

## **ANÁLISE DE PROCESSOS DE OXIDAÇÃO COM TRANS-LC PARA FABRICAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES**

R. A. Z. Razera, A. Moehlecke, I. Zanesco, J. Aquino, M. Ly, T. Crestani, J.C.M. Model  
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), Faculdade de Física,  
Centro de Pesquisa em Energia Solar (CB-Solar)  
Av. Ipiranga, 6681 – Prédio 96A – Tecnopuc- Porto Alegre-RS, CEP 90619-900  
Tel. 055-51-33203682 e-mail: moehleck@pucls.br

*Recibido 05/08/16, aceptado 09/10/16*

**RESUMO:** Apesar do filme para passivação padrão da indústria de células solares atual ser  $\text{SiN}_x$ , as últimas tendências do mercado fazem com que seja necessário reavaliar o  $\text{SiO}_2$  para passivação das superfícies de células solares. Para crescer estes óxidos, no entanto, são necessárias etapas de processamento em altas temperaturas, que deixam as lâminas de silício suscetíveis a contaminações metálicas. Para evitar essa contaminação, o composto orgânico Trans-LC é utilizado para limpeza do tubo de oxidação. O objetivo deste trabalho é avaliar a eficácia deste composto para limpeza dos tubos e determinar a qualidade da passivação que os óxidos produzidos desta forma proporcionam para as lâminas de Si. Observou-se que as limpezas realizadas não foram capazes de prevenir a contaminação de lâminas de Si de alto tempo de vida inicial. Porém, o Trans-LC foi suficientemente eficaz para oxidações realizadas em lâminas de baixo tempo de vida dos portadores minoritários.

Palavras-chave: células solares de Si, tempo de vida dos portadores de carga minoritários, dióxido de silício, Trans-LC.

### **1. INTRODUÇÃO**

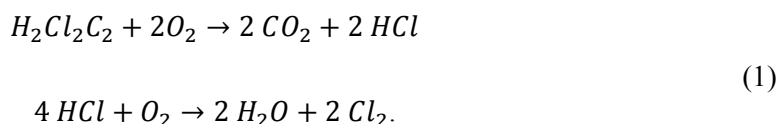
Atualmente, a estrutura padrão da indústria de células solares utiliza passivação frontal com filmes de  $\text{SiN}_x$  e passivação posterior com campo retrodifusor de Al (Goodrich et al., 2013). O  $\text{SiN}_x$  é utilizado na face frontal por ser eficaz em passivar superfícies do tipo n sem necessitar etapas que envolvam altas temperaturas de processamento das lâminas e ao mesmo tempo produz um filme antirreflexo eficiente. Porém, sabe-se que o  $\text{SiN}_x$  não apresenta, em geral, uma boa passivação de superfícies tipo p (Aberle, 2000) e, por isso, a superfície posterior das células é passivada com campo retrodifusor de Al, formado durante a própria deposição do contato posterior por serigrafia em toda a superfície da célula solar. Essa estrutura apresenta eficiências entre 15 % e 17 % (Goodrich et al., 2013).

Contudo, a tendência atual de utilizar lâminas de Si cada vez mais finas como substrato traz novos problemas para a fabricação das células, relacionados, principalmente, com a passivação da face posterior e o problema de abaulamento das lâminas no processo de queima das pastas metálicas (Gu et al., 2013). Esse problema força uma mudança de estrutura na face posterior, fazendo com que o contato de Al, que normalmente é depositado em toda a superfície, seja substituído por uma malha metálica. Porém, essa substituição torna necessária a passivação da área posterior não recoberta pelo metal, que não pode ser realizada com  $\text{SiN}_x$  devido ao fato de a superfície posterior ser do tipo p. No entanto, o  $\text{SiO}_2$  é um material eficaz para passivar este tipo de superfície.

Além disso, recentemente, um novo interesse surgiu em células solares com base n, devido principalmente à maior estabilidade desses dispositivos sob radiação solar (Sopori et al., 2012). Como o emissor das células com base n é de tipo p, o mesmo problema da passivação com  $\text{SiN}_x$  surge nesse caso, forçando uma mudança do método de passivação da superfície frontal para essas células. Assim, novamente o  $\text{SiO}_2$  é reavaliado como possível filme passivador para as células solares de Si.

O método tradicional de formação de filmes finos de SiO<sub>2</sub> é por meio da oxidação térmica do Si, realizada em altas temperaturas (~ 800 - 1100 °C). Porém, sabe-se que esse processo deixa a lâmina suscetível à contaminação por impurezas metálicas, que degradam o tempo de vida dos portadores minoritários no volume da lâmina e, possivelmente, tornam o processo de passivação com SiO<sub>2</sub> crescido termicamente ineficaz. De fato, o efeito da contaminação das lâminas na eficiência final das células já foi avaliado por Davis et al. (1980), relatando degradações de 30 % a 40% na eficiência da célula quando concentrações da ordem de ppm são observadas. Para contornar o problema de contaminação, um processo adicional é realizado antes (ou durante) da oxidação. Este processo é a limpeza do forno, onde um produto contendo Cl é introduzido no tubo em altas temperaturas. O Cl tem o propósito de reagir com os metais contaminantes formando produtos voláteis, que são extraídos na exaustão do tubo. Desta forma, a concentração de contaminantes pode ser levada a níveis toleráveis, da ordem de ppb (Plummer et al., 2000; Schmidt e Pearce, 1981).

Inicialmente, o Cl era introduzido na forma de HCl, que reagia com oxigênio e formava Cl<sub>2</sub> (Nishi y Doering, 2008). Porém, o uso de HCl foi substituído devido as suas propriedades corrosivas, que dificultavam a sua manipulação nos canais de aço inoxidável que conduziam o gás ao tubo de oxidação. Atualmente, o Cl é introduzido no tubo via um composto orgânico. Por muito tempo o composto orgânico utilizado era o TCA (tricloro etano). Porém, esse composto foi recentemente banido por ser prejudicial à camada de ozônio. Por isso, o Trans-LC (trans-dicloro etileno, TLC) foi introduzido na indústria de circuitos integrados (Nishi e Doering, 2008; Hochberg et al., 1992; Triplett et al., 1992). Este composto não possui os problemas dos seus antecessores e pode introduzir Cl no forno por meio da seguinte reação:



O Cl produzido, então, reage com os metais indesejados e o produto é extraído na forma gasosa.

Já é bem conhecido que o dióxido de silício é capaz de passivar as superfícies de células solares de Si de forma excelente. O efeito de passivação das superfícies da lâmina pelo SiO<sub>2</sub> foi comprovado ainda nos anos 80 e 90, quando eficiências maiores que 24% foram alcançadas por Green (1986) ao utilizar SiO<sub>2</sub> para passivação de ambas superfícies, frontal e posterior. Esse aumento de eficiência pode ser compreendido como uma consequência do aumento do tempo de vida efetivo ( $\tau_{eff}$ ) dos portadores de carga minoritários. Como tanto a tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) quanto à densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ) aumentam de forma significativa com o aumento de  $\tau_{eff}$  (Luque, 2003), a passivação das superfícies proporciona um aumento de eficiência para o dispositivo.

O objetivo deste trabalho é avaliar a limpeza de fornos de oxidação com o TLC e a passivação do óxido de silício produzido com esta etapa de limpeza adicional. Assim, é possível avaliar a possibilidade da utilização do SiO<sub>2</sub> para passivação das superfícies das células solares com espessura reduzida e/ou com emissor tipo p. Para esse propósito, mediu-se o tempo de vida dos portadores de carga minoritários antes e depois dos processos de oxidação. Desta forma, a passivação atribuída aos óxidos crescidos termicamente e a contaminação resultante do processo de oxidação foram determinados para diferentes tempos e temperaturas de oxidação.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Decaimento da fotocondutividade

Ao incidir um pulso de radiação eletromagnética (visível e principalmente infravermelha) na amostra, pares elétron-lacuna são gerados, resultando em um estado de alta injeção na lâmina de Si. Desta

forma, a condutância da amostra é diretamente proporcional à quantidade de portadores de carga gerados, que decaem exponencialmente com uma constante de decaimento igual ao tempo de vida efetivo dos portadores de carga minoritários. Por meio de um acoplamento indutivo entre uma bobina e a lâmina de Si, então, pode-se monitorar a condutância da lâmina de Si em função da diferença de potencial na bobina e, assim, monitorar o decaimento dos portadores gerados pelo pulso. Dessa forma, determina-se o tempo de vida dos portadores de carga minoritários por meio do decaimento da fotocondutância da lâmina analisada. Um diagrama do equipamento é mostrado na Figura 1.

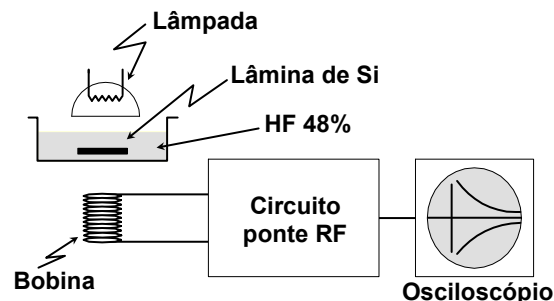


Figura 1. Sistema de medição de tempo de vida dos portadores de carga minoritários com a técnica de decaimento da fotocondutividade.

Existem dois principais métodos de utilizar o decaimento da fotocondutividade (PCD) para medições do tempo de vida (Cuevas, 2004): (1) realizar a medida do PCD em estado transiente e (2) realizar a medida em estado quase-estacionário (QSSPCD - *quasi-steady-state photoconductance decay*). Na técnica de PCD em estado transiente, a amostra é iluminada por um pulso de radiação visível e/ou infravermelha que possui um tempo de decaimento muito menor do que o tempo de vida efetivo dos portadores minoritários. Assim, após o pulso de radiação se encerrar, pode-se obter o tempo de vida efetivo dos portadores minoritários medindo a inclinação da reta de condutividade versus o tempo (escala logarítmica), como ilustra a Figura 2. A medida, portanto, é o resultado de três etapas:

1. Irradiação da amostra com um pulso curto de radiação visível e infravermelha;
2. Medição da condutância da amostra em função do tempo;
3. Determinação do tempo de vida a partir da inclinação da reta obtida para condutividade versus tempo num gráfico em escala logarítmica.

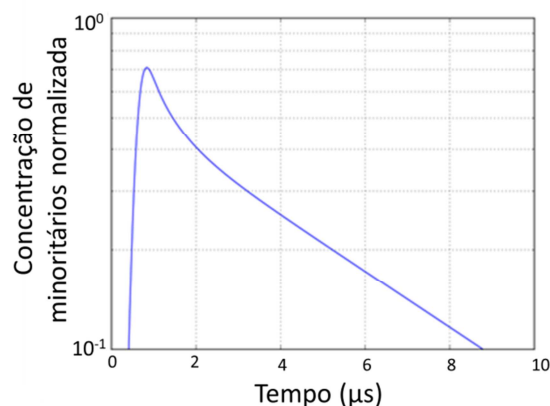


Figura 2. Comportamento típico da dependência temporal da fotocondutividade após a irradiação da amostra por um pulso de radiação de curta duração. O tempo de vida efetivo é o inverso da inclinação da reta obtida no final da curva.

Na técnica de QSSPCD, a amostra é iluminada por um pulso de radiação visível e/ou infravermelha que possui um tempo de decaimento muito maior do que o tempo de vida efetivo dos portadores minoritários. Assim, pode-se assumir que em cada instante do decaimento da iluminação a quantidade de portadores minoritários já se estabilizou e, portanto, é constante. A medida, portanto, é o resultado de quatro etapas:

1. Irradiação da amostra com um pulso de decaimento lento;

2. Medição da condutância da amostra ao mesmo tempo em que se mede a irradiância incidente;
3. Conversão do valor da condutância para um valor de concentração de portadores minoritários média,  $\Delta n$ , e o valor da irradiância para um valor de taxa de geração de portadores minoritários,  $G$ ;
4. Cálculo do tempo de vida com a equação:

$$\tau = \frac{\Delta n}{G} \quad (3)$$

As etapas 2-4 são realizadas para cada instante do decaimento do pulso de radiação incidente, que corresponde a valores um pouco diferentes de “estados estacionários” do nível de injeção. A irradiância, no passo 2, é medida com uma célula solar padrão, onde a corrente elétrica de curto-circuito, em condições padrão de medição, é conhecida.

As duas técnicas foram utilizadas neste trabalho. Para lâminas que apresentavam tempo de vida maior que 200  $\mu\text{s}$ , a técnica de PCD transiente foi utilizada, com um tempo de decaimento da lâmpada de excitação de  $\sim 30 \mu\text{s}$ . Para lâminas com  $\tau < 200 \mu\text{s}$ , a técnica de QSSPCD foi utilizada, com um tempo de decaimento da lâmpada de excitação de  $\sim 2 \text{ms}$ .

É importante notar que o tempo de vida medido com ambas as técnicas é o  $\tau_{\text{eff}}$ , que depende de fatores tanto da superfície, por meio da velocidade de recombinação de superfície ( $S$ ), quanto do volume, por meio do tempo de vida dos portadores minoritários no volume ( $\tau_b$ ) da lâmina de silício. O  $\tau_{\text{eff}}$  é dado por:

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{2S}{W} \quad (4)$$

O parâmetro  $W$  é a espessura da lâmina. Essa equação mostra como o tempo de vida efetivo dos portadores minoritários é afetado por contaminantes no volume e na superfície. Quando a lâmina é contaminada em fornos de oxidação,  $\tau_b$  diminui e, conseqüentemente,  $\tau_{\text{eff}}$  também. Quando a lâmina não possui suas superfícies passivadas de forma eficaz,  $S$  possui valor alto e, conseqüentemente,  $\tau_{\text{eff}}$  diminui.

Para separar os efeitos de contaminação e de passivação no tempo de vida dos portadores minoritários, é necessário separar os dois fatores da Eq. (4). Assim, é usual realizar a medida de PCD com a lâmina imersa em ácido fluorídrico (HF) concentrado (48%). Isso é realizado porque a passivação atribuída ao HF em lâminas de Si é eficiente, resultando em velocidades de recombinação de superfície muito baixas (Yablonovitch et al., 1986). Dessa forma, pode-se desprezar o segundo termo na Eq. (4) e determinar  $\tau_b$ . Conhecendo  $\tau_b$ , então, pode-se determinar  $S$  com a Eq. (4) medindo novamente  $\tau_{\text{eff}}$ , desta vez com a lâmina com  $\text{SiO}_2$ , sem imergi-la em HF.

Neste trabalho, utilizou-se o equipamento WCT-120, da empresa Sinton Consulting, para medição do tempo de vida dos portadores de carga minoritários. O equipamento utiliza uma lâmpada de xenônio e filtro passa-alta de 700 nm para injeção de portadores minoritários na lâmina. A calibração do equipamento foi realizada antes das medições utilizando uma lâmina padrão, onde o tempo de vida e a resistividade são conhecidos. Foi estimado que o erro máximo do equipamento na medida do tempo de vida é da ordem de 5%.

## 2.2 Elipsometria

Além da medida de tempo de vida, também realizou-se a medida da espessura do óxido crescido. Essa medida foi realizada por meio da técnica de elipsometria, que é uma técnica óptica rápida e não-destrutiva para a medição de espessuras de filmes finos. Durante a medida, radiação polarizada na região do visível é refletida na amostra e a polarização da luz refletida é determinada. Como a mudança de polarização causada pela reflexão depende das propriedades do(s) filme(s) presente(s) na superfície da amostra, pode-se obter a espessura desse(s) filme(s).

Um problema recorrente da elipsometria para caracterização de células solares é o fato de as superfícies destas serem texturadas, fazendo com que a reflexão na amostra não seja especular. O método usual de contornar este problema, utilizado neste trabalho, é realizar a medida com a lâmina inclinada aproximadamente em  $55^\circ$ , fazendo com que o feixe de luz incida numa das faces das micropirâmides e seja refletida specularmente na direção do detector.

O modelo utilizado para ajuste das curvas experimentais foi o proposto por (Herzinger et al., 1998), que utiliza o modelo de Sellmeier com duas frequências de ressonância, possuindo quatro parâmetros de ajuste além da espessura do filme de  $\text{SiO}_2$ .

### 2.3 Processos realizados

Na Tabela 1 está mostrada a sequência das etapas utilizadas para obter as camadas de óxido de silício analisadas, com as etapas de caracterização do óxido incluídas. Em cada teste de oxidação realizado, a etapa 5 possuía parâmetros (temperatura e tempo de oxidação) diferentes. A Tabela 2 mostra os processos que possuíam óxidos espessos. A Tabela 3, por sua vez, mostra os processos que produziram óxidos finos, com espessuras da ordem de 10 nm. Também é mostrado nessas tabelas as espessuras dos óxidos crescidos, determinadas por elipsometria.

Etapa	Descrição da Etapa
1	Limpeza química RCA das lâminas.
2	Medição do tempo de vida inicial dos portadores minoritários.
3	Limpeza do forno com TLC e $\text{O}_2$ .
4	Carregamento do forno com as lâminas.
5	Oxidação na temperatura, tempo e gases desejados.
6	Recozimento em gás inerte.
7	Descarregamento das lâminas.
8	Medição do tempo de vida dos portadores minoritários com $\text{SiO}_2$ .
9	Medição da espessura do filme por elipsometria.
10	Ataque em HF e limpeza química RCA.
11	Medição do tempo de vida dos portadores minoritários (em HF 48%).

Tabela 1. Processo de oxidação das lâminas de silício, incluindo a etapa de limpeza do tubo com TLC.

Para os óxidos espessos, da Tabela 2, o TLC foi introduzido no forno durante a oxidação. Nestes casos, portanto, a limpeza foi realizada durante a própria oxidação. Para os óxidos finos, da Tabela 3, no entanto, o TLC não foi introduzido no forno durante a oxidação devido ao pouco tempo em que oxigênio está presente no tubo. Portanto, antes de cada uma dessas oxidações foram realizadas limpezas iniciais de duas horas em altas temperaturas, de 1000 e 1100 °C.

Foram utilizados dois tipos de lâminas de Si monocristalino tipo p: (1) Si-PV-FZ, crescido pela fusão zonal flutuante para aplicações em células solares, de resistividade no intervalo 1-20  $\Omega\cdot\text{cm}$  e tempo de vida inicial da ordem de 200 – 400  $\mu\text{s}$  e (2) Si-Cz, crescido pela técnica Czochralski, grau solar, de resistividade no intervalo 1-20  $\Omega\cdot\text{cm}$  e tempo de vida inicial da ordem de 10 – 20  $\mu\text{s}$ . Antes da oxidação, as lâminas foram texturadas e limpas com procedimento RCA2 padrão (Kern,1998). Foram utilizadas de uma a três lâminas em cada um dos processos das Tabelas 2 e 3.

As medidas de tempo de vida foram realizadas após cada etapa de processamento das lâminas. O tempo de vida inicial,  $\tau_{b, \text{inicial}}$ , foi medido com a lâmina imersa em HF, após a limpeza inicial em

RCA2 e antes da oxidação. Então, após a oxidação, foi medido o  $\tau$  das lâminas a seco, sem imergi-las em HF, obtendo o parâmetro  $\tau_{\text{óxido}}$ . Em seguida, o óxido produzido foi retirado com uma nova etapa de limpeza, onde a lâmina foi imersa em HF e, então, foi realizada uma nova etapa de limpeza RCA2. Então, o tempo de vida das lâminas foi medido novamente, obtendo-se o parâmetro  $\tau_{b,\text{final}}$ .

Processo	Oxidação		Espessura (nm)
	Temperatura (°C)	Tempo (min)	
A	1000	30	81,9 ± 0,6
B	1000	120	147,8 ± 0,2
C	1050	60	164,2 ± 0,6
D	1100	120	275,2 ± 0,3

Tabela 2. Parâmetros dos processos para obtenção de óxidos espessos, com TLC durante oxidação.

Processo	Temperatura de processo de limpeza (°C)	Oxidação		Espessura (nm)
		Temperatura (°C)	Tempo (min)	
1	1000	800	7	~3
2	1100	800	7	~3
3	1100	800	60	~10
4	1100	1000	5	15,1 ± 0,1

Tabela 3. Parâmetros dos processos para obtenção de óxidos finos com limpeza inicial, sem TLC durante a oxidação.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As medidas do tempo de vida dos portadores de carga minoritários para lâminas com óxidos espessos são apresentados na Tabela 4. Observou-se que o processo térmico não degrada o tempo de vida dos portadores minoritários para as lâminas de Si-Cz. Inclusive, em 3 dos 4 casos, foi observado um aumento do tempo de vida após a oxidação e medido em HF 48 %. Isso indica que o processo térmico de oxidação não reduziu a qualidade das lâminas e, nos casos de aumento de tempo de vida, resultou em alguma forma de *gettering* de impurezas durante a oxidação. Pode-se concluir que a limpeza com Trans-LC foi eficaz para essas lâminas.

Processo	Silício FZ			Silício Cz		
	$\tau_{b,\text{inicial}}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_{\text{óxido}}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_{b,\text{final}}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_{b,\text{inicial}}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_{\text{óxido}}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_{b,\text{final}}$ ( $\mu\text{s}$ )
A	-	-	-	15 ± 5	8,7 ± 0,6	15 ± 6
B	434 ± 22	14,1 ± 0,7	13,7 ± 0,7	20 ± 5	8,3 ± 0,5	24 ± 6
C	234 ± 12	24 ± 1	26 ± 1	24 ± 1	9,9 ± 0,5	33 ± 2
D	513 ± 26	141 ± 7	134 ± 7	16,7 ± 0,8	48 ± 2	43 ± 2

Tabela 4. Medidas do tempo de vida dos portadores de carga minoritários para as lâminas de silício FZ e Cz que foram oxidadas segundo os processos apresentados na Tabela 2. O nível de injeção foi de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

No entanto, em relação à passivação proporcionada pelos óxidos produzidos nas lâminas de Si-Cz (Tabela 4), observa-se que, para os processos A, B e C, o  $\tau_{\text{óxido}}$  ficou abaixo dos valores obtidos com as lâminas imersas em HF 48%, indicando que o método de passivação não foi eficaz. Por exemplo, pode-se avaliar a velocidade de recombinação de superfície para o óxido obtido no processo B. Considerando  $S = 0,25 \text{ cm/s}$  para a lâmina imersa em HF 48 %, como determinado por Yablonovitch et al. (1986), uma espessura da lâmina de 200  $\mu\text{m}$  e o valor  $\tau_{b,\text{final}}$  de 24  $\mu\text{s}$ , pode-se estimar  $\tau_b$  por meio da Eq. (1), obtendo-se  $\tau_b = 25,5 \mu\text{s}$ . Com esse valor, pode-se estimar  $S$  para a superfície com óxido usando novamente a Eq. (1) e o valor de  $\tau_{\text{eff}} = 8,3 \mu\text{s}$ , obtendo-se  $S = 800 \text{ cm/s}$ , valor elevado para uma superfície com baixa concentração de impurezas aceitadoras. Para o processo D, por outro lado, obteve-se  $\tau_{\text{óxido}} > \tau_{b,\text{final}}$ . Isso indica que a passivação proporcionada pelo óxido foi melhor que a do HF

48%. No entanto, camadas de SiO<sub>2</sub> com espessuras elevadas não podem ser facilmente integradas em processos de fabricação de células solares, onde deseja-se filmes de SiO<sub>2</sub> com espessuras menores que ~20 nm (Green, 1995).

Para as lâminas de Si-FZ com óxidos espessos (Tabela 4), com  $\tau_{b, inicial}$  no intervalo de 200 a 500  $\mu$ s, observou-se que todos os processos de oxidação degradaram o tempo de vida dos portadores minoritários. Portanto, o TLC não foi capaz de coletar de forma eficaz todas as impurezas contidas no forno. No entanto, para o processo D, observou-se uma queda menor no tempo de vida final em relação aos demais processos. Este foi o processo de menor contaminação das lâminas, condições em que o TLC conseguiu parcialmente coletar as impurezas normalmente existentes em fornos de tubos de quartzo (Schmidt e Pearce, 1981). Concluiu-se que temperaturas elevadas são necessárias para a obtenção de uma limpeza apropriada de fornos de oxidação.

Em relação à passivação dos óxidos produzidos nas lâminas de Si-FZ, para os processos B, C e D, o tempo de vida medido para lâminas com óxido foi similar ao proporcionado pela medida em HF 48%, indicando que a passivação atribuída ao óxido foi eficaz.

A Tabela 5 mostra os resultados de tempo de vida dos portadores minoritários obtidos para as oxidações que produziram camadas de SiO<sub>2</sub> com espessura reduzida, da ordem de 3 nm a 15 nm. É possível notar que todos os processos realizados contaminaram as lâminas, pois  $\tau_{b, final}$  é menor que  $\tau_{b, inicial}$ . Somente no processo 2 observou-se que o tempo de vida final medido em HF 48% atingiu 78  $\mu$ s, valor relativamente elevado quando comparado aos demais resultados de  $\tau_{b, final}$ . Isso indica que o TLC foi parcialmente eficaz em coletar as impurezas metálicas do forno nesse caso. Concluiu-se, portanto, que para evitar contaminação é necessário realizar limpezas em altas temperaturas (de 1100 °C ou maior) e que a oxidação deve ser realizada em baixas temperaturas e por pouco tempo de oxidação.

Processo	Silício FZ			Silício Cz		
	$\tau_{b, inicial}$ ( $\mu$ s)	$\tau_{\acute{o}xido}$ ( $\mu$ s)	$\tau_{b, final}$ ( $\mu$ s)	$\tau_{b, inicial}$ ( $\mu$ s)	$\tau_{\acute{o}xido}$ ( $\mu$ s)	$\tau_{b, final}$ ( $\mu$ s)
1	772 $\pm$ 39	1,5 $\pm$ 0,1	2,0 $\pm$ 0,1	46 $\pm$ 2	2,1 $\pm$ 0,1	3,2 $\pm$ 0,2
2	545 $\pm$ 27	9,2 $\pm$ 0,5	78 $\pm$ 4	-	-	-
3	-	-	-	20 $\pm$ 1	7,0 $\pm$ 0,4	12,0 $\pm$ 0,6
4	39 $\pm$ 2	14,0 $\pm$ 0,7	10,1 $\pm$ 0,5	-	-	-

Tabela 5. Medidas de tempo de vida dos portadores de carga minoritários para as lâminas de silício FZ e Cz que foram oxidadas segundo os processos apresentados na Tabela 3. O nível de injeção foi de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

Comparando os valores de  $\tau_{\acute{o}xido}$  com os valores de  $\tau_{b, final}$ , pode-se estimar a velocidade de recombinação de superfície destes óxidos finos. Nota-se que, com exceção do processo 4, os óxidos produzidos não foram eficazes em passivar as superfícies das lâminas de Si. Como a velocidade de recombinação em superfície para a lâmina imersa em HF é desprezível, pode-se desconsiderar o segundo termo da Eq. (1), e como exemplo, para o processo 3, tem-se  $\tau_b = \tau_{b, final} = 12 \mu$ s. Com esse valor e sabendo-se que  $W = 200 \mu$ m, pode-se estimar S para a superfície com óxido usando novamente a Eq. (1) e o valor de  $\tau_{\text{eff}} = 7,0 \mu$ s, obtendo-se  $S = 600 \text{ cm/s}$ , valor elevado para uma superfície com baixa concentração de átomos de boro (baixa dopagem).

#### 4. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi analisado como o tempo de vida efetivo dos portadores de carga minoritários é alterado durante o processo de oxidação com Trans-LC das lâminas de Si. A etapa de oxidação foi realizada para obtenção de filmes finos de SiO<sub>2</sub>, utilizados para a passivação das superfícies de células solares.

Pode-se concluir que o Trans-LC não apresentou efeitos de limpeza para processos na temperatura de 1000 °C. Por outro lado, para a temperatura de 1100 °C, o Trans-LC foi parcialmente eficaz em coletar as impurezas presentes no tubo de oxidação. Além disso, os processos que mostraram menor

contaminação foram aqueles onde a limpeza foi realizada durante a própria oxidação. Concluiu-se, portanto, que a limpeza com Trans-LC deve ser realizada em altas temperaturas e, preferencialmente, durante a oxidação. Porém, o uso de altas temperaturas de oxidação não é adequado para o processamento de células solares, onde são desejadas espessuras reduzidas de SiO<sub>2</sub> (da ordem de 20 nm).

Em relação aos diferentes tipos de lâmina de Si, observou-se que todas as lâminas Si-FZ, que possuíam maiores tempos de vida, foram degradadas pelo processo térmico, isto é, que o Trans-LC não foi eficaz em limpar os tubos de oxidação para esses casos. Por outro lado, para as lâminas Si-Cz-grau solar, com  $\tau$  menor, o Trans-LC foi capaz de manter o tempo de vida das amostras. Inclusive, para oxidações realizadas entre 1000 a 1100 °C, foram observados aumentos do tempo de vida da base dos portadores de carga minoritários em lâminas Si-Cz com óxidos espessos, indicando que a oxidação com Trans-LC resultou em *gettering* de impurezas nessas lâminas.

## REFERENCIAS

- Aberle A. Surface passivation of crystalline silicon solar cells: a review (2000). Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 8, 473-487.
- Cuevas A. e Macdonald D. (2004). Measuring and interpreting the lifetime of silicon wafers. Solar Energy, 76, 255-262.
- Davis J.R., Rohatgi A., Hopkins R.H., Blais P.D., Raichoudhury P., McCormick J.R. e Mollenkopf H.C. (1980). Impurities in silicon solar cells. IEEE Transactions on Electron Devices, ED-27, 677-687.
- Goodrich A., Hacke P., Wang Q., Sopori B., Margolis R., James T.L., Woodhouse M. (2013). A wafer-based monocrystalline silicon photovoltaics road map: utilizing known technology improvement to opportunities for further reductions in manufacturing costs. Solar Energy Materials & Solar Cells, 114, 110-135.
- Green M.A. (1995). Silicon Solar Cells, Advanced Principles & Practice. 1ª ed. pp. 212. Centre for Photovoltaic Devices and Systems, New South Wales.
- Green M.A., Zhao J., Blakers A.W., Taouk M. and Narayanan S. (1986). 25-Percent Efficient Low-Resistivity Silicon Concentrator Solar cells. IEEE Electron Device Letters, Vol. EDL-7, pp. 583-585.
- Gu X, Yu X, Xu J, Fan R, Yang D. (2013). Towards thinner and low bowing silicon solar cells: form the boron and aluminum co-doped back surface field with thinner metallization film. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 121, 456-461.
- Herzinger C.M., Johns B., McGahan W.A., Woollam J.A. and Paulson W. (1998). Ellipsometric determination of optical constants for silicon and thermally grown silicon dioxide via a multi-sample, multi-wavelength, multi-angle investigation. Journal of Applied Physics, 83, 6, 3323-3336.
- Hochberg A.K., Lagendijk A., Roberts D.A., Agny R., Anders B., Cotner R., Jewett, J., Mulready J., Tran M., Triplett B.B. e Wermer P. (1992) A new liquid chlorine source for silicon oxidation. Journal of Electrochemical Society 139, 12, L117-L118.
- Kern W. (1998). Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology. New Jersey, Estados Unidos, Noyes Publications, 623p.
- Luque A. e Hegedus S. (2003). Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. 1ª edição. pp. 87-95, John Wiley & Sons Ltd.
- Nishi Y e Doering R. (2008). Handbook of Semiconductor Manufacturing Technology. 2ª edição, CRC Press, Boca Raton, Estados Unidos.
- Plummer J. D., Deal M. D. and Griffin P. B. (2000). Silicon VLSI Technology: Fundamentals, Practice and Modeling. 1ª edição. pp. 296-298. Prentice Hall, Inc.
- Schmidt P.F., Pearce C.W. (1981). A neutron activation analysis study of the sources of transition group metal contamination in the silicon device manufacturing process. J. Electrochemical Society 128, 3, 630-637.
- Sopori B., Basnyat P., Devayajanam S., Shet S., Mehta V., Binns J., Appel J. (2012). Understanding light-induced degradation of c-Si solar cells. Proceedings of the 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Austin, Texas, Estados Unidos. pp. 1115 – 1120, IEEE, Piscataway, Estados Unidos.



- Triplett B. B., Tran M. e Aminzadeh M. (1992) The influence of preoxidation cleaning chemistry and wafer substrate on thin gate oxide defect density. IEEE Wafer Level Reliability Workshop, Final Report pp. 92-98.
- Yablonovitch E., Allara D.L., Chang C.C., Gmitter T., Bright T.B. (1986). Unusually low surface-recombination velocity on silicon and germanium surfaces. Phys. Rev. Let., 57, 7, 249-256.

## **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem à Eletrosul pela subvenção do projeto de P&D intitulado "Desenvolvimento de Processos Industriais para Fabricação de Células Solares com Pasta de Alumínio e Passivação", Convênio ELETROSUL n° 1110140010 e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

## **ABSTRACT**

Even though the standard film for passivation currently utilized in the silicon solar cell industry is  $\text{SiN}_x$ , the late tendencies of the market make it necessary to reevaluate the  $\text{SiO}_2$  for surface passivation of solar cells. In order to grow these oxides, however, high-temperature processing steps are necessary, which leave the wafers susceptible to metallic contamination. To avoid this contamination, the organic compound Trans-LC is used to clean the oxidation tube. The goal of this work is to evaluate the efficacy of this compound for the tube cleaning and determine the passivation quality that the oxides produced this way provide to the Si wafers. It was observed that the cleanings were not capable to prevent the contamination of high initial lifetime Si wafers. However, the Trans-LC was sufficiently effective for oxidations realized on wafers with low initial minority carrier lifetime.

**Keywords:** Si solar cells, Minority carrier lifetimes, Photoconductance decay, Silicon dioxide, Trans-LC.