

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO CSS PARA PRODUÇÃO DE CÉLULAS SOLARES DE FILMES FINOS DE CdS/CdTe

W. A. Pinheiro – anacleto@ime.eb.br

L. R. Cruz – leilacruz@ime.eb.br

C. L. Ferreira – cferreira@ime.eb.br

Instituto Militar de Engenharia, Laboratório de Filmes Finos, Departamento de Engenharia Mecânica e de Materiais

Resumo. As células solares de CdS/CdTe constituem uma importante fração das vendas de fotovoltaicos atualmente. A otimização desses dispositivos, em termos de eficiência e método de fabricação, com o objetivo de reduzir os custos, está sendo investigada em vários centros de pesquisa, em razão da demanda, nos últimos anos, de uma fonte de energia limpa e confiável. Células solares de CdS/CdTe têm sido produzidas no Laboratório de Filmes Finos do IME (LFF-IME) por sublimação em espaço reduzido, sendo que as deposições das camadas de CdS e CdTe e o tratamento de recozimento com CdCl₂ são realizados em um sistema em linha, sem quebra de vácuo. Neste sistema, os substratos foram posicionados na região de deposição somente depois que os blocos de grafite da fonte e do substrato já estavam aquecidos, o que resultou em uma alta taxa inicial de nucleação e, conseqüentemente, na formação de filmes densos e contínuos, adequados para a produção de células de alta eficiência. O efeito do oxigênio mostrou-se também benéfico para a produção de células com tensão de circuito aberto maior que 700 mV, na configuração vidro/ITO/CdS/CdTe/C:CuTe/Ag. A eficiência máxima obtida até o momento foi 7,1% para uma célula solar com área de 1 cm². Para se entender melhor os fatores que têm limitado a eficiência dos dispositivos, foram produzidas amostras de vidro/ITO/CdS e vidro/ITO/CdS/CdTe, sem tratamento com CdCl₂, sendo que as demais etapas para completamento das células foram realizadas no National Renewable Energy Laboratory (NREL). Os valores de eficiência resultantes foram, respectivamente, 8,8% e 9,9%, permitindo que algumas análises sejam feitas, com vistas a produzir células mais eficientes.

Palavras-chave: CdS/CdTe, células solares de filmes finos, sublimação em espaço reduzido

1. INTRODUÇÃO

Tem sido observado nos últimos anos um aumento da participação no mercado de fotovoltaicos das células solares baseadas na tecnologia de filmes finos. Nos anos de 2008 a 2010, entre os dez maiores fabricantes mundiais de módulos solares, figurou a empresa First Solar Inc., que trabalha com a tecnologia de módulos de CdTe/CdS, e que, apesar de ser uma empresa norte-americana, tem fábricas na Malásia, Alemanha, França, além dos EUA (Jäger-Waldau, 2009). Somente a capacidade de produção anunciada da First Solar para o ano de 2012 é de 2,1 GW, e a meta do custo de produção desta empresa é de 0,65-0,70 U\$/W também para 2012, objetivando à paridade com a rede (First Solar, 2010). Porém, diversas outras empresas que trabalham com módulos de CdS/CdTe, algumas já produzindo, outras em fase de instalação, tem aparecido no mercado: Primestar Solar (subsidiária da GE), Abound Solar, Calyxo (subsidiária da Q-Cells), Canrom, Ascentool, Nuvo Solar Energy, Zia Watt Solar, Solexant, Sunovia Energy, W&K Solar, Bloo Solar, EPIR Tech, Xunlight 26, Van Guard e SunPrint (Ullal, 2009).

Especificamente na tecnologia de produção de módulos de CdTe, quanto às formas para se buscar uma diminuição de custo de fabricação, uma das possibilidades é que todas as etapas de produção de um módulo sejam realizadas através de uma mesma técnica de fabricação. Processos de fabricação que incluam etapas “secas” seguidas por “úmidas”, além de ciclos de aquecimento/resfriamento, diminuem a taxa de produção, o que aumenta o custo. Recentemente tem havido uma tendência para implementação de processos apenas “secos”, tanto em escala industrial quanto laboratorial, o que pode ser explicado por dois fatores: (i) aumento da produtividade: por exemplo, para deposição da camada de CdS, o processo por deposição por banho químico consome cerca de 40 min, enquanto que por sublimação em espaço reduzido (close spaced sublimation - CSS), o tempo é de cerca de 10 min; (ii) processos úmidos geram grandes volumes de rejeitos líquidos, o que é um inconveniente para um produto do qual é dito ser ecologicamente correto. Portanto, a diminuição de custos e aumento da produtividade passa pela substituição do processamento “úmido” por um completamente “seco”, como CSS ou pulverização catódica (sputtering) (Wu, 2004; Compaan *et al.*, 2004).

A respeito do processo CSS, utilizado no presente trabalho, é uma técnica de deposição de filmes finos em que a fonte de sublimação e o substrato estão separados por distâncias da ordem de milímetros e a pressão do sistema está na faixa do médio a baixo vácuo, o que torna o transporte de moléculas da fonte de material para o substrato limitado por difusão. Assim, as moléculas da fonte se difundem através das moléculas dos gases do ambiente de deposição em direção ao substrato, onde se condensam. Este processo difere dos demais processos de deposição física a vapor (PVD), pois em tais técnicas de PVD a distância fonte-substrato é da ordem de centímetros e a pressão do sistema está na faixa

do alto vácuo, o que resulta na evaporação livre das moléculas da fonte para o substrato. Devido às relativamente altas pressões no sistema de deposição por CSS, as quais dificultam a re-evaporação das moléculas do filme condensado, aumentando a aderência deste, a temperatura do substrato é alta o suficiente para permitir a recristalização dos filmes depositados (Pinheiro *et al.*, 2005). Assim, uma vantagem da técnica CSS é que não requer equipamento elaborado, em função de ser executada em pressões de baixo vácuo.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A configuração das células produzidas foi vidro/ITO/CdS/CdTe/C:CuTe/Ag. Os filmes de ITO foram depositados por pulverização catódica (sputtering), com radiofrequência assistida por um campo magnético constante (Legnani, 2002), sobre substratos de vidro do tipo aluminoborossilicato (com $10 \Omega/\square$ de resistividade e 400 nm de espessura do filme de ITO), constituindo o contato frontal das células. As amostras de vidro/ITO foram posicionadas sobre o suporte do substrato do sistema CSS em linha, mostrado na Fig.1 (Pinheiro, 2010). Em seguida foram realizados os procedimentos para deposição das camadas de CdS (semicondutor tipo n da junção, que funciona como janela, devido à energia de banda proibida de cerca de 2,4 eV), de CdTe (semicondutor tipo p da junção, que atua como absorvedor, devido à energia de banda proibida de cerca de 1,5 eV) e, por último, o tratamento a vapor com CdCl₂ (tratamento de recozimento, que melhora as propriedades do CdTe e da junção CdS/CdTe).

As fontes de material dentro do sistema CSS consistiam de placas-fonte de vidro (5,5x5,5 cm²) recobertas com CdS (50 µm de espessura) e CdTe (500-600 µm), sendo que tais filmes espessos foram depositados previamente por CSS. Quanto à fonte de CdCl₂, foi utilizado CdCl₂ anidro na forma de grãos (10 mesh), cobrindo toda a superfície rebaixada do bloco de grafite, utilizado como suporte e para homogeneização de calor, transferido por meio de lâmpadas halógenas. Todos os materiais utilizados (CdS, CdTe e CdCl₂) foram adquiridos da Sigma-Aldrich, com pureza de 99,99%.

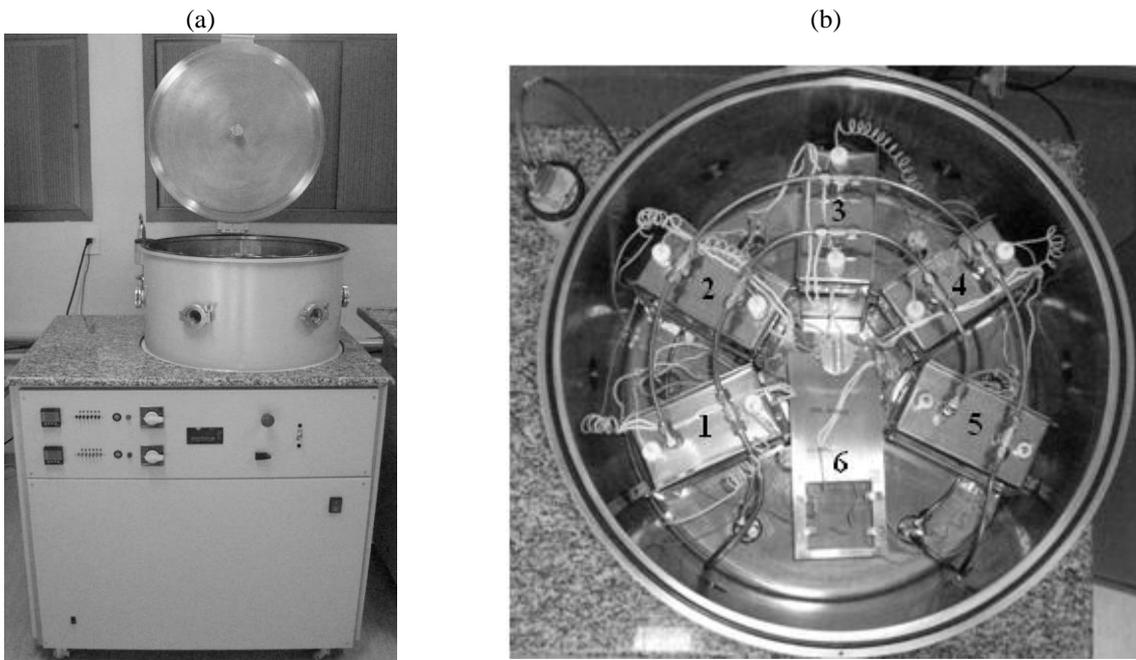


Figura 1 - (a) Fotografia frontal do sistema CSS em linha; (b) interior da campânula, mostrando-se cinco conjuntos de pares de aquecedores montados. Os números indicam as seguintes deposições/tratamento: (1) CdS, (2) CdTe, (3) tratamento térmico a vapor de CdCl₂, (4) e (5) conjuntos sobressalentes, (6) suporte giratório do substrato.

Uma característica importante do sistema em linha utilizado neste trabalho é a capacidade de movimentação do substrato por meio do suporte giratório. Assim, o substrato foi posicionado na região de deposição somente depois desta aquecida, o que aumenta a taxa de nucleação, em virtude da baixa temperatura inicial do substrato. Tal procedimento de se entrar com o substrato frio, depois de que os blocos da fonte e substrato já estejam aquecidos, facilita a formação de filmes com um tamanho de grão pequeno e, daí, compactos, com baixa densidade de poros (Pinheiro, 2010).

Os parâmetros básicos de controle das etapas de deposição/tratamento utilizados para produção das células foram: T_{sub} = temperatura do substrato, T_{fo} = temperatura da fonte, P = pressão e t_{dep} = tempo de deposição. O gás presente no sistema (argônio - Ar, mistura de argônio e oxigênio - Ar/O₂ ou oxigênio - O₂) também afeta a taxa de deposição, sendo necessária a variação de t_{dep} com o objetivo de se manter uma mesma espessura de filme com a variação da pressão parcial de oxigênio, em virtude da diminuição de taxa de deposição na presença deste gás. Assim, foram utilizados os seguintes parâmetros:

i) Deposição da camada de CdS:

$T_{fo} = 750 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{sub} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 5 \text{ Torr}$ (Ar, Ar/O₂ ou O₂), $t_{dep} = 2 \text{ a } 3 \text{ min}$.

ii) Deposição da camada de CdTe:

$T_{fo} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{sub} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 2 \text{ Torr}$ (Ar, Ar/O₂ ou O₂), $t_{dep} = 4 \text{ a } 5 \text{ min}$.

iii) Tratamento da camada de CdTe na presença de vapor de CdCl₂:

$T_{fo} = 415 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{sub} = 415 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 50 \text{ Torr}$ de Ar e tempo de tratamento = 5 min.

Não foi utilizado O₂ durante o tratamento, para evitar a formação de oxicloretos, que poderiam aumentar a resistência em série das células (Pinheiro, 2010).

iv) Formação do contato traseiro

As células constituídas das camadas de CdS, CdTe e tratadas com CdCl₂ foram retiradas do sistema, mergulhadas em água aquecida a cerca de 60 °C, para remoção do resíduo de CdCl₂, e, a seguir, secas com ar comprimido. Em sequência, foi procedido o ataque nítrico-fosfórico (NP), mergulhando as amostras em um béquer com a solução de ataque, por cerca de 30 s, tempo no qual se desprendiam bolhas de NO e NO₂. Após lavagem em água deionizada e secagem também em ar comprimido seco, foi aplicado um contato à base de pasta de grafite e CuTe (0,5% em massa). O espalhamento da pasta foi realizado através de tela de náilon de 120 mesh (silk screen). O uso da tela permitiu que houvesse uma padronização das áreas das células, sendo que em cada amostra de 2,5x3,7 cm² foram aplicados quatro contatos de grafite de 1x1 cm².

Após uma secagem prévia ao ar e em temperatura ambiente por cerca de 10 min, as amostras foram levadas para uma placa-quente para um recozimento a 200 °C por 20 min. Depois do resfriamento, foi aplicada cola-prata com pincel e realizada uma posterior secagem a 100 °C por 20 min.

Para comparação dos procedimentos e avaliação das etapas supracitadas, foram produzidas amostras de vidro/ITO/CdS e vidro/ITO/CdS/CdTe, sem tratamento com CdCl₂, sendo que as demais etapas para completamento das células foram realizadas no National Renewable Energy Laboratory (NREL). Detalhes dos procedimentos realizados no NREL são dados por Rose *et al.* (1999). As principais diferenças destes procedimentos em relação aos realizados no IME são a presença de O₂ durante o tratamento com CdCl₂ (etapa iii), a presença de HgTe adicionado à pasta de grafite e uma temperatura de recozimento de 280 °C, após a aplicação da pasta de grafite (etapa iv).

As medidas de espessura dos filmes produzidos foi realizada por meio do perfilômetro Dektak 150, da Veeco, disponível no LFF-IME. As características de densidade de corrente-tensão (J-V) das células produzidas foram levantadas utilizando um simulador solar de baixo custo da Oriel com lâmpada de xenônio, um amplificador de potência, modelo CI-6552A, e um módulo de interface para coleta de dados, modelo Science Workshop 750, ambos da empresa Pasco Scientific, disponíveis no LFF-IME. Para calibração da potência de radiação incidente em 100 mW/cm² foi utilizada uma célula-padrão de Si, com características previamente conhecidas e calibradas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tab. 1 são mostrados os parâmetros (η = eficiência, V_{OC} = tensão de circuito aberto, J_{SC} = densidade de corrente de curto circuito e FF = fator de preenchimento) de células produzidas com variação da pressão parcial de O₂ durante as deposições de CdS e CdTe, mantidas as pressões totais em 5 Torr e 2 Torr (Ar + O₂), respectivamente. Observa-se o impacto positivo da presença de O₂ na eficiência das células, em todos os parâmetros, sendo o mais afetado o V_{OC} . Pode-se explicar esses resultados, conforme Ferekides *et al.* (2000) e Yan *et al.* (2001), através das seguintes funções do oxigênio:

(i) age como aceitador no CdTe, melhorando as características tipo-p;

(ii) diminui o tamanho de grão do filme, aumentando sua densidade, pois grãos menores resultam em um melhor empacotamento do filme como um todo. Isso é explicado pelo fato de que o oxigênio aumenta a taxa de nucleação através da formação de óxidos (CdO, CdSO₄, CdTeO₃, principalmente), que atuam como sítios de nucleação. Esses óxidos apresentam menor pressão de vapor que o CdS e o CdTe, e desta forma apresentam um menor raio crítico para a nucleação e o crescimento em relação ao CdS e ao CdTe, aumentando a densidade de núcleos. Desta forma, filmes mais densos são obtidos, os quais estão menos sujeitos aos curtos-circuitos e à formação de junções fracas;

(iii) controla a formação da camada de CdS_{1-x}Te_x, que é resultante da interdifusão de S e Te. A interdifusão é importante em virtude da formação deste composto, que diminui os estados interfaciais entre o CdS e o CdTe; porém se for demasiada, diminui a eficiência das células solares, já que a reação de interdifusão em excesso diminui a espessura da camada de CdS, além de ser uma difusão heterogênea (principalmente pelos contornos de grão), o que leva à diminuição do V_{OC} . Com O₂ há a formação de CdO, que dificulta a interdifusão de S e Te pelos contornos de grão, devido à maior energia de ligação Cd-O, resultando em um aumento de V_{OC} e conseqüente aumento da eficiência de uma célula.

Tabela 1. Parâmetros de células obtidas com variação da pressão parcial de O₂ durante as deposições de CdS e CdTe.

AMOSTRA	P _{O₂} (Torr) na dep. CdS	P _{O₂} (Torr) na dep. CdTe	η (%)	J _{SC} (mA.cm ⁻²)	V _{OC} (mV)	FF (%)
#1	0	0	3,5	13,9	571	44
#2	1	0,5	4,3	14,7	664	44
#3	5	2	7,1	17,4	763	54

Com as amostras de vidro/ITO/CdS e vidro/ITO/CdS/CdTe, sem tratamento com CdCl₂, produzidas no LFF-IME, e que foram completadas no NREL, foram obtidos os parâmetros mostrados na Tab. 2. Os valores de eficiência resultantes foram, respectivamente, 9,9% e 8,8%. Comparando-se os parâmetros característicos, percebe-se que ambas as amostras apresentaram valores de J_{SC} significativamente maiores que aquelas produzidas totalmente no IME. Isto pode estar diretamente relacionado ao tratamento na presença de vapor de CdCl₂, que no sistema contínuo do LFF-IME não deve ter sido tão efetivo como o realizado no NREL, resultando em menores valores de J_{SC}. Esse tratamento, quando otimizado, resulta em melhorias intrínsecas à camada de CdTe, como aumento da densidade de aceitadores, o que explicaria os resultados mostrados. Com a amostra cuja camada de CdTe foi depositada no NREL, houve um aumento principalmente no FF, o que pode estar relacionado a uma deposição também otimizada em termos de pressão parcial de O₂. No caso de amostras totalmente produzidas no NREL, conforme Rose *et al.* (1999), a eficiência média dos dispositivos é de 12,6%, com J_{SC} = 21,8 mA.cm⁻², V_{OC} = 820 mV e FF = 70,6%. Desta forma, otimizações nas camadas do contato frontal e de CdS também são necessárias com o objetivo de se atingirem maiores eficiências.

Tabela 2. Parâmetros de células com as etapas iniciais realizadas no LFF-IME e as etapas finais, no NREL.

AMOSTRA	η (%)	J _{SC} (mA.CM ⁻²)	V _{OC} (mV)	FF (%)
vidro/ITO/CdS (LFF-IME) completada no NREL (CdTe/CdCl ₂ /grafite)	9,9	21,8	745	61
vidro/ITO/CdS/CdTe (LFF-IME) completada no NREL (CdCl ₂ /grafite)	8,8	21,8	721	56

4. CONCLUSÕES

Foram produzidas células de CdS/CdTe em um sistema em linha, com altos valores de V_{OC} (>700 mV), na configuração vidro/ITO/CdS/CdTe/C:CuTe/Ag, sendo necessárias a presença de O₂ durante as deposições de CdS e CdTe.

A eficiência máxima obtida até o momento foi 7,1% para uma célula solar com área de 1 cm², totalmente produzida no LFF-IME. A eficiência de tais dispositivos pode ser aumentada através de uma otimização de procedimentos, com base em comparações com amostras completadas no National Renewable Energy Laboratory (NREL).

Agradecimentos

Os autores agradecem aos pesquisadores Ramesh Dhere e Joel Duenow, ambos do National Renewable Energy Laboratory (NREL), por seus valiosos auxílios na realização das etapas finais de completamento das células.

REFERÊNCIAS

- Compaan, A. D., Gupta, A., Lee, S., Wang, S. Drayton, J., 2004. High efficiency, magnetron sputtered CdS/CdTe solar cells, *Solar Energy*, vol. 77, pp. 815-822.
- Ferekides, C. S., Mariniskiy, D., Viswanathan, V., Tetali, B., Palekis, V., Selvaraj, P., Morel, D. L, 2000. High efficiency CSS CdTe solar cells, *Thin Solid Films*, vol. 361-362, pp. 520-526.
- Jäger-Waldau, A., 2009. PV Status Report. Research, Solar Cell Production and Market Implementation of Photovoltaics, Joint Research Center. Disponível: www.jrc.ec.europa.eu [capturado em 20 dez 2009].
- First Solar, 2010. Disponível: www.firstsolar.com [capturado em 20 fev 2010].
- Legnani, C., 2002. Propriedades de filmes finos de óxido de índio-estanho produzidos por pulverização catódica com radiofrequência assistida por um campo magnético constante. Dissertação de Mestrado, CM, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro.
- Pinheiro, W. A., Mattoso, I. G., Cruz, L. R., Ferreira, C. L., 2005. Construção de Um Sistema de Sublimação em Espaço Reduzido, *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, vol. 24, n. 1, pp. 62-66.

- Pinheiro, W. A., 2010. Construção de um Sistema CSS para Deposição de Células Solares de CdS/CdTe sem Quebra de Vácuo, Tese de Doutorado, CM, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro.
- Rose, D. H., Hasoon, F. S., Albin, D. S., Ribelin, R. M., Li, X. S., Mahathongdy, Y., Gessert, T. A., Sheldon, P., 1999. Fabrication procedures and process sensitivities for CdS/CdTe solar cells. Progress in Photovoltaics, Research and Applications, vol.7, pp.331-340.
- Ullal, H. S., 2009. Thin Film Solar Electric Technologies: An Update, Solar Power International, Anaheim, CA. Disponível: av.conferencearchives.com/pdfs/091001/36.1214.pdf [capturado em 20 dez 2009].
- Wu, X., 2004. High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells, Solar Energy, vol. 77, pp.803-814.
- Yan, Y., Albin, D. S., Al-Jassim, M. M., 2001. The effects of oxygen on junction properties in CdS/CdTe solar cells. Presented at the NCPV and Solar Program Review Meeting, Colorado, EUA. 2001. NREL/CP-520-31036. Disponível: www.osti.gov/bridge. [capturado em 20 dez 2009].

CSS PROCESS OPTIMIZATION FOR PRODUCTION OF CdS/CdTe THIN FILM SOLAR CELLS

Abstract. CdS/CdTe solar cells constitute an important fraction of the photovoltaic sales today. The optimization of these devices in terms of efficiency and manufacturing, with the aim of reducing costs, is being investigated in several research centers, because of demand of a source of clean, reliable power in recent years. CdS / CdTe solar cells have been produced at the Thin Film Laboratory of Military Institute of Engineering (LFF-IME) by close spaced sublimation, where deposition of CdS and CdTe layers and CdCl₂ annealing treatment are performed in an inline system without vacuum breaking. In this system, the substrates were positioned in the region deposition only after the source and substrate graphite blocks were already heated, resulting in a high initial rate of nucleation and hence the formation of dense and continuous films suitable to produce cells with high efficiency. The effect of oxygen also proved to be beneficial to produce cells with open circuit voltage higher than 700 mV, in the configuration glass/ITO/CdS/CdTe/C:CuTe/Ag. The maximum efficiency obtained was 7.1% for a solar cell with an area of 1 cm². To understand the factors that have limited the efficiency of the devices were produced samples of glass/ITO/CdS and glass/ITO/CdS/CdTe, without CdCl₂ treatment, and the remaining steps for completion of the cells were performed at the National Renewable Energy Laboratory (NREL). The efficiencies were respectively 8.8% and 9.9%, allowing some analyses to be made, in order to produce more efficient cells.

Key words: CdS/CdTe, thin films, close spaced sublimation