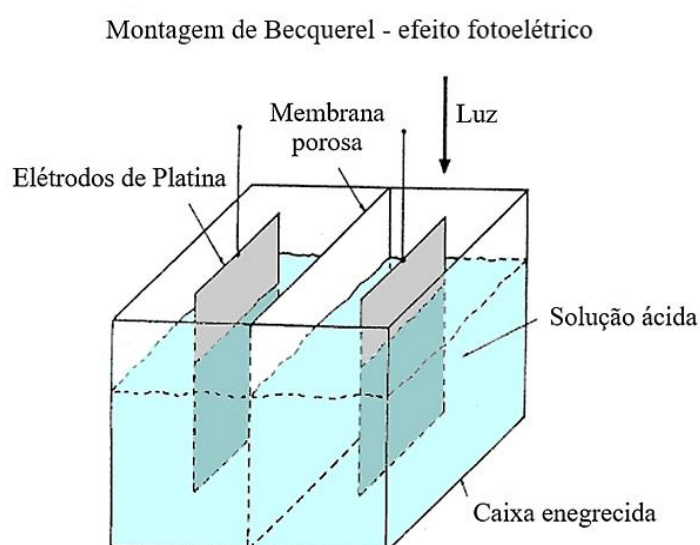


Figura 2.1 – Representação da montagem descrita pelo físico francês Edmond Becquerel, em 1839, em que observou o efeito fotoelétrico. Os eléctrodos de platina em estudo encontravam-se parcialmente mergulhados numa solução aquosa de HNO_3 e revestidos por materiais semicondutores sensíveis à luz, como o AgBr ou AgCl (Honsberg & Bowden) (F. W. N. Silva, 2010) (Khan, 2001).

O efeito fotoelétrico foi explicado pelo cientista alemão Albert Einstein, em 1905. Nesse mesmo ano, publicou a teoria da relatividade restrita e introduziu a base teórica associada ao efeito fotoelétrico, estendendo o conceito de quantização de energia de Planck para ondas eletromagnéticas (Albino, 2015) (Wikipédia, Efeito fotoelétrico). No entanto, só a meio do séc. XX, com o desenvolvimento da mecânica quântica e física do estado sólido, é que foi possível compreender esse fenómeno na totalidade (Mah, 1998).

Antes Planck não conseguia entender a continuidade de transferência de energia na gama dos U.V. e, como tal, em vez de realizar os seus cálculos com recurso ao integral contínuo dessa energia, passou a fazê-lo como somatórios de energia, isto é, como fluxos de quanta (*quantum*) – porções de energia, independentemente da sua fonte (Albino, 2015). Atualmente, essa quanta denomina-se de fótons. Cada fóton tem associado uma energia discreta (E_γ) conforme a seguinte equação:

$$E_\gamma = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1,24 [eV]}{\lambda [\mu m]} \quad (2.1)$$

onde o h é referente à constante de Planck, ν a frequência da luz incidente, λ o comprimento de onda da mesma e c a velocidade da luz no vácuo.

O espectro da luz proveniente do sol engloba a gama da radiação ultravioleta, visível e infravermelha, cujos comprimentos de onda têm associados diferentes valores de energia quântica dos fótons (Figura 2.2).

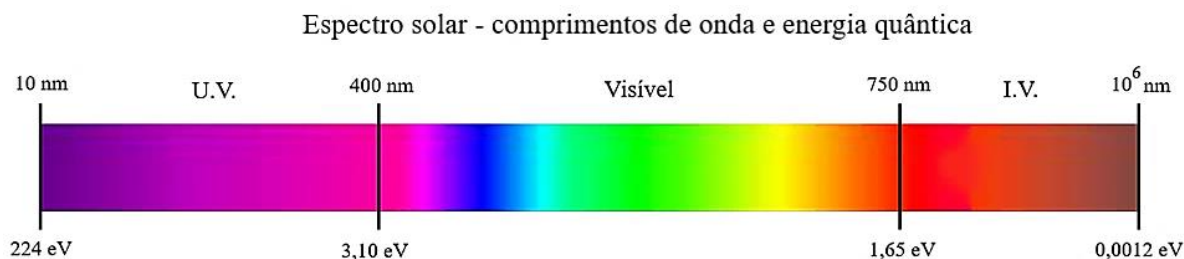


Figura 2.2 – Representação do espectro solar do intervalo ultravioleta (U.V.) a infravermelho (I.V.). Na parte superior da figura encontram-se os comprimentos de onda associados a cada gama e na parte inferior a energia quântica dos fótons, em [eV]¹, para esses valores de comprimento de onda (Hyper Physics).

Em termos de radiação solar que incide nas células fotovoltaicas, apenas 30% é radiação visível e mais de 50% é infravermelha (Kim, 2009). Para as condições AM1.5G, isto é, para aplicações terrestres incluindo radiação difusa e direta (1000 [W/m²]), é possível constatar-se pela Figura 2.3 que essas são mesmo as gamas mais adequadas à conversão energética por parte das células solares (o I.V. e o visível).

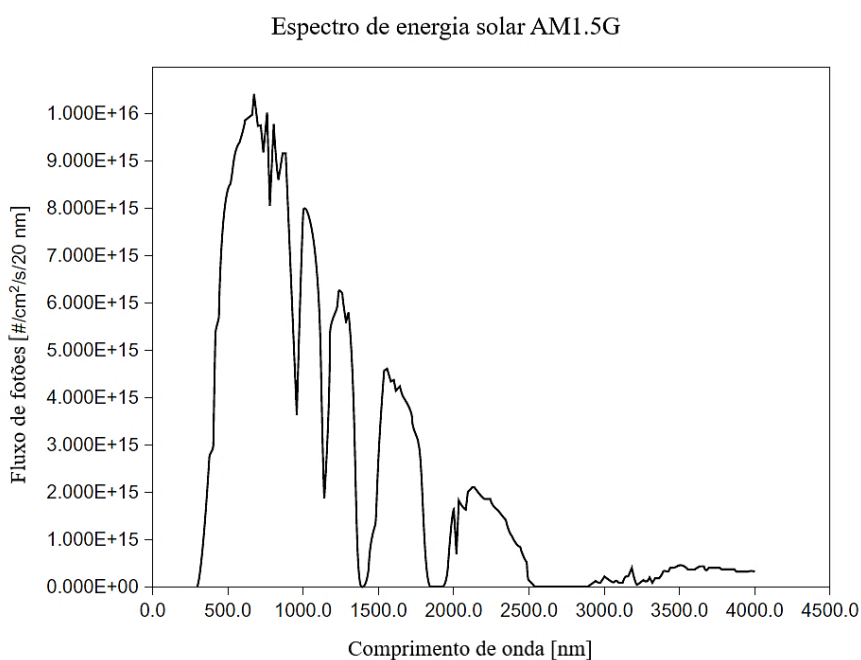


Figura 2.3 – Representação do espectro de energia solar para as condições de AM1.5G em relação ao fluxo de fótons consoante o comprimento de onda. Estes valores de fluxo foram obtidos para uma banda de 20 [nm]. Este valor de banda foi utilizado para converter a irradiância espectral em número de fótons por cm² e por segundo (Fonash, 2010).

¹ 1 [eV] = 1,602×10⁻¹⁹ [J] (RapidTables).

No modelo de Einstein para o efeito fotoelétrico, desenvolvido em 1905, assume-se que quando um fóton atinge a superfície de um metal, transfere toda a sua energia para um único eletrão do material, independentemente da existência de outros fótons (Santos, 2002). Um fotoeletrão que não colidiu com outros átomos do material, terá uma energia cinética máxima à saída da superfície ($K_{máx}$) descrita pela equação do efeito fotovoltaico:

$$K_{máx} = h\nu - \phi \quad (2.2)$$

Em que,

$$\phi = h\nu_c \quad (2.3)$$

Sendo que ϕ representa o trabalho do metal, isto é, a energia que é necessária para o fotoeletrão escapar do mesmo para o vácuo e ν_c é a frequência característica desse material (Santos, 2002).

O funcionamento das células solares resulta do efeito fotovoltaico, que tem por base o efeito fotoelétrico mencionado anteriormente. No entanto, no efeito fotoelétrico o eletrão é ejetado do material, enquanto no efeito fotovoltaico o eletrão passa da banda de valência para a banda de condução do material, ou seja, o eletrão não é ejetado do material. As células fotovoltaicas são constituídas por materiais semicondutores que permitem que ocorra o efeito fotovoltaico, gerando energia elétrica. Para se perceber melhor os processos óticos associados a este tipo de materiais, ou seja, as interações entre a luz e os constituintes dos semicondutores, é necessário compreender-se a teoria das bandas de energia.

Contrariamente aos metais (onde as bandas de valência e condução encontram-se sobrepostas), os semicondutores possuem uma banda “proibida”, entre a banda de valência e a banda de condução, denominada de *bandgap* (Silva et al., 2009). Esta representa um nível de energia que os eletrões necessitam de possuir para “saltarem” da banda de valência para a banda de condução (Figura 2.4). No caso dos isolantes, seria necessária uma energia muito elevada para superar a *bandgap* (Figura 2.5), por isso é que se utilizam semicondutores na indústria fotovoltaica.

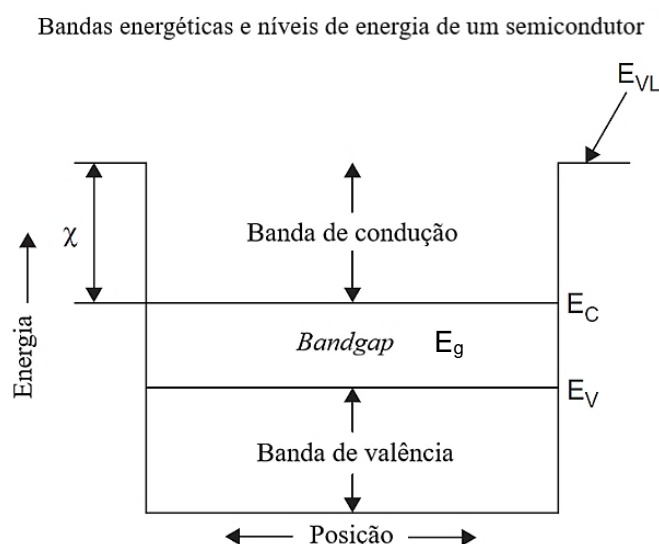


Figura 2.4 – Representação das bandas energéticas disponíveis num semicondutor e os níveis de energia associados a cada uma, em função da posição. A energia de vácuo, E_{VL} , é a energia que o eletrão precisa para ser ejetado do metal, sendo considerada como referência. A grandeza χ representa a eletroafinidade (energia que é necessária para levar o eletrão do nível menos energético da banda de condução até ao nível de vácuo) (Fonash, 2010).

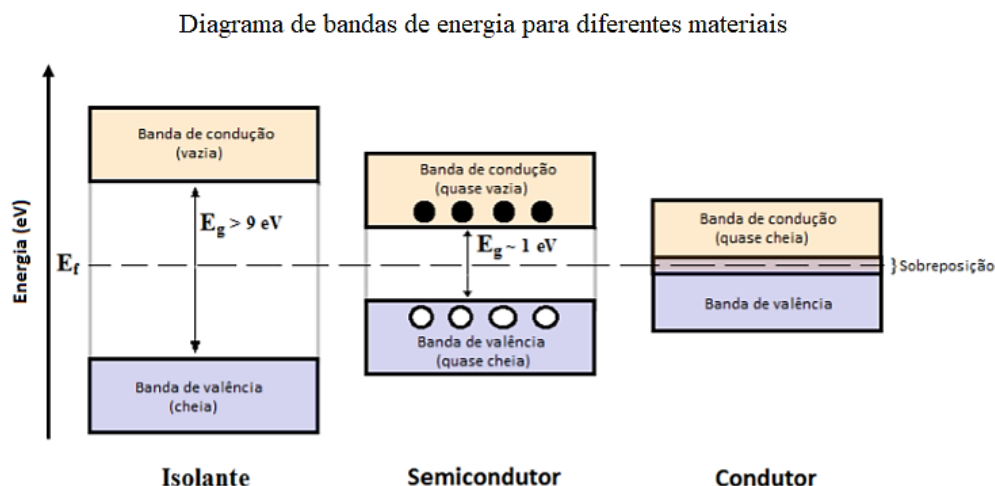


Figura 2.5 – Diagrama de bandas energéticas para materiais isolantes, semicondutores e condutores, bem como a energia da *bandgap* (E_g) associada a cada um. É de salientar que nos metais a banda de condução e de valência encontram-se sobrepostas ($E_g = 0$) (Wikipédia, *Bandgap*) (Optique Ingenieur) (adaptado).

À temperatura de zero absoluto, 0 [K], os eletrões encontram-se na banda de valência, enquanto a banda de condução permanece vazia. Quando um fóton atinge o semicondutor e faz “saltar” um eletrão para a banda de condução, origina-se um buraco na banda de valência, que se comporta como uma partícula positiva. Ambos os intervenientes, eletrão e buraco, são portadores de cargas livres, podendo deslocar-se livremente no metal pela ação de um campo elétrico (\vec{E}).

Se todos os eletrões (de carga negativa, n) presentes na banda de condução tiverem sido originados por buracos (de carga positiva, p), então considera-se que o material é intrínseco, sendo $n = p$. O silício, normalmente, apresenta-se numa forma composta, como areia - sílica. A partir de processos adequados é possível obter-se silício na forma pura. No entanto, o cristal de silício puro não possui eletrões livres, sendo, por isso, um mau condutor elétrico. Para alterar essas características e torná-lo num melhor condutor de corrente elétrica, introduzem-se percentagens de outros elementos (impurezas). Este processo denomina-se de dopagem. O silício puro possui 4 eletrões de valência. Se as impurezas introduzidas forem constituídas por mais um eletrão de valência que o material intrínseco puro (ex.: fósforo – 5 eletrões de valência), obtém-se um semicondutor com excesso de eletrões livres, ou seja, com portadores de carga negativa (tipo-n) (neste caso, os eletrões são os portadores de carga maioritários, por se encontrarem em maior quantidade, enquanto os buracos são os minoritários, por estarem em menor quantidade). Pelo contrário, se essas impurezas tiverem menos um eletrão de valência que o material intrínseco puro (ex.: boro – 3 eletrões de valência), origina um semicondutor com défice de eletrões, isto é, um material com cargas positivas livres (tipo-p)² (neste caso, os buracos são os portadores de carga maioritários e os eletrões são os minoritários). Juntando dois semicondutores com igual *bandgap* e dopagem distinta, obtém-se uma junção p-n (FEUP, Efeito fotovoltaico). Na Figura 2.6 é possível observar-se uma representação de uma junção p-n em equilíbrio térmico.

² Como os eletrões deslocam-se com maior velocidade que os buracos, utilizam-se maioritariamente materiais dopados do tipo-p na eletrónica de portadores minoritários (Sorab, 1994).

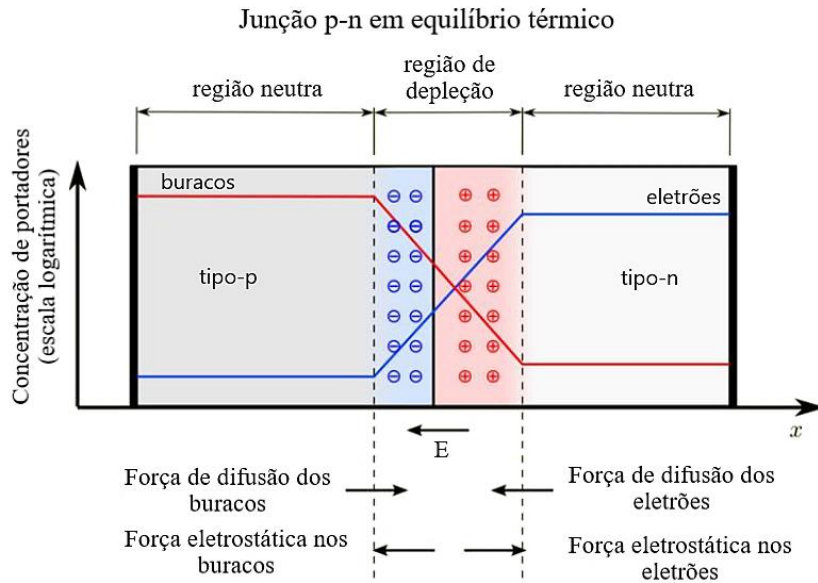


Figura 2.6 – Representação de uma junção p-n em equilíbrio térmico. Nas regiões neutras o campo elétrico é nulo (Wikipédia, p-n junction).

A diferença de concentração entre cada um dos lados (buracos e elétrons), conduz à existência de uma força de difusão em cada um dos lados da junção, no sentido da concentração superior para a inferior. Esta difusão leva à formação de um campo elétrico (\vec{E}) na zona de junção entre as duas camadas, que se opõe à continuação da difusão, atingindo-se uma situação de equilíbrio.

Na zona onde se forma o campo elétrico, gera-se um potencial de contacto, isto é, uma barreira de potencial elétrico entre as duas camadas. Como resultado, tem-se uma zona onde os portadores de carga maioritários não conseguem atravessar de um lado para o outro, sendo repelidos pela região com sinal de carga igual. Desta forma, conduz a que na zona próxima da junção não existam portadores de carga, sendo denominada de zona de depleção. O efeito resultante ao nível da energia das bandas é o encurvamento das mesmas (Figura 2.7).

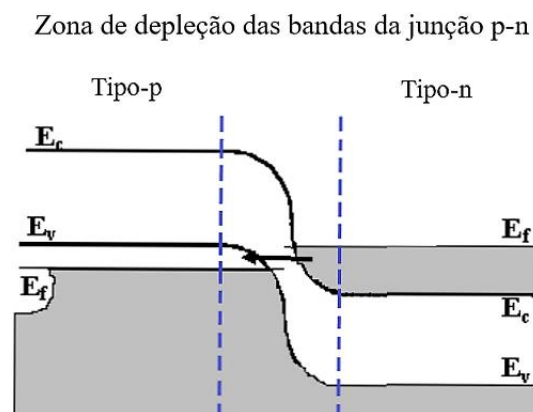


Figura 2.7 – Zona de depleção das bandas energéticas da junção p-n delimitada pelas linhas azuis a tracejado. A seta presente nessa zona indica o sentido do campo elétrico resultante (Rebello et al., 1997).

Assim, a junção entre as duas camadas só é possível ser atravessada pelos portadores maioritários que possuam energia suficiente para superar o potencial de contacto ou por portadores minoritários que se encontrem sob efeito do campo elétrico.

Pela Figura 2.8, é possível observar-se o comportamento de uma célula fotovoltaica comum. Quando a superfície é atingida por um fóton, o elétron pode ser excitado da banda de valência para a banda de condução (caso a energia da radiação incidente seja superior à energia do *bandgap*), gerando-se um buraco na camada de valência, ou seja, resulta um par elétron-buraco na zona de depleção. Como a radiação solar é constituída por inúmeros fótons estes formam diversos pares elétron-buraco na zona de depleção. Os portadores de carga livres (elétrons e buracos) originados nessa zona são capazes de se movimentarem devido ao campo elétrico nessa região, adquirindo uma velocidade superior na mesma. Os elétrons deslocam-se para a superfície frontal e os buracos para a superfície traseira (devido à ação do campo elétrico), obtendo-se um maior concentração de elétrons e buracos em cada uma dessas superfícies. Desta forma, cria-se uma diferença de potencial entre as duas superfícies. Assim sendo, se ligarmos a superfície frontal à superfície traseira por meio de um circuito, temos passagem de corrente elétrica pelo mesmo, ou seja, os elétrons percorrem o circuito até se recombinarem com um buraco (Painel solar, 2019). No entanto, a partir do momento em que a iluminação sobre a superfície é findada, o par gerado volta a recombinar-se, regressando assim o elétron à banda de valência. Nesse momento, o material retorna ao comportamento isolante.

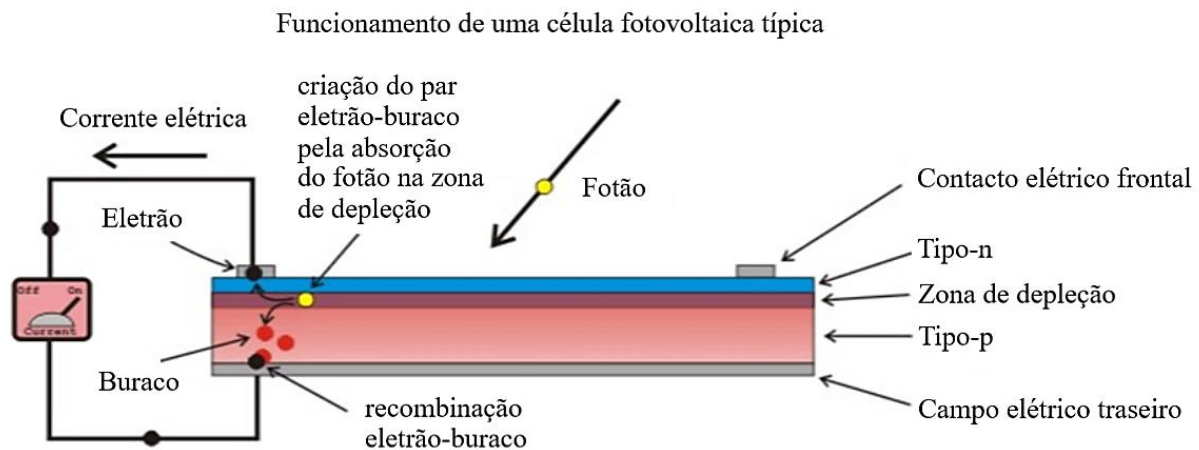


Figura 2.8 – Funcionamento associado a uma célula fotovoltaica comum (junção p-n), que permite a produção de energia elétrica a partir do recurso solar (Electrical4U, 2018).

Assim, de uma forma simplificada, a conversão de energia nas células fotovoltaicas é realizada por quatro passos (Fonash, 2010):

1. Excitação de elétrons, que anteriormente se encontravam no estado menos energético, pela absorção de energia proveniente de radiação incidente no material;
2. Formação de pares elétron-buraco (portadores de carga livres);
3. Movimentação de cargas que origina uma diferença de potencial (devido aos elétrons deslocarem-se para um lado e os buracos no sentido oposto, por ação do campo elétrico originado na zona de depleção) e, conseqüentemente, indução de uma corrente elétrica;
4. Término do ciclo pelo regresso do elétron excitado ao seu estado normal.

2.2 Materiais associados ao PV e métodos de fabrico

Associado a cada tipo de material, existem características intrínsecas ao mesmo que influenciam o desempenho das células. Tais características podem ser: diferentes capacidades de absorção de luz, de conversão desta em energia, custos de produção e métodos de fabrico.

A eficiência e o custo são características “chave” para o sucesso de qualquer tecnologia e, por isso, cada vez mais as empresas investigam formas de melhorarem a eficiência e reduzirem os custos associados à produção de energia fotovoltaica, a fim de se tornarem mais competitivas e adquirirem maior relevo no mercado.

As células fotovoltaicas (PV) são constituídas por materiais semicondutores. Estas podem ser divididas em células baseadas em *wafers* ou filmes finos, conforme exposto na figura seguinte.

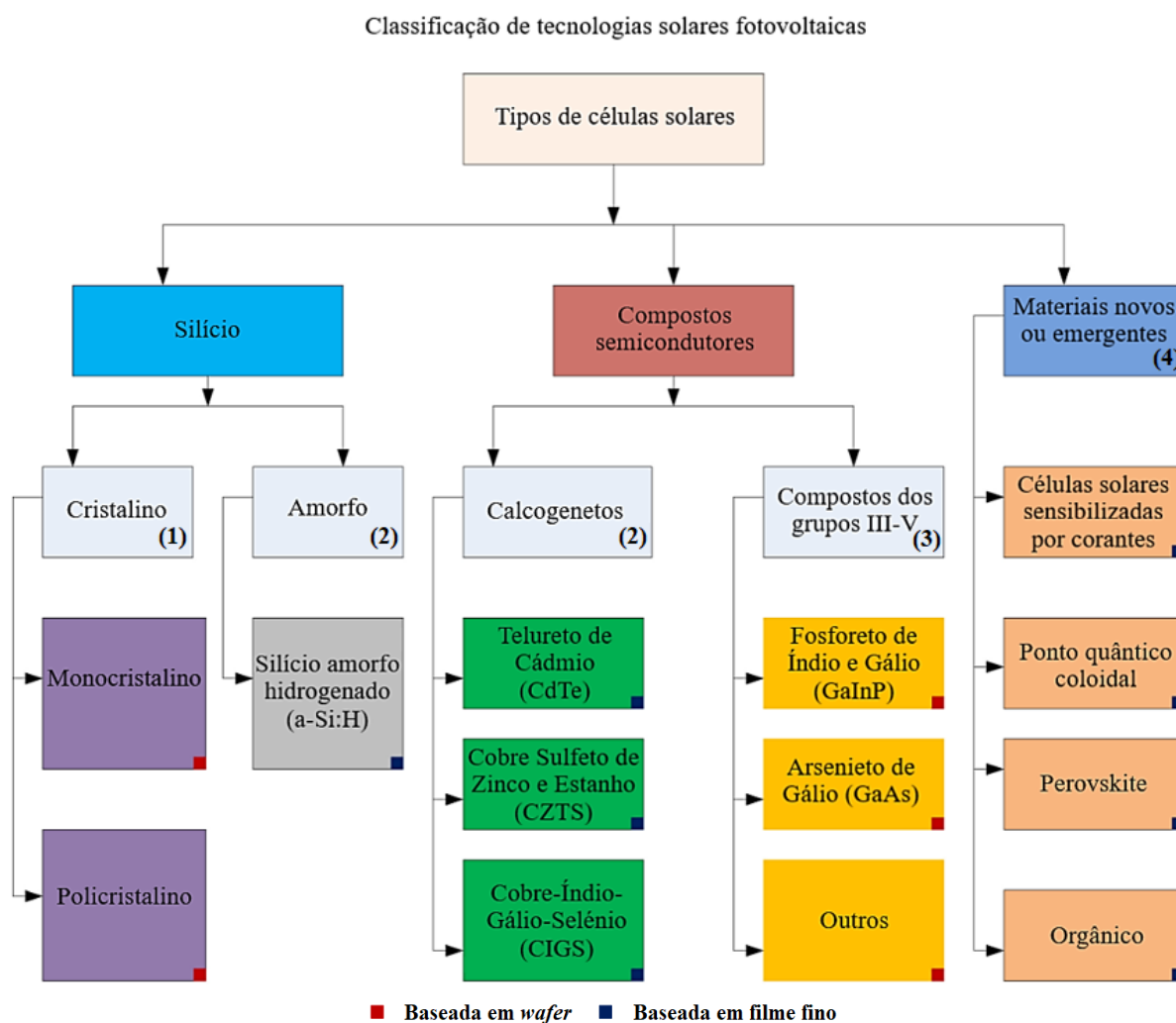


Figura 2.9 – Classificação de tipos de células solares fotovoltaicas e materiais constituintes das mesmas, consoante são baseadas em *wafers* ou filmes finos (Ibn-mohammed et al., 2017). Os compostos semicondutores e os materiais novos ou emergentes representam as células fotovoltaicas não-convencionais. Os valores de 1 a 4 representam as quatro principais categorias de células fotovoltaicas, denominadas de gerações (*generations*): 1GEN, 2GEN, 3GEN, 4GEN (Luceño-Sánchez et al., 2019).

O silício cristalino é o material mais empregue na indústria fotovoltaica. Isto acontece por diversas razões: por ser o segundo material mais abundante na crosta terrestre (sendo o primeiro o oxigénio), por ser um elemento químico estável e não-tóxico (características que retardam os processos de

contaminação e de perda de durabilidade que podem ocorrer nas aplicações de células solares), pela elevada maturidade que este material já atingiu ao nível de investigação no setor da microeletrónica (fácil compatibilidade com circuitos integrados, transístores, etc.) (Luceño-Sánchez et al., 2019), pela energia da *bandgap* do silício à temperatura ambiente (25°C) ser de 1.1eV (Ibn-mohammed et al., 2017) – que por ser um valor muito reduzido permite uma absorção de energia mais elevada do espectro solar (Gray, 2005) – e pelo carácter indireto da *bandgap* (Figura 2.10) que faz com que o processo de recombinação seja mais lento (Gray, 2005) (Pereira, 2016).

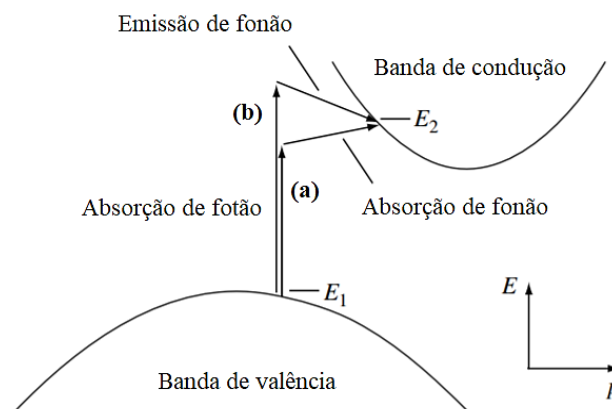
Carácter indireto da *bandgap* de silício

Figura 2.10 – Representação do carácter indireto do *bandgap* do semiconductor de silício. Processo (a): absorção de um fóton com energia inferior à *bandgap*; Processo (b): absorção de um fóton com energia superior à da *bandgap*. A conservação de energia (E) e de momento linear (p) associados a cada processo é realizado pela absorção e emissão de um fonão, respetivamente (Gray, 2005) (Pereira, 2016) (Tulsani, 2017).

Apesar das vantagens apresentadas para o silício cristalino, o custo de fabrico de células deste material continua a ter um peso de quase 50% no custo do módulo fotovoltaico. Por exemplo, em média, o custo de fabrico de uma célula de silício monocristalino é de 0,11 [€/W] e para o módulo constituído por células desse tipo é de 0,23 [€/W], ou seja um peso de 47,8% sobre o custo do módulo (PVInsights, 2019).

Para tornar a célula fotovoltaica numa tecnologia mais competitiva no mercado, tal como para qualquer outra tecnologia, existem duas soluções principais: ou melhorar a eficiência da mesma (conversão energética, no caso da tecnologia fotovoltaica), ou reduzir os custos totais, conforme referido anteriormente. Este último tem sido alcançado por: redução da quantidade de material utilizado, ou seja, pela diminuição da espessura das *wafers* (Metz, Fischer, & Trube, 2017), pela redução da quantidade dos metais empregues nas células fotovoltaicas, tal como a prata (Ag) ou o alumínio (Al), e pela diminuição dos custos com equipamentos do sistema (Association, 2019).

Nesta Dissertação, a investigação realizada foi no âmbito do silício monocristalino do tipo Czochralski (CZ).

A estrutura inerente a este tipo de sólido cristalino, como qualquer outro, pode ser representada como uma rede tridimensional cujos pontos de interseção são átomos (Wafer, Silicon, & Silicon, 2012). Pode-se considerar que esta rede é constituída por arranjos de átomos numa célula unitária, que se repetem ao longo da rede (Figura 2.19).

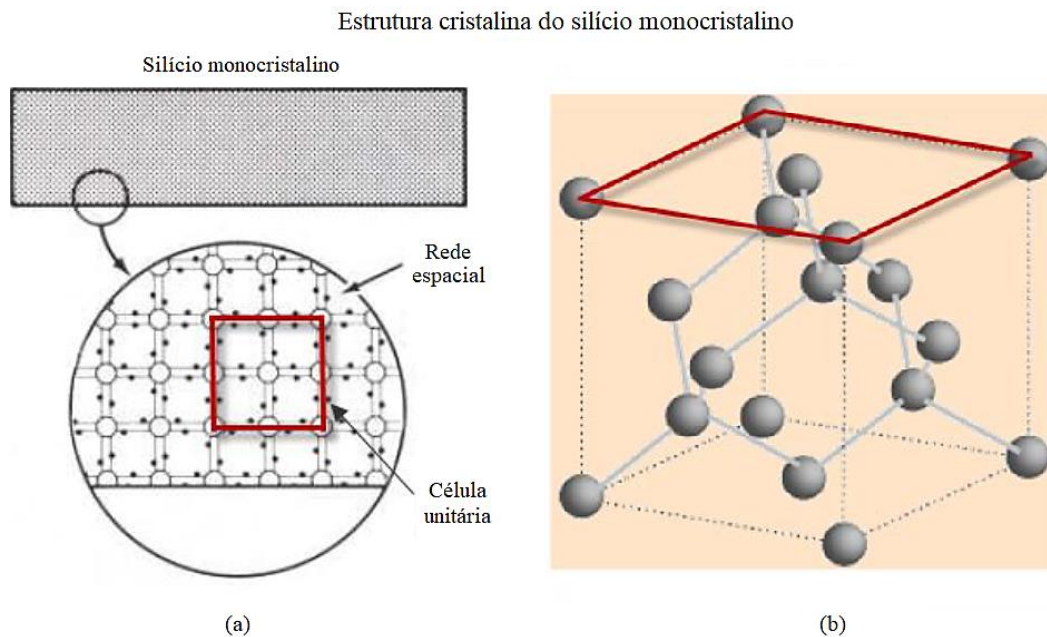


Figura 2.11 – Arranjo dos átomos ao longo do cristal de silício monocristalino. (a) Ampliação de uma zona da rede espacial deste e representação de uma célula unitária. Verifica-se que as posições atômicas encontram-se ordenadas e sem qualquer perturbação. (b) Estrutura tridimensional de uma célula unitária cúbica de faces centradas (c.f.c) (Gary Cook, Lynn Billman, 1995) (Hyper Physics).

Contrariamente ao silício monocristalino apresentado acima, cujo arranjo cristalino apenas apresenta uma única orientação, a estrutura de silício multicristalino assume várias orientações. Essa característica torna este último menos eficiente na conversão energética que o silício monocristalino, pois essas diferentes orientações levam a que se formem fronteiras de grão e outros defeitos, que se tornam em focos de recombinação (Figura 2.12). Embora seja utilizado por ser mais barato que o monocristalino.

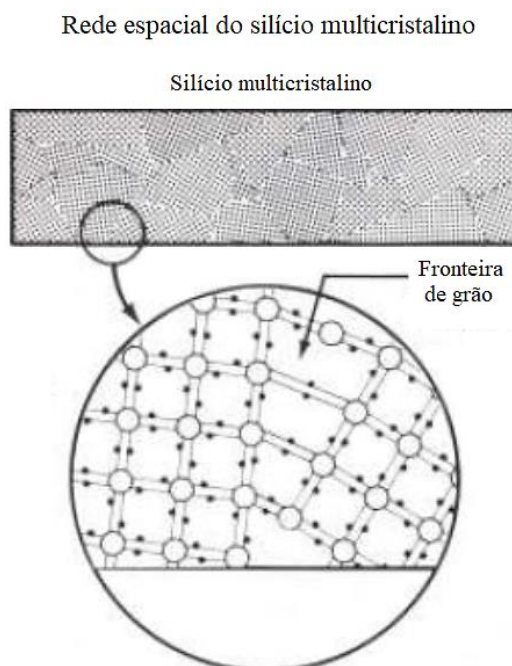


Figura 2.12 – Ampliação de uma zona da rede espacial de silício multicristalino. É possível observar-se uma fronteira de grão (Gary Cook, Lynn Billman, 1995).

O silício surge na natureza principalmente na forma de areia (sílica) ou quartzo (dióxido de silício, SiO_2), sendo que, com os processos de refinação adequados, obtém-se silício com níveis mais elevados de pureza (Lee, 2003).

A produção de silício multicristalino é realizada, primeiramente, através da redução da sílica, juntando carbono, num forno elétrico a 2000 °C, originando silício de grau metalúrgico (MG-Si), de 98-99% de pureza:



Em segundo lugar, reage-se o pó de silício metalúrgico resultante com cloreto de hidrogénio, no estado gasoso, originando triclorosilano e hidrogénio:



Por último, através da reação química entre o triclorosilano líquido e o hidrogénio, a temperaturas elevadas, com recurso a deposição química a vapor (CVD), obtém-se silício puro no estado sólido (Lee, 2003):



Para a indústria da eletrónica, o grau de pureza exigido para este material é de 99,999999% (conhecido por grau eletrónico, EG-Si, composto por 8 a 9N, N de *nine*), que se obtém pelas equações apresentadas acima para o silício multicristalino. Na indústria fotovoltaica a pureza exigida é de grau solar (SoG-Si) de “apenas” 99,9999% (6N) (Safariana, Tranella, & Tangstada, 2012).

Na procura por processos de produção/purificação de silício com custos mais reduzidos, a indústria fotovoltaica desenvolveu um processo de crescimento de cristais utilizado para o fabrico de silício monocristalino, denominado de processo de Czochralski (CZ) (Figura 2.13).

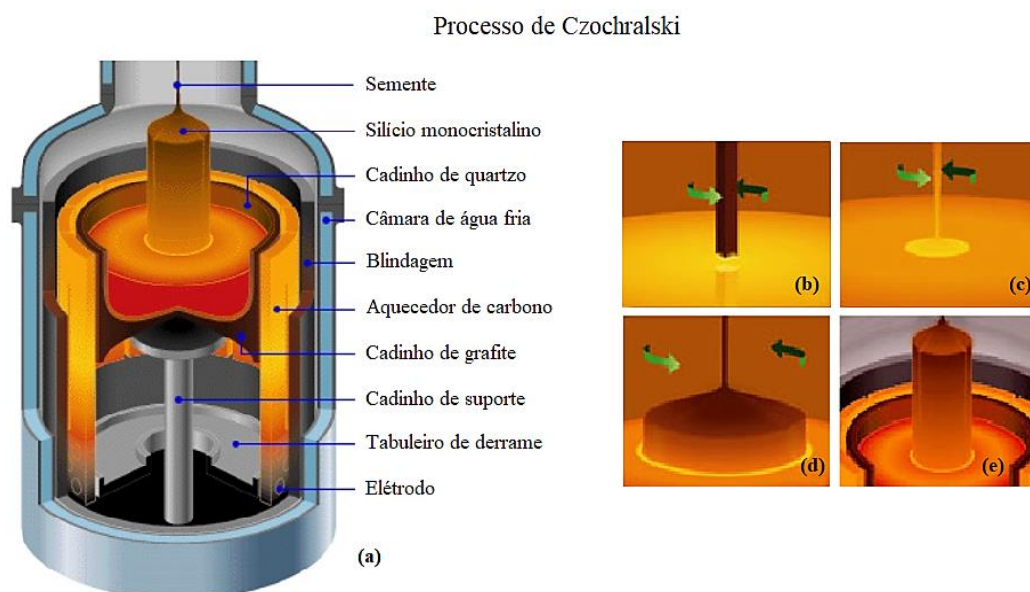


Figura 2.13 – Processo de Czochralski (CZ) para o fabrico de silício monocristalino. (a) Esquema de montagem. (b-e) Descrição da técnica utilizada no processo (CERN) (Anttila, Fellow, & Oyj, 2005).

A técnica associada ao processo de CZ inicia-se com a imersão de uma semente do cristal desejado (por exemplo, silício monocristalino) num cadinho de quartzo onde se encontra silício fundido com um nível de pureza elevado. O plano cristalográfico dessa semente é conhecido e normalmente é de $\langle 100 \rangle$ (CERN) (que é o mesmo plano cristalográfico das *wafers* utilizadas nesta Dissertação). A técnica ocorre numa câmara fechada constituída por uma atmosfera de Árgon, de modo a controlar a contaminação. A semente encontra-se fixa na extremidade inferior de uma haste e é colocada em contacto com o silício fundido, mantendo-a em rotação. A temperatura é monitorizada até a haste conseguir sustentar a subida do silício fundido. À medida que se vai puxando a haste, e rodando-a lentamente, o silício vai-se solidificando em torno da semente, permitindo o crescimento do cristal. A dimensão do mesmo depende das condições de concentração e temperatura que permitam que os átomos do silício líquido se agreguem à semente (Resende, 2004). A taxa de elevação do cristal cilíndrico obtido varia consoante a dimensão do mesmo e a quantidade de dopante no silício fundido, podendo variar de 10 [mm/h] a 10 [cm/h]. Findada a cristalização, o lingote obtido é cortado em *wafers*.

Segundo registos de 2010, mais de 90% das *wafers* de silício monocristalino foram fabricadas com recurso ao processo de CZ, sendo as restantes obtidas por fusão de zona (*Float Zone, FZ*) (Cen, Zhan, & Li, 2011). O método FZ não foi abordado nesta Dissertação, pois as *wafers* utilizadas na mesma foram obtidas a partir do processo de CZ. Apesar das *wafers* resultantes do processo de CZ terem associados tempos de vida mais reduzidos, estas são mais utilizadas a nível comercial que as fabricadas pelo processo de FZ. Isto verifica-se por diversas razões: vantagens económicas (custo de produção), velocidade de processo, resistência a variações térmicas, e concentrações elevadas de oxigénio³ na forma intersticial (Cuevas & Macdonald, 2003) (CERN) (Lee, 2003).

2.3 Estruturas das células solares de silício

A tecnologia fotovoltaica tem vindo a ser melhorada ao nível de otimização da conversão energética e de redução de custos, a fim de torná-la mais competitiva face às fontes de energia convencionais (Tegio, 2018), conforme referido anteriormente. Atualmente existem diversos tipos de estruturas de células fotovoltaicas das quais se destacam as células: Al-BSF (tradicional), IBC, e PERC (Instyle Solar, 2018b). Na presente Dissertação, será dada mais ênfase às duas primeiras, pois é baseado nestas que surge a investigação realizada.

2.3.1 Célula solar tradicional (Al-BSF)

A célula fotovoltaica tradicional, também conhecida por Al-BSF (*Aluminum Back Surface Field* – campo de superfície traseira de alumínio), é composta por uma camada de silício de ambos os lados com uma única junção PN, dopada com fósforo e boro (Figura 2.14). Os fotões ao atingirem a superfície da célula são absorvidos para libertar eletrões e produzir eletricidade. Quando estes não são absorvidos, são transmitidos ou refletidos, podendo considerar-se uma perda (Instyle Solar, 2018b). No entanto, o campo de superfície traseira de alumínio (BSF) permite que os eletrões do *bulk* (em volume) sejam repelidos da superfície traseira, reduzindo a recombinação na mesma e melhorando as perdas. A passivação da superfície frontal, por exemplo com dióxido de silício - (SiO_2), constitui a cobertura

³ Oxigénio libertado pelo cadinho de quartzo (SiO_2), no momento em que é dissolvido, possibilita o processo de *gettering* interno (CERN). Este consiste na remoção e/ou neutralização de impurezas/focos de recombinação em volume, utilizando como agente o oxigénio, que culmina num aumento da qualidade do cristal da *wafers* e a tempos de vida superiores (Macdonald, 2001).

anti-reflexo (ARC – *Anti-Reflective Coating*), permitindo igualmente a redução da recombinação dos portadores de carga minoritários, melhorando a eficiência da célula (Nanolearning, 2013).

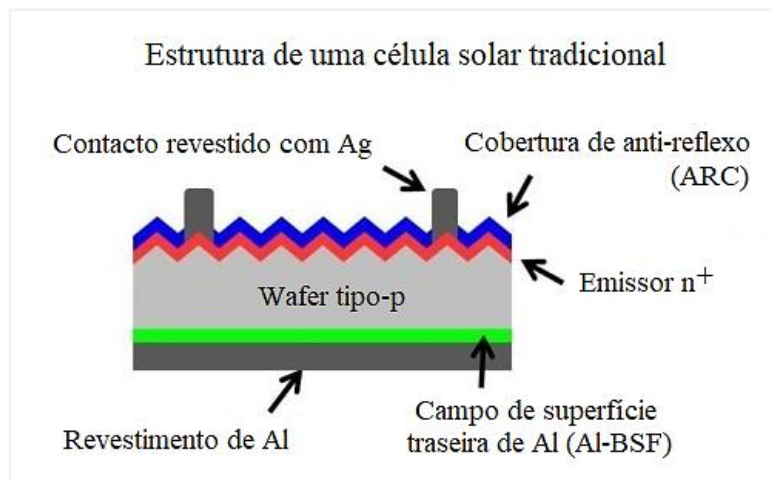


Figura 2.14 – Representação da estrutura de uma célula fotovoltaica tradicional do tipo-p (Tegio, 2018).

Esta célula apresenta vantagens como:

- Tecnologia de produção simples face à elevada eficiência obtida;
- Estrutura e processo tolerantes a variações da qualidade da *wafer*;
- A tecnologia utilizada na produção encontra-se prontamente disponível, ou seja, os elementos vitais para a estrutura ou sequências de processos não são protegidos de forma severa por patentes ou outras questões legais que permitiram a concorrência de muitos fabricantes.

As desvantagens desta tecnologia serão apresentadas a seguir, em comparação com as restantes células.

2.3.2 Célula solar IBC

A célula solar IBC (*Interdigitated Back Contact*) é uma das tecnologias mais complexas utilizadas no fabrico de painéis fotovoltaicos. No entanto, dada a elevada eficiência obtida por este tipo de células, continuam a ser vistas como uma alternativa.

Contrariamente às células tradicionais referidas no ponto anterior, cujos contactos encontram-se na parte frontal, as células IBC possuem os contactos metálicos na parte traseira. Assim, é possível obterem-se valores de eficiência superiores, visto que existe um sombreamento nulo, e os pares eletrão-buraco gerados pela luz absorvida ainda podem ser absorvidos pela parte traseira da célula. Na Figura 2.15, encontra-se um esquema ilustrativo da estrutura IBC.

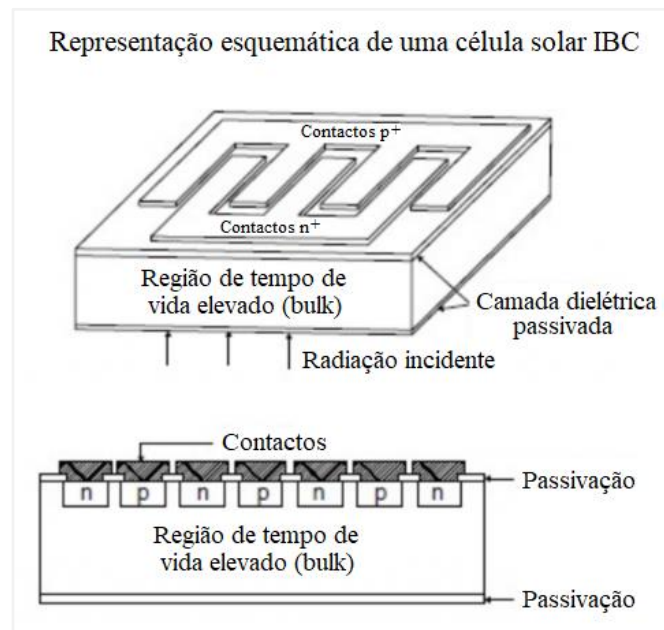


Figura 2.15 – Representação da estrutura de uma célula fotovoltaica IBC vista da parte traseira (Instyle Solar, 2018b).

Este tipo de células tem vantagens sobre as tradicionais tais como:

- Menor perda de sombreamento – conforme referido anteriormente, a perda de sombreamento causado pelo elétrodo frontal (contacto) é nulo, permitindo ganhos de 5-7% na corrente produzida;
- Menor resistência em série – como é possível constatar na Figura 2.15, a distância entre contactos é insignificante quando comparada com uma célula tradicional (Figura 2.14). Isto só é possível alcançar em células de contactos traseiros, pois pode-se ocupar uma área superior sem se colocar em causa a absorção de luz na parte frontal. Esta característica é crucial em células de concentração solar (CPV – *Concentrated Photovoltaic*), onde o efeito de resistência em série é extremamente importante;
- Independência entre otimização ótica e elétrica – nas células tradicionais é necessário ter em consideração as características limitativas como a resistência em série, perdas por recombinação, absorção de luz, eficiência e altas tensões de circuito aberto, pois a condução de elétrica e conversão de energia ocorrem na parte frontal. No caso das células IBC, a otimização ótica é realizada na parte frontal e a otimização elétrica na parte traseira.

Contudo, possui desvantagens:

- O fluxo de portadores de carga é realizado em duas dimensões, enquanto nas células tradicionais é apenas numa dimensão. Tornando-se, desta forma, mais complexo;
- A eficiência da célula IBC está fortemente relacionada com a vida útil do BSF (*Back Surface Field*) e com a recombinação na superfície frontal. Tal relação exige *wafers* de silício de melhor qualidade com um elevado tempo de vida dos portadores de carga minoritários;
- O alinhamento das regiões do tipo-n e tipo-p no mesmo lado da *wafers* (superfície traseira) é mais complicado;

- No fabrico deste tipo de células, são necessários procedimentos de limpeza sofisticados e elevado controlo de contaminação, tornando a produção mais dispendiosa (Instyle Solar, 2018b).

Nesta Dissertação, conforme referido no ponto 1.2, pretende-se caracterizar *wafers* de silício que posteriormente seriam utilizadas em células com arquitetura semelhante às convencionais (contactos na superfície frontal), evitando o aumento de complexidade associado às células IBC.

2.3.3 Célula solar PERC

A célula solar PERC, que advém de *Passivated Emitter and Rear Cell (or Contact)*, é uma tecnologia que visa obter maior eficiência de conversão energética através da colocação de uma camada de passivação dielétrica na parte traseira da célula. A estrutura deste tipo de células (Figura 2.16) é bastante semelhante à das células Al-BSF, embora a camada traseira adicionada permita diminuir a recombinação traseira. Os fotões transmitidos são refletidos de novo para a camada de silício, dando uma nova oportunidade de serem absorvidos (Instyle Solar, 2018a).

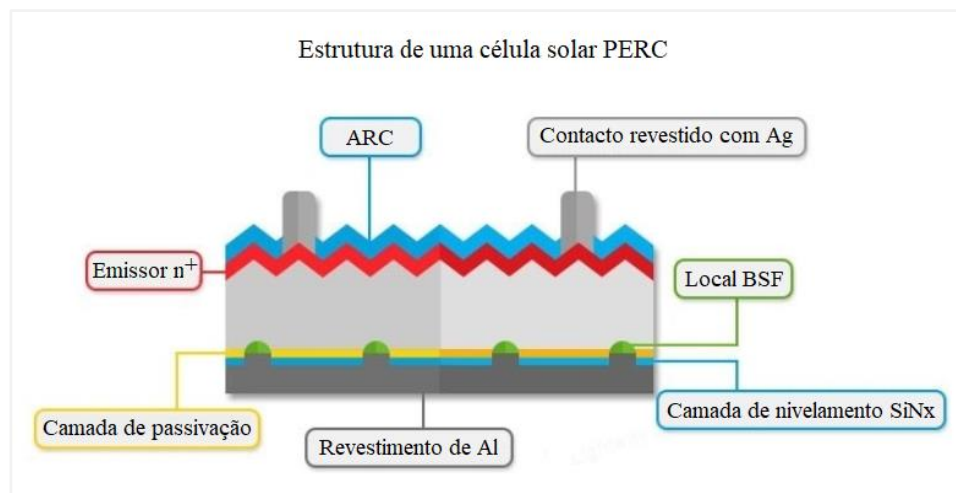


Figura 2.16 – Representação da estrutura de uma célula fotovoltaica PERC (Tegio, 2018).

Como vantagens associadas a este tipo de células tem-se (Instyle Solar, 2018a):

- Eficiência elevada (até 25%) em células solares, que é um dos valores mais altos na indústria;
- Os processos de fabrico não diferem muito dos das células solares tradicionais, pois apenas a superfície traseira é modificada pelo acréscimo de uma camada dielétrica, traduzindo-se em custos de produção reduzidos;
- A camada de passivação acrescentada na parte traseira da célula PERC, permite a reflexão para o exterior de comprimentos de onda específicos que normalmente geram um aumento de temperatura no interior da célula e que culminam numa redução da eficiência da mesma (Tegio, 2018);
- A refletividade é aumentada até 90-95% em vez dos 65% das configurações típicas;
- Possuem bom desempenho em condições de temperatura elevada ou luminosidade reduzida;

- Correntes de curto-circuito e tensões de circuito aberto mais elevadas, que levam a maior produção de energia;
- A melhoria na eficiência pode traduzir-se numa redução de custos de instalação do sistema fotovoltaico face às células tradicionais pois, para um determinado valor de energia produzida, será necessária uma área inferior de módulos solares.

No que diz respeito a desvantagens/desafios:

- Ainda não se consegue superar na totalidade a degradação induzida pela luz, o que implica desafios a nível de estudos em laboratório para que possa ser comercializada na sua máxima *performance*.

Espera-se que até 2025 a participação das células PERC no mercado de PV seja superior a 50% (Instyle Solar, 2018a).

2.4 Processos de recombinação

A partir da iluminação ou injeção de portadores num material, através de uma tensão ou corrente aplicada, origina-se um excesso de portadores de carga no mesmo, deixando o material de estar em equilíbrio termodinâmico. Quando se remove a excitação imposta, o equilíbrio das concentrações de eletrões e buracos é reposto por recombinação, isto é, os portadores de carga originados pela excitação recombinam-se novamente (Gray, 2005).

Este processo de recombinação, embora seja um fenómeno natural e que ocorre sempre nos semicondutores, leva a uma perda significativa de portadores de carga minoritários e representa a principal fonte de perdas nas células de silício cristalino (Macdonald, 2001).

Apesar de existirem outras formas de perdas significativas nas células fotovoltaicas, tal como perdas óticas (por termalização e por transmissão de infravermelhos) ou resistivas (perdas em volume, associadas aos contactos metálicos e ao emissor) (Macdonald, 2001), estas não serão analisadas ao pormenor nesta Dissertação.

No que diz respeito aos mecanismos de recombinação numa *wafers*, estes compreendem duas formas: (1) em volume (*bulk*) e (2) à superfície.

Para a recombinação em volume existem três processos fundamentais: Schockley-Read-Hall (SRH), radiativa e Auger (Figura 2.17). A diferença entre eles está relacionada com a forma como a energia associada aos portadores minoritários se dispersa (Gray, 2005). No que diz respeito à recombinação em superfície, a recombinação SRH tanto assume a dimensão em volume como à superfície (conforme será explicado mais à frente).

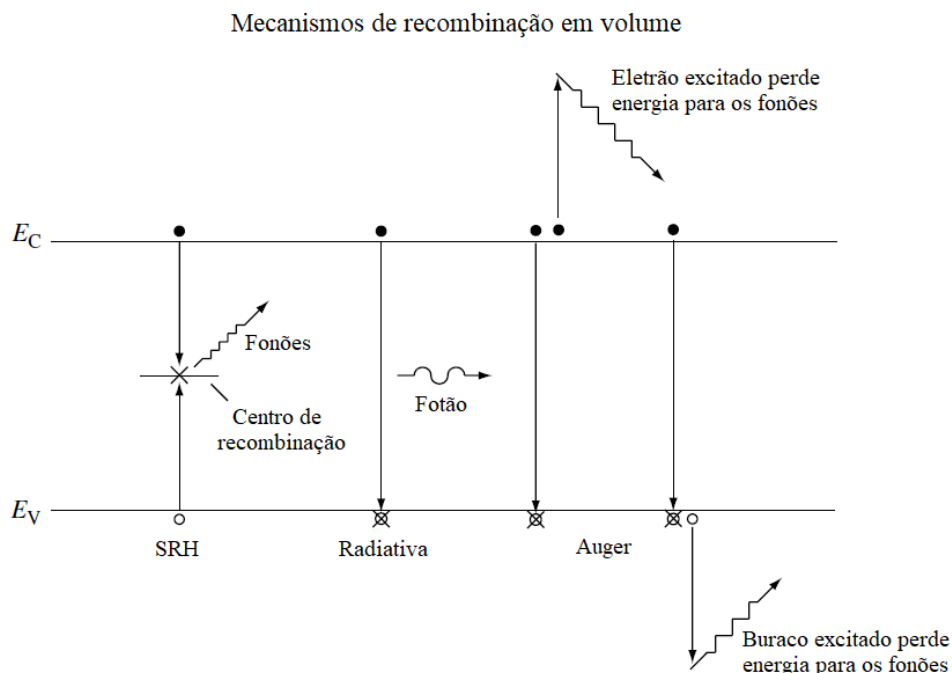


Figura 2.17 – Processos de recombinação em volume. Nesta figura, o mecanismo de recombinação radiativa encontra-se esquematizado para materiais com carácter direto de *bandgap*. Como o *bandgap* do silício é de carácter indireto, envolveria a absorção ou emissão de um fonão, conforme representado na Figura 2.10 (Gray, 2005).

2.4.1 Recombinação radiativa

A recombinação radiativa, ou banda-a-banda, não está relacionada com estados na *bandgap*. Neste mecanismo, a energia que se liberta do elétron, no momento da recombinação, é transferida para um fóton de energia equivalente à da *bandgap* (ou seja, emite energia sob a forma de luz) – sendo as lâmpadas LED o exemplo mais comum deste processo. Por esse motivo, pode-se considerar que este processo se assemelha ao inverso da geração de elétrons, sendo mais eficiente para materiais semicondutores de carácter direto de *bandgap* do que indireto (Gray, 2005).

A taxa com que ocorre a recombinação radiativa (U_{rad}) depende da concentração de elétrons e buracos, pois necessita da presença de cada um destes para que ocorra (Macdonald, 2001). Assim, para o silício do tipo-p tem-se (Macdonald, 2001) (Schroder, 2011):

$$U_{rad} = B\Delta n(p_0 + n_0 + \Delta n) \quad (2.7)$$

onde B diz respeito ao coeficiente de recombinação radiativa, Δn é o excesso de portadores de carga minoritários (neste caso, de elétrons, dado que é de tipo-p) e, p_0 e n_0 são as concentrações de buracos e elétrons, respetivamente, em equilíbrio termodinâmico associadas à dopagem.

No entanto, para concentrações reduzidas de portadores de carga, o mecanismo de recombinação SRH tende a predominar face aos restantes e, para concentrações elevadas, o processo dominante tende a ser o de Auger. Assim, a recombinação radiativa não afeta de forma significativa o excesso de portadores de carga minoritários no interior do material e pode ser ignorada em medições de tempos de vida em células de silício (Macdonald, 2001). Por esse motivo, não se considera como sendo relevante para esta Dissertação.

2.4.2 Recombinação de Auger

Este processo é semelhante ao da recombinação radiativa, embora neste caso o elétron excitado (ou buraco) emita energia para outro portador de carga e, conseqüentemente, esse portador de carga quando relaxa, emite energia na forma de fonão (Gray, 2005). No caso das células de tipo-p, esse terceiro elemento normalmente é um buraco (Macdonald, 2001).

A necessidade da presença desse terceiro portador de carga para ocorrer a recombinação de Auger, leva a que este seja mais frequente para valores superiores de densidade de portadores de carga minoritários, conduzindo a tempos de vida inferiores (Schroder, 2011).

Para o silício de tipo-p, a taxa de recombinação de Auger pode ser descrita por (Macdonald, 2001) (Schroder, 2011):

$$U_{Auger} = C_p \Delta n (p_0 + \Delta n)^2 + C_n \Delta n (n_0 + \Delta n)^2 \quad (2.8)$$

em que C_p e C_n são os coeficientes de recombinação de Auger para buracos e elétrons, respetivamente.

Por ser um processo intrínseco ao material, é um processo quase inevitável e que limita a eficiência da mesma (Macdonald, 2001). No entanto, para valores inferiores de densidade, esse processo de recombinação é praticamente irrelevante (Schroder, 2011). Como na presente Dissertação utilizam-se baixos níveis de injeção de portadores, considera-se que este mecanismo de recombinação é desprezável.

2.4.3 Recombinação Shockley-Read-Hall (SRH)

Contrariamente aos processos de recombinação descritos anteriormente, a recombinação SRH não é intrínseca ao material. A ocorrência deste processo está relacionada com a pureza do cristal, isto é, advém da presença de impurezas ou defeitos no mesmo (Macdonald, 2001). Esses defeitos e impurezas criam novos estados na *bandgap*, caracterizados por um nível de energia (E_T), uma densidade (N_T) e secções de captura de elétrons e buracos, σ_n e σ_p , respetivamente (Gray, 2005). Assim, este processo de recombinação é possivelmente suprimido pela produção de um cristal de silício de pureza e estrutura perfeitas.

2.5 Tempo de vida num semiconductor

Num semiconductor, entende-se por tempo de vida dos portadores de carga minoritários (*minority carrier lifetime*) o intervalo de tempo médio entre a excitação de um elétron (ou buraco) e o seu desaparecimento, ou recombinação, retomando o estado de equilíbrio (Cuevas & Macdonald, 2003).

Como já foi referido anteriormente, as imperfeições dos materiais levam a uma maior taxa de recombinação dos portadores de carga, culminando em tempos de vida e eficiências de conversão energética inferiores. Assim, o tempo de vida dos portadores de carga minoritários é um indicador da qualidade do material constituinte das células fotovoltaicas.

Quando se mede o tempo de vida numa *wafers*, o que se obtém é um valor efetivo que representa uma combinação das diversas componentes de recombinação à superfície e em volume na *wafers* (Figura 2.18).

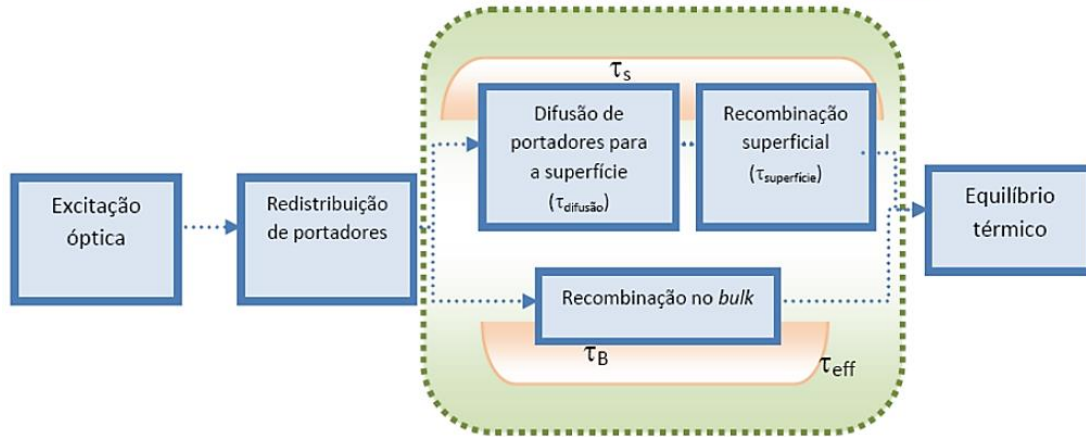
Diagrama dos processos físicos de recombinação no interior da *wafers*


Figura 2.18 – Representação dos processos que ocorrem desde uma excitação ótica, até os portadores de carga retomarem o estado de equilíbrio térmico. A verde encontra-se o tempo de vida efetivo (τ_{eff}) constituído pelos tempos de vida à superfície (τ_s) e em volume (τ_b) (Caeiro, 2011).

Relativamente ao diagrama anterior tem-se que (Lee, 2003):

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{\tau_s} \quad (2.9)$$

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} + \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_s} \quad (2.10)$$

Os tempos de vida em volume (*bulk*), para níveis de injeção reduzidos, podem ser descritos por (Lee, 2003) (Macdonald, 2001):

$$\tau_{rad} = \frac{1}{B\Delta n} \quad (2.11)$$

$$\tau_{Auger} = \frac{1}{C_A\Delta n^2} \quad (2.12)$$

$$\tau_{SRH} = \frac{\tau_p(n_0+n_1+\Delta n) + \tau_n(p_0+p_1+\Delta n)}{(n_0+p_0+\Delta n)} \quad (2.13)$$

sendo C_A o coeficiente de recombinação de Auger ambipolar (Lee, 2003).

Na Figura 2.19, é possível visualizar-se a relação entre o tempo de vida e o excesso de portadores de carga, para cada um dos mecanismos de recombinação.

Tempos de vida para os três mecanismos de recombinação

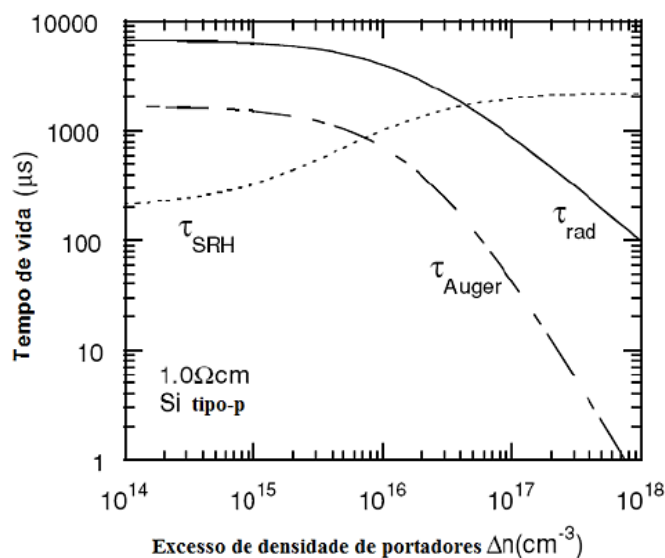


Figura 2.19 – Tempo de vida associado a uma *wafers* de silício do tipo-p com resistividade de 1.0 Ωcm (valor de referência) para os três mecanismos de recombinação abordados. A recombinação radiativa e a de Auger são intrínsecas ao material, contrariamente ao SRH que está relacionado com os defeitos do mesmo. Este último é mais provável de ocorrer para baixas densidades de portadores de carga (Caeiro, 2011) (Macdonald, 2001).

Nesta Dissertação, as *wafers* de silício serão submetidas a diversos processos com o intuito de determinar o tempo de vida das *wafers* em volume. Um dos objetivos ao longo desta investigação será verificar a qualidade das *wafers* de silício face a cada processo ao qual serão submetidas. Essa análise será feita a partir da medição dos tempos de vida dos portadores de carga minoritários presentes na superfície dessas *wafers*. Para tal, serão utilizados dois instrumentos de medida (WCT-120 e WT-1000) e comparar-se-ão os valores obtidos por cada uma das técnicas.

Em *wafers* que não tenham a superfície passivada (processo que será abordado no ponto a seguir), a recombinação que ocorre à superfície é muito elevada, refletindo-se num valor de tempo de vida efetivo bastante inferior ao tempo de vida em volume (*bulk*). Assim, a passivação da superfície da *wafers* é crucial para se obter um valor de tempo de vida efetivo que exprima a realidade do tempo de vida do material em volume. Nesta Dissertação, serão realizados diversos processos com o intuito de se obter um efeito de passivação da superfície, que permita determinar o tempo de vida das *wafers* em volume.

2.6 Processo de passivação

As espessuras das células fotovoltaicas têm vindo a ser cada vez menores face às áreas de superfície das mesmas, conforme mencionado no ponto 2.2. Tal situação, leva a que o tempo de vida medido esteja limitado pela recombinação que ocorre à superfície, encobrindo o principal indicador da qualidade de uma célula – o tempo de vida em volume (*bulk*). Para que esta limitação seja colmatada, e o tempo de vida medido à superfície seja mais próximo do tempo de vida em volume, é necessário reduzir-se a densidade dos estados de energia à superfície. Este processo denomina-se de passivação da superfície (Lee, 2003).

Os estados energéticos à superfície, advêm de ligações livres do silício resultantes dos processos de corte e polimento das *wafers*, que se tornam zonas ativas e potencialmente captadoras de impurezas ou

de portadores de carga, levando à diminuição da qualidade da rede cristalina. Estes estados podem ser regularizados pela combinação com outros átomos, ocupando os espaços vazios da rede cristalina do silício, tornando-os menos ativos. Desta forma, obtém-se a passivação do material. Para além disso, a redução da densidade de estados à superfície pretendida, acontece devido à zona de depleção que se forma na interface entre a superfície do silício e a camada de óxido acrescentada. A geração de cargas positivas que ocorre nesta última, leva à inversão da banda de energia do silício, repelindo os buracos da superfície (fazendo com que os eletrões à superfície demorem mais a recombinarem-se com os buracos). Tal fenómeno permite uma redução da recombinação à superfície (Lee, 2003).

Existem diversas formas de se acrescentar um óxido à superfície, com o intuito de se obter a passivação da mesma:

- A temperaturas elevadas: por **oxidação térmica** (S. M., 1936).
- A temperaturas reduzidas: por **evaporação a alto vácuo** (Tatsch, 2000), por deposição de nitretos de silício (SiN_x), pela deposição química em vapor auxiliada por plasma (PECVD) a temperaturas reduzidas ($< 450 \text{ }^\circ\text{C}$) (Lee, 2003) (Zanenco, Razera, & Moehlecke, 2017), por **oxidação química** – pela imersão em HNO_3 , ou numa solução de Iodo em Etanol ou Metanol (embora esta última tenha um efeito temporário) (Sopori et al., 2008), entre outras (Zanenco et al., 2017).

No entanto, as técnicas de passivação com recurso a temperaturas elevadas podem provocar a contaminação da *wafers* por metais, degradando o tempo de vida dos portadores minoritários. Por esse motivo, têm sido cada vez mais utilizadas as técnicas de passivação a temperaturas reduzidas apresentadas anteriormente (Zanenco et al., 2017).

Nesta Dissertação, realizaram-se os processos de: oxidação térmica, química (com ácido nítrico) e evaporações a alto vácuo (com dióxido de silício e com alumina), com o objetivo de se obter o efeito de passivação nas amostras de silício em estudo.

2.6.1 Passivação por oxidação térmica

O processo de oxidação térmica do silício, em que se usa dióxido de silício como agente passivante (SiO_2), acompanhado por um *annealing*⁴ adequado, é a técnica mais utilizada na conceção de interfaces Si- SiO_2 de alta qualidade e reduzida densidade de estados à superfície (Horányi, Pavelka, & Tüttö, 1993). O SiO_2 é bastante utilizado pelas suas capacidades de combater as impurezas mais comuns (B, P, As, Sb), ser um excelente isolador ($\rho > 10^{16} \text{ } \Omega \text{ cm}$, $E_g > 9 \text{ eV}$) e demonstrar excelente qualidade de passivação, pois é estável e reprodutível (Lee, 2003).

O processo de oxidação térmica pode ser realizado em atmosfera seca (com injeção de oxigénio atmosférico) ou húmida (injeção de vapor de água). Sendo que a primeira é mais utilizada para se obterem camadas de óxido de qualidade bastante elevada, como em dispositivos semicondutores *MOSFET* (*Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*) de espessura $< 20 \text{ [nm]}$ (S. M., 1936), devido à reduzida velocidade de oxidação em atmosfera seca ($< 1,7 \text{ [nm/min]}$), enquanto a segunda é mais utilizada para produzir camadas de óxido para técnicas de passivação e isolamento, como em dispositivos bipolares ou circuitos integrados MOS (*Metal Oxide Semiconductor*) de

⁴ Técnica de aquecimento a temperaturas elevadas, de forma a dissociar impurezas responsáveis pelas *traps* (Macdonald, 2001). O conceito de *traps* foi referido anteriormente no ponto 2.4.3.1.

espessura > 20 [nm] (S. M., 1936), dada a elevada velocidade de oxidação em atmosfera húmida (> 29 [nm/min]) (Lee, 2003).

Neste projeto, realizou-se uma oxidação atmosférica, pois o forno encontrava-se aberto.

Na Figura 2.20, encontra-se representado um modelo de oxidação térmica do silício, cujo processo ocorre normalmente no interior de um forno num intervalo de temperaturas de 900-1200 °C.

Modelo básico de oxidação térmica do silício

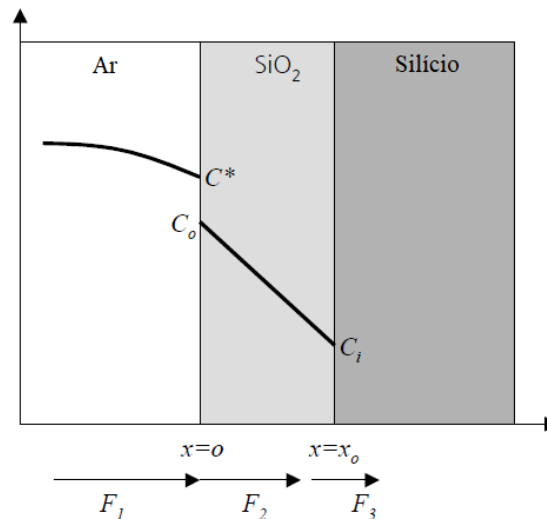


Figura 2.20 – Esquema básico do processo de oxidação térmica do silício. F e C representam o fluxo e a concentração de oxidante à superfície, respetivamente (Lee, 2003).

Neste estudo, escolheu-se uma temperatura do forno de 900 °C e um tempo de permanência das amostras no forno de 2 horas. Assim, seria possível obter 20 [nm] de espessura de SiO₂. A temperatura e a espessura a obter foram definidas tendo em consideração que:

- As temperaturas de oxidação térmica mais comuns variam entre 900-1200 °C, conforme referido anteriormente;
- As espessuras típicas para camadas passivantes de SiO₂ obtidas por oxidação térmica seca variam entre 10-100 [nm] (Spiegelman, 2009);
- A oxidação térmica em atmosfera seca costuma ser utilizada para componentes *MOSFET* onde a espessura de SiO₂ formado é inferior a 20 [nm], conforme referido anteriormente;
- Para oxidações térmicas onde a espessura de SiO₂ formado é de 10-15 [nm], as temperaturas utilizadas costumam rondar os 800-900 °C (S. M., 1936).

Para a escolha do tempo de permanência das amostras no forno de 2 horas, teve-se em consideração os resultados experimentais obtidos no estudo do perfil de espessuras do forno (Figura 2.21). Esse estudo compreende uma análise das características tidas em consideração numa oxidação térmica (espessuras obtidas para um determinado valor de temperatura e de tempo de permanência das amostras no forno). Assim, é possível decidir qual a temperatura de oxidação térmica e tempo de permanência da amostra no forno a utilizar, para se obter uma determinada espessura de SiO₂ pretendida. A partir desse perfil, constata-se que para se obter uma espessura de 20 [nm] é necessário um tempo de permanência

de 2 horas (a 900 °C). É de salientar que, neste perfil, os valores de espessura foram obtidos com recurso a um elipsómetro, que apenas é possível para amostras polidas (Figura 2.22).

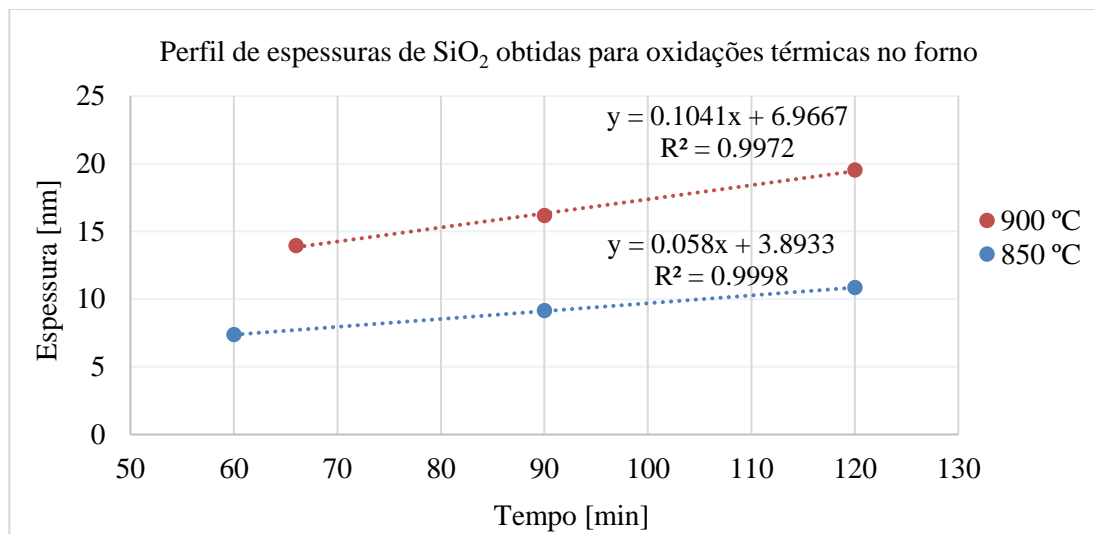


Figura 2.21 – Espessura de SiO₂ formado no estudo das características do forno para oxidações térmicas a temperaturas de 850 °C e 900 °C. Ambas apresentam valores de R² próximas de 1, comprovando a boa relação entre as várias medições.



Figura 2.22 – Elipsómetro (de incerteza $\pm 0,01$ [nm]) utilizado na medição de espessuras de SiO₂ formado nas oxidações térmicas realizadas no estudo das características do forno. Este equipamento mede o comportamento de um feixe de luz emitido sobre a amostra com um determinado ângulo (neste caso, o ângulo de incidência do feixe foi de 70° e a amostra encontrava-se na horizontal), permitindo determinar a espessura de SiO₂ pretendida.

Pelos resultados experimentais obtidos por S. M. Sze (S. M., 1936), expostos na Figura 2.23, é possível constatar que os resultados para 900 °C são semelhantes aos obtidos no forno presente na faculdade, validando a calibração realizada no mesmo para esta temperatura. Por exemplo, para um tempo de permanência próximo de 1 hora, obtém-se em ambos um valor a rondar os 15 [nm].

Resultados experimentais, presentes na literatura, obtidos no estudo de espessuras de oxidações térmicas

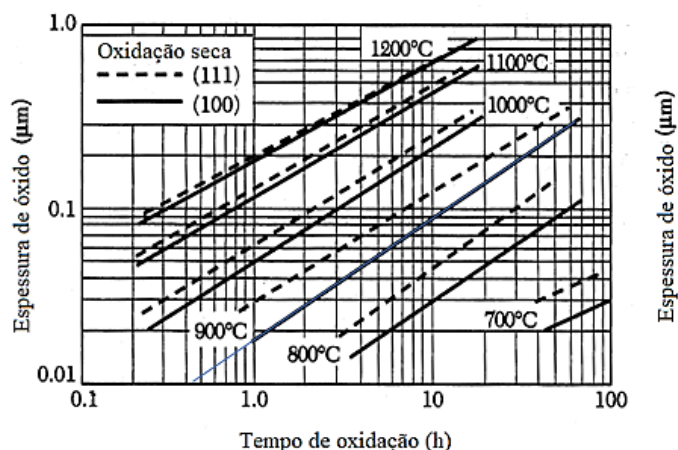
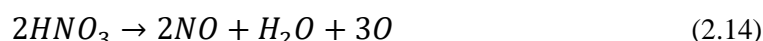


Figura 2.23 – Resultados experimentais obtidos por S. M. Sze para as espessuras de SiO₂ obtidas para oxidações térmicas em atmosfera seca. É possível observar-se a relação entre o tempo de oxidação e temperatura do interior do forno para os valores de espessura que se pretendam obter, para duas orientações do substrato (S. M., 1936). Os resultados obtidos para a temperatura de 900 °C encontram-se prolongados a azul para comparação com os obtidos no estudo no forno da faculdade (Figura 2.21).

2.6.2 Passivação por oxidação química

Uma outra forma de se tentar obter a passivação do silício é a oxidação química deste por imersão em solução de ácido nítrico, HNO₃ (método NAOS – *nitric acid oxidation of Si*). A partir deste processo, é possível obter-se uma camada ultra fina de dióxido de silício, SiO₂, com excelentes características elétricas.

Este método é realizado a temperaturas baixas, pois a decomposição do ácido nítrico origina uma elevada concentração de oxigénio atómico com um alto poder de oxidação (Kobayashi, Asuha, Maida, Takahashi, & Iwasa, 2003):



Assim, no método NAOS, o oxigénio atómico é a espécie oxidante mais provável, que se difunde através da camada crescente de SiO₂ e reage na interface Si/SiO₂.

2.6.3 Passivação por evaporação

Uma outra técnica utilizada para se obter a passivação do silício é a deposição de camadas de metais no silício por evaporação dos mesmos, formando um filme fino neste último.

O processo de condensação inicia-se pela formação de pequenos aglomerados de material, conhecidos por núcleos, espalhados pelo substrato. A fixação dos átomos à superfície desse substrato ocorre devido a forças de atração eletrostáticas. A esse mecanismo de fixação é dado o nome de adsorção química (quando ocorre transferência de eletrões entre o material do substrato e a partícula depositada) ou adsorção física (quando isso não ocorre). Os átomos adsorvidos vão-se deslocando ao longo da superfície interagindo com outros átomos para originar núcleos (nucleação). À medida que mais átomos interagem, os núcleos crescem. Quando esses núcleos entram em contacto com outros, formam-se

estruturas maiores (coalescência). Este processo repete-se até à formação de um filme contínuo sobre o substrato.

Neste estudo, a deposição por evaporação foi realizada pelo aquecimento do material fonte dos filmes num ambiente de alto vácuo. Esse material aquecido evapora-se e deposita-se nos substratos e nas paredes da câmara da evaporadora. Esta situação de vácuo é importante para que a propagação do vapor até às amostras seja o mais extenso e direto possível, sem que exista uma atmosfera com partículas que disperse esse vapor, não chegando às amostras. A taxa de evaporação da fonte (R) por unidade de área e por unidade de tempo pode ser determinada pela expressão:

$$R = 5.83 \times 10^{-4} \left(\frac{M}{T} \right)^{1/2} p_c \quad (2.15)$$

onde M é a massa molar do material evaporado (fonte), T é a temperatura [K] e p_c é a pressão de vapor [torr]. A pressão de vapor deve ser superior a 10 [mtorr], de modo a obterem-se taxas significativas de evaporação. Para se obterem pressões de vapor dessa ordem de grandeza, a temperatura pode variar de 1200 °C para o alumínio (Al) até 3230 °C para o tungsténio (W), por exemplo. Este processo de evaporação permite: elevadas taxas de deposição (ex.: 500 nm/min para o Al) sem causar danos à superfície do substrato (devido à energia reduzida das espécies incidentes) e contaminação mínima do filme pelo gás residual (devido ao alto vácuo e pouco aquecimento do substrato – este último ocorre apenas pelo calor de condensação do filme e da radiação da fonte). No entanto, o método de evaporação não permite o controlo da composição das ligas obtidas durante o processo.

A uniformidade da espessura do filme resultante é obtida pela distribuição dos substratos num suporte tipo sistema planetário (Figura 2.24a) que, durante a evaporação, gira em torno de um eixo vertical da câmara da evaporadora (Figura 2.24b). Normalmente os evaporadores possuem um sistema de monitorização da espessura que atua durante o processo (cristal piezoeletrico), como se pode observar na Figura 2.24c (Tatsch, 2000).

Diferentes componentes da evaporadora

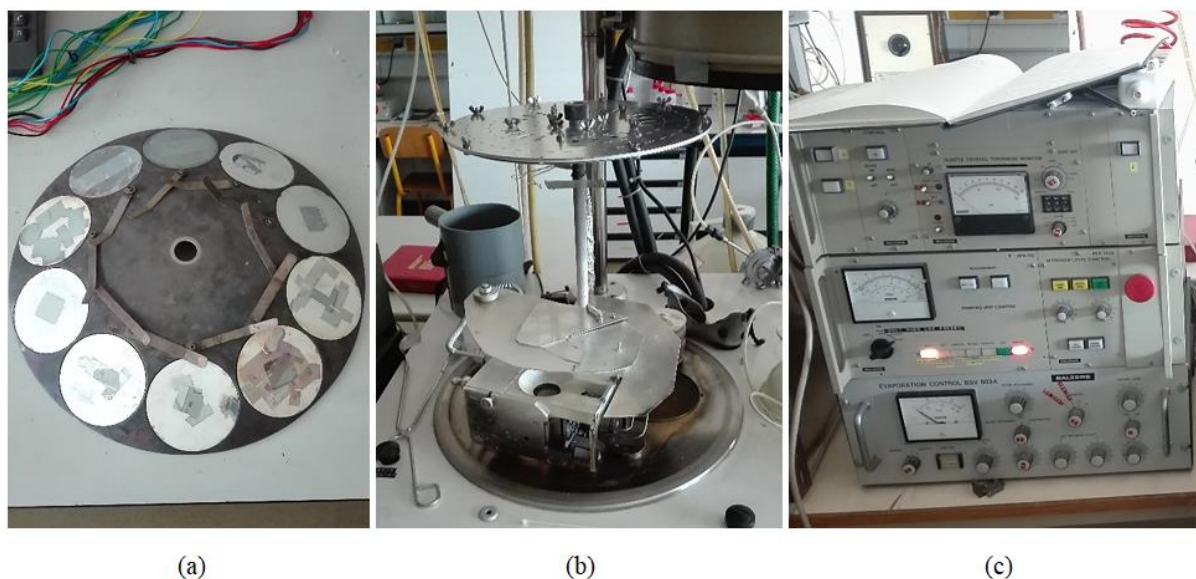


Figura 2.24 – Componentes associadas à evaporadora. (a) suporte para os substratos (porta-amostras); (b) eixo central giratório onde assenta o suporte para os substratos. Na base dessa estrutura, é ainda possível observar-se o orifício onde se coloca a barquinha metálica com o material a evaporar; (c) sistema de monitorização do processo de evaporação. (Tatsch, 2000).

É possível evaporarem-se ligas diretamente ou formá-las durante a deposição pela evaporação simultânea de dois ou mais materiais (*stacks*). De qualquer modo, o controlo da composição é sempre complicado dada a diferença de taxas de evaporação inerentes a cada um dos materiais. Um filme de multicamadas (*stack*) pode ser obtido pela evaporação sequencial dos materiais que o compõem.

Num sistema convencional, a pressão residual na câmara da evaporadora, antes de uma deposição, é de 5×10^{-7} [torr]. Existem três tipos de sistemas de evaporação principais, que diferem pelo seu método de aquecimento: aquecimento indutivo, por feixe de eletrões ou resistivo.

O aquecimento indutivo é produzido por uma fonte de rf (radiofrequência). O cadinho que contém o material fonte é, em geral, de nitreto de boro (BN), envolvido por uma bobine resfriada à qual se aplica o sinal de rf. Uma vantagem deste sistema é não produzir radiação ionizante, mas tem a desvantagem de existir contacto direto entre o material fonte e o cadinho, o que pode originar a contaminação do filme depositado.

A evaporação por feixe de eletrões consiste no bombardeamento do material a ser evaporado por um feixe de eletrões de energia elevada (5 a 30 [keV]), extraído de um ânodo e direcionado por um campo magnético. Este feixe de eletrões pode fundir e evaporar qualquer material desde que consiga suprir energia suficiente. É possível alcançarem-se taxas de deposição até 500 nm/min. O material fonte é colocado num cadinho resfriado. Como o feixe de eletrões é focalizado e varrido de forma controlada sobre o alvo, apenas o material fonte é fundido, conduzindo à obtenção de filmes de alta pureza. A grande desvantagem é a produção de raios-X resultantes do freamento dos eletrões no alvo. A radiação pode provocar danos ao óxido de porta dos dispositivos MOS (*Metal-Oxide-Semiconductor*).

No aquecimento resistivo coloca-se o material fonte numa barquinha metálica ou suspenso num filamento de tungsténio (W). Por efeito Joule (passagem de corrente), ocorre o aquecimento da barquinha fundindo o metal fonte. Embora seja um processo simples, este método de evaporação acarreta diversas restrições (Tatsch, 2000):

- Não podem ser evaporados metais refratários (devido ao seu ponto de fusão elevado);
- A evaporação do material do filamento pode contaminar o filme;
- Não é possível controlar com exatidão a espessura do filme obtido (como alternativa, pode-se colocar uma amostra de vidro no suporte de substratos apresentado na Figura 2.24, para que, através de uma posterior medição com um perfilómetro, seja possível obter-se a espessura que foi acrescentada na evaporação);
- Não se consegue controlar a composição de ligas.

Nesta Dissertação, o sistema de evaporação empregue foi o sistema com método por feixe de eletrões. As deposições realizadas neste estudo consistiram em:

- Deposições de óxido de alumínio, isto é, alumina (Al_2O_3) em amostras de silício (com superfície oxidada química e termicamente);
- Deposições de dióxido de silício (SiO_2) em amostras de silício (com superfície sem óxido e oxidada química e termicamente);
- Sobreposição de uma camada de Al_2O_3 sobre a camada de SiO_2 depositada no silício (*stacks* de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$).

Os processos analisados serão apresentados com mais detalhe no ponto 4.3. É de salientar que a alumina é um condutor metálico seletivo transparente (a seletividade deste é do tipo n, isto é, deixa passar os eletrões mas não os buracos, na zona dos contactos).

A seguir à aplicação desta técnica, foi necessário realizar-se um “cozimento” das camadas depositadas, isto é, um aquecimento no forno seguido de arrefecimento lento (*annealing*), para que estas, por intermédio do calor, libertem as suas tensões internas e ocupem os espaços vazios entre as camadas e a superfície do substrato, ficando compactadas de forma adequada (Kotipalli et al., 2013).

3. Métodos de medida e instrumentos

A medição do tempo de vida dos portadores de carga minoritários presentes no material de base das células fotovoltaicas é crucial para a avaliação da qualidade do mesmo. Por esse motivo, foram desenvolvidos diversos métodos para a medição de tempos de vida à superfície e em volume de elevada exatidão (Macdonald, 2001), como os expostos na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Métodos mais utilizados para a medição do tempo de vida em *wafers* de silício (R. Sinton & Mankad, 2009).

Fotocondutância (PC)	μ W-PCD RF-TRPC RF-QSSPC
Fotoluminescência/Eletroluminescência (PL/EL)	QSSPL <i>Imaging</i> PL/EL
Absorção/Emissão de I.V.	IDL/CDI

O tipo de sensor do equipamento de medida e o tipo de iluminação utilizado diferem em cada um dos métodos. Existem os métodos: estacionário (SS), transiente (TR) e quase-estacionário (QSS), que diferem entre si pela forma como a luz é utilizada para a excitação da amostra. No primeiro caso (SS), a luz é constante/estacionária, o TR recorre a um pulso de luz que é interrompido de forma abrupta e o QSS usa um longo pulso de luz com um decaimento lento (R. Sinton & Mankad, 2009). O comportamento da densidade de portadores de carga minoritários ao longo do tempo, varia consoante o tipo de método empregue (Figura 3.1).

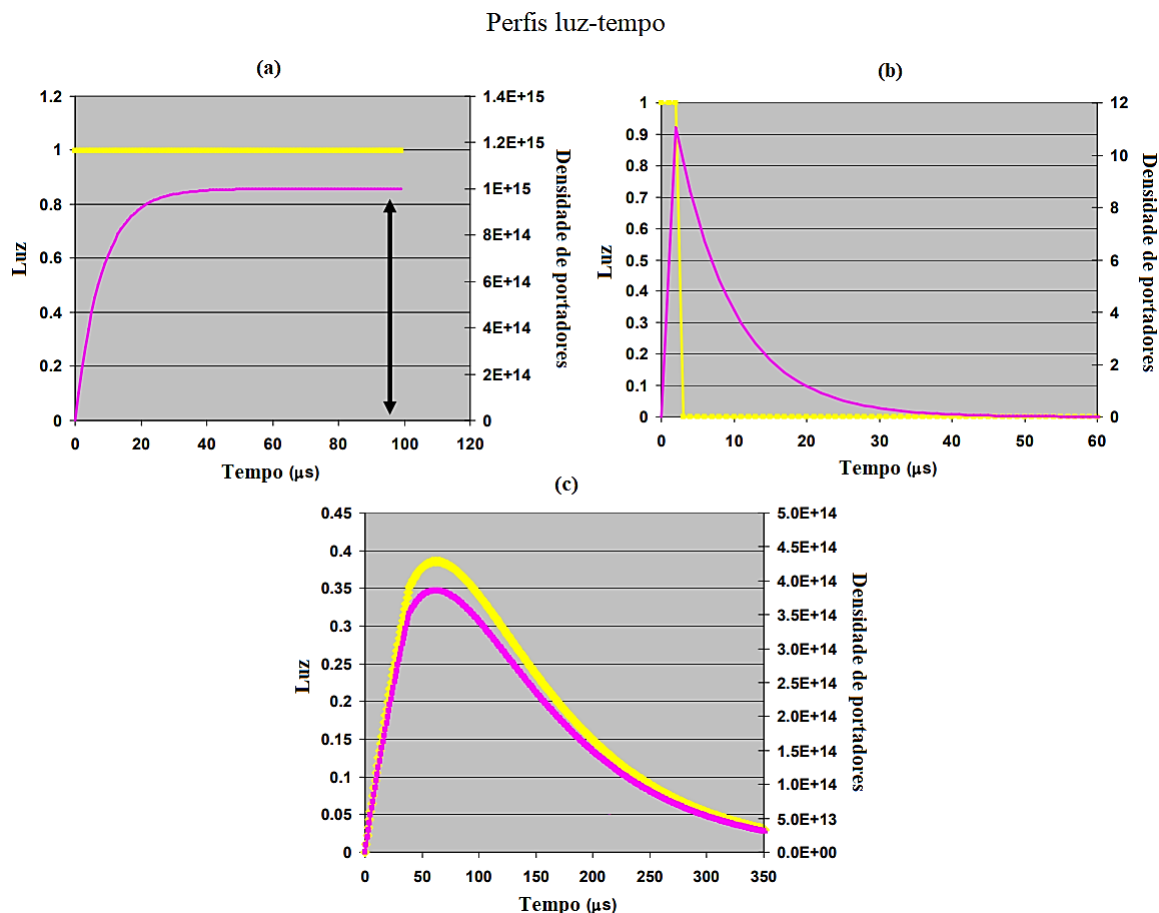


Figura 3.1 – Perfis de iluminação (a amarelo) e de densidade de portadores de carga minoritários (a rosa), ao longo do tempo, para os diferentes métodos de medida: (a) estacionário, (b) transiente e (c) quase-estacionário (R. Sinton, 2009).

Na condição de iluminação transiente, os portadores de carga minoritários recombinam-se rapidamente, não permitindo a difusão destes até à superfície. No caso da iluminação estacionária ou quase-estacionária, existe uma geração contínua de portadores de carga próximos da superfície, que possibilita que os tempos de vida à superfície sejam contabilizados no tempo de vida efetivo medido (Macdonald, 2001).

A forma de detetar a densidade de portadores de carga minoritários depende do tipo de sensor associado a cada instrumento de medida. Estes podem ser: refletância de micro-ondas, sensores RF, sensores de PL/EL, a emissão/absorção de infravermelhos, entre outras (R. Sinton & Mankad, 2009). O método PL (fotoluminescência) é empregue em níveis de injeção muito reduzidos.

Atualmente, a CENELEC considera como *standards* Europeus um conjunto de normas associadas a medições de tempos de vida, que foram publicadas pela VDE/DIN, em Junho de 2007 (Tabela 3.2). Estas têm como finalidade a validação das medições realizadas por diferentes instrumentos/métodos em laboratórios de todo o mundo (R. Sinton & Mankad, 2009).

Tabela 3.2 – Parâmetros associados à medição dos tempos de vida que devem ser registados obrigatoriamente aquando da sua realização. O parâmetro de calibração da fotogeração e o registo do comprimento de onda da excitação não são necessários para o método transiente (R. Sinton & Mankad, 2009).

Resultados	Tempo de vida Densidade de portadores de carga (ou intervalo) Interpretação (se existir)
Parâmetros da amostra	Espessura Temperatura Concentração de dopante Tipo de dopante Passivação da superfície Estado de defeitos
Tipo de análise	Quase-estacionário ou transiente Comprimento de onda da excitação Correção DRM ou <i>trapping</i> (se existir)
Parâmetros do instrumento de medição	Perfil luz-tempo Tipo de sensor e calibração Alcance do sensor (profundidade) Calibração da fotogeração Área detetada, número de pontos e método de média (se existir)

Nesta Dissertação, os tempos de vida foram medidos com recurso aos métodos RF-QSSPC e μ W-PCD. Ambos consistem em métodos de fotocondutância, como referido anteriormente na Tabela 3.1.

Entende-se por condutância a capacidade de um material conduzir corrente elétrica face a um acréscimo da condutividade elétrica do material, pela incidência de radiação eletromagnética (fotocondutância) ou por aplicação de uma determinada tensão (Wiktionary, Fotocondutância).

Numa situação de equilíbrio, a concentração dos portadores de carga num semiconductor intrínseco é dada por (nptel, Intrinsic Semiconductors):

$$n_o p_o = n_i^2 \quad (3.1)$$

A condutividade em equilíbrio termodinâmico pode ser descrita por:

$$\sigma_o = qW(\mu_n n_o + \mu_p p_o) \quad (3.2)$$

em que q é a carga elétrica associada ao eletrão, W representa a espessura da amostra e μ_n e μ_p são as mobilidades dos buracos e eletrões, respetivamente. Essa mobilidade depende da temperatura e da densidade de portadores, resultantes da dopagem e excitação.

Em condições de iluminação sobre a célula, as concentrações de eletrões e buracos na situação de equilíbrio sofrem um incremento de Δn e Δp , resultando:

$$p = p_o + \Delta p \quad (3.3)$$

$$n = n_o + \Delta n \quad (3.4)$$

Como neste trabalho se utilizou um semiconductor do tipo-p, o excesso de concentração de portadores de carga maioritários é Δp (buracos), e minoritários Δn (eletrões).

Para níveis de injeção baixos (Lee, 2003), a fotocondutividade pode ser definida por:

$$\sigma = qW(\mu_n n + \mu_p p) \quad (3.5)$$

Substituindo nesta última as equações da concentração de eletrões e buracos apresentadas acima:

$$\begin{aligned} \sigma &= qW[\mu_n(n_0 + \Delta n) + \mu_p(p_0 + \Delta p)] \\ \sigma &= qW(\mu_n n_0 + \mu_n \Delta n + \mu_p p_0 + \mu_p \Delta p) \\ \sigma &= \sigma_0 + qW(\mu_n + \mu_p)\Delta n \end{aligned}$$

Deste modo, obtém-se:

$$\sigma = \sigma_0 + \Delta\sigma \quad (3.6)$$

onde $\Delta\sigma$ representa a fotocondutância descrita pela equação (Macdonald, 2001):

$$\Delta\sigma = qW(\mu_n + \mu_p)\Delta n \quad (3.7)$$

Face à condição de proporcionalidade exposta na equação anterior, uma medição de fotocondutância possibilita a determinação da concentração de excesso de portadores fotogerados.

O decaimento associado ao excesso de portadores de carga minoritários depende do tempo segundo a expressão (Schroder, 2011):

$$\Delta n(t) = \Delta n(0) \exp\left(\frac{-t}{\tau_{eff}}\right) \quad (3.8)$$

Desta forma, o intervalo de tempo decorrido até que a fotocondutividade seja igual a e^{-1} da condutividade inicial corresponde ao τ_{eff} . Este último, pode ser também descrito com base noutras variáveis por (R. Sinton & Mankad, 2009) (Macdonald, 2001):

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta n}{G - \frac{d}{dt}\Delta n} \quad (3.9)$$

Os métodos QSSPC e μ W-PCD correspondem a casos extremos, que conduzem a uma simplificação da equação anterior. O QSSPC (*Quasi-Steady-State Photoconductance*) remete para uma análise quase estacionária, onde $\frac{d}{dt}\Delta n = 0$, e o μ W-PCD (*Photoconductance Decay*) recorre a uma análise transiente, onde $G = 0$. Seguidamente, estes métodos serão apresentados de forma mais detalhada (pontos 3.1 e 3.2).

3.1 Sistema WCT-120

3.1.1 Método QSSPC

Conforme já referido, ao iluminar-se a superfície de uma *wafers* gera-se um excesso de portadores de carga, que leva a um aumento da condutância face ao seu valor de equilíbrio. Quando se cessa a iluminação, é removida a excitação, bem como o excesso de portadores de carga (que se recombinam), culminando na redução da fotocondutância. Esse decaimento fotocondutivo encontra-se representado na Figura 3.2.

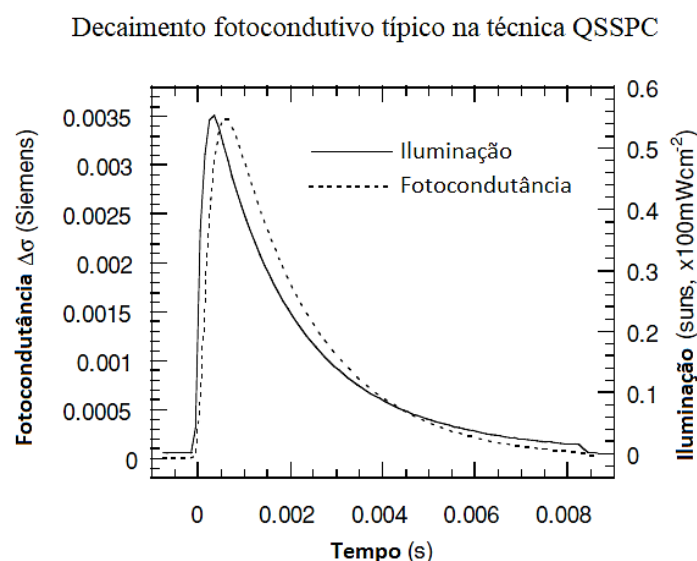


Figura 3.2 – Decaimento típico associado à fotocondutância na técnica de iluminação quase-estacionária (QSSPC) para silício FZ de $0,3 \Omega\text{cm}$ de resistividade (Macdonald, 2001).

Se se estiver numa situação estacionária (SS), não se verifica decaimento e as taxas de geração (G) e recombinação (U) igualam-se. Nestas condições, o tempo de vida dos portadores minoritários de carga pode ser descrito por:

$$\tau_{SS} = \frac{\Delta n}{G} \quad (3.10)$$

Como a espessura e a refletividade associadas à *wafers* são valores finitos, apenas parte dos fótons incidentes na mesma serão absorvidos pela superfície. Assim sendo, a taxa com que se verifica a geração pode ser determinada por:

$$G_{SS} = \frac{N_{ph} f_{abs}}{W} \quad (3.11)$$

em que N_{ph} representa o fluxo de fótons incidentes, W é a espessura da amostra e f_{abs} é o coeficiente de absorção da luz que incide na superfície. Este último, possui o valor de $f_{abs} \approx 0,6$ para *wafers* polidas sem passivação (Cuevas & Macdonald, 2003).

Sob condições SS, a amostra não pode estar sujeita a exposição contínua à luz, pois pode aquecer demasiado, degradando o tempo de vida da amostra. De forma a evitá-lo, utiliza-se o método quase-estacionário (QSS). Este método envolve um pulso longo com decaimento lento que permite que a amostra se encontre em regime SS, no que diz respeito a recombinação, sem que aqueça demasiado. Para além disso, garante o aumento da concentração de portadores de carga fotogerados, sem que exista um acréscimo significativo da temperatura. Como resultado, este método permite a medição de tempos de vida das amostras na ordem dos $[\mu\text{s}]$ (R. A. Sinton, Cuevas, & Stuckings, 1996).

Em situações de QSS, a taxa de fotogeração (fluxo de fótons multiplicado pelo coeficiente de absorção) pode ser considerada como um fluxo efetivo, resultando que (Cuevas & Macdonald, 2003):

$$(N_{phf_{abs}})_{net} = N_{phf_{abs}} - W \frac{d}{dt} \Delta n \quad (3.12)$$

Substituindo esta última na equação anterior de geração (G_{SS}), advém que, em condições QSS, a taxa de geração pode ser descrita por:

$$G_{QSS} = \frac{N_{phf_{abs}} - W \frac{d}{dt} \Delta n}{W} \quad (3.13)$$

Da mesma forma, se se substituir esta última na equação do tempo de vida dos portadores de carga minoritários apresentada anteriormente (τ_{SS}), determina-se que o tempo de vida dos portadores de carga minoritários, para a condição QSS, pode ser expresso por:

$$\tau_{QSS} = \frac{W \Delta n}{N_{phf_{abs}} - W \frac{d}{dt} \Delta n} \quad (3.14)$$

3.1.2 Instrumento de medida

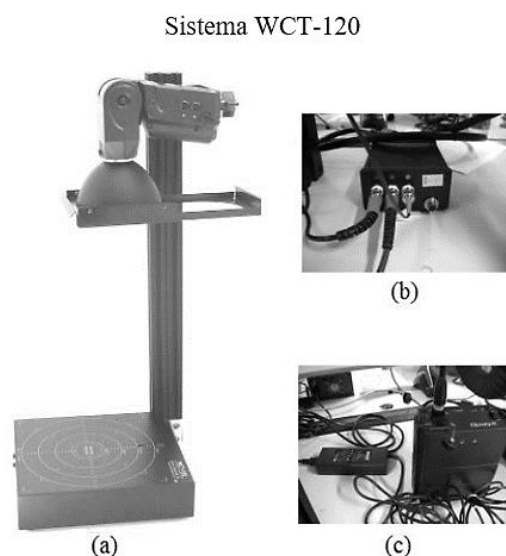


Figura 3.3 – Equipamento WCT-120 *Lifetime Tester* da *Sinton Instruments*. Este é constituído por: (a) unidade principal com tabuleiro de filtros, colocado no ponto mais baixo; (b) caixa de conexão de sinal; (c) estrutura de comando e fonte de alimentação (Sinton Consulting Inc., 2006) (Caeiro, 2011).

As especificações técnicas deste equipamento encontram-se no WCT-120 – *Offline Wafer Lifetime Measurement* (Sinton Instruments, 2011).

3.2 Sistema Semilab

3.2.1 Método μ W-PCD

Conforme explicado no ponto 3, uma medição baseada no decaimento fotocondutivo revela a concentração dos portadores fotogerados. Para a situação transiente, esse decaimento encontra-se representado na Figura 3.4.

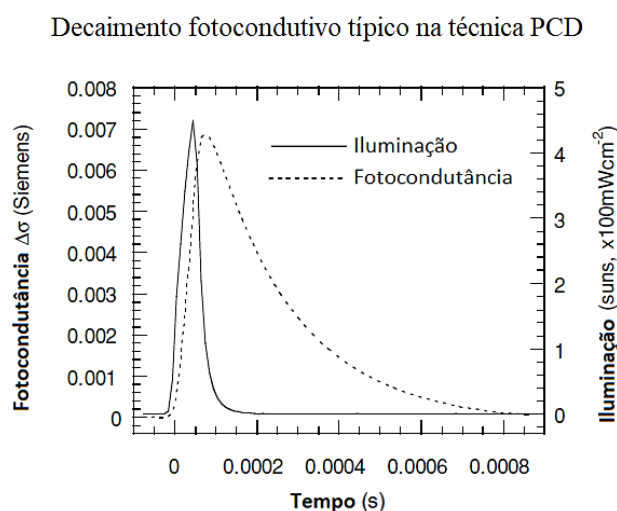


Figura 3.4 – Decaimento típico associado à fotocondutância na técnica de iluminação transiente (PCD) para silício FZ de 0,3 [Ω cm] de resistividade (Macdonald, 2001).

Pela comparação entre os perfis de iluminação registados em cada uma das técnicas utilizadas (QSSPC e PCD), verifica-se que a largura do pulso de luz é superior no QSSPC face ao PCD. Isto significa, que no último método a iluminação é interrompida abruptamente, em vez de ser lentamente como no método quase-estacionário (QSSPC).

O decaimento associado à densidade dos portadores de carga minoritários determina-se através da diferença entre a taxa de fotogeração e a de recombinação:

$$\frac{d}{dt} \Delta n = G - \frac{\Delta n}{\tau_{PCD}} \quad (3.15)$$

Dado que neste método a remoção da iluminação é feita de forma abrupta, a taxa de fotogeração é nula ($G = 0$) e a concentração de portadores de carga não se encontra nas condições estacionárias (Cuevas & Macdonald, 2003) (R. A. Sinton et al., 1996). Desta forma, resulta que:

$$\frac{d}{dt} \Delta n = 0 - \frac{\Delta n}{\tau_{PCD}}$$

$$\tau_{PCD} = -\frac{\Delta n}{\frac{d}{dt}\Delta n}$$

Assim:

$$\tau_{PCD} = -\frac{1}{\frac{1}{\Delta n} \frac{d}{dt}\Delta n} \quad (3.16)$$

Pela expressão da dependência do tempo no decaimento associado ao excesso de portadores de carga minoritários, apresentado no final do ponto 3, sabe-se que o valor de tempo de vida medido equivale ao tempo que a fotocondutividade da amostra demora a atingir e^{-1} da condutividade inicial. Tal pode ser demonstrado por:

$$\Delta n(t) = \Delta n(0) \exp\left(\frac{-t}{\tau_{\text{eff}}}\right)$$

$$\frac{d}{dt}\Delta n = \exp\left(\frac{-t}{\tau_{PCD}}\right)$$

$$\ln\left(\frac{d}{dt}\Delta n\right) = \frac{-t}{\tau_{PCD}}$$

Resultando:

$$\tau_{PCD} = -\frac{t}{\ln\left(\frac{d}{dt}\Delta n\right)} \quad (3.17)$$

Para $\frac{d}{dt}\Delta n = e^{-1}$ obtém-se, pela equação anterior, $\tau_{PCD} = t$.

No estudo realizado nesta Dissertação, utilizou-se a técnica $\mu\text{W-PCD}$. Esta corresponde a uma variante do método PCD, que recorre à reflexão de micro-ondas para obter o perfil de decaimento da fotocondutância.

3.2.2 Instrumento de medida

Sistema WT-1000

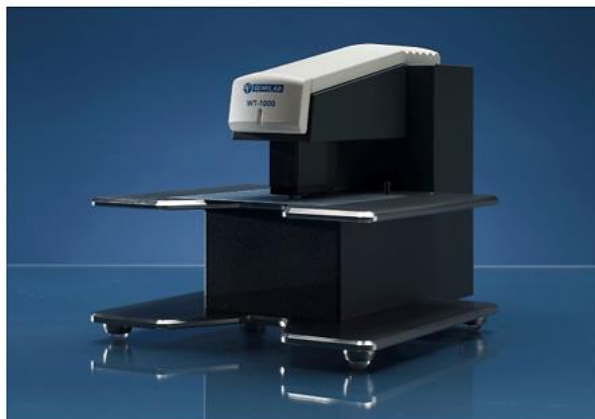


Figura 3.5 – Equipamento WT-1000 μ PCD *Wafer Tester* da *Semilab* (Semilab Inc., 2008).

As especificações técnicas deste equipamento encontram-se no *WT-1000 User's Manual* (Semilab Inc., 2008).

4. Determinação do tempo de vida em volume

4.1 Por oxidação térmica

O primeiro processo efetuado para determinar o tempo de vida em volume das *wafers* de silício consistiu na passivação das superfícies por oxidação térmica, conforme mencionado no ponto 2.6.1. A seguir encontram-se os passos realizados para a concretização do mesmo.

4.1.1 Preparação das amostras de silício

Neste estudo, foram utilizadas *wafers* de silício monocristalino do tipo-p, de dimensões 10×10 [cm] e de plano cristalográfico <100>. Em primeiro lugar, foi necessário proceder-se à preparação prévia das amostras, para que estas se tornassem adequadas aos processos a realizar neste estudo. Os passos dessa preparação encontram-se a seguir.

4.1.1.1 Corte das *wafers* de silício

Na Figura 4.1, é possível observarem-se as *wafers* em estudo (Figura 4.1a), bem como as especificações das mesmas (Figura 4.1b).

Wafers utilizadas no estudo da Dissertação



Figura 4.1 – *Wafers* utilizadas no estudo da Dissertação (a) e características das mesmas (b).

Primeiramente, recorreu-se ao equipamento WCT-120 da *Sinton Instruments* para testar a homogeneidade das *wafers* (isto é, testar se a *wafer* possui o mesmo nível de qualidade em qualquer ponto da mesma). Para tal, foi medido o tempo de vida em diferentes zonas da superfície da *wafer* (centro e cantos), como se pode ver na Figura 4.2. Teoricamente, sendo uma *wafer* monocristalina, esta iria possuir as mesmas características em qualquer ponto da mesma. E na prática a previsão verificou-se, pois o tempo de vida medido foi igual para todos os pontos analisados (0,4 [μs]).

Teste da homogeneidade do tempo de vida da *wafer*

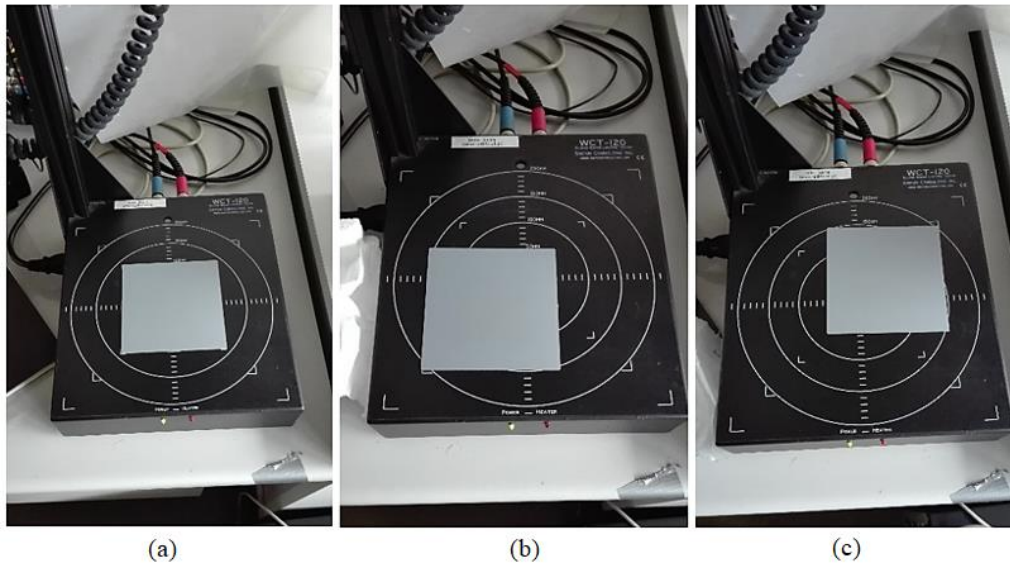


Figura 4.2 – Medição do tempo de vida em diversas zonas de uma *wafer* – centro (a) e cantos (b e c) – com o sistema WCT-120 da *Sinton Instruments*, para testar a homogeneidade da mesma.

De seguida, cortou-se uma *wafer* em 4 (Figura 4.3a), de modo a garantir que todas as amostras eram da mesma região do lingote. Este corte foi realizado com recurso a uma técnica de laser (Figura 4.3b).

Corte das *wafers* com recurso a técnica laser

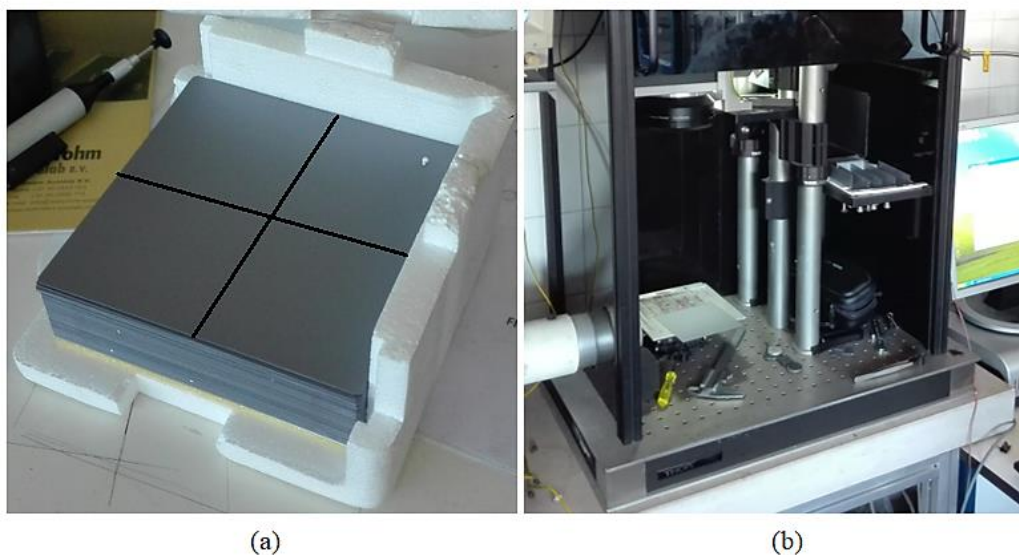


Figura 4.3 – Esquema de corte das *wafers* de silício (a), utilizando técnica a laser infravermelho (b). Para a oxidação térmica realizada apenas se cortou uma *wafer*, obtendo-se 4 amostras de dimensões 5×5 [cm].

Este corte da *wafer* de silício, de modo a obterem-se 4 amostras, foi realizado para se conseguir manusear de melhor forma o silício nas diversas técnicas em estudo e para ser possível analisarem-se mais variáveis recorrendo apenas a uma *wafer* (evitando gastos desnecessários). Pela medição do tempo de vida após o corte, foi possível verificar-se que este foi igual ao medido antes do corte (0,4 [μs]).

Assim sendo, as amostras em estudo mantinham a qualidade da *wafers* original, não sendo necessário utilizar-se uma *wafers* inteira para cada estudo que se realizou.

É importante ter em consideração que as amostras devem ter uma área mínima razoável para que seja possível utilizarem-se as técnicas de medida que se pretendem (por exemplo, medição dos tempos de vida).

4.1.1.2 Banhos das amostras de silício

Antes das amostras passarem por qualquer tipo de processo (por exemplo as oxidações efetuadas neste estudo), foi necessário realizar: o polimento da superfície da amostra (para reduzir a sua espessura e eliminar os defeitos da superfície, resultantes do corte das *wafers* em fábrica, por exemplo) e a limpeza das amostras (para remoção de impurezas na superfície das mesmas).

Assim sendo, realizou-se um polimento químico da superfície com CP4 (*polish*), deixando a superfície das amostras oxidada, e depois um banho em HF para remoção do óxido (SiO_2) resultante do *polish*. É de salientar que a seguir a banhos em HF, passam-se sempre as amostras por água desionizada (de pureza elevada).

Em termos de procedimento experimental, passos definidos por letras na Figura 4.4, este consiste em: (a) *polish* em banho-maria com gelo (para manter uma temperatura baixa, dado que a reação com o CP4 é exotérmica, isto é, liberta calor, e as temperaturas elevadas podem danificar as amostras). Devem-se mergulhar as amostras no *polish* durante 3 min. (com o cuidado de as ir mexendo para que fiquem banhadas em ambos os lados). O *polish* é uma solução composta por: HNO_3 (450 ml), CH_3COOH (150 ml) e HF (60 ml), os valores de volume apresentados são os de referência, no entanto, neste estudo, para ser mais fácil o manuseamento das amostras nos recipientes, fez-se uma proporção para 150 ml de *polish* obtendo-se uma solução de proporção 15:5:2 [ml], para HNO_3 , CH_3COOH e HF, respetivamente; (b) água desionizada para limpeza após banho no *polish* (a passagem das amostras do *polish* para este recipiente deve ser feita de forma rápida para evitar a exposição ao ar, pois conduz à libertação de vapores castanhos que podem levar ao aparecimento de manchas na amostra, danificando-a); (c) HF (como o silício sem óxido é hidrófobo, isto é, não absorve água, as amostras são retiradas do HF quando já não absorverem água, ou seja, nesse momento já foi removido todo o óxido do silício pelo HF); (d) água desionizada para limpeza das amostras após o banho em HF; (e) água desionizada para lavagem final. A água desionizada deve ser mudada a cada ciclo de limpeza para não contaminar as amostras seguintes. Após as amostras passarem pelo polimento químico, são secas com recurso a pistola de jato de azoto gasoso.

Montagem experimental para o polimento químico

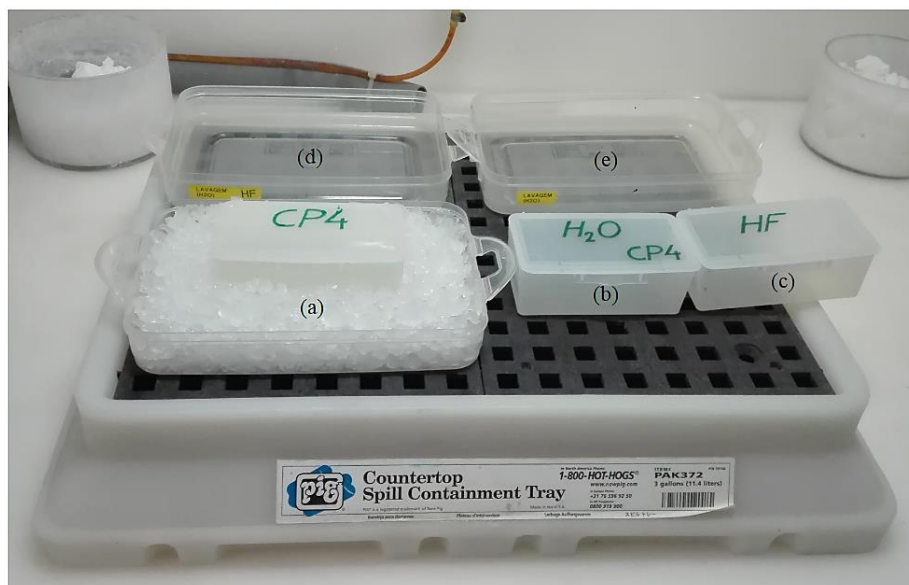


Figura 4.4 – Esquema de montagem associado ao processo de polimento químico das amostras.

Como as amostras passaram pelos banhos uma de cada vez, mediu-se o peso associado à primeira e à última amostra a passarem nesses banhos, para verificar se existe uma diferença relevante entre eles. Isto permite averiguar se à medida que os polimentos são realizados, o polimento seguinte é afetado (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 – Comparação entre o peso da primeira e da última amostra a serem submetidas aos banhos CP4 e HF. A medição dos respetivos valores de peso foi realizada com recurso a uma balança digital de incerteza $\pm 0,1$ [mg].

Banhos	Peso [g]					
	1ª amostra			Última amostra		
	Inicial	Final	Varição	Inicial	Final	Varição
CP4	1,8019	1,6836	0,1183	1,8288	1,6951	0,1337
HF	1,6836	1,6835	0,0001	1,6951	1,6951	0

O que se pretende num banho em CP4 é que este seja sempre realizado nas mesmas condições independentemente do número de amostras que passem pelo mesmo. No entanto, pela tabela anterior, verifica-se uma diferença relevante entre o polimento realizado na primeira amostra e na última (polimento de 0,1183 e 0,1337 g, respetivamente). Essa diferença pode estar relacionada com o facto de a reação associada ao CP4 ser exotérmica (isto é, liberta calor) e o banho-maria com gelo poder não ser capaz de manter a temperatura ótima do processo. Assim, a realização de polimentos com CP4 onde o controlo de temperatura não seja o adequado, afetará o polimento seguinte. Pelo contrário, no banho em HF não existe essa diferença, ou seja, as condições em que se realizam os banhos em HF são sempre as mesmas independentemente do número de amostras que passem por este.

Os banhos descritos anteriormente servem principalmente para o polimento da amostra. A seguir, para remover as impurezas das amostras realizaram-se os banhos: RCA1 e RCA2 (que fixam à superfície as impurezas presentes no interior da amostra) e o banho em HF após cada um dos banhos anteriores (de modo a remover as impurezas fixadas na superfície pelos banhos RCA1 e RCA2).

Em termos de procedimento experimental, passos definidos por letras na Figura 4.5, este consiste em: (a) recipientes para os banhos RCA1 (sem agitação) e RCA2 (com agitação) e recipiente com água para controlo da temperatura. O banho RCA1 é composto por amónia (50 ml), água oxigenada (50 ml) e água quente acima dos 80 °C (250 ml). O banho RCA2 é constituído por ácido clorídrico (50 ml), água oxigenada (50 ml) e água quente acima dos 80 °C (250 ml). As quantidades foram definidas pela proporção 1:1:5 [ml], pois os valores de referência são 100:100:500 [ml], respetivamente; (b) água desionizada para limpeza das amostras após cada um dos banhos; (c) HF (para remoção de algum possível óxido que se forme nas amostras de silício devido à água oxigenada). Os banhos são realizados pela colocação das amostras em cada um dos recipientes pela ordem: RCA1 (10 min.), (b), (c) e (b), e depois RCA2 (10 min.), (b), (c) e (b). Após a limpeza das amostras, estas são secas com pistola de jato de azoto gasoso.

Montagem experimental para limpeza das amostras



Figura 4.5 – Esquema de montagem associado ao processo de limpeza das amostras.

Realizou-se a medição dos tempos de vida das amostras e das espessuras das mesmas, antes e depois dos banhos descritos anteriormente. A espessura foi medida com recurso ao sistema eletrónico presente na Figura 4.6. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 4.2.

Sistema eletrónico para medição de espessuras

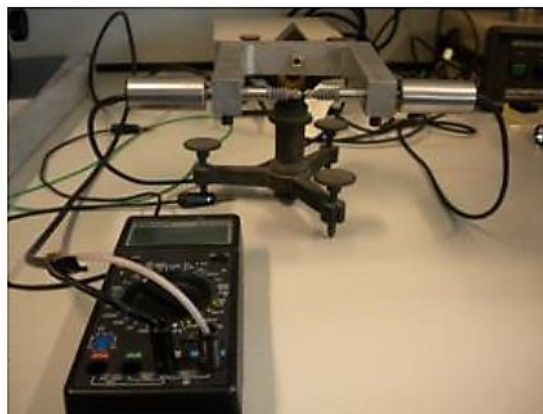


Figura 4.6 – Sistema eletrónico, de incerteza ± 1 [μm], utilizado para a medição da espessura das amostras de silício.

Tabela 4.2 – Comparação dos tempos de vida inicial e final, medido pelo WCT-120, bem como as espessuras associadas, antes e depois dos banhos referidos anteriormente (CP4, HF, RCA1 e RCA2).

Banhos de polimento (CP4 e HF) e limpeza (RCA1 e RCA2)					
		Tempo de vida [μs]		Espessura [mm]	
Amostra	Inicial	Final	Inicial	Final	
1	0,4	0,2	0,330	0,446	
2		0,3			
3		0,2			
4		0,3			

A espessura das amostras deveria ter diminuído após os banhos, pois o *polish* faz um polimento da superfície da amostra, reduzindo a sua espessura. O valor de espessura inicial (antes do corte da *wafers*) é o medido em fábrica e que consta nas características das *wafers* em estudo (Figura 4.1). O valor de espessura após os banhos é que pode ter sido medido de forma incorreta pela inexperiência na calibração do medidor de espessuras. A nível de tempo de vida, verifica-se uma ligeira redução do mesmo, que pode ter acontecido pelo mesmo motivo.

Os valores de tempo de vida obtidos são baixos, no entanto, porque a superfície ainda não se encontra passivada, o tempo de vida medido à superfície pode não ser representativo do tempo de vida no interior da amostra (*bulk*). Neste processo, não foi possível realizar a medição do tempo de vida com o WT-1000 por este encontrar-se avariado.

4.1.2 Calibração do forno

Após a preparação das amostras para a oxidação térmica, é necessário preparar-se o forno para a realização da mesma. Essa preparação iniciou-se com o estudo da posição ótima a colocar as amostras no forno. Para tal, foram definidos *setpoints* de temperaturas do forno (700, 800 e 900 °C) e, com um termopar ligado a um multímetro, mediram-se as temperaturas sentidas (reais) em cada posição, de 1 em 1 [cm], no interior do forno (Figura 4.7).

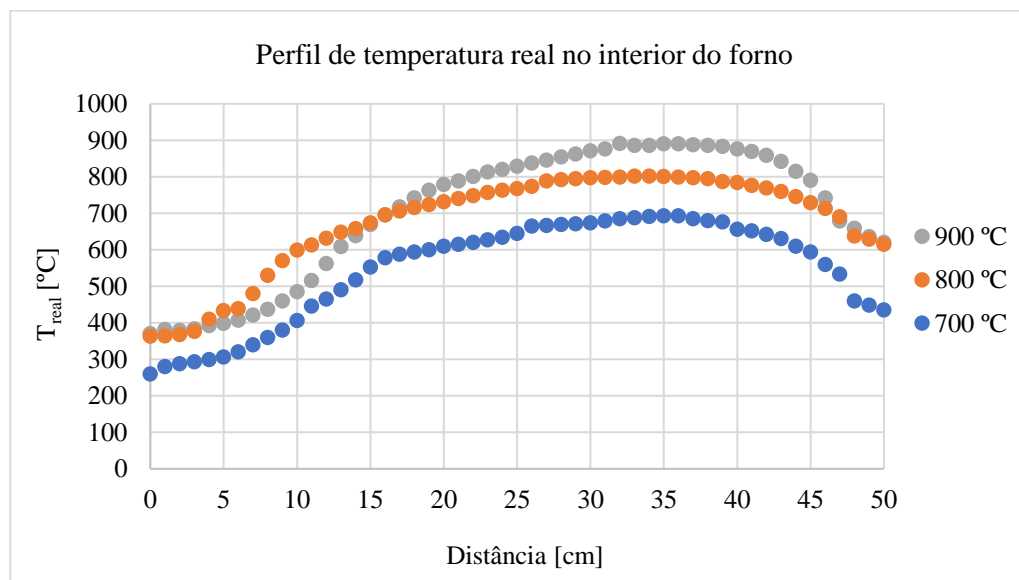


Figura 4.7 – Perfil de temperatura real registada no interior do forno. A posição inicial, cuja distância é igual a 0 [cm], é a entrada do forno onde será introduzida a barquinha de quartzo com as amostras (ou seja, os valores de temperatura foram medidos desde a entrada até ao final do interior do forno, de 1 em 1 [cm]).

Pelo gráfico anterior, é possível concluir-se que no interior do forno utilizado a temperatura medida a 35 [cm] da entrada iguala o *setpoint* que se define para o mesmo ($T_{\text{real (35 cm)}} = T_{\text{setpoint}}$). Deste modo, foi nessa posição que se colocou a barquinha de quartzo com as amostras na realização da oxidação térmica do ponto a seguir.

4.1.3 Processo de oxidação térmica

Definiu-se o *setpoint* de temperatura do interior do forno de 900 °C e colocaram-se 3 das 4 amostras de silício na posição ótima (a 35 [cm] da entrada do forno), obtida no ponto anterior. Estas permaneceram no interior do forno durante 2 horas, para se obter uma espessura de 20 [nm] de SiO₂ formado, conforme referido no ponto 2.6.1. Uma das amostras não foi introduzida no forno (amostra número 4, conforme a numeração da Tabela 4.2) para que pudesse ser utilizada como amostra de controlo, de modo a perceber-se qual o efeito do processo de oxidação térmica. O forno utilizado encontra-se na Figura 4.8.

Forno utilizado para a oxidação térmica

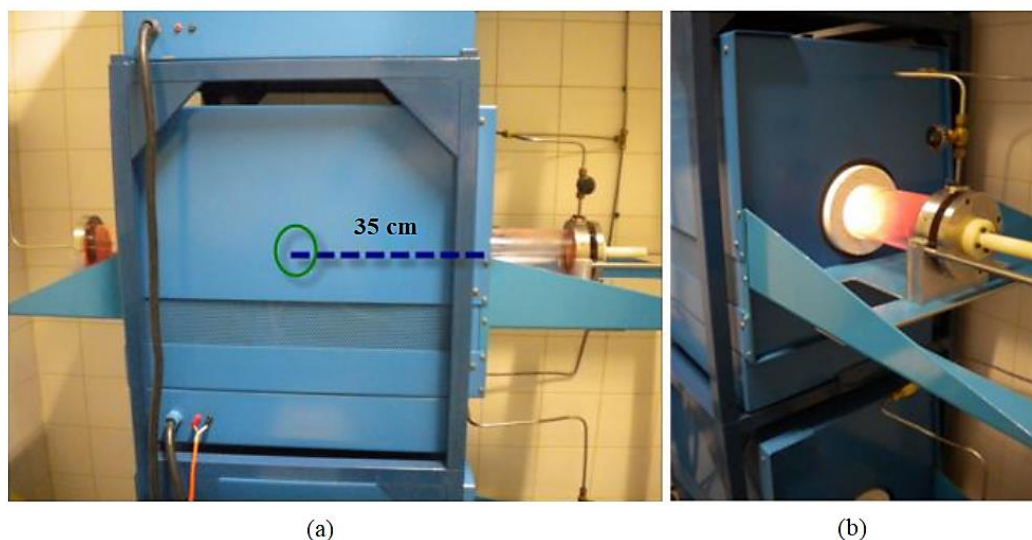


Figura 4.8 – Forno utilizado na oxidação térmica. (a) vista lateral do forno com a marcação da posição onde se colocaram as amostras, círculo a verde, e a distância da mesma até à entrada do forno (35 cm), linha tracejada a azul; (b) entrada do forno já aquecido a 900 °C (Caeiro, 2011).

Finalizado o processo, retiraram-se as amostras de silício do forno e mediram-se os tempos de vida e as espessuras associados às mesmas (Tabela 4.3).

Tabela 4.3 – Tempos de vida medidos pelos instrumentos WCT-120 e WT-1000 antes e depois da oxidação térmica realizada (2 horas a 900 °C), bem como a espessura das amostras. A amostra 4 foi a única que não passou pelo processo térmico (amostra de controlo), para fosse possível perceber-se o efeito do mesmo. Para essa amostra os valores de tempo de vida obtidos foram: 0,3 e 2,72 [μs] para o WCT-120 e WT-1000, respetivamente. Em termos de espessura tem-se 0,446 mm.

Amostra	Oxidação térmica				
	Tempo de vida [μs]			Espessura [mm]	
	Inicial	Final		Inicial	Final
	WCT-120	WCT-120	WT-1000		
1	0,2	0,1	1,74	0,446	0,299
2	0,3				0,297
3	0,2				0,302

Pela tabela anterior, é possível verificar-se uma redução da espessura das amostras após o processo de oxidação térmica. Tal facto seria impossível, pois durante o processo de oxidação térmica deveria ter-se um óxido crescido na superfície (SiO_2) que levaria a um aumento da espessura. Além disso, pela Figura 2.23, é possível observar que para uma oxidação térmica de 2 horas a 900 °C, seria impossível ter uma variação de espessura de 2 mm (2000 μm). Assim, percebe-se que o problema poderá realmente ter sido da medição incorreta das espessuras, tal como referido na análise que procede a Tabela 4.2.

No que diz respeito aos tempos de vida, constata-se que o processo térmico resultou numa redução do tempo de vida das amostras face à amostra de controlo, quer para o sistema WCT-120 ($0,1 < 0,3$ [μs]), quer para o sistema WT-1000 ($1,74 < 2,72$ [μs]). Tal significa que o material pode ter sido danificado em volume (*bulk*) durante a oxidação térmica.

Os defeitos criados no material pelo processo realizado, podem estar relacionados com a passagem de forma rápida de uma temperatura de difusão para uma temperatura ambiente (como quando se retiram as amostras do forno após o processo térmico). Esta mudança rápida, pode culminar num congelamento

de alguns defeitos presentes no interior do material. Tal situação, leva a um aumento das recombinações no *bulk* e, neste caso, fez com que a oxidação térmica realizada não surtisse o efeito de passivação desejado. De facto, para Sorab (Sorab, 1994), Murray e Carey (Murray & Carey, 1988), em crescimentos de óxido a temperaturas inferiores a 1000 °C, paralelamente à interface SiO₂-Si formam-se stresses compressivos interfaciais elevados devido às diferenças entre os valores de volume molar do silício e do óxido (rácio de 4/9⁵). Além disso, um arrefecimento rápido, como o descrito anteriormente, origina um desenvolvimento ainda mais intenso desse stress, pelas diferenças associadas à expansão térmica dos dois materiais. O stress compressivo resultante é suficientemente elevado ($\approx 10^4$ [N/cm]) para originar a ocorrência de deslocações (defeitos lineares), bem como a difusão de impurezas ao longo do *bulk*, causando defeitos intersticiais⁶ ou substitucionais⁷ na rede cristalina. Para além disso, o material utilizado para empurrar para o interior do forno a barquinha de quartzo com as amostras de silício não foi o adequado, tendo-se utilizado uma barra de metal em vez de ser de quartzo, o que pode ter levado a uma contaminação do forno.

Na Tabela 4.3 constata-se que os valores de tempo de vida obtidos pelo método transiente (WT-1000) foram superiores aos medidos pelo método quase-estacionário (WCT-120). Isto verifica-se porque no caso do WT-1000 (μ W-PCD) a geração é feita por um laser de infravermelho que cria portadores em toda a espessura da *wafers*, enquanto no WCT-120 (QSSPC) é utilizado um flash que compreende todo o espectro, incluindo comprimentos de onda mais curtos que são absorvidos de imediato junto à superfície. Desta forma, quando existe forte recombinação na superfície, o WCT-120 é mais sensível do que o WT-1000 a esse efeito e, por isso, o WT-1000 dá valores mais elevados e mais próximos do tempo de vida em volume que o WCT-120 (Freiberg Instruments).

As amostras não apresentavam mudança de cor após a oxidação térmica realizada. Com recurso a um simulador (BYU Cleanroom), tendo em conta os valores de espessura inicial e final obtidos (Tabela 4.3) e uma resolução de 10 pontos e ângulo de visualização (*teta*) de 90°, foi possível comprovar-se que, nas condições em que foi realizado o processo térmico, não seria expectável qualquer alteração da cor do silício.

4.2 Por oxidação química

Um outro processo analisado neste estudo foi a oxidação química em ácido nítrico (HNO₃). Para tal, recorreu-se ao corte de mais 3 *wafers*, de características iguais às utilizadas anteriormente, e realizaram-se os mesmos processos de preparação das amostras, conforme explicado no ponto 4.1.1, obtendo-se 12 amostras de silício prontas para serem utilizadas.

A oxidação química compreendeu a imersão de 11 das 12 amostras em HNO₃ (de concentração > 65%), durante 10 min à temperatura ambiente de 25 °C, e posterior secagem com pistola de jato de azoto gasoso. É de salientar que uma das amostras não foi submetida a este processo, amostra nº 2, para ser a amostra de controlo. Para além do estudo do efeito deste processo (medição dos tempos de vida antes e depois da oxidação química), também se estudou a influência da duração da imersão (sujeitando uma das amostras, amostra nº 3, a nova imersão de 1h30, após ter sido submetida a imersão de 10 min.) e, ainda, a influência de se retirar o óxido com banho em HF (numa das amostras que passou pela imersão durante 10 min., amostra nº 1). No caso do banho em HF não é necessário secar-se a

⁵ O stress compressivo desaparece à medida que o rácio entre o silício e o óxido tende para a unidade.

⁶ Átomos que ocupam um espaço vazio na estrutura cristalina, onde geralmente não há um átomo (Wikipédia, Defeito Cristalográfico).

⁷ Impurezas que ocupam posições no lugar de alguns átomos no metal (Wikipédia, Defeito Cristalográfico).

amostra pois esta já não irá absorver água por causa do HF (que a torna hidrófoba). Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Tempos de vida medidos pelos instrumentos WCT-120 e WT-1000 após os processos de oxidação química realizados (O valor inicial era de 0,4 [μs] medido pelo WCT-120). A amostra nº 2 é a de controlo, que não passou pela oxidação química; a amostra nº 1 é a que passou pela oxidação química durante 10 min e depois novamente mais 1h30; a amostra nº 3 passou pela oxidação química durante 10 min e a seguir removeu-se o óxido com HF; e as amostras nº 4 a nº 12 passaram pelo processo normal (oxidação química durante 10 min). Neste caso, também se estudou a influência do valor de resistividade (ρ) associado às amostras de silício no tempo de vida medido pelo WCT-120. O intervalo de resistividade das amostras em estudo é de 0,5-1,7 [$\Omega \cdot \text{cm}$], conforme consta nas características das *wafers* apresentadas na Figura 4.1. A resistividade média ($\rho_{\text{média}}$) foi o valor dado pelo WCT-120 após a medição do tempo de vida das amostras ($\rho_{\text{média}} = 1,2 [\Omega \cdot \text{cm}]$). O ρ_{min} e o $\rho_{\text{máx}}$ representam os extremos mínimo e máximo do intervalo de resistividade, 0,5 e 1,7 [$\Omega \cdot \text{cm}$], respetivamente. Para o WT-1000 não se define um valor de resistividade específico.

Oxidação química em ácido nítrico (HNO ₃)						
Processo	Amostra	Tempo de vida [μs]			WT-1000	Espessura [mm]
		WCT-120				
		ρ_{min}	$\rho_{\text{média}}$	$\rho_{\text{máx}}$		
Nenhum (controlo)	2	0,2	0,4	0,6	3,84	0,321
10 min + remoção HF	1		0,4		0,297	
10 min + 1h30	3		0,5		0,302	
10 min	4	0,2 - 0,4	0,4 - 0,5	0,5 - 0,6	3,51 - 3,73	0,301
	5					
	6					
	7					
	8					
	9					
	10					
	11					
12						

No que diz respeito a melhorias resultantes da oxidação química em ácido nítrico, verifica-se que ocorreu uma passivação da superfície que permitiu melhorias nos tempos de vida determinados pelo WCT-120, nomeadamente para valores de resistividade mais baixos (o tempo de vida melhorou de 0,2 para 0,4 [μs], para a ρ_{min} , e de 0,4 para 0,5 [μs], para a $\rho_{\text{média}}$). Assim, a oxidação em ácido nítrico permite a redução da recombinação à superfície, demonstrando de melhor forma a qualidade da *wafer* em volume.

Em termos de influência da duração da imersão em HNO₃, comparando as situações de imersão durante 10 min e a durante 10 min + nova imersão durante 1h30, constata-se que para um período de imersão superior, o tempo de vida obtido para resistividades mais baixas diminui ligeiramente ($0,2 < 0,4$ [μs]) e para a resistividade média melhora ligeiramente ou mantém-se igual. Assim, uma imersão mais prolongada não influencia significativamente a qualidade da passivação.

Na situação de remoção do óxido com HF após oxidação química, o tempo de vida piorou para valores de resistividade mais baixos, comparativamente aos que se manteve o óxido, para os restantes manteve-se igual. Demonstrando, mais uma vez, que a oxidação química melhora a recombinação à superfície. Os valores obtidos após a remoção do óxido foram iguais aos obtidos para a amostra de controlo (amostra que não foi submetida ao processo). Isto demonstra que o processo químico não danificou a amostra em volume comprovando a boa qualidade de execução do processo.

Fez-se uma pesagem da amostra nº 1, antes e depois da remoção do óxido com HF, para se perceber se a remoção do mesmo influenciava de forma considerável o peso da amostra, no entanto, este manteve-se igual (1,667 g).

Na oxidação química estudou-se também a influência da temperatura e do tempo de permanência das amostras em ácido nítrico. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 4.9 e Figura 4.10 para a temperatura ambiente (25°C) e de 85 °C, respetivamente.

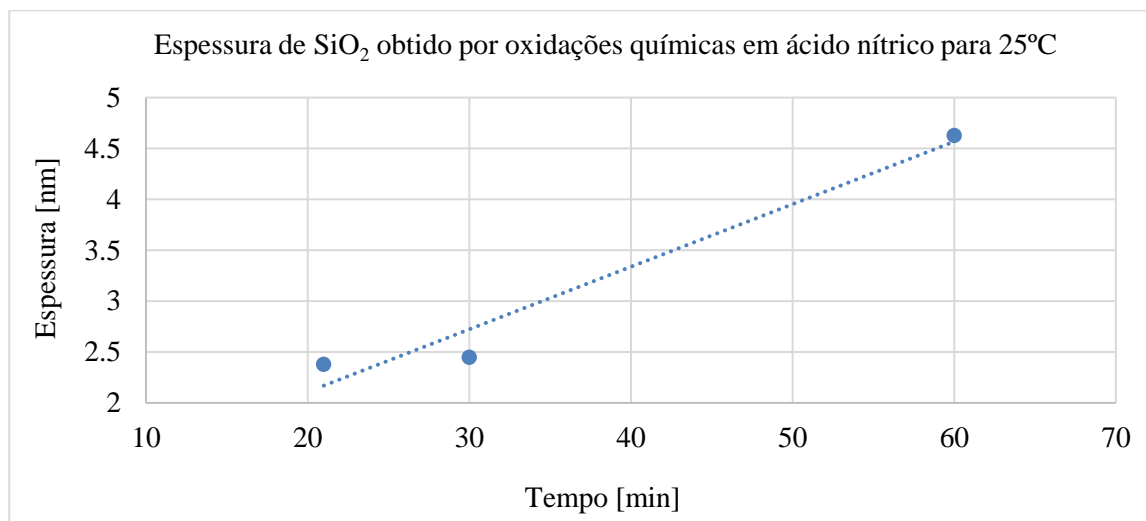


Figura 4.9 – Estudo da influência do tempo de permanência das amostras em ácido nítrico na espessura de SiO₂ formado, para a temperatura ambiente (situação implementada no estudo desta dissertação).

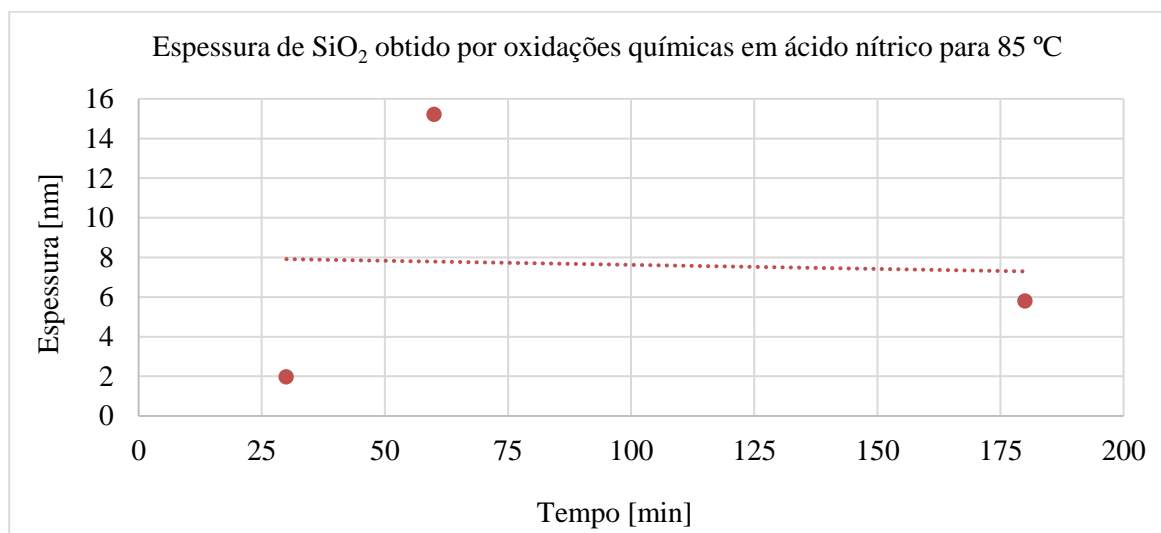


Figura 4.10 – Estudo da influência do tempo de permanência das amostras em ácido nítrico na espessura de SiO₂ formado, para a temperatura de 85 °C.

Pelos resultados anteriores, percebe-se que um aumento da temperatura a que ocorre a oxidação química em ácido nítrico (Figura 4.10), traduz-se numa redução da linearidade do processo, não permitindo ter alguma noção da espessura de SiO₂ que se obterá. À temperatura ambiente (Figura 4.9), verifica-se uma maior estabilidade no processo, o que poderia permitir ter uma melhor noção do intervalo de valores de espessura que se poderiam obter. No entanto, em ambos os casos seria necessário

estudar-se o processo para uma dimensão de amostras superior e com os respetivos intervalos de incerteza associados a cada medição. Só dessa forma é que se poderia prever com maior grau de certeza a espessura que se poderia obter para uma determinada duração do processo.

4.3 Por evaporações

A deposição de óxidos de metais sobre as amostras de silício, por intermédio de evaporações, foi o terceiro processo estudado para melhorar a recombinação à superfície, de modo a determinar-se o tempo de vida das amostras em volume. Conforme descrito no ponto 2.6.3, as evaporações realizadas consistiram em:

- Alumina (Al_2O_3) sobre um óxido crescido (que advém do silício, por exemplo, da oxidação química ou térmica);
- Dióxido de silício (SiO_2) sobre: silício sem óxido, óxido de silício químico (obtido por oxidação química) e óxido de silício térmico (obtido a partir de oxidação térmica);
- Alumina (Al_2O_3) sobre óxido depositado, isto é, deposição de alumina sobre dióxido de silício (SiO_2) depositado no silício (para amostras dos 3 tipos de superfícies de silício referidas na evaporação anterior).

As amostras foram identificadas com numeração romana, para que não fossem confundidas com as numerações árabes empregues nos pontos anteriores. Os processos realizados encontram-se descritos na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Deposições realizadas por evaporação de alumina (Al_2O_3) e dióxido de silício (SiO_2) sobre amostras de silício, e *stacks* de Al_2O_3 sobre superfícies de silício evaporadas com SiO_2 para as diferentes superfícies de silício: sem óxido, com óxido de silício químico (obtido por oxidação química em ácido nítrico) e com óxido de silício térmico (obtido por oxidação térmica). A alumina não foi depositada sobre silício sem óxido por não poder estar em contacto direto com ele, sob pena de danificar o material. É de notar que a amostra VII levou um toque de dedo involuntário na superfície, e que a amostra agora denominada por amostra V era a amostra nº 1 da Tabela 4.4. Além disso, referir que nas situações em que se analisaram 2 amostras para iguais tipos de superfície (ex: amostras I e II), possuem as mesmas características.

Tipo de evaporação e numeração das amostras				
Fonte	Sobre silício sem óxido	Sobre óxido de silício químico	Sobre óxido de silício térmico	Acrescentou-se Al_2O_3 – <i>stacks</i>
Al_2O_3		I e II		
			III e IV	
	VI e X			V e IX
SiO_2		VIII		VII
			XII	XI

Em primeiro lugar, realizou-se a evaporação com alumina (Al_2O_3), para uma espessura de 15 [nm], para as amostras de I a IV. É de notar que a colocação das amostras no porta-amostras (Figura 4.11a) foi efetuada com recurso a fita-cola de kapton, por ser resistente a temperaturas elevadas (Figura 4.11b).

Fixação e colocação das amostras no suporte de substratos

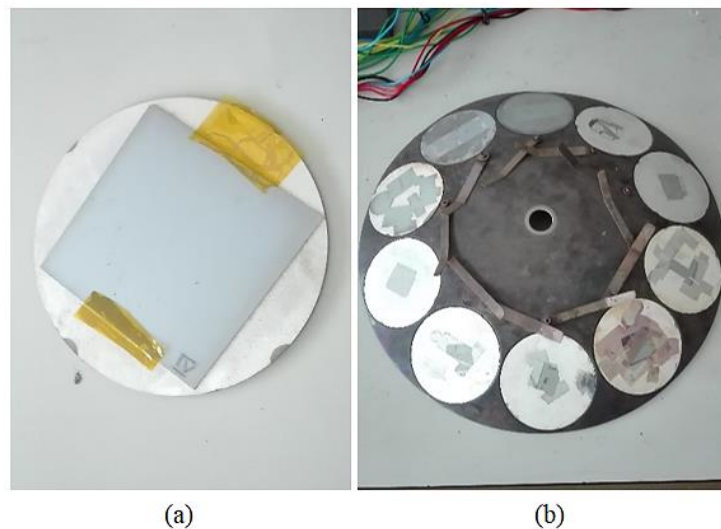


Figura 4.11 – Fixação das amostras, com recurso a fita-cola de kapton (a), para colocação das mesmas no porta-amostras da evaporadora (b). A fita-cola deve ser colocada na menor área de superfície de amostra possível, porque onde esta for colocada não ocorrerá a deposição pretendida. A numeração inscrita nas amostras, como se observa em (a), foi feita com recurso a uma caneta de ponta de diamante, de modo a evitar uma degradação no silício que influenciasse a qualidade da amostra.

Seguidamente, realizaram-se evaporações de SiO_2 nas restantes amostras (V a XII) e *stacks* de Al_2O_3 sobre SiO_2 em algumas dessas amostras (conforme apresentado na Tabela 4.5). As espessuras associadas a essas evaporações foram de 8 [nm] de SiO_2 e *stacks* de 8 [nm] SiO_2 + 15 [nm] Al_2O_3 .

Para que fosse possível medir a espessura resultante das deposições, sem ser com o sensor associado à evaporadora, colocou-se uma amostra de vidro no porta-amostras. Assim, com recurso a um perfilómetro será possível obter-se a espessura que foi acrescentada.

As amostras foram colocadas de forma a que fosse possível realizarem-se as evaporações com as 2 fontes (SiO_2 e Al_2O_3) sem ter que se abrir a câmara da evaporadora na mudança do processo. Para tal, utilizou-se uma proteção que ficasse à frente das amostras que não iriam passar pela evaporação com Al_2O_3 após a evaporação com SiO_2 (Figura 4.12). Assim, na evaporação com SiO_2 , recorreu-se à rotação do eixo central da evaporadora para que as amostras passassem todas pelo mesmo processo. Pelo contrário, na evaporação com Al_2O_3 , não se utilizou rotação do eixo central, para que as amostras em que não se fosse realizar *stack* com Al_2O_3 ficassem atrás da proteção colocada.

Proteção colocada no interior da câmara da evaporadora



Figura 4.12 – Proteção colocada à frente do porta-amostras para se conseguir realizar as duas evaporações pretendidas nas amostras V à XII (umas só com SiO_2 e outras com *stack* de Al_2O_3 por cima do SiO_2 depositado, conforme apresentado na Tabela 4.5) sem ter que se abrir a câmara da evaporadora na mudança de processo. Sem esta proteção, seria necessário retirarem-se as amostras que não fossem sofrer a *stack* com Al_2O_3 sobre o SiO_2 depositado no processo anterior.

No entanto, foi necessário ter-se em atenção que o valor dado pelo sensor de espessuras, iria ser influenciado pelo facto de se encontrar uma proteção no interior da câmara da evaporadora, que impede que ocorra deposição do vapor libertado pela fonte aquando da passagem das amostras por trás da mesma. Assim, para a evaporação com SiO_2 , que se realiza com rotação do eixo, os valores medidos pelo sensor de espessuras seriam superiores à realidade (sobrestimados), pois não tem em consideração que, por momentos, as amostras passam por trás da proteção e não sofrem a deposição que se pretende. Pelo contrário, como na evaporação com Al_2O_3 não existe rotação, as amostras encontram-se sempre mais próximas da zona de libertação de vapor e não atrás da proteção, ou seja, são submetidas a uma maior taxa de deposição do que se houvesse rotação. Desta forma, o sensor de espessuras iria medir valores inferiores à realidade (subestimados). Assim sendo, para se decidir o momento da finalização do processo, estimou-se um desfasamento de 30% face aos valores obtidos pelo sensor de espessuras.

Contudo, a evaporação com SiO_2 devia ter sido finalizada perto dos 11 [nm] medidos pelo sensor (tendo em conta os 30% de desfasamento face aos 8 [nm] pretendidos), embora só se tenha conseguido finalizar o processo aos 18 [nm] medidos pelo sensor, dada a forma abrupta com que os valores de espessura medidos aumentaram. Este aumento súbito pode estar relacionado com o facto de que quando se abriu a proteção da barquinha de SiO_2 , as partículas pequenas podem ter-se dispersado e só as partículas de dimensões superiores é que conseguiram chegar às amostras. Pelo contrário, na evaporação com Al_2O_3 , o aumento da espessura foi mais gradual e permitiu uma finalização adequada do processo. Os resultados obtidos encontram-se expostos na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Tempos de vida obtidos para as 12 amostras que passaram pelas evaporações referidas na Tabela 4.5. Estes valores foram obtidos antes do processo de *annealing*, referido no final do ponto 2.6.3, para posteriormente verificar-se também o efeito desse processo.

Após evaporações e antes do <i>annealing</i>					
Amostra	Tempo de vida [μs]			WT-1000	Espessura [mm]
	WCT-120				
	ρ_{min}	$\rho_{\text{média}}$	$\rho_{\text{máx}}$		
I	0,3	0,5	0,6	3,64	0,317
II	0,2	0,3	0,4	3,33	0,272
III	0,0	0,0	0,1	1,21	0,300
IV	0,0	0,1	0,1	1,55	0,295
V	0,2	0,3	0,4	3,59	0,295
VI	0,3	0,4	0,6	3,74	0,306
VII	0,3	0,5	0,7	3,48	0,301
VIII	0,3	0,4	0,6	3,57	0,298
IX	0,3	0,5	0,6	3,64	0,305
X	0,3	0,5	0,7	3,69	0,303
XI	0,0	0,1	0,1	1,64	0,292
XII	0,0	0,1	0,1	1,44	0,286

Pela tabela anterior, constata-se que as evaporações permitiram uma melhoria dos tempos de vida das amostras medidos pelo WCT-120, tendo-se alcançado um valor máximo de 0,7 [μs]. Os tempos de vida medidos pelo WT-1000 mantêm-se superiores aos medidos pelo WCT-120, pelo facto de a recombinação à superfície influenciar bastante as medições realizadas com o WCT-120, conforme referido anteriormente. Além disso, verifica-se que, contrariamente ao expectável, os valores de tempos de vida e de espessura para duas wafers semelhantes, como a amostra I e II, apresentam valores distintos. Por esta tabela, concluiu-se também que os melhores resultados foram obtidos para as wafers submetidas a deposição de SiO_2 sobre silício sem óxido (amostras VI e X) e para as que passaram pela oxidação química antes da deposição de SiO_2 e *stack* com Al_2O_3 (amostras I, II, VII e VIII). As que tinham sido submetidas anteriormente ao processo de oxidação térmica, foram as que continuaram a apresentar os piores resultados (amostras III, IV, XI, XII).

É de notar que, após as evaporações, a cor da superfície das amostras encontrava-se com uma gradação de cores entre o azul e o vermelho escuros, principalmente para as que sofreram a *stack* com Al_2O_3 (Figura 4.13).

Alteração da cor da superfície das amostras após evaporações

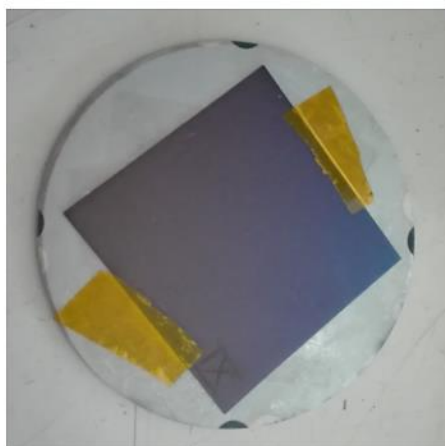


Figura 4.13 – Alteração da cor da superfície das amostras após as evaporações realizadas. Neste caso, a foto apresenta o resultado obtido na amostra IX referida na Tabela 4.5. As amostras passaram da cor cinzenta para uma graduação de cores entre o azul e o vermelho escuros. Esta mudança deve-se às altas temperaturas associadas aos processos de evaporação, conforme mencionado no ponto 2.6.3.

Conforme consta no final do ponto 2.6.3, a seguir às evaporações realizou-se um *annealing*, que consiste num aquecimento em forno seguido de arrefecimento lento, para que as camadas acrescentadas fiquem melhor compactadas à superfície do substrato. Para tal, colocaram-se as amostras no forno (tal como o utilizado na oxidação térmica do ponto 4.1.3) durante 30 min. à temperatura de 400 °C. Findado o processo, mediram-se as espessuras e os tempos de vida das amostras resultantes (Tabela 4.7).

Tabela 4.7 – Tempos de vida obtidos após o *annealing* realizado para as 12 amostras que passaram pelas evaporações referidas na Tabela 4.5.

Após evaporações e após o <i>annealing</i>					
Amostra	Tempo de vida [μs]			WT-1000	Espessura [mm]
	WCT-120				
	ρ_{\min}	$\rho_{\text{média}}$	ρ_{\max}		
I	0,6	0,5	0,8	4,83	0,305
II	0,3	0,5	0,6	3,99	0,294
III	0,1	0,1	0,1	1,54	0,299
IV	0,1	0,1	0,1	2,03	0,295
V	0,3	0,4	0,6	3,93	0,295
VI	0,5	0,6	0,8	4,55	0,307
VII	0,3	0,5	0,6	4,08	0,304
VIII	0,3	0,5	0,7	4,10	0,298
IX	0,4	0,6	0,7	4,15	0,306
X	0,4	0,6	0,7	4,15	0,303
XI	0,1	0,1	0,2	2,20	0,293
XII	0,0	0,1	0,1	1,58	0,287

Face aos resultados expostos na tabela anterior, é possível concluir que o processo de *annealing* permitiu obter valores superiores de tempos de vida das amostras para ambos os processos de medida, tendo-se alcançado um valor máximo de 0,8 [μs], pelo WCT-120, e de 4,83 [μs], pelo WT-1000. A tendência verificada nesta tabela segue a tendência que se tinha constatado na Tabela 4.6, em que os melhores resultados tinham sido obtidos para as wafers submetidas a deposição de SiO₂ sobre silício sem óxido (amostras VI e X) e para as que passaram pela oxidação química antes da deposição de SiO₂ e *stack* com Al₂O₃ (amostras I, II, VII e VIII). As wafers submetidas anteriormente ao processo de oxidação térmica, continuaram a apresentar os piores resultados (amostras III, IV, XI, XII). Desta forma, conclui-se que é importante um *annealing* adequado após as evaporações, para que as camadas depositadas sobre as amostras fiquem bem compactadas e se obtenha uma melhor passivação da superfície.

Com recurso a um perfilómetro (*Dektak IIA*) e com base na amostra de vidro que foi colocada no porta-amostras, foi possível determinar-se a espessura associada às *stacks* realizadas (Figura 4.14).

Perfilómetro utilizado na medição da espessura das *stacks* acrescentadas

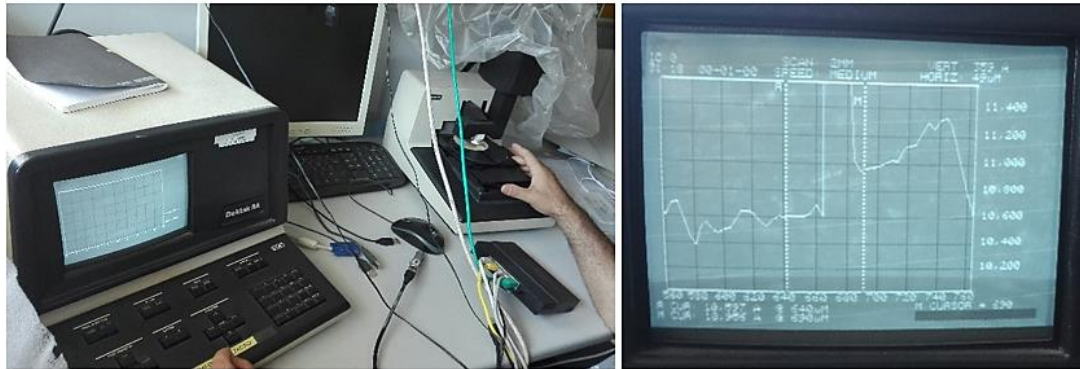


Figura 4.14 – Perfilómetro (*Dektak IIA*) utilizado na determinação da espessura obtida nas *stacks* realizadas nas amostras.

O valor obtido foi de 35,9 [nm]. O objetivo inicial era 23 [nm] no total (8 [nm] SiO₂ + 15 [nm] Al₂O₃), embora o esperado fosse próximo de 30 [nm], dado que se derrapou ligeiramente na finalização da evaporação com SiO₂, conforme referido anteriormente. Assim sendo, o valor obtido pelo perfilómetro não se afastou muito do esperado. Demonstrando, assim, que as espessuras obtidas pelas evaporações estão de acordo com o previsto.

5. Síntese dos resultados obtidos

Após a investigação descrita ao longo da Dissertação, na Tabela 5.1 é possível observar-se um quadro-síntese dos resultados obtidos, em termos de otimização das *wafers* de silício, para os principais processos realizados. Essa otimização está associada ao impacto positivo que os processos revelaram em termos de valor de tempo de vida dos portadores de carga minoritários medido.

Tabela 5.1 – Quadro-síntese dos principais processos realizados na investigação e a sua influência no tempo de vida dos portadores de carga minoritários medido. A otimização das *wafers* pretendida está associada aos processos onde o impacto no tempo de vida foi positivo (setas a verde), isto é, em que se obteve um aumento do valor de tempo de vida medido à superfície. Setas na vertical significam impacto mais acentuado, enquanto as setas na diagonal remetem para um impacto menos acentuado (quer seja impacto positivo ou negativo no tempo de vida).

Processos e parâmetros estudados	Efeito no tempo de vida
Preparação das amostras	--
Corte das <i>wafers</i> de silício	≡
Banhos de polimento da superfície e de limpeza das amostras	--
Banhos CP4, HF, RCA1 e RCA2	↘
Influência no peso das amostras do tempo de permanência em CP4	≡
Oxidação térmica	--
Oxidação térmica (a 900 °C durante 2h)	↓
Oxidação química	--
Oxidação química em HNO ₃ (durante 10 min)	↑
Influência da remoção do óxido resultante da oxidação química anterior	≡
Influência de aumentar a duração do processo (10 min vs. acrescentar 1h30)	≡
Evaporações sobre as amostras de silício	--
Al ₂ O ₃ sobre óxido crescido obtido a partir de oxidação química	↑
Al ₂ O ₃ sobre óxido crescido obtido a partir de oxidação térmica	↗
SiO ₂ sobre silício sem óxido (A)	↑
SiO ₂ sobre óxido crescido obtido a partir de oxidação química (B)	↑
SiO ₂ sobre óxido crescido obtido a partir de oxidação térmica (C)	≡
Stacks - Al ₂ O ₃ sobre o obtido em (A)	↗
Stacks - Al ₂ O ₃ sobre o obtido em (B)	≡
Stacks - Al ₂ O ₃ sobre o obtido em (C)	↗
Annealing após evaporações	--
Aquecimento das amostras em forno (a 400 °C durante 30 min)	↑

6. Conclusão

Na presente Dissertação analisaram-se técnicas de caracterização de *wafers* de silício cristalino do tipo-p que posteriormente seriam utilizadas num novo tipo de células fotovoltaicas. Esse novo tipo de células, na qual se contextualiza esta investigação, compreende uma arquitetura semelhante às convencionais (com contactos elétricos na superfície frontal), mas com a diferença de se pretender alcançar uma otimização pela utilização de contactos seletivos baseados em compostos metálicos transparentes. A seletividade dos contactos permitirá um *input* de portadores de carga na célula (neste caso, de eletrões, por serem do tipo-n), melhorando a conversão de energia. Nesta Dissertação, o condutor seletivo transparente utilizado foi a alumina (Al_2O_3).

A medição dos tempos de vida dos portadores de carga minoritários foi o método utilizado para concluir acerca do sucesso das técnicas de medição das *wafers* de silício em estudo, pois representa um parâmetro crucial na caracterização da qualidade cristalográfica das mesmas. A determinação deste parâmetro possibilita que, numa fase inicial de produção de células solares, as *wafers* de qualidade inferior sejam removidas, contribuindo para a obtenção de células de elevada qualidade. Desta forma, têm vindo a ser desenvolvidos instrumentos baseados em diferentes métodos para a medição desse parâmetro, de modo a que os valores obtidos possuam um elevado grau de confiabilidade. Nesta Dissertação, os instrumentos utilizados para a medição dos tempos de vida foram o WCT-120 da *Sinton Instruments* e o WT-1000 da *Semilab Semiconductors*. Estes diferem nas condições de iluminação durante a medição do decaimento fotocondutivo (iluminação quase-estacionária, para o WCT-120, e transiente para o WT-1000) e na forma como estimam a fotocondutância das amostras (sensor de radiofrequência que mede as correntes parasitas induzidas na *wafer*, no caso do WCT-120, e detetor de micro-ondas que mede a amplitude das ondas refletidas para o WT-1000).

Variação do tempo de vida na preparação de amostras:

Para evitar contaminações nos processos realizados nesta investigação, foi necessário previamente submeter as amostras de silício em estudo a banhos de polimento da superfície (CP4 e HF para remover possíveis rugosidades resultantes do corte das *wafers*) e de limpeza das mesmas (banhos RCA1 e RCA2). Contrariamente ao expectável, os valores de tempo de vida medidos após o tratamento das amostras referido, foram inferiores ao inicial (Tabela 4.2), traduzindo-se, assim, num suposto efeito negativo nas mesmas (Tabela 5.1). No entanto, uma possível explicação para os valores obtidos é que, na fase inicial da investigação, o domínio da técnica de utilização do WCT-120 não era a adequada, comprometendo os valores medidos. Neste processo, não foi possível a realização da medição com o WT-1000 por este se encontrar avariado.

Variação do tempo de vida por oxidação da superfície de amostras de silício:

Realizaram-se oxidações térmicas e químicas em superfícies de diversas amostras de silício com o intuito de se obter um efeito de passivação das mesmas. Essa passivação permitiria reduzir a recombinação à superfície e determinar um valor de tempo de vida que traduziria de forma mais adequada a qualidade da *wafer* em volume (*bulk*). Pela Tabela 4.3, é possível concluir-se que o processo de oxidação térmica, para a temperatura e tempo de permanência considerados (900 °C durante 2h) levou a uma degradação da amostra, traduzindo-se numa redução considerável do tempo de vida medido. Os defeitos criados no material por este passo térmico, podem estar relacionados com a passagem de forma rápida de uma temperatura de difusão para uma temperatura ambiente (como quando se retiram as amostras do forno após o processo). Esta mudança rápida, pode culminar num

congelamento de alguns defeitos presentes no interior do material. Tal situação, leva a um aumento das recombinações no *bulk* e, neste caso, fez com que a oxidação térmica realizada não surtisse o efeito de passivação desejado. Para além disso, o material utilizado para empurrar para o interior do forno a barquinha de quartzo com as amostras de silício não foi o adequado, tendo-se utilizado uma barra de metal em vez de ser de quartzo, o que pode ter levado a uma contaminação do forno.

Pelo contrário, nos processos de oxidação química (apresentados na Tabela 4.4) os valores de tempos de vida medidos foram bastante superiores aos obtidos na oxidação térmica para ambos os instrumentos de medida. Isto demonstra que, contrariamente ao processo de oxidação térmica, a oxidação química permite uma boa passivação da superfície de amostras de silício.

Variação do tempo de vida por evaporações sobre amostras e processo de *annealing*:

As evaporações realizadas sobre as amostras de silício (mencionadas na Tabela 4.5) permitiram, na maioria dos casos, melhorar a qualidade das mesmas (Tabela 4.6 e Tabela 5.1). Nos casos em que não se verificou essa melhoria, a qualidade manteve-se. O processo de *annealing* realizado após as evaporações (a 400 °C durante 30 min), que consiste num aquecimento das amostras em forno para compactar de melhor forma as camadas acrescentadas, traduziu-se numa melhoria considerável do tempo de vida medido por ambos os instrumentos de medida (Tabela 4.7 e Tabela 5.1).

Comparação dos instrumentos de medida WCT-120 e WT-1000:

Pela investigação apresentada ao longo da presente Dissertação, é possível também comparar as características dos instrumentos de medida utilizados:

- O WT-1000 possui a vantagem de não ser necessária a introdução de *inputs* no sistema para realizar medições de tempos de vida dos portadores de carga minoritários. No entanto, como desvantagem destaca-se o facto deste instrumento efetuar apenas medidas pontuais, dificultando a determinação do tempo de vida, particularmente se forem medições em amostras multicristalinas em vez de monocristalinas.
- O WCT-120 apresenta como vantagem a medição de tempos de vida sob condições praticamente estacionárias. Desta forma, os mecanismos de recombinação considerados neste método são muito semelhantes aos registados numa célula solar para condições de iluminação constante e de circuito aberto. Para além da medição de valores de tempo de vida, este sistema devolve outros parâmetros relacionados com a caracterização da *wafer* (concentração de dopante, resistividade, entre outros). Como desvantagem principal é a necessidade de mencionar diversos *inputs*, tal como a constante ótica que não é simples de estimar.

7. Bibliografia

- Albino, L. V. (2015). O Efeito Fotoelétrico de Albert Einstein. Retrieved June 1, 2019, from PET-QUÍMICA website: <https://petquim.wordpress.com/2015/07/06/o-efeito-fotoeletrico-de-albert-einstein/>
- Anttila, O., Fellow, O., & Oyj, O. (2005). Manufacture of High Resistivity, Low Oxygen Czochralski Silicon. Retrieved August 10, 2019, from SlideServe website: <https://www.slideserve.com/oja/manufacture-of-high-resistivity-low-oxygen-czochralski-silicon>
- Association, S. I. (2019). International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV): Results 2019. In *Itrpv* (Vol. 10).
- BP. (2018). Statistical Review of World Energy. Retrieved May 20, 2019, from <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>
- BYU Cleanroom. (n.d.). Oxide Film Color Calculator and Chart. Retrieved from Oxide Growth Resources website: https://cleanroom.byu.edu/color_chart
- Caeiro, A. (2011). *Medida de tempos de vida em silício: Estudo comparativo de duas técnicas de medida*. FCUL.
- Cen, X., Zhan, J., & Li, Y. S. (2011). Large eddy simulation of Marangoni convection in Czochralski crystal growth. *Crystal Research and Technology*, 46(1). <https://doi.org/10.1002/crat.201000503>
- CERN. (n.d.). Two growth techniques for mono-crystalline silicon: Czochralski vs Float Zone. Retrieved August 10, 2019, from http://meroli.web.cern.ch/Lecture_silicon_floatzone_czochralski.html
- Cook, J. (2015). O quanto as emissões de CO2 antrópicas se comparam às emissões naturais? Retrieved May 24, 2019, from <https://skepticalscience.com/translation.php?a=16&l=10>
- Cuevas, A., & Macdonald, D. (2003). Measuring and interpreting the lifetime of silicon wafers. *Solar Energy*, 76(1–3). <https://doi.org/10.1016/j.solener.2003.07.033>
- Electrical4U. (2018). Construction of a solar cell. Retrieved June 12, 2019, from Solar Cell website: <https://www.electrical4u.com/solar-cell/>
- Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. (n.d.). Efeito fotovoltaico. Retrieved June 7, 2019, from https://paginas.fe.up.pt/~ee97234/efeito_fotovoltaico.htm
- Fonash, S. J. (2010). *Solar Cell Device Physics* (Second Ed; Elsevier, Ed.). Retrieved from [http://www.fulviofrisone.com/attachments/article/403/solar cell device physics.pdf](http://www.fulviofrisone.com/attachments/article/403/solar%20cell%20device%20physics.pdf)
- Freiberg Instruments. (n.d.). Comparison to μ -PCD and QSSPC. Retrieved May 9, 2020, from μ PCD/MDP (QSS) website: <https://www.freiberginstruments.com/upcdmdp/technology/comparison-to-u-pcd-and-qsspc.html>
- Gary Cook, Lynn Billman, R. A. (1995). *Photovoltaic Fundamentals*. Retrieved from http://www.online-pdh.net/pluginfile.php/1736/course/section/939/FPV_SG.pdf
- Gray, J. L. (2005). The Physics of the Solar Cell. In A. Luque & S. Hegedus (Eds.), *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering* (pp. 61–112). <https://doi.org/10.1002/0470014008>

- Honsberg, C., & Bowden, S. (n.d.). Manufacturing Si cells/First photovoltaic Devices. Retrieved May 28, 2019, from Manufacturing Si cells website: <https://www.pveducation.org/pvcdrom/manufacturing/first-photovoltaic-devices>
- Horányi, T. S., Pavelka, T., & Tüttö, P. (1993). In situ bulk lifetime measurement on silicon with a chemically passivated surface. *Applied Surface Science*, 63(1–4), 306–311. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(93\)90112-O](https://doi.org/10.1016/0169-4332(93)90112-O)
- Hyper Physics. (n.d.-a). Silicon Crystal Structure. Retrieved May 28, 2019, from <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Solids/sili2.html>
- Hyper Physics. (n.d.-b). The Electromagnetic Spectrum. Retrieved May 27, 2019, from <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/ems1.html#c1>
- Ibn-mohammed, T., Koh, S. C. L., Reaney, I. M., Acquaye, A., Schileo, G., & Mustapha, K. B. (2017). Perovskite solar cells : An integrated hybrid lifecycle assessment and review in comparison with other photovoltaic technologies. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 80). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.095>
- Instyle Solar. (2018a). Solar Trends: What is PERC Technology? Retrieved January 26, 2020, from <https://instylesolar.com/blog/2018/09/11/perc/>
- Instyle Solar. (2018b). What Is IBC Solar Cell Technology? Retrieved January 25, 2020, from <https://instylesolar.com/blog/2018/09/27/ibc/>
- Ioffe Physical Technical Institute. (n.d.). Silicon electrical properties. Retrieved February 26, 2020, from <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/Si/electric.html>
- IRENA Statistics. (2019). *Renewable Energy Capacity Statistics 2019*. Retrieved from www.irena.org
- Khan, A. I. (2001). Pre-1900 Semiconductor Research and Semiconductor Device Applications Pre-1900 Semiconductor Research and Semiconductor Device Applications. In *Engineering and Technology*. Bangladesh.
- Kim, M.-S. (2009). *Understanding Organic Photovoltaic Cells: Electrode, Nanostructure, Reliability, and Performance* (University of Michigan). Retrieved from file:///D:/Faculdade/5 ano/Dissertação/TESE/Artigos Tese Antiga help/Kim, M. (2009). Understanding Organic Photovoltaic Cells_Electrode, Nanostructure, Reliability, and Performance..pdf
- Kobayashi, H., Asuha, Maida, O., Takahashi, M., & Iwasa, H. (2003). Nitric acid oxidation of Si to form ultrathin silicon dioxide layers with a low leakage current density. *Journal of Applied Physics*, 94(11), 7328–7335. <https://doi.org/10.1063/1.1621720>
- Kotipalli, R., Delamare, R., Poncelet, O., Tang, X., Francis, L. A., & Flandre, D. (2013). Passivation effects of atomic-layer-deposited aluminum oxide. *EPJ Photovoltaics*, 4, 1–8. <https://doi.org/10.1051/epjpv/2013023>
- Lee, J. Y. (2003). *Rapid Thermal Processing of Silicon Solar Cells Passivation and Diffusion*. Fakultät für Mathematik und Physik.
- Luceño-Sánchez, J. A., Díez-Pascual, A. M., & Capilla, R. P. (2019). Materials for photovoltaics: State of art and recent developments. *International Journal of Molecular Sciences*, 20(4). <https://doi.org/10.3390/ijms20040976>

- Macdonald, D. H. (2001). Recombination and Trapping in Multicrystalline Silicon Solar Cells. *The Australian National University*, (May). Retrieved from <http://dspace.anu.edu.au/handle/1885/47793>
- Mah, O. (1998). *Fundamentals of photovoltaic materials*.
- Metz, A., Fischer, M., & Trube, J. (2017). Recent Results of the International Technology Roadmap for Photovoltaics (ITRPV). In *Itrpv*.
- Murray, P., & Carey, G. F. (1988). Determination of interfacial stress during thermal oxidation of silicon. *Journal of Applied Physics*, 65(9), 3667–3670. <https://doi.org/10.1063/1.342592>
- Nanolearning. (2013). *Back Surface Field (BSF) in solar cells*. Retrieved from <https://www.youtube.com/watch?v=i4jqmTR-rv4>
- nptel. (n.d.). Lecture 4: Intrinsic semiconductors. Retrieved November 25, 2019, from <https://nptel.ac.in/content/storage2/courses/113106062/Lec4.pdf>
- Optique Ingenieur. (n.d.). Insulator, semiconductor, conductor. Retrieved August 15, 2019, from OPI Online Courses website: http://www.optique-ingenieur.org/en/courses/OPI_ang_M05_C02/co/Contenu_02.html
- Painel solar. (2019). *Junção p-n em uma célula fotovoltaica*. Retrieved from <https://www.youtube.com/watch?v=AQjPx0vAuYU>
- Pereira, J. M. M. (2016). *Desenvolvimento de um processo de dopagem com ácido fosfórico para obtenção de fitas de silício tipo n*. FCUL.
- PVInsights. (2019). Solar PV Cell and Module Weekly Spot Price. Retrieved August 8, 2019, from <http://pvinsights.com/>
- RapidTables. (n.d.). Electron-volts to joules conversion. Retrieved from <https://www.rapidtables.com/convert/energy/ev-to-joule.html>
- Rebello, N. S., Ravipati, C., Zollman, D. A., & Escalada, L. T. (1997). Computer simulation of p – n junction devices. Retrieved May 30, 2019, from Kansas State University website: <https://web.phys.ksu.edu/papers/sds/sdspaper.htm>
- Resende, S. M. (2004). *Materiais e Dispositivos Eletrônicos* (2ª Edição; Livraria da Física, Ed.). Retrieved from https://books.google.pt/books?id=YN07KGEfrlYC&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false
- Robert, B., & Iii, A. H. (2002). *THE AGE OF In the New Millennium*.
- S. M., S. (1936). Semiconductor Devices — Physics and Technology. In John Wiley & Sons Inc. (Ed.), *International Journal of Electrical Engineering Education* (2nd Editio, Vol. 23). <https://doi.org/10.1177/002072098602300117>
- Safariana, J., Tranella, G., & Tangstada, M. (2012). *Processes for upgrading metallurgical grade silicon to solar grade silicon*. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610212007412>
- Santos, C. A. dos. (2002). A Equação de Einstein para o Efeito Fotoelétrico. Retrieved June 5, 2019, from IF-UFRGS website: <http://www.if.ufrgs.br/einstein/efeitofotoeletricoequation.html>

- Schroder, D. K. (2011). Carrier Lifetimes. In IEEE (Ed.), *SEMICONDUCTOR MATERIAL AND DEVICE CHARACTERIZATION* (3th Editio, pp. 389–401). <https://doi.org/10.1002/0471749095>
- Semilab Inc. (2008). WT-1000 USER`S MANUAL. Retrieved December 6, 2019, from <https://manualzz.com/doc/7265351/wt-1000b-user-s-manual>
- Silva, R. da, Chiquito, A. J., Souza, M. G. de, & Macedo, R. P. (2009). Células solares “caseiras.” *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 26(4). <https://doi.org/10.1590/s1806-11172004000400012>
- Silva, F. W. N. (2010). *Aspectos gerais da física dos semicondutores*. Universidade Estadual do Ceará.
- Sinton Consulting Inc. (2006). WCT-120 Photoconductance Lifetime Tester and optional Suns-VOC stage - User Manual. Retrieved December 5, 2019, from <https://wenku.baidu.com/view/03050bf80242a8956bece42f.html>
- Sinton Instruments. (2011). WCT-120 – Offline Wafer Lifetime Measurement. Retrieved December 5, 2019, from <https://www.sintoninstruments.com/wp-content/uploads/Sinton-Instruments-WCT-120-product-note.pdf>
- Sinton, R. (2009). Test Methods for Contactless Carrier Recombination Lifetime in Silicon Wafers , Blocks , and Ingots. *SEMI Standards Meeting, Hamburg*, 1–47.
- Sinton, R. A., Cuevas, A., & Stuckings, M. (1996). Quasi-steady-state photoconductance, a new method for solar cell material and device characterization. *Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 457–460. <https://doi.org/10.1109/pvsc.1996.564042>
- Sinton, R., & Mankad, T. (2009). *SEMI AUX017-0310 - Contactless Carrier-Lifetime Measuremetn in Silicon Wafers, Ingots, and Blocks*. 1–14.
- Smil, V. (2002). ENERGY IN THE TWENTIETH CENTURY : Resources, Conversions, Costs, Uses, and Consequences. *Annual Review of Energy and the Environment*, 25(1). <https://doi.org/10.1146/annurev.energy.25.1.21>
- Sopori, B., Rupnowski, P., Appel, J., Mehta, V., Li, C., & Johnston, S. (2008). Wafer preparation and iodine-ethanol passivation procedure for reproducible minority-carrier lifetime measurement. *Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, (May). <https://doi.org/10.1109/PVSC.2008.4922688>
- Sorab, G. (1994). VLSI Fabrication principles: Silicon and gallium arsenide. In *Vacuum* (2th Editio, Vol. 46). [https://doi.org/10.1016/0042-207x\(95\)80061-1](https://doi.org/10.1016/0042-207x(95)80061-1)
- Spiegelman, J. (2009). Silicon dioxide layer key to high-efficiency crystalline solar cells.
- Tatsch, P. (2000). Deposição de filmes finos. *Jacobus W. Swart. Oficina De*, 203–208. Retrieved from http://www.joinville.udesc.br/portal/professores/monica/materiais/filmes_finos_campinas_cap11.pdf
- Tegio, R. A. (2018). The Difference Between Standard and PERC Solar Cells. *Azo Materials*. Retrieved from <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=16715>
- The University of Rhode Island. (n.d.). Properties of Ge, Si, and GaAs at 300 oK. Retrieved February 27, 2020, from Department of Electrical, Computer and Biomedical Engineering website: <https://www.ele.uri.edu/Courses/ele533/data/properties.html>

- Tulsani, H. (2017). Differentiate between direct and indirect band gap semiconductors. Retrieved October 9, 2019, from Electronic Devices website: <http://edetec106.blogspot.com/2016/01/differentiate-between-direct-and.html>
- Wafer, S., Silicon, C., & Silicon, P. (2012). *Monocrystalline Silicon Learn more about Monocrystalline Silicon - The Current Situation in Ultra-Precision Technology – Silicon Single Crystals as an Example*. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/monocrystalline-silicon>
- Wikipédia. (n.d.-a). Defeito Cristalográfico. Retrieved January 3, 2020, from Defeitos pontuais website: https://pt.wikipedia.org/wiki/Defeito_cristalogr%C3%A1fico
- Wikipédia. (n.d.-b). Efeito fotoelétrico. Retrieved June 1, 2019, from Wikipédia website: https://pt.wikipedia.org/wiki/Efeito_fotoel%C3%A9trico
- Wikipédia. (n.d.-c). p-n junction. Retrieved June 11, 2019, from https://en.wikipedia.org/wiki/P-n_junction
- Wikipédia. (n.d.-d). Semiconductor_bandgap. Retrieved August 15, 2019, from gemologyproject website: http://gemologyproject.com/wiki/images/3/3b/Semiconductor_bandgap.png
- Wiktionary. (n.d.). Photoconductance. Retrieved November 20, 2019, from <https://en.wiktionary.org/wiki/photoconductance>
- Worldometers. (n.d.). World Population by Year. Retrieved May 21, 2019, from <http://www.worldometers.info/world-population/world-population-by-year/>
- Zanescio, I., Razera, R. A. Z., & Moehlecke, A. (2017). Análise da passivação com SiO₂ na face posterior e frontal de células solares com campo retrodifusor seletivo. *Revista Materia*, 22. <https://doi.org/10.1590/s1517-707620170005.0260>

8. Anexos

8.1 Lista de equações/reações químicas

$E_\gamma = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1,24 [eV]}{\lambda [\mu m]}$	(2.1)	3
$K_{m\acute{a}x} = h\nu - \phi$	(2.2)	5
$\phi = hv_c$	(2.3)	5
$SiO_2 + 2C \rightarrow Si + 2CO \uparrow$	(2.4)	12
$Si + 3HCl \rightarrow SiHCl_3 + H_2 \uparrow$	(2.5).....	12
$SiO_2 + 2C \rightarrow Si + 2CO \uparrow$	(2.6)	12
$U_{rad} = B\Delta n(p_0 + n_0 + \Delta n)$	(2.7).....	18
$U_{Auger} = C_p\Delta n(p_0 + \Delta n)^2 + C_n\Delta n(n_0 + \Delta n)^2$	(2.8)	19
$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{\tau_s}$	(2.9).....	20
$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} + \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_s}$	(2.10).....	20
$\tau_{rad} = \frac{1}{B\Delta n}$	(2.11)	20
$\tau_{Auger} = \frac{1}{C_A\Delta n^2}$	(2.12).....	20
$\tau_{SRH} = \frac{\tau_p(n_0+n_1+\Delta n)+\tau_n(p_0+p_1+\Delta n)}{(n_0+p_0+\Delta n)}$	(2.13).....	20
$2HNO_3 \rightarrow 2NO + H_2O + 3O$	(2.14)	25
$R = 5.83 \times 10^{-4} \left(\frac{M}{T}\right)^{1/2} p_c$	(2.15).....	26
$n_o p_o = n_i^2$	(3.1)	31
$\sigma_o = qW(\mu_n n_o + \mu_p p_o)$	(3.2)	31
$p = p_o + \Delta p$	(3.3).....	31
$n = n_o + \Delta n$	(3.4)	31
$\sigma = qW(\mu_n n + \mu_p p)$	(3.5)	32
$\sigma = \sigma_o + \Delta\sigma$	(3.6)	32

$$\Delta\sigma = qW(\mu_n + \mu_p)\Delta n \quad (3.7) \dots\dots\dots 32$$

$$\Delta n(t) = \Delta n(0)\exp\left(\frac{-t}{\tau_{eff}}\right) \quad (3.8) \dots\dots\dots 32$$

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta n}{G - \frac{d}{dt}\Delta n} \quad (3.9) \dots\dots\dots 32$$

$$\tau_{SS} = \frac{\Delta n}{G} \quad (3.10) \dots\dots\dots 33$$

$$G_{SS} = \frac{N_{ph}f_{abs}}{W} \quad (3.11) \dots\dots\dots 33$$

$$(N_{ph}f_{abs})_{net} = N_{ph}f_{abs} - W \frac{d}{dt}\Delta n \quad (3.12) \dots\dots\dots 34$$

$$G_{QSS} = \frac{N_{ph}f_{abs} - W \frac{d}{dt}\Delta n}{W} \quad (3.13) \dots\dots\dots 34$$

$$\tau_{QSS} = \frac{W\Delta n}{N_{ph}f_{abs} - W \frac{d}{dt}\Delta n} \quad (3.14) \dots\dots\dots 34$$

$$\frac{d}{dt}\Delta n = G - \frac{\Delta n}{\tau_{PCD}} \quad (3.15) \dots\dots\dots 35$$

$$\tau_{PCD} = -\frac{1}{\frac{1}{\Delta n} \frac{d}{dt}\Delta n} \quad (3.16) \dots\dots\dots 36$$

$$\tau_{PCD} = -\frac{t}{\ln\left(\frac{d}{dt}\Delta n\right)} \quad (3.17) \dots\dots\dots 36$$