

Desenvolvimento de Processos para Fabricação de Células Fotovoltaicas de Baixo Custo

J.R.T. Branco, C.P. Guerra, F.P. Ramanery, A.C.B. da Silva, S.Araújo, F.J. da Silva, A.S.A.C. Diniz
Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais
Setor de Materiais Ópticos e Eletrônicos
Av. José Cândido da Silveira, 2000
Tel.: (0xx31)3489.2389 - Fax: (0xx31)3489.2200
31170-000 - Belo Horizonte - MG

RESUMO

O silício é o material com maior potencial para uma célula de baixo custo. Neste projeto a purificação do silício foi conduzida por via química, tendo como base o processo Siemens e como matéria prima o silício grau metalúrgico disponível no Brasil. Filmes finos de silício amorfo hidrogenados foram depositados sobre laminas de Si Grau Eletrônico tipo “p” e “n”, a partir de vapores de silício intrínseco, dopado tipo “n” e tipo “p”, por feixe de elétrons, com assistência de plasma de argônio com diferentes níveis de hidrogênio. Formou-se assim células tipo “heterojunção de Si ou SHJ”. Os filmes foram caracterizados com medidas de resistividade dos filmes pelo método de quatro pontas, espectroscopia UV/Vis/NIR com comprimentos de onda variando entre 190 nm e 1100 nm. Foram realizadas medidas de difração de raio-X de filmes, espessura, microscopia de força atômica e elipsometria. As heterojunções c-Si/a-Si:H foram avaliadas com curvas I x V, com correntes direta e reversa, bem como por medidas I x V sob iluminação de simulador solar “caseiro”. foram medidos o coeficiente de absorção e a banda proibida dos filmes. Os resultados de elipsometria e FTIR entre 350 cm⁻¹ e 7000 cm⁻¹ indicaram

evidências da natureza amorfa e hidrogenada dos filmes produzidos.

Palavras-chaves: clorosilanos, energia solar, conversão fotovoltaica, silício, HIT, SHJ

ABSTRACT

Silicon is the the most important material for low cost solar cells. In this project the purification of Metallurgical Grade was carried on by a Siemens type process. a-Si:H thin films were deposited over crystalline Si by reactive e-beam evaporation to make silicon heterojunction solar cells or SHJ. The films were characterized by UV-Vis-NIR spectroscopy, X-ray Diffraction, Atomic Force Microscopy and ellipsometry. The junctions IxV curves taken with different conditions, including experiments with a homemade solar simulator. Diode and photocurrent response were confirmed.

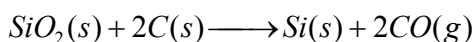
Key words: chlorosilanes, solar cells, photovoltaic, silicon, HIT, SHJ

INTRODUÇÃO

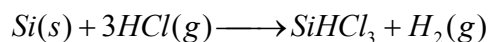
Diante da necessidade de diversificação da matriz energética e aumento da participação de fontes renováveis de energia (DEE, 1998) as células solares tem despertado interesse crescente das empresas de energia no Brasil.

O processo de produção de silício de alta pureza, a partir dos clorosilanos e hidrogênio, base para a industria de semicondutores, se constitui em uma alternativa ainda atrativa:

- 1) Obtenção do silício grau metalúrgico com cerca de 98% de pureza, realizado em forno elétrico, através da reação entre o quartzo e o carbono (na forma de carvão, lenha, etc.):



- 2) Obtenção de triclorosilano (SiHCl₃), mediante reação entre o silício grau metalúrgico e o cloreto de hidrogênio anidro, em reator aquecido entre 300 e 400°C:



A junção SHJ proposta neste trabalho é formada pela deposição de filme de silício amorfo sobre um substrato cristalino também de silício, dando origem a uma heterojunção amorfo/cristalina. A deposição do filme é feita por fusão de um alvo de silício dopado tipo P, por feixe de elétrons e com assistência de plasma de argônio. Células com este tipo de heteroestrutura com uma camada intrínseca entre as camadas, são citadas na literatura com eficiência de até 14,8%. A incorporação de hidrogênio é importante para passivar o silício amorfo (1,2,3), através da ligação do hidrogênio com as ligações em aberto do silício.

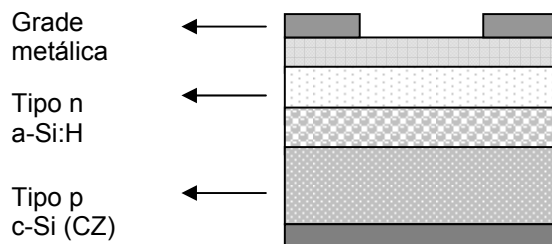


Figura 1- Diagrama esquemático simplificado de uma célula fotovoltaica tipo SHJ, mostrando as camadas de silício amorfo e filmes de contatos elétricos, depositadas sobre uma lâmina de silício.

Neste tipo de célula solar é colocada uma camada intrínseca para evitar que as cargas geradas se recombinem rapidamente. A camada de alumínio na parte inferior da célula, é utilizada para fazer o contato elétrico com o silício cristalino e extrair os portadores de cargas gerados pela incidência luminosa na junção, como também as grades colocadas na parte superior da células. As grades metálicas são gravadas geralmente por microlitografia e depositadas sobre o filme transparente e condutivo de ITO (*indium thin oxide*), óxido de zinco, usado neste trabalho, ou dióxido de estanho.

METODOLOGIA

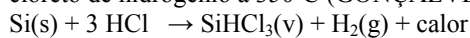
A fim de se obter o silício de alta pureza, necessário para confecção de células fotovoltaicas, faz-se necessária a purificação do silício grau metalúrgico. A cloração do silício com cloreto de hidrogênio gera clorosilanos que são, posteriormente, purificados por destilação fracionada e reduzidos com hidrogênio, obtendo novamente o silício, com alta pureza : suficiente para a fabricação de células fotovoltaicas.

Síntese do Cloreto de Hidrogênio

O cloreto de hidrogênio é obtido pelo aquecimento do ácido clorídrico concentrado, sob agitação, e secagem com ácido sulfúrico. Este método foi escolhido entre os métodos encontrados na literatura por ser economicamente favorável, apresentar bons rendimentos, possuir baixa periculosidade e gerar cloreto de hidrogênio com baixa umidade e alta pureza (GONÇALVES, 2003).

Síntese dos Clorosilanos

A síntese dos clorosilanos, com ênfase para o triclorosilano, é realizada através da reação exotérmica entre o silício e o cloreto de hidrogênio a 350°C (GONÇALVES, 2003):



O reator é preenchido com silício metalúrgico com granulometria média de 15mm, para que se formem canais entre os interstícios do empacotamento para a passagem

dos gases. Este reator conta com um sistema de controle de aquecimento resistivo e de vazão dos gases reagentes.

Obtém-se uma mistura de clorosilanos com a seguinte composição: 70% triclorosilano (SiHCl_3); 5% diclorosilano (SiH_2Cl_2); 5% monoclorosilano (SiH_3Cl) e 20% tetracloreto de silício (SiCl_4).

Algumas características físico-químicas dos insumos produzidos são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades Físico-químicas dos Clorosilanos

Insumos	p.e.(°C)	p.f. (°C)	d (g/cm ³)
SiH_3Cl	-30.4	-118.0	1.145
SiH_2Cl_2	8.3	-122.0	1.42
SiHCl_3	31.8	-128.2	1.33
SiCl_4	56.8	-38.8	1.48

Fonte: Encyclopedia of Chemical Technology, 1981

Obtenção do Triclorosilano

O triclorosilano, como os outros clorosilanos, é produzido pela reação direta do cloreto de hidrogênio gasoso com silício metálico no reator aquecido. Este processo produz uma mistura de clorosilanos cuja concentração majoritária é formada por tricloro e tetraclorosilano. O teor de tetraclorosilano pode ser minimizado pelo controle das variáveis operacionais do reator de cloração (GONÇALVES, 2003).

Purificação do Triclorosilano

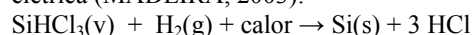
O triclorosilano é o clorosilano mais empregado na fabricação de silício de alta pureza devido a sua alta taxa de conversão e baixo custo relativo de purificação (MADEIRA, 2003).

Devido ao seu baixo ponto de ebulição (32°C), o triclorosilano é purificado por destilação fracionada.

Para remover impurezas como os cloretos de cálcio, alumínio, titânio, cobre, magnésio, ferro, boro e fósforo, o triclorosilano é tratado com agentes complexantes como o ácido tioglicólico, β -naftilamina e sais de ácido etilenodiaminotetracético. Um produto extremamente puro é obtido pela extração com CH_3CN . Outros métodos de purificação incluem a adsorção de impurezas em colunas de sílica ativada, carbono ativado, troca iônica, esponja de titânio ou por tratamento com acetais ou sais hidratados que causam a hidrólise parcial das impurezas (MADEIRA, 2003).

Redução dos Clorosilanos

Depois de purificado, o triclorosilano é reduzido com hidrogênio em um reator de deposição química em fase de vapor (CVD), aquecido entre 1000-1100°C, produzindo silício policristalino de alta pureza depositado sobre substrato de silício, aquecido por passagem de corrente elétrica (MADEIRA, 2003):



Como sub-produto é gerado o cloreto de hidrogênio, que é empregado novamente para síntese dos clorosilanos.

Caracterização

A caracterização química dos materiais produzidos foi feita por espectrometria de absorção atômica, com forno de grafite e por espectrometria de emissão por plasma, para dosagem dos contaminantes V, Ni, Cu, Sb, Pt, Fe, As, P, B, Na, entre outros. As análises foram realizadas em sala limpa classe 10.000, com linhas de classe 100, segundo norma da Federal Standard 209E, com controle de umidade e temperatura, com procedimentos específicos para sala limpa, incluindo o controle de umidade e temperatura, com procedimentos específicos para a sala limpa, incluindo o controle de reagentes e vestimentas utilizadas pelos operadores. A água e os ácidos minerais utilizados na abertura das amostras foram purificados por sub-ebulição e empregou-se equipamento para digestão de amostras por micro-ondas. Todas as operações analíticas foram realizadas dentro de sala limpa (MADEIRA, 2003).

A identificação dos clorosilanos foi realizada com um equipamento de FTIR.

A quantificação dos clorosilanos foi feita por cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons.

Os filmes de silício amorfo hidrogenado foram depositados através da evaporação de alvos de silício GE por evaporação por feixe de elétrons, com assistência por plasma de argônio, a pressões totais na câmara entre 2 e 3 x 10⁻³ mbar. Para este processo usou-se câmara única, com pressão de base de 5 x 10⁻⁶ mbar, com fonte de plasma auxiliar, 2. Neste trabalho são avaliados filmes produzidos com deposição somente com feixe de elétrons, amostras 1 e 2. Na amostra 3 foram depositados filmes com feixe de elétrons e assistência de plasma de argônio. Nas amostras 4, 5, 6, 7 e 8, foram depositados filmes com feixe de elétrons, assistência de plasma de argônio e adição de hidrogênio, durante o processo.

Tabela 2: Relação de amostras caracterizadas neste trabalho em função de parâmetros experimentais*.

Amostra	t(min)	T(°C)	Diluição H2
1	15	110	-
2	30	255	-
3	60	198	0.00
4	30	299	0.09
5	30	366,6	0.28
6	40	351,2	0.50
7	30	295	0.57
8	20	295	0.57

* t = tempo de deposição, T = temperatura de substratos durante a deposição, P = pressão na câmara durante a deposição. Proporção do fluxo de H .

Como substratos usou-se laminas de Si Grau Eletrônico tipo “p” e “n”, a partir de vapores de silício intrínseco, dopado tipo “n” e tipo “p” posicionadas a distâncias do alvo que variaram entre 20 e 60 cm.

Para a caracterização óptica dos filmes de silício amorfo hidrogenado, principalmente para a obtenção de parâmetros tais como coeficiente de absorção e largura da banda proibida, foi utilizado a espectroscopia na faixa do infravermelho, visível e infravermelho próximo por transmissão, bem como espectroscopia por reflexão na região visível do espectro. Foram também realizadas medidas elipsométricas dos filmes, para a obtenção do índice de refração e espessura, que também foi avaliada por perfilometria de contato com alta resolução e força atômica. Para a caracterização estrutural e da composição dos filmes, foram combinadas análises de espectroscopia FTIR por reflexão, com o objetivo de determinar principalmente o teor de hidrogênio incorporado ao filme, e medidas da fluorescência de raio-X dispersivo, para se obter informação sobre outros elementos presentes na amostra.

RESULTADOS

Produção de clorosilanos

Foram produzidos clorosilanos através da cloração do silício com o cloreto de hidrogênio e cloro.

Foram realizadas análises para doseamento do teor de clorosilanos, no produto de cloração e nos intermediários de purificação, pelas técnicas de espectrofotometria de infravermelho e cromatografia gasosa, e para quantificação das principais impurezas presentes no Si-ME, TC e Si-poli. A viabilidade técnica e econômica para produção do silício policristalino de alta pureza também foi abordada. A tabela 3 mostra um resultado considerando-se os gastos com matérias-primas, mão-de-obra (supervisão, controle e operação), manutenção, seguro e depreciação para cada kg de silício policristalino produzido na unidade instalada.

Muitos dos parâmetros experimentais obtidos de medidas de caracterização dos filmes finos, tais como coeficiente de absorção e resistividade, dependem da determinação da espessura dos filmes. Foram concluídas medidas de altura de degraus, Fig. 2, e cálculos de elipsometria para avaliação da espessura dos filmes.

Foi observado uma maior dificuldade na remoção do filme de silício amorfo hidrogenado por ataque químico com ácido nítrico e ácido fluorídrico, em relação ao silício amorfo sem hidrogênio. Este fato ocorre devido ao fato de que o hidrogênio reage com as ligações em aberto do silício passivando o material. A propósito, na literatura é sugerida a utilização de silício amorfo hidrogenado como fotorresista para processos envolvendo alto vácuo (4).

Tabela 3: Custo de Produção por kg de Si-poli.

DESPESA	US\$/Kg de Si-poli	%
Silício Metalúrgico	1.86	2,24
Energia Elétrica	8.08	9,74
Ácidos (clorídrico e sulfúrico)	2.88	3,47
Argônio	5.27	6,36
Hidrogênio	19.36	23,36
Materiais de consumo para Processamento e Caracterização	2.93	3,53
Outras despesas	1.18	1,42
Mão-de-obra	28.10	33,90
Manutenção	5.13	6,19
Seguro	1.62	1,95
Depreciação	6.50	7,84
TOTAL	82.90	100

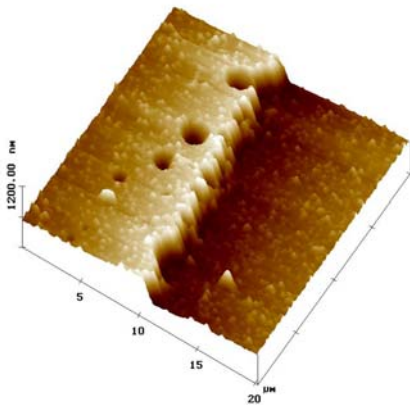


Figura 2 - Imagem de microscopia de força atômica do degrau formado pelo ataque químico com HNO₃, definindo o degrau necessário para medida de espessura.

A espectroscopia de radiação entre os comprimentos de onda 190 e 1100nm, correspondendo a região ultravioleta, visível e infravermelho próximo do

espectro eletromagnético, permitiu observar-se a região de banda proibida (*bandgap*), figura 3 onde se observa o aumento da transmitância para com o aumento do comprimento de onda. Determinou-se o valor da energia de banda proibida como o valor obtido na interseção da parte linear da curva do quadrado do coeficiente de absorção x comprimento de onda contra a parte plana dessa curva para os mais baixos valores do coeficiente de absorção, obtendo-se uma largura da chamada banda óptica de 1,9 eV.

Em vários filmes foram observados efeitos de interferência de filme fino, sobrepostos aos respectivos espectros de absorção, figura 4, que prejudicaram as medidas do coeficiente de absorção para algumas das amostras. De outra forma estes efeitos de interferência possibilitam que a luz que incide no dispositivo fotovoltaico, reflitam menos nos comprimentos de ondas desejados para a geração fotovoltaica. Estes comprimentos de onda se situam por volta de 600nm para este tipo de célula solar, e a espessura das camadas tanto do silício amorfo, como também do óxido transparente condutivo podem ser dimensionadas para permitir que estes comprimentos de onda acoplem mais na junção, desde que esta espessura não prejudique o desempenho elétrico do dispositivo.

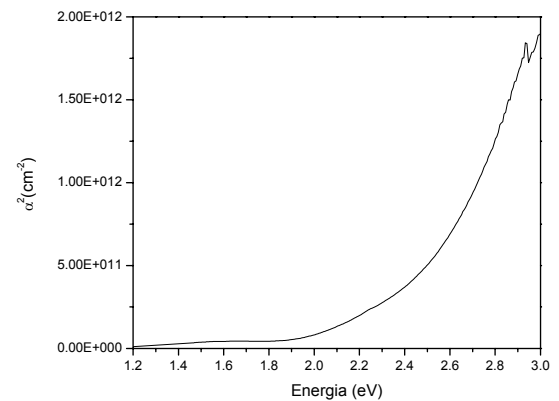


Figura 3- Curva do quadrado do coeficiente de absorção em função da energia do feixe incidente para amostra de filme de silício amorfo, formado pela evaporação por feixe de elétrons com assistência de plasma de argônio, sobre substrato de vidro.

Com as medidas de elipsometria foram feitas simulações, que permitem obter-se o índice de refração, coeficiente de extinção e espessura dos filmes, tabela 4. No entanto, para algumas amostras estas medidas não convergiram, possivelmente devido a propriedades da textura superficial das amostras ou influência do próprio substrato. O valor do índice de refração decresce com o aumento da concentração de hidrogênio nos filmes (5), o que é coerente com os resultados aqui obtidos, amostras 1 x 7 e amostra 1 x 8, tabelas 2 e 4.

Tabela 4: Índices de refração medido por elipsometria.

Amostra	Índice de refração
1	3,86
7	3,65
8	3,20

Com os dados de índice de refração medidos por elipsometria, juntamente com medidas de espessuras dos filmes, é possível aferir as medidas através das curvas da figura 4, onde são definidos regiões de máximos e mínimos de refletância da radiação visível. A espessura do filme pode ser obtida da equação (1) para incidência normal e primeira ordem de interferência.

$$t = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2n(\lambda_1 - \lambda_2)} \quad (1)$$

Onde λ_1 e λ_2 são as posições de máximos ou mínimos, n é o índice de refração e t a espessura. Para reflexão pode ser considerado o dobro da espessura dando um filme com espessura de aproximadamente 80 nm para a amostra 4.

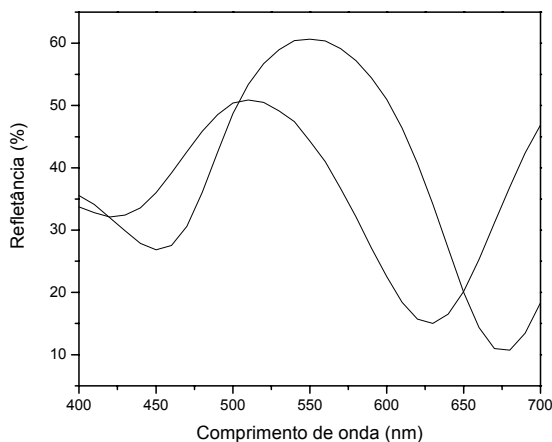


Figura 4- Espectro de reflexão na região visível para espessuras diferentes de um mesmo filme de silício amorfo hydrogenado sobre vidro, correspondendo a amostra 4, mostrando o efeito de interferência de filme fino, sobrepondo ao espectro do filme.

Para se determinar a presença ou não de hidrogênio incorporada nos filmes de a-Si:H, crescido pelo processo de feixe de elétrons, com plasma de argônio e adição de hidrogênio, é proposto a utilização da técnica de espectroscopia infravermelho, que juntamente com técnicas de reação nuclear e de evolução gasosa, permite calcular a concentração de hidrogênio com uma precisão de até 2%.

Para calcular as intensidades integradas de estiramento e vibração, temos de calcular a integral sob a curva espectral.

$$S = \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$$

As concentrações N_H podem então ser obtidas das relações:

$$N_H = A_s \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$$

onde: $A_s = 1,4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$
para $\lambda_s = 2000 \text{ cm}^{-1}$

$$N_H = A_w \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$$

onde: $A_w = 1,6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$
para $\lambda_w = 640 \text{ cm}^{-1}$

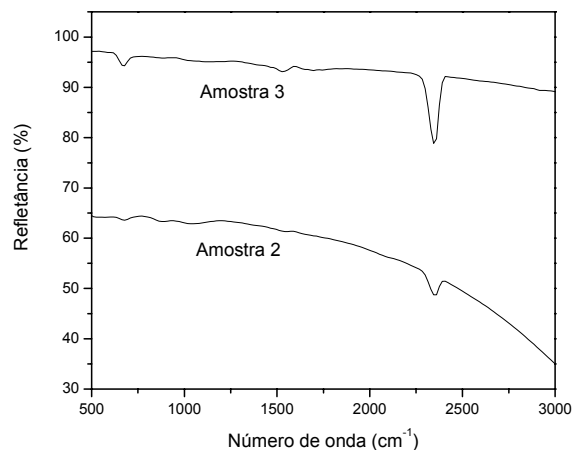


Figura 5- Espectroscopia FTIR (Fourier Transform Infrared) de reflexão da amostra 2 e amostra 3, sendo possível identificar uma banda de absorção centrada em $680,7 \text{ cm}^{-1}$ na amostra 2. A variação de refletância que ocorre entre as amostras 2 e 3, poderá ser devido a efeitos de fixação da amostra no instrumento.

As curvas I x V das junções formadas a partir da deposição de filmes de silício amorfo sobre substratos de silício cristalinos, relacionadas às amostras 1, 6, 7 e 8, foram levantadas com corrente direta e reversa, tendo todas apresentado o comportamento de diodo. Quando iluminadas todas apresentaram maiores valores de corrente, o que implica então em geração fotovoltaica.

DISCUSSÃO

Em complementação à discussão já apresentada no item anterior, destaca-se a seguir alguns outros pontos.

O processo utilizado ainda não é tratado na literatura como tendo potencial comercial. Portanto, as medidas realizadas tiveram sobretudo o intuito de verificar genericamente os principais indicadores de sucesso da técnica. Entre eles destaca-se a estrutura e incorporação do hidrogênio nos filmes de silício. Antes de mais nada, as propriedades ópticas dos filmes produzidos indicam fortemente que se trata de filmes amorfos. O teor de hidrogênio tem uma grande importância em propriedades estruturais, ópticas e eletrônicas dos filmes (5,6). Dentre as várias técnicas que permitem quantificar esse elemento em filmes de silício amorfo hidrogenado (5,6), a espectroscopia de infravermelho é não destrutiva e de fácil acesso e implementação. As bandas vibracionais relacionadas à incorporação de hidrogênio no filme, são os modos vibracionais de silício hidrogênio ou *wagging modes* em 640 cm^{-1} e modos de estiramento ou *stretching modes* em 2100 cm^{-1} . Nos filmes produzidos por feixe de elétrons, identificou-se a banda em $680,7\text{ cm}^{-1}$. Uma outra banda significativa foi identificada a 2345 cm^{-1} , figura 5, sendo que ela se afasta em muito do esperado e ainda não se pode justificar tal deslocamento em relação ao valor esperado de 2100 cm^{-1} ou a outro modo vibracional.

A amostra 1 foi feita somente com feixe de elétrons e sem assistência de plasma ou adição de hidrogênio. Mesmo assim foram obtidas junções com efeito fotovoltaicos. Tendo-se verificado a possibilidade da incorporação de hidrogênio em função do aumento de seu conteúdo em plasmas Ar/H₂, verifica-se o potencial da técnica de deposição usada para viabilizar a passivação desses filmes, necessária para se promover níveis desejados de dopagem bem como para se controlar processos recombinatórios de portadores de carga.

CONCLUSÃO

Foram obtidos os principais precursores do silício com grau solar pelo processo utilizado. Um importante subproduto é o cloreto de hidrogênio e um insumo fundamental é o H, o primeiro a ser tratado em etapa posterior e o segundo em fase de produção piloto em outro projeto da CEMIG. Os processos implementados estão viabilizando a produção de silício policristalino grau solar para fabricação de células fotovoltaicas de baixo custo. Os filmes finos de silício amorfo hidrogenado produzidos pela técnica de evaporação por feixe de elétrons com assistência de plasma se mostraram promissores para a produção de células solares. O processo permite a formação de heterojunções a-Si:H/c-Si, com comportamento de diodo e de geração de fotocorrente. O processo também permite o controle do teor de hidrogênio nos filmes amorfos de Si, com o aumento do conteúdo no plasma Ar/H₂.

AGRADECIMENTOS

À direção e equipe técnica do Centro de Componentes Semicondutores (CCS) da Unicamp, aos Setores de Análises Químicas e de Tecnologia Metalúrgica do Cetec. Aos colegas Drs. Jose Mario Vilela e Eduardo P. Muniz, por frutíferas discussões e sugestões. À ANEEL, CNPq e Fundação Gorceix, por seu apoio financeiro e de Gestão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) B. Jagannathan, W.A. Anderson, J. Coleman, Amorphous silicon/p-type crystalline silicon heterojunction solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 46 (1997) 289-310.
- (2) G. Sinno, G.Di Francia, D. Proisini, G. Fameli, P. Grillo, Process and Development of Amorphous Silicon/Crystalline Silicon Solar Cells, *Solar Energy Materials and S.C.* 48, 1997.
- (3) N. Jensen, U. Rau, R.M.Hausner, Recombination Mechanism in Amorphous Silicon/Crystalline Silicon Heterojunction, *Journal Applied Physics*, v.87, n.5, 2000.
- (4) R.N. Jacobs, A.J. Stoltz, E.W. Robinson, P.R. Boyd, L.A. Almeida, J.H. Dinan and L. Salamanca-Riba, Processing and Characterization of a-Si:H Photoresists for a Vacuum-Compatible Photolithography Process, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 33, No. 6, 2004.
- (6) C.J. Fang, K.J. Gruntz, L. Ley and M. Cardona, F.J. Demond, G. Muller, and S. Kalbitzer, The Hydrogen Content of a-Ge:H and a-Si:H as Determined by IR Spectroscopy, Gas Evolution and Nuclear Reaction Techniques, *Journal of Non-Crystalline Solids* 35 & 36 (1980) 255-260.
- (5) A.A. Langford, M.L. Fleet and B.P.Nelson, W.A. Lanford, N.Maley, Infrared absorption strength and hydrogen content of hydrogenated amorphous silicon, *Physics review B*, V.45, N.3, jun.1992.