

1

Introdução

1.1.

Motivação

À medida que a demanda de energia aumenta, a necessidade de gerar eletricidade por um processo que não afete o meio ambiente se torna imprescindível. A conversão de luz solar diretamente em eletricidade usando dispositivos fotovoltaicos é capaz de gerar energia sem causar alterações ao meio ambiente.

O mercado fotovoltaico de hoje está na ordem de 150MW por ano, fazendo com que seja um mercado importante, mas ainda longe de ser uma contribuição notável no consumo mundial de energia. A principal motivação para o desenvolvimento da energia solar é a eliminação dos combustíveis fósseis com seus efeitos adversos sobre o meio-ambiente, enquanto a principal razão da baixa penetração de fotovoltaicos hoje é o seu alto custo [1].

A taxa de crescimento da indústria fotovoltaica atingiu a média de 21% por ano entre 1982 e 1997, e durante os anos 90 o crescimento aumentou bastante, como mostra a Figura 1. Quase todos os produtores investiram nos últimos anos em facilidades de produção. Novas companhias foram criadas na Europa e Estados Unidos aumentando a capacidade de produção no mundo. O aumento dos últimos anos de produtividade no Japão é notável, com quase 50% ao ano, manufacturando hoje aproximadamente a metade do mercado de fotovoltaicos do mundo. A capacidade atual da produção de célula solar é estimada em 2800000m² de área de células por ano. O potencial de uso para as células solares é enorme. Como os painéis fotovoltaicos não geram emissões durante a operação, os impactos ambientais são associados principalmente com as emissões geradas durante a produção da tecnologia fotovoltaica e com a eliminação dos módulos e das baterias no fim de sua vida útil. A tecnologia mais utilizada da célula é baseada em placas de silício cristalino. Em 1998, a produção de células solares de filme fino respondeu por aproximadamente 14 % de

toda a produção fotovoltaica. Outros 82 % da produção são distribuídos uniformemente entre tecnologias monocristalinas e policristalinas do silício. Outras tecnologias cristalinas tais como o crescimento de fitas e filmes finos de silício contribuíram com aproximadamente 4 % (Figura 2).

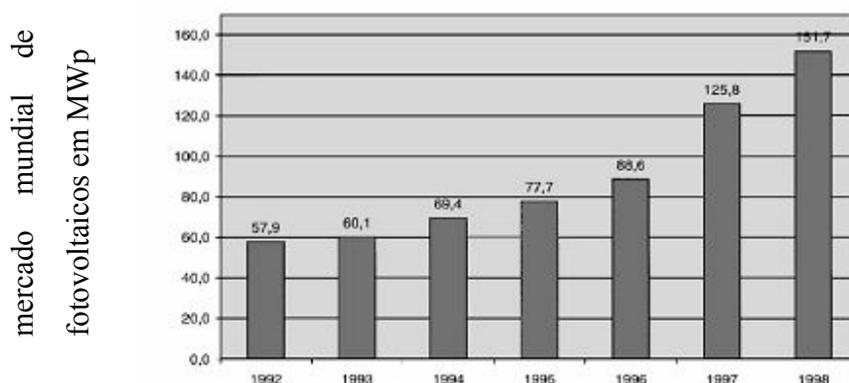


Figura 1 - Desenvolvimento do mercado mundial de fotovoltaicos em MWp[1].

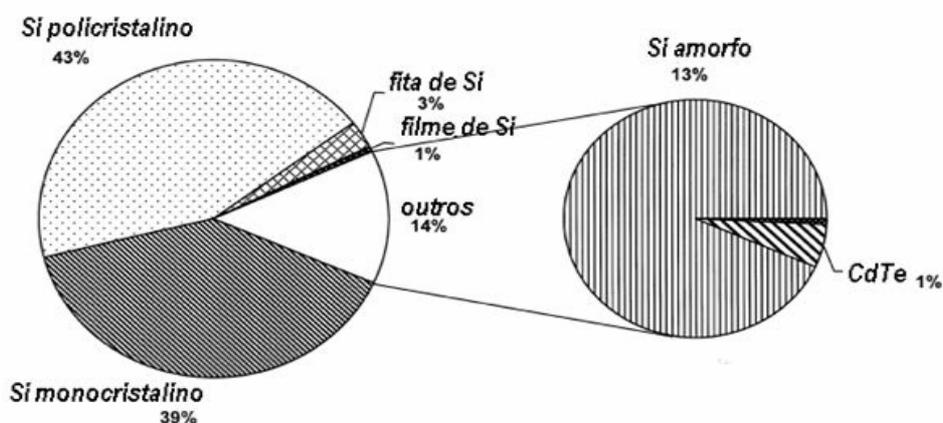


Figura 2 - Mercado mundial de fotovoltaicos de diferentes materiais semicondutores em 1998 [1].

O espectro solar pode ser aproximado por um corpo negro de 5900K. Isto resulta em um largo espectro com faixa que vai do ultravioleta ao infravermelho próximo. Um semicondutor só pode converter com boa eficiência fótons com a energia da banda proibida. Fótons com menor energia não são absorvidos e aqueles com maior energias são reduzidos à energia da banda proibida por termalização. Assim, a Figura 3 apresenta a

curva de eficiência teórica de conversão, passando por um máximo, para algumas células solares do tipo homojunção [1].

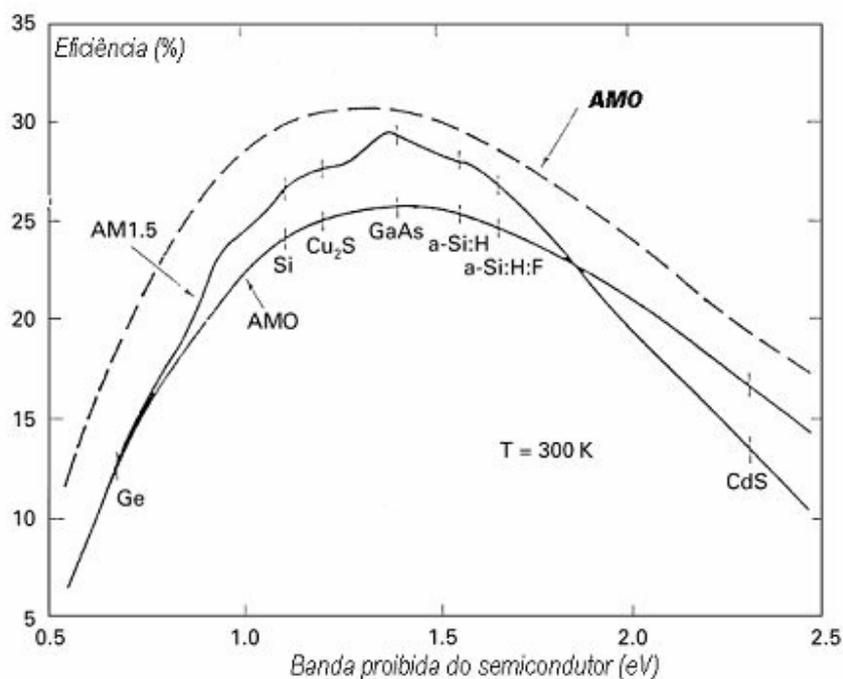


Figura 3 - Eficiência de conversão de materiais de células solares versus banda proibida para células de homojunção [1]¹.

¹ Para obter estes parâmetros em uma forma que permita a comparação com outros pesquisadores, a intensidade da luz deve ser calibrada. Especificamente, a intensidade da luz é comparada ao poder radiante por unidade de área recebida pela Terra à distância média terra-sol (1 sol). Assumindo que não haja atenuação devido aos efeitos atmosféricos da terra, este valor é 135.3 mW/cm^2 . Esta é a referência da radiação de massa de ar zero (ou AM0). Quando considerado o efeito da atmosfera, o sol é atenuado por aproximadamente 30% quando incide perpendicularmente (AM1). Obviamente, este ângulo é zero com o sol diretamente em cima, tendo por resultado AM1. A condição padrão para medir curvas I-V é com a intensidade da luz igual a um sol e uma massa de ar de AM1.5, o que equivale a uma potência de 100 mW/cm^2 ou com o sol a 48.2° sobre as nossas cabeças [10].

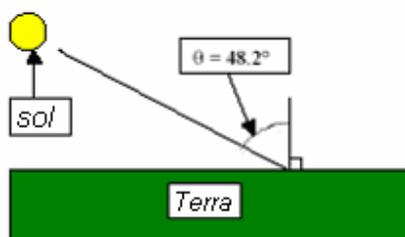
Os requisitos básicos para a célula solar ideal são [1]:

- Banda proibida entre 1,1 e 1,7 eV;
- Estrutura de bandas direta;
- Materiais não tóxicos e facilmente obtidos na natureza;
- Técnica de deposição reprodutível e fácil para produção em grandes áreas;
- Boa eficiência de conversão fotovoltaica
- Estabilidade por longos períodos de uso.

As pesquisas em células solares estão voltadas para a redução dos custos de fabricação e a deposição em substratos de grande área. Alguns materiais, além do silício, voltados a aplicações fotovoltaicas, em estudo, são ligas de a-Si:H, CdTe e Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS).

As barreiras principais da tecnologia de filme fino que necessitam ser superadas completamente são a imagem ruim dos módulos do silício amorfo da primeira geração, devido a eficiência relativamente baixa comparada às tecnologias cristalinas, a toxicidade dos materiais na produção e na eliminação, e a vida útil prevista. Estes cinco problemas devem ser resolvidos para a tecnologia de filme fino se tornar parte principal deste mercado crescente [1].

Para a fabricação de filmes finos de alta qualidade é importante a compreensão dos fundamentos do processo de deposição, do mecanismo de crescimento e da estrutura cristalina dos filmes [2].



O telureto de cádmio (CdTe) está próximo a um material fotovoltaico ideal com relação aos parâmetros de suas células². Ele tem uma banda proibida direta de 1,44 eV próxima ao ótimo e coeficiente de absorção alto, além de seu filme ser de fácil deposição. Alguns laboratórios já obtiveram eficiências acima de 16% [1]. O CdTe absorve acima de 90% dos fótons ($h\nu > 1,44\text{eV}$) na espessura de $1\mu\text{m}$; assim, filmes de 1 a $3\mu\text{m}$ são suficientes para células solares de filme fino [3].

A maior busca atualmente na tecnologia de células de CdTe é a formação de bons contatos ôhmicos de alta estabilidade e de baixo custo de produção. O que possibilita as células de CdTe serem comercialmente viáveis é o preenchimento dos requisitos de eficiência de 10 a 15%, serem fabricadas em alta velocidade de produção e com processos robustos, serem depositadas em substratos baratos com baixo consumo de material e manterem a estabilidade por longo tempo.

A técnica de sublimação em espaço reduzido (CSS - close spaced sublimation) é um dos métodos mais populares para fabricar filmes finos de telureto de cádmio de alta qualidade. Além de produzir filmes reprodutíveis, apresenta uma alta eficiência ($\approx 95\%$) de material evaporado e depositado [4], permitindo produção em linha, com uma velocidade linear elevada de aproximadamente 1 m/min [5]. Uma das principais vantagens do método CSS é a baixa perda de material evaporado em comparação aos métodos de evaporação, pois o vapor de CdTe é confinado a um espaço bem reduzido. Adicionalmente, os filmes assim depositados apresentam elevada taxa de deposição e elevada orientação cristalográfica com propriedades opto-elétricas adequadas [6].

Neste trabalho será usado um método similar ao CSS, mas usando fontes de elementos puros no lugar do composto e condições isotérmicas para o crescimento como no trabalho de Melo et al [7]. Esta proposta de sistema de deposição permite crescer filmes a menores custos por empregar um equipamento simples e uma baixa temperatura de deposição, que também evita algumas reações químicas e subsequente formação de compostos indesejáveis. O método aqui proposto utiliza a co-deposição de elementos ao invés de deposição em camadas, tornando o processo mais rápido e econômico.

² $V_{OC} = 0,811\text{V}$, $J_{SC} = 26,3\text{mA/cm}^2$, $FF = 0,718$, 1 cm^2 , AM 1,5 [4]

As condições de deposição foram escolhidas para permitir a minimização do tempo de deposição e da temperatura de forma a permitir o revestimento de substratos mais baratos como o vidro. A deposição do filme foi realizada em vidros industriais, feitos à máquina. Deve ser lembrado que a presença e a incorporação de impurezas é facilitada devido à escolha de equipamentos menos sofisticados de vácuo imposto pelas necessidades da redução de custo.

No processo de fabricação das células solares de CdTe temos uma etapa importante: a incorporação do oxigênio para aumentar a eficiência do dispositivo. Assim, os filmes de CdTe foram depositados sob atmosfera de oxigênio residual e nitrogênio (catalisador da incorporação do oxigênio), pois o processo a vapor é o tratamento mais reprodutível e fácil de controlar, produzindo os melhores componentes [8]. Dessa forma, a incorporação de oxigênio era feita durante o crescimento do filme.

O tamanho de grão e a densidade dos filmes de CdTe são também parâmetros importantes da célula. A melhora nas propriedades dos filmes de CdTe vem parcialmente de um aumento no tamanho de grão, pois isto implica uma redução da área de contorno de grão, pois estes são centros de recombinação preferencial e uma das causas principais para o pequeno tempo de vida observado em materiais policristalinos.

1.2.

Objetivos

Os objetivos deste trabalho foram:

1. Criar e validar um banco de dados termodinâmicos para CdTe e seus compostos com oxigênio.
2. Desenvolver metodologias de uso da modelagem termodinâmica computacional na modelagem de processos de produção de CdTe e materiais afins.
3. Elaborar um modelo para descrever a deposição de CdTe em ambiente fechado.
4. Montar um sistema para a deposição de CdTe.
5. Desenvolver uma metodologia para a produção de filmes finos de CdTe por evaporação dos elementos puros em espaço fechado.

6. Validar a deposição com uma caracterização preliminar microestrutural dos depósitos formados através de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM).