

CONSTRUÇÃO DE UM EQUIPAMENTO CSS PARA FABRICAÇÃO EM LINHA DE CÉLULAS SOLARES DE FILMES FINOS

Wagner Anacleto Pinheiro^{a,*}, Leila Rosa de Oliveira Cruz, Carlos Luiz Ferreira.

^aSeção de Engenharia Mecânica e de Materiais – Instituto Militar de Engenharia; Praça General Tibúrcio, 80, 22290-270, Rio de Janeiro/RJ, Brasil.

*anacleto@ime.eb.br

ABSTRACT

This work reports the construction of a system for producing thin films solar cells. The set-up allows the continuous fabrication of the solar cell layers, without breaking the vacuum. It minimizes the cost of production and avoids the contamination that would exist between the layers if they were exposed to the atmosphere. In this system, the substrates are easily transferred to the various deposition regions, leading to an overall time for device fabrication of 120 min. This time is considerable shorter than the one taken to obtain the same cells breaking the vacuum between the depositions. 7% efficiency CdS/CdTe solar cells were produced in this new system, an efficiency value greater than the one obtained for the old equipment devices.

Keywords: *CdS/CdTe, thin film solar cells, close spaced sublimation*

RESUMO

Este trabalho apresenta as etapas de construção de um sistema para produção de células solares de filmes finos. O diferencial deste equipamento reside na possibilidade de fabricar continuamente todas as camadas constituintes da célula. Uma vez que estas camadas são produzidas em vácuo, sob diferentes condições, o equipamento permite que o processo seja conduzido sem quebra de vácuo, o que minimiza os custos de produção e evita a indesejável contaminação entre as camadas por contato direto com a atmosfera. O sistema construído permitiu a movimentação por rotação dos substratos para as regiões de deposição, resultando em um tempo de fabricação de células em torno de 120 min, consideravelmente menor que o necessário para produzir as mesmas células com quebra de vácuo. Células solares de filmes finos de CdS/CdTe foram fabricadas atingindo eficiências em torno de 7%, valor maior que os obtidos em trabalhos anteriores nos quais as deposições eram realizadas com quebra de vácuo.

Palavras-chave: *CdS/CdTe, Células solares de filme fino, Sublimação espacada.*

INTRODUÇÃO

Desde o advento da era moderna, em especial após a segunda Revolução Industrial, a palavra de ordem da grande maioria das nações foi a busca pelo crescimento, sem que fosse dada a importância devida à forma de se atingir tal meta. Uma das consequências desse crescimento econômico/industrial desordenado nesses mais de 150 anos foi a emissão de gases de efeito estufa, como o CO₂, resultantes da queima de combustíveis fósseis, em níveis tais que o aquecimento global se tornou um fato e não mera conjectura. Com vistas a tentar diminuir os efeitos nefastos ao clima do planeta devido à ação humana, além de apresentar soluções às diminuições futuras das reservas desses combustíveis, nos últimos anos o conceito de desenvolvimento sustentável se tornou presente nas reuniões e acordos entre países, dos quais o Protocolo de Kioto, de 1997, é um marco. Um dos pontos levantados neste Protocolo é o aumento do uso de formas renováveis de energia. Assim, há grande interesse, motivação e pesquisa para a substituição das fontes de energias não-renováveis por energias renováveis e limpas. O Brasil, além da energia hidráulica, apresenta um potencial para energias do tipo biomassa, eólica e solar, o que permitiria que se tornasse um grande exportador energético.

O grande atrativo da energia solar por aquecimento ou por efeito fotovoltaico é sua versatilidade de aplicação. Além do fato de ser renovável e limpa, uma propaganda extremamente positiva por ser politicamente correta. No caso específico dos módulos solares fotovoltaicos, têm-se os sistemas conectados à rede elétrica pública, que podem ser descentralizados - casas, escolas, sistemas integrados à edificação, fachadas, tetos etc. - ou centralizados, como as plantas de energia solar, como a que está em fase final de instalação em Lieberose, Alemanha, com 700 mil módulos FS-272-277 da First Solar, em uma área de 500 mil m², com uma produção de 53 GWh/ano (First Solar, 2009). O setor que não é conectado à rede, o qual engloba as aplicações em comunidades isoladas e as diretas ao consumidor, representa hoje uma fatia muito pequena do mercado de energia solar fotovoltaica.

No âmbito militar, os módulos fotovoltaicos podem suprir as deficiências de energia em Pelotões de Fronteira, que apresentam características de unidades isoladas, além de poderem ser usados em campo, individualmente ou coletivamente em barracas. Uma das áreas recentes de demanda e pesquisa é a de módulos flexíveis, que possam ser integrados a qualquer estrutura, desde roupas, prédios, até aplicações espaciais. Uma necessidade comum neste caso é, além da flexibilidade, a pequena massa dos módulos, o que faz com que a figura de mérito a ser almejada seja uma alta razão potência/massa (kW/kg).

Atualmente, são os módulos de silício (1ª geração) que dominam o mercado. Porém, já a curto e médio prazos, a participação dos módulos de filmes finos (telureto de cádmio - CdTe, silício amorfo e disseleneto/sulfeto de cobre, índio, gálio - CIGSS), da 2ª geração, deve apresentar um crescimento expressivo, chegando próximo a 30% da capacidade produtiva em 2012 (Jäger-Waldau, 2009). Isto está diretamente relacionado com o menor custo associado a esta tecnologia comparado com a de silício cristalino. Nos anos de 2008 e 2009, 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. Para 2012, esta empresa anuncia

uma capacidade de produção de 2,1 GW e um custo de produção 0,65-0,70 U\$/W, objetivando a paridade com a rede (First Solar, 2010).

Uma das possibilidades para diminuir o custo de fabricação dos módulos é produzir todas as camadas da célula solar através de uma mesma técnica. Processos que incluam etapas “secas” seguidas por “úmidas”, além de ciclos de aquecimento/resfriamento, diminuem a taxa de produção, o que aumenta o custo. Uma tendência atual é adotar processos “secos”, tanto em escala industrial quanto laboratorial, o que aumenta a produtividade e evita a geração de rejeitos líquidos, um inconveniente para um produto dito ser ecologicamente correto. Ainda que se opte por processos “secos”, tais como a sublimação em espaço reduzido (close spaced sublimation - CSS) ou a pulverização catódica (Wu, 2004; Compaan *et al.*, 2004), é desejável que as diferentes camadas da célula sejam fabricadas continuamente, pela mesma técnica. Uma vez que estas camadas são produzidas em vácuo, sob diferentes condições, o processo seria conduzido sem quebra de vácuo, o que também minimiza os custos de produção e evitaria a indesejável contaminação entre as camadas por contato direto com a atmosfera.

Neste trabalho, é apresentada a construção de um equipamento para fabricação de células solares de filmes finos de CdTe sem quebra de vácuo. O processo adotado foi o CSS, o que significa que a matéria-prima que forma o filme foi sublimada a partir de uma fonte separada do substrato por uma pequena distância, da ordem de milímetros. Nesta técnica, a pressão do sistema situa-se na faixa do médio a baixo vácuo, o que faz com que as moléculas da fonte se difundam em direção ao substrato onde se condensam. Devido às altas pressões utilizadas no CSS em comparação com outras técnicas “secas”, a reevaporação das moléculas do filme condensado no substrato é dificultada, aumentando a taxa de deposição. Com isto, os substratos podem ser aquecidos a temperaturas mais elevadas do que em outras técnicas, permitindo a recristalização dos filmes depositados (Pinheiro *et al.*, 2005). Para alcançar estas pressões, é suficiente uma bomba de vácuo mecânica, o que confere à técnica CSS uma enorme vantagem econômica.

Embora nas indústrias a produção de módulos baseados em filmes finos já seja realizada por meios de um processamento contínuo, pois isso resulta na redução de custos, a maioria dos trabalhos publicados sobre células solares de CdS/CdTe não se baseia em processos contínuos, com poucas exceções (Barth *et al.*, 2002; Späth *et al.*, 2004; Luschitz *et al.*, 2009). Até onde se sabe, esse é o primeiro sistema de deposição em linha por CSS construído no Brasil.

Para a diminuição de custo da energia solar fotovoltaica, além do aumento de produtividade, deve ser buscado o aumento de eficiência de conversão, que passa pela compreensão dos fenômenos físicos envolvidos em uma célula solar e pela otimização de materiais utilizados. Assim, no caso da célula de CdS/CdTe, cujo recorde de eficiência obtido por Wu *et al.* (2001), de 16,5%, ainda está longe do limite teórico máximo de cerca de 30% para uma célula com CdTe como absorvedor, há diversos desafios científicos. Estes vão desde a obtenção de contatos frontais e traseiros adequados até a obtenção de filmes com espessuras otimizadas, com minimização de difusão entre as camadas e passivação de defeitos, intrínsecos aos materiais e às técnicas de deposição utilizadas.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 1 mostra um esquema da técnica CSS. O substrato e a fonte estão em contato com blocos de grafite aquecidos por lâmpadas halógenas, com o objetivo de promover uma distribuição homogênea de temperatura daqueles. Os dois blocos podem estar separados por espaçadores de quartzo, cuja espessura determina a distância fonte-substrato. Os termopares inseridos nos blocos de grafite monitoram as temperaturas da fonte e do substrato, as quais são controladas independentemente.

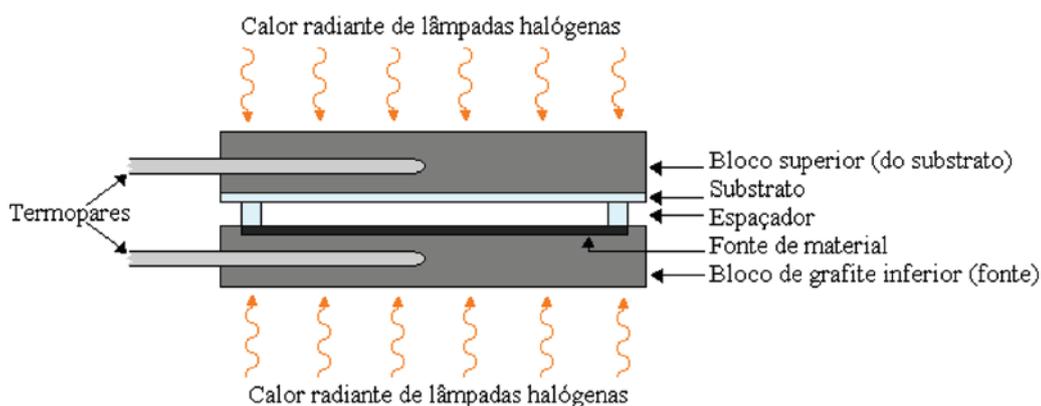


Figura 1 - Esquema de um sistema CSS.

A construção do equipamento envolveu a fabricação de uma câmara para vácuo cilíndrica e as montagens de:

(i) um sistema de bombeamento, com bomba de vácuo do tipo scroll, modelo XDS 10, da Edwards Vacuum, com pressão-base de 5×10^{-2} Torr;

(ii) cinco conjuntos de pares de aquecedores, tal como o esquema mostrado na Figura 1, permitindo que se realizassem as deposições das diferentes camadas da célula, em sequência, sem necessidade de quebra de vácuo;

(iii) um painel de controle, com dois controladores/programadores (modelo MC-2438, da Metaltex), um para a fonte e outro para o substrato, utilizados para programação das rampas de aquecimento e patamares de deposições, tratamento e monitoração das temperaturas da fonte e do substrato, em conjunto com termopares cromel-alumel (tipo-K). O sistema construído está mostrado na Fig.2.

As células solares de CdTe produzidas neste equipamento são constituídas por várias camadas depositadas sequencialmente sobre vidro, com a seguinte configuração: vidro/ITO/CdS/CdTe/ZnTe/contato, onde vidro é o substrato, ITO é um óxido transparente e condutor usado como contato frontal da célula, CdS é um semicondutor tipo n, CdTe é um semicondutor tipo p, ZnTe é um contato traseiro primário e o contato traseiro secundário é de grafite/prata.

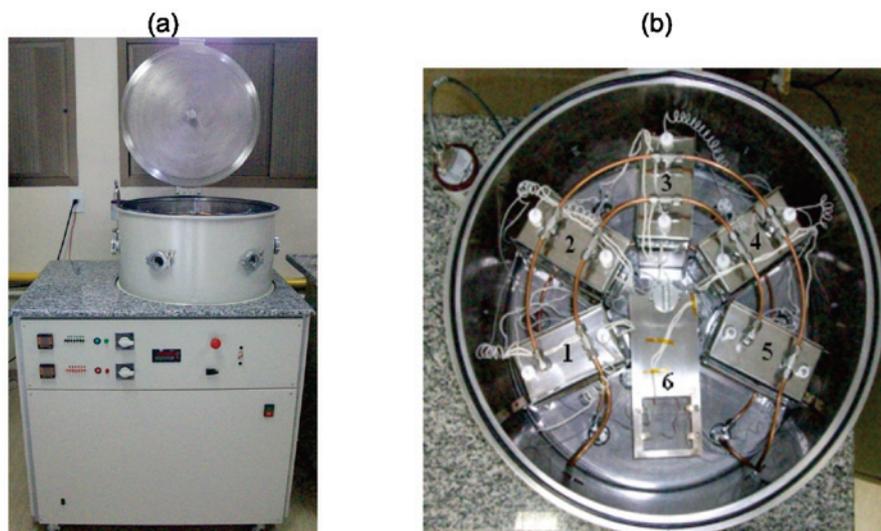


Figura 2 - (a) Sistema CSS em linha; (b) interior do sistema com os cinco conjuntos de pares de aquecedores. Os números indicam as seguintes deposições/tratamento: (1) CdS, (2) CdTe, (3) tratamento térmico a vapor de CdCl_2 , (4) ZnTe, (5) conjunto sobressalente e (6) suporte do substrato.

Os substratos utilizados foram de vidro do tipo aluminoborossilicato recoberto com filme de ITO (com $10 \Omega/\square$ de resistividade e 400 nm de espessura do filme), constituindo o contato frontal das células. Os filmes de ITO foram depositados em um equipamento de pulverização catódica com radiofrequência assistida por campo magnético constante (Legnani, 2002). Após as deposições, o conjunto vidro/ITO foi posicionado sobre o suporte do substrato para fabricar as células (posição 6, conforme Figura 2(b)). Observa-se nesta figura que foi utilizado um termopar tipo-K diretamente sobre o substrato, de modo a se determinar a temperatura do substrato. A movimentação do substrato foi projetada para ocorrer por meio de rotação do suporte para as regiões de deposição, na sequência de 1 a 4. No conjunto indicado pelo número 5 na Figura 2(b) não foi realizado nenhum procedimento, porém com o mesmo é possível que trabalhos futuros de deposição de outra camada ou tratamento térmico sejam realizados.

As fontes de material para as deposições dentro do sistema construído consistiam de placas-fonte de vidro ($5,5 \times 5,5 \text{ cm}^2$) recobertas com CdS ($50 \mu\text{m}$), CdTe ($500\text{-}600 \mu\text{m}$) e ZnTe ($1 \mu\text{m}$).

Uma etapa considerada fundamental na fabricação de uma célula solar de CdS/CdTe de alta eficiência é o tratamento térmico de recozimento das camadas de CdTe na presença de cloreto de cádmio (CdCl_2). Este tratamento resulta em diversos efeitos que explicam o aumento de eficiência das células produzidas, como conversão do CdTe tipo n para p, diminuição da resistividade, além dos efeitos associados aos mecanismos de recuperação, recristalização e crescimento de grão de CdTe, típicos de um processo de recozimento (Pinheiro, 2010). O tratamento foi realizado no conjunto 3 da Fig. 2(b), logo após a deposição da camada de CdTe. Como fonte de CdCl_2 , foi utilizado CdCl_2 anidro na forma de grãos (10 mesh), cobrindo toda a superfície do bloco de grafite. Todos os materiais utilizados (CdS, CdTe, ZnTe e CdCl_2) foram adquiridos da Sigma-Aldrich, com pureza de 99,99%.

Antes da produção das amostras, o sistema foi selado e bombeado até uma pressão-base de 1×10^{-1} Torr. Foi realizada uma primeira purga à temperatura ambiente, com pressão de 10 Torr de argônio (Ar) durante cerca de 30 s, e uma segun-

da purga à temperatura de 200 ou 400 °C, dependendo dos parâmetros seguintes adotados. Somente para as deposições conduzidas na presença de oxigênio (O₂) foi seguido um procedimento prévio de ataque térmico com hidrogênio (H₂) a 400 °C por 30 min e pressão a 30 Torr, visando reduzir os óxidos superficiais presentes nas placas-fonte e no substrato.

Uma característica importante do sistema em linha construído, que permitiu estudos diferenciados em relação a outros sistemas de deposição CSS, é a possibilidade de movimentação do substrato após cada deposição. Desta forma, o substrato foi mantido longe da região de aquecimento e só posicionado nesta depois que as condições desejadas foram atingidas. Isto evitou que houvesse deposição em temperaturas menores que as desejadas. Também, após o término da deposição de cada camada, o substrato foi retirado da posição de deposição para a posição inicial (número 6, como indicado na Fig.2(b)). A temperatura do substrato foi medida diretamente por um termopar posicionado no centro do mesmo, no lado oposto ao da deposição. Como a taxa de resfriamento do substrato medida por meio desse termopar foi elevada (como poderá ser observado na Fig.3), foram feitas deposições que consistiam em uma deposição inicial, seguida da retirada do substrato, e posterior reposicionamento do substrato para nova deposição. Nestes casos, o tempo de retirada do substrato foi de, no máximo, 2 min, sendo, em seguida, o substrato reposicionado para depositar o mesmo material. Após o término de cada deposição/tratamento, a pressão foi elevada para 100 Torr de Ar, para diminuir a perda por sublimação do material da fonte, conforme Fernandes (2009).

O controle das pressões parciais de argônio e oxigênio da mistura gasosa foi realizado por meio de uma válvula agulha, associada a uma válvula para purga da linha de entrada de gás no sistema. Todas as deposições foram realizadas em regime estático e a pressão, controlada por um medidor capacitivo (Baratron® modelo 626A13TDE, para até 1000 Torr, da MKS Instruments). A seguir são citados os parâmetros básicos de controle das etapas de deposição/tratamento utilizados para produção das células, com T_{sub} = temperatura do substrato, T_{fo} = temperatura da fonte, P = pressão e t_{dep} = tempo de deposição. A variação de t_{dep} foi realizada 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.

i) Deposição da camada de CdS:

$T_{\text{fo}} = 750 \text{ °C}$, $T_{\text{sub}} = 500 \text{ °C}$, $P = 5 \text{ Torr}$ (de argônio - Ar, mistura de argônio e oxigênio - Ar/O₂ ou oxigênio - O₂), $t_{\text{dep}} = 2 \text{ a } 3 \text{ min}$.

ii) Deposição da camada de CdTe:

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

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

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

iv) Deposição da camada de ZnTe

$T_{fo} = 610\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{sub} = 380\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ Torr de Ar}$, tempo de deposição = 7 min.

v) Formação do contato traseiro

O contato traseiro foi feito de duas formas. Nas células que receberam o contato primário de ZnTe, uma camada de cola-prata foi aplicada com pincel e, em seguida, foi realizada a secagem a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 20 min. Algumas células não receberam a camada de ZnTe; nestas, houve a necessidade de um procedimento mais elaborado, com a finalidade de formar um contato traseiro primário. Assim, as amostras foram retiradas do sistema, mergulhadas em água aquecida, para remoção do resíduo de CdCl_2 , e, a seguir, secas com ar comprimido. Em sequência, foi procedido o ataque nítrico-fosfórico (NP), com vistas a produzir uma fina camada de Te superficial. As amostras foram mergulhadas em um béquer com a solução de ataque, por cerca de 30 s, tempo no qual se desprendiam bolhas de NO e NO_2 (Pinheiro, 2010). Após lavagem em água deionizada e secagem 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). Após 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 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 20 min. Depois do resfriamento, foi aplicada cola-prata e realizada secagem a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 20 min.

Após cada deposição, em amostras representativas, o sistema foi aberto para que fossem medidas as espessuras dos filmes produzidos, através do perfilômetro Dektak 150, da Veeco, disponível no Laboratório de Filmes Finos do Instituto Militar de Engenharia (LFF-IME). Para análise morfológica da superfície das amostras, isto é, o formato dos grãos e o tamanho de grão dos filmes, o equipamento utilizado foi o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) JSM 5800LV, da JEOL, com acessório para espectroscopia de energia dispersiva (EDS) 688A-1SSS, da NORAN, disponível no laboratório de Microscopia Eletrônica do IME. Para analisar as fases cristalinas presentes dos materiais, foi procedida a difração de raios X (DRX), através de um difratômetro X'Pert PRO Panalytical, disponível no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

Para levantamento das características de densidade de corrente-tensão (J-V) das células produzidas foi utilizado 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/cm^2 foi utilizada uma célula-padrão de Si, com características previamente conhecidas e calibradas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig.3 é mostrado um dos perfis das temperaturas programadas dos blocos de grafite da fonte e do substrato (BGfo e BGsub, respectivamente) e da temperatura medida do substrato (T_{sub}) desde a deposição de CdS, passando pela deposição

de CdTe, até o tratamento de recozimento a vapor de CdCl_2 . Neste caso, o tempo total de todas as etapas foi de cerca de 120 min. Este tempo total foi inferior ao tempo que se levava para produção de células pelo método antigo, o qual envolvia a fabricação das diferentes camadas em diferentes equipamentos. Este tempo era de, pelo menos, 160 min, desconsiderando os tempos de limpeza do sistema CSS e de preparação dos demais equipamentos (Fernandes, 2009).

Como mostrado na Fig.3, a temperatura do substrato difere da temperatura do bloco de grafite do substrato. Isto se deve ao fato de, na maioria das amostras produzidas, ter sido utilizado o procedimento de posicionar o substrato na região de aquecimento somente depois de os blocos terem atingido suas temperaturas finais programadas com o acréscimo de 2 min para estabilização e uniformização das temperaturas dos blocos. Era esperado que a temperatura do substrato apresentasse um valor entre as temperaturas dos blocos da fonte e do substrato (Pinheiro, 2004). Entretanto, isso só foi observado na deposição de CdS. Possivelmente houve uma falta de um contato mais íntimo entre o termopar e o substrato, por exemplo devido ao afastamento do termopar em relação à superfície do substrato, à medida que se passava da região 1 para 3 (Fig.2(b)).

Os ataques térmicos com H_2 realizados antes das deposições de CdS e de CdTe visaram reduzir os óxidos superficiais presentes nas placas-fonte de CdS e de CdTe e no substrato vidro/ITO/CdS, quando as deposições ocorriam na presença de O_2 , para diminuir a resistência em série das células (Pinheiro, 2010). Com as deposições realizadas na ausência de O_2 , não foram feitos ataques térmicos e, portanto, os tempos totais eram inferiores a 100 min.

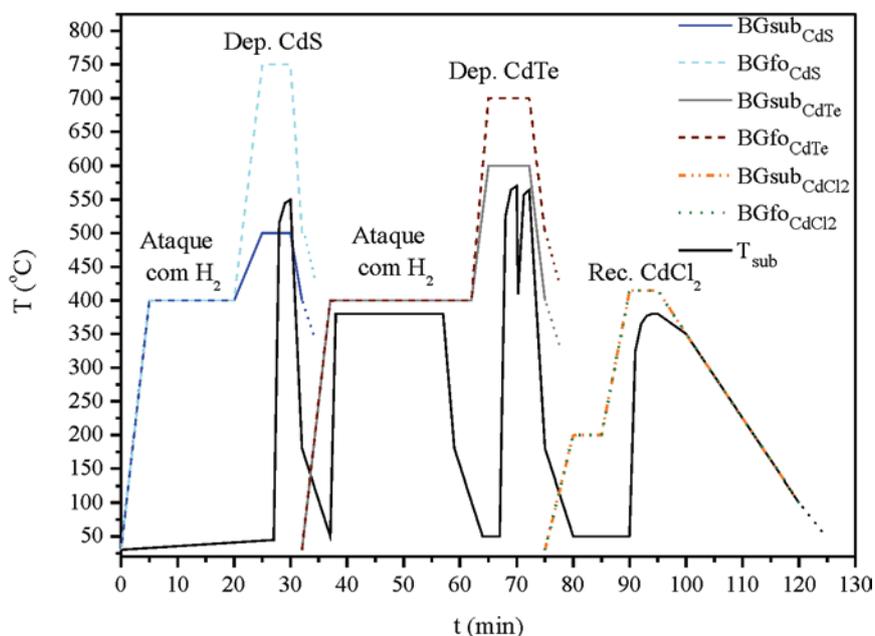


Figura 3 - Perfis de temperaturas dos Blocos de Grafite da fonte e do substrato (BGfo e BGsub) e a temperatura do substrato (T_{sub}), desde as deposições de CdS e de CdTe até o tratamento de recozimento a vapor de CdCl_2 .

A Figura 4 mostra uma sequência de fotografias de amostras produzidas após cada uma das etapas dentro do sistema, sendo que a da Fig.4(d) é de uma célula completa, após a formação do contato traseiro.

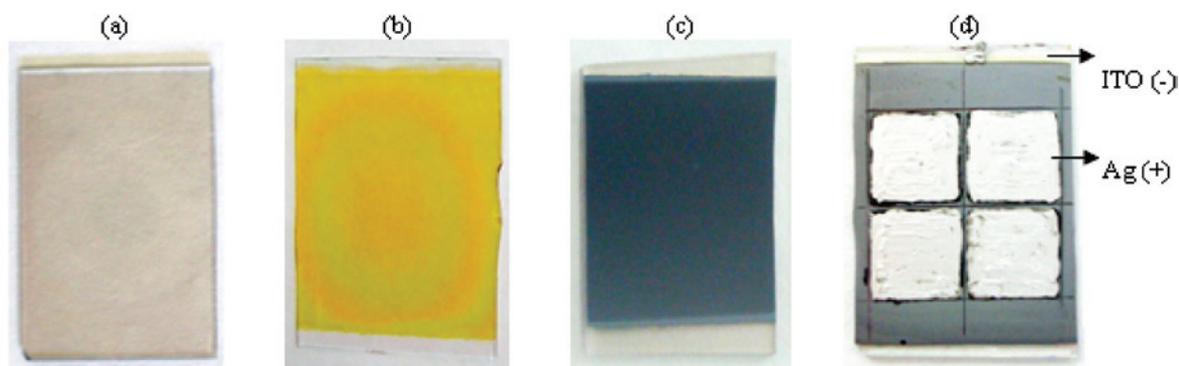


Figura 4 - Fotografias de amostras com as seguintes configurações: (a) vidro/ITO; (b) vidro/ITO/CdS; (c) vidro/ITO/CdS/CdTe; (d) vidro/ITO/CdS/CdTe/C/Ag.

Na Figura 5 é apresentada uma micrografia de um filme de CdS. Para comparação, é mostrada uma micrografia de um filme de CdS obtido por um processo úmido, chamado deposição por banho químico (CBD). Este processo era até então utilizado no LFF-IME para deposição da camada de CdS. Em geral, filmes produzidos por CBD possuem grãos muito pequenos, conforme se pode constatar da figura. Ao contrário, filmes produzidos por CSS geralmente possuem grãos grandes, devido às altas temperaturas de substrato. No entanto, nota-se que o procedimento de se entrar com o substrato frio, depois dos blocos da fonte e substrato já aquecidos, resultou em um filme com um tamanho de grão muito pequeno, comparável ao do filme de CdS depositado por CBD. Como o substrato foi posicionado na região de deposição somente depois desta aquecida, a taxa de nucleação foi inicialmente alta, em virtude da baixa temperatura inicial do substrato. Desde modo, obteve-se um filme compacto, com uma baixa densidade de poros, o que é muito desejável para células solares a base de filme fino.

O efeito da introdução do O_2 na morfologia dos filmes de CdTe pode ser visto na Figura 6. O menor tamanho de grão obtido com a presença de O_2 durante a deposição pode ser explicado com base na formação de óxidos de CdO e CdTeO₃. Estes apresentam menores pressões de vapor no substrato, o que diminui o raio do núcleo crítico para formação do filme e aumenta a taxa de nucleação, conforme Dhere e Dhere (2005) e Ferekides *et al.* (2000), resultando em menores grãos, como observado. Deve ser observado também que a rugosidade destes filmes é bem menor que a de filmes depositados sem O_2 , o que pode contribuir para a obtenção de dispositivos mais eficientes. Em virtude das maiores espessuras e temperaturas de substrato dos filmes de CdTe (5-8 μm) comparados com os de CdS (0,1-0,2 μm), os filmes de CdTe apresentaram maiores grãos que os de CdS.

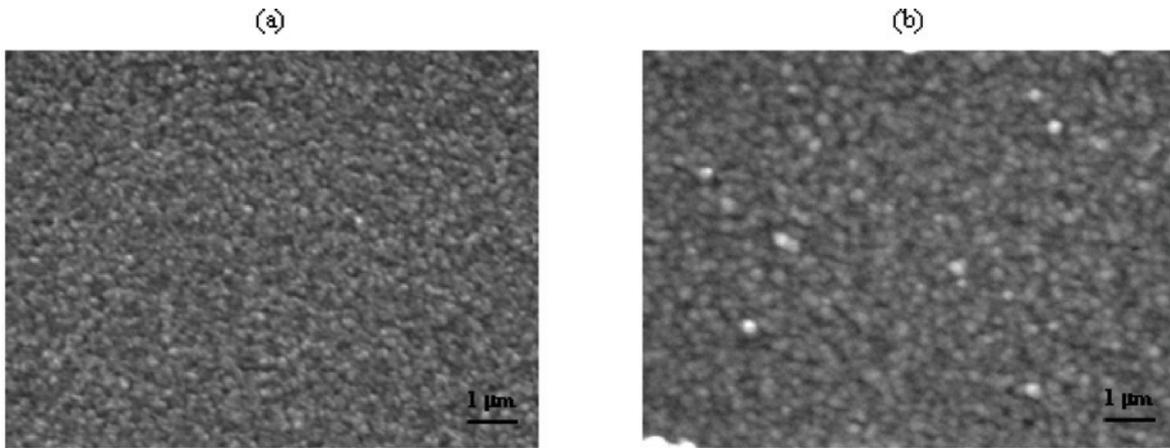


Figura 5 - Micrografias por MEV (aumento de 10000X) de filmes de CdS depositados por: (a) CSS, com $T_{BGfo} = 750^{\circ}\text{C}$, $T_{BGsub} = 500^{\circ}\text{C}$, $t_{dep} = 2\text{ min}$ e $P = 5\text{ Torr de O}_2$; (b) CBD.

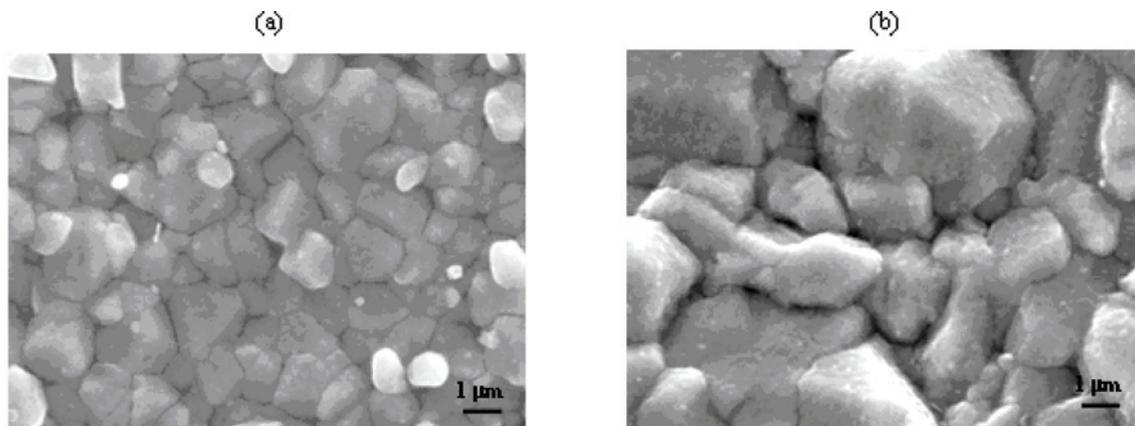


Figura 6 - Micrografias por MEV (aumento de 10000X) de filmes de CdTe depositados por CSS, com: (a) $P = 2\text{ Torr de O}_2$ e $t_{dep} = 5\text{ min}$; (b) $P = 2\text{ Torr de Ar}$ e $t_{dep} = 4\text{ min}$. Os demais parâmetros foram: $T_{BGfo} = 700^{\circ}\text{C}$, $T_{BGsub} = 600^{\circ}\text{C}$.

As células solares fabricadas com o contato primário de ZnTe apresentaram eficiências abaixo de 1%. Este fato foi atribuído à alta resistência da camada de ZnTe. Estudos adicionais necessitam ser realizados para diminuir esta resistência. As células produzidas sem ZnTe apresentaram eficiências maiores, tendo sido observada a importância da presença de O_2 no aumento da eficiência de conversão. Na Tabela.1 são mostrados os parâmetros característicos (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 diversas pressões parciais de O_2 durante as deposições de CdS e CdTe. A pressão total ($\text{Ar} + \text{O}_2$), durante a deposição de cada camada, foi mantida em 5 Torr e 2 Torr, respectivamente. Nota-se a grande influência do O_2 em todos os parâmetros, sendo o mais afetado o V_{OC} . As razões principais deste impacto são (Pinheiro, 2010): (i) o oxigênio age como aceitador no CdTe, melhorando as características tipo-p; (ii) o oxigênio diminui o tamanho de grão do filme e aumenta a densidade do mesmo, diminuindo a possibilidade de curtos-circuitos (entre o contato frontal e o traseiro) e formação de junções fracas (ITO/CdTe); (iii) o oxigênio controla e homogeneiza a formação da camada de CdTe, resultante da interdifusão de S e Te, daí resultando em um aumento no V_{OC} e conseqüente aumento da eficiência; (iv) o oxigênio passiva eletricamente os contornos de grãos e superfícies, devido aos óxidos formados, que podem ser

isolantes, diminuindo-se a recombinação dos portadores nos contornos de grão.

Esses resultados, comparados aos obtidos por Fernandes (2009) e Panetto (2009) em trabalhos anteriores no LFF-IME, vêm reforçar a importância do O_2 na produção de células de alta eficiência. Na Tabela 2 são mostrados alguns dos resultados obtidos por esses autores, quando as camadas das células eram fabricadas em diferentes sistemas, portanto, com quebra de vácuo. A tabela também mostra dados de dispositivos que foram parcialmente fabricados no LFF-IME e finalizados no National Renewable Energy Laboratory (NREL), em um trabalho de cooperação entre este centro de pesquisa em energias renováveis dos Estados Unidos e o LFF-IME. Nesta colaboração, as etapas de tratamento térmico e fabricação de contato traseiro foram efetuadas no NREL, que possui processos controlados e eficientes.

Uma análise da Tab. 2 mostra que valores altos de V_{oc} (> 700 mV) só foram obtidos anteriormente no LFF-IME nas células em que o CdS foi depositado por CBD (Fernandes, 2009) e que foram tratadas termicamente com $CdCl_2$ no NREL. Comparando este dado com os obtidos neste trabalho (Tab.1), observa-se que um V_{oc} maior que 700 mV foi alcançado com células depositadas em presença de O_2 . Este resultado foi observado somente em determinadas pressões parciais de O_2 (5 Torr para CdS e 2 Torr para CdTe), mostrando que há a necessidade de uma otimização também nestas pressões parciais para se atingirem maiores valores de eficiência. No caso dos filmes depositados por CBD, a oxidação ocorre de forma espontânea em virtude de o processo ser realizado ao ar livre, com o oxigênio sendo absorvido pela solução. Isto explica os valores relativamente altos de V_{oc} atingidos pelas células depositadas por CBD e que passaram por um tratamento com $CdCl_2$ otimizado realizado no NREL. A partir da comparação entre as amostras citadas na Tab.1 com as da Tabela 2, as primeiras produzidas sem quebra de vácuo, enquanto as últimas, com quebra de vácuo, além do aumento de eficiência verificado, é importante frisar a diminuição considerável do tempo de produção das primeiras, principalmente em virtude de não serem necessárias etapas de limpeza do sistema CSS, de preparação e de resfriamento entre as etapas de deposição de CdS, de CdTe e de tratamento com $CdCl_2$.

Tabela 1 - Parâmetros de células obtidas com diferentes pressões parciais de O_2 durante as deposições de CdS e CdTe no sistema CSS.

P_{O_2} (Torr) na dep. CdS	P_{O_2} (TORR) NA DEP. CDTE	η (%)	J_{sc} (MA.CM ⁻²)	V_{oc} (MV)	FF (%)
0	0	3,5	13,9	571	44
1	0,5	4,3	14,7	664	44
5	2	7,1	17,4	763	54

Tabela 2 - Parâmetros de algumas das células produzidas em trabalhos anteriores no LFF-IME e em cooperação com o NREL.

CONDIÇÕES	η (%)	J_{sc} (MACM ⁻²)	V_{oc} (MV)	FF (%)	ÁREA (CM ²)
<i>CdS, CdTe, CdCl₂ por CSS, com quebra de vácuo, e contato traseiro de Au (Panetto, 2009)</i>	2,85	15,0	526	35	0,39
<i>CdS e CdTe por CSS, com quebra de vácuo, CdCl₂ úmido e contato traseiro de Au (Fernandes, 2009)</i>	5,4	20,9	562	45,9	0,43
<i>CdS por CBD, CdTe por CSS, CdCl₂ úmido e contato traseiro de Au (Fernandes, 2009)</i>	4,8	18,9	627,9	40,4	0,18
<i>CdS por CBD, CdTe por CSS, CdCl₂ por CSS e contato traseiro de grafite:HgTe:CuTe, as duas últimas etapas no NREL (Fernandes, 2009)</i>	6,77	20,85	755	43	-

Como se pode observar a partir da comparação dos valores das Tabs.1. e 2, as células produzidas no sistema em linha apresentaram, dentre as figuras de mérito, menores valores de densidade de corrente. Uma possível explicação é a diferença de espessura da camada de CdS, em geral acima de 150 nm no presente trabalho e abaixo de 150 nm nos trabalhos anteriores citados. Isto mostra que a otimização da camada de CdS, com características de pequena espessura (<150 nm) e baixa densidade de poros, também se faz necessária.

Pode-se também comparar os resultados alcançados no presente trabalho com o obtido por Wu *et al.* (2001), que produziram a célula de CdS/CdTe com maior eficiência até o momento ($\eta=16,5\%$, $V_{oc} = 845,0$ mV, $J_{sc} = 25,88$ mA.cm⁻², FF = 75,51% e área = 1,03 cm²). Neste caso os autores utilizaram como contato frontal uma bicamada de Cd₂SnO₄/Zn₂SnO₄, o CdS foi depositado por CBD, o CdTe, depositado por CSS em presença de uma mistura gasosa de He/O₂, o tratamento térmico na presença de vapor de CdCl₂ realizado também como mistura gasosa de He/O₂, e o contato traseiro, constituído de grafite dopado por HgTe/Cu_xTe. Assim, a partir da comparação entre os parâmetros característicos das células, percebe-se que há a necessidade de otimização principalmente das concentrações de oxigênio nas deposições de CdS e de CdTe, e dos procedimentos de tratamento com CdCl₂ e de formação dos contatos frontal e traseiro, tendo em vista as maiores diferenças nos valores de J_{sc} e FF em relação aos de V_{oc} . Porém, as otimizações destas etapas não foram objeto do presente trabalho.

CONCLUSÕES

Foi construído um sistema de deposições por CSS em linha para produção de células solares de CdS/CdTe sem quebra de vácuo. Este sistema mostrou-se adequado para a produção de células, com redução do tempo total de produção dos dispositivos. Foi possível produzir células com alto V_{oc} (>700 mV), com a configuração vidro/ITO/CdS/CdTe/C:CuTe/Ag, sendo necessária 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, valor superior aos anteriormente obtidos com células do mesmo tipo, porém produzidos por meio de procedimentos/sistemas distintos e com quebra de vácuo. Otimizações nas etapas de deposição e tratamento são necessárias, com vistas a se atingir maiores valores de eficiência.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à IMBEL-FMCE, pelo apoio nas operações de montagem dos aquecedores utilizados no sistema.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Barth, K.L. Enzenroth, R.A. Sampath W.S., *Advances in Continuous, in-Line Processing of Stable CdS/CdTe Devices, Proc. of the 29th IEEE PVSC*, pp. 551-554, **2002**.
- Compaan, A. D., Gupta, A., Lee, S., Wang, S. Drayton, J. *High efficiency, magnetron sputtered CdS/CdTe solar cells, Solar Energy*, vol. 77, pp. 815-822, 2004.
- Dhere, N. G., Dhere, R. G. *Thin-film photovoltaics, Journal of Vacuum Science Technology*, vol. 23, n. 4, pp. 1208-1214, **2005**.
- Ferekides, C. S., Marinsky, D., Viswanathan, V., Tetali, B., Palekis, V., Selvaraj, P., Morel, D. L. *High efficiency CSS CdTe solar cells, Thin Solid Films*, vol. 361-362, pp. 520-526, **2000**.
- Fernandes, J. A. S. *Análise Comparativa dos Processos CBD e CSS de Crescimento de Filmes Finos de CdS para Fabricação de Células Solares de CdS/CdTe, Tese de Doutorado, CM, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2009*.
- First Solar, 2009. Disponível: www.firstsolar.com [capturado em 20 dez **2009**].
- First Solar, 2010. Disponível: www.firstsolar.com [capturado em 20 fev **2010**].
- Jäger-Waldau, A. *PV Status Report. Research, Solar Cell Production and Market Implementation of Photovoltaics, Joint Research Center, 2009. Disponível: www.jrc.ec.europa.eu [capturado em 20 dez **2009**]*
- Legnani, C. *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, 2002*.
- Lusnitz, J. Siepchen, B. Schaffner, J. Lakus-Wollny, K. Haindl, G. Klein, A. Jaegermann, W. *CdTe thin film solar cells: Interrelation of nucleation, structure, and performance, Thin Solid Films* 517, pp. 2125–2131, **2009**.
- Panetto, L. P. *Efeito do Tratamento Térmico em Presença de Vapor de Cloreto de Cádmio para Aplicação em Células Solares de CdS/CdTe. Dissertação de Mestrado. Instituto Militar de Engenharia. 2009*.
- Pinheiro, W. A. *Produção e Caracterização de Filmes Finos de CdTe Por Sublimação em Espaço Reduzido. Dissertação de Mestrado, CM, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2004*.
- Pinheiro, W. A., Mattoso, I. G., Cruz, L. R., Ferreira, C. L. *Construção de Um Sistema de Sublimação em Espaço Reduzido, Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, vol. 24, n. 1, pp. 62-66, **2005**.

- Pinheiro, W. A. *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, **2010**.
- Späth, B. Luschitz, J. Fritsche, J. Klein, A. Jaegermann, W. Darmstadt *Integrated System for Solar energy research*, Annual Report, Technische Universität Darmstadt, pp. 74-76, 2004.
- Wu, X. *High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells*, Solar Energy, vol. 77, pp.803-814, **2004**.
- Wu, X., Keane, J. C. Dhere, R. G. Dehart, C. Albin, D. S. Duda, A. Gessert, T. A. Asher, S. Levi, D. H. Sheldon, P. *16.5%-Efficient CdS/CdTe Polycrystalline Thin-Film Solar Cell*, 17th European PVSEC, pp. 995-1000, **2001**.