

DIA MUNDIAL DOS MATERIAIS 2008
1ª MENÇÃO HONROSA SPM

CÉLULAS SOLARES DE SILÍCIO MICRO/NANOCRISTALINO

LÚCIA P. GOMES

CENIMAT/I3N, Departamento de Ciência dos Materiais, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade
Nova de Lisboa e CEMOP/UNINOVA
Campus da Caparica, 2829-516 Caparica, Portugal.
lig10801@fct.unl.pt

ABSTRACT: The present work aims to the production and characterization of amorphous (a-Si:H)/microcrystalline silicon based semi-transparent solar cells for windows application.

The produced solar cells structure is as follows: *glass/TCO/p/i'/i/n/metal*. The semiconductor layers *p*, *i'*, *i* e *n* were obtained by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) of 27.12MHz for the intrinsic *i* layer and 13.56MHz for the remaining layers. The *i'* layer is a buffer layer that prevents the diffusion of impurities from the *p* layer to the intrinsic layer.

Gallium doped Zinc oxide was used as the transparent conductor oxide (TCO) due to its chemical stability and natural surface texture.

After process optimization, the transparent solar cells were produced and characterized. Patterns/geometries to produce these devices were initially studied on 4x4 cm² substrates in order to insure at least 50% of transmittance. The techniques used to define the cells patterns were photolithography, chemical and dry etching.

Taking into account the results obtained (characterization), process cost and reliability, the geometry for production of semi-transparent solar cells on 10x10 cm² substrates was defined.

At the final stage of this project, a prototype of a window with an incorporated 10x10 cm² semi-transparent solar cell was produced. The combination of the semi-transparent solar cell with an electrochromic window proved to be the greatest challenge of the whole process.

Keywords: semi-transparent solar cells; $\mu\text{c}/\text{nc}$ silicon; amorphous silicon, intelligent windows.

RESUMO: Este trabalho teve por objectivo produzir e caracterizar células solares semi-transparentes de silício amorfo (a-Si:H) /microcristalino para aplicação em janelas.

As células solares produzidas têm a seguinte estrutura: *vidro/TCO/p/i'/i/n/metal*. As camadas semicondutoras *p*, *i'*, *i* e *n* foram produzidas por deposição química de vapores assistida por plasma (PECVD – Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) de 27,12 MHz (camada intrínseca – *i*) e de 13,56 MHz (camadas *p*, *i*, e *n*). A camada *i'* é uma camada de bloqueio (buffer layer) à difusão de impurezas da camada *p* para a camada intrínseca.

O TCO (transparent conductor oxide) usado foi o óxido de zinco dopado com gálio (GZO), devido à sua estabilidade química e à sua textura natural de superfície.

Após optimização do processo, seguiu-se a produção e caracterização de células solares semitransparentes. Inicialmente estudaram-se padrões e geometrias para produzir células solares semi-transparentes em substratos de 4x4 cm², de modo a garantir uma transmitância nunca inferior a 50%. Para se obter a geometria pretendida na célula foram utilizadas as técnicas de fotolitografia, erosão química via húmida e via seca.

Tendo em conta os resultados da caracterização das células, da transmitância e ainda da fiabilidade e custo do processo, foi definida a geometria/padrão para produção de células semi-transparentes em substratos de 10x10 cm².

Com o culminar do trabalho foi realizado um protótipo com a incorporação da célula semi-transparente de 10x10 cm² no caixilho de uma janela. A produção de um demonstrador de uma janela inteligente, resultante da integração da célula solar semi-transparente com uma janela electrocrómica, foi um grande desafio deste trabalho.

Palavras chave: células solares semi-transparentes; silício microcristalino, silício nanocristalino, silício amorfo, janela inteligente.

1. INTRODUÇÃO

O silício é, desde há muito, o material semiconductor mais utilizado tendo as mais diversas aplicações [1]. Tal facto não pode ser dissociado da sua presença na crosta terrestre, sendo o segundo elemento mais abundante, logo a seguir ao oxigénio [2].

O silício é um elemento de ligação covalente, com estrutura de coordenação tetraédrica, onde cada átomo se encontra ligado a quatro átomos vizinhos. Caso os átomos estejam ordenados de forma periódica, origina um sólido com uma rede cristalina, onde a ordem se mantém a longa distância – silício cristalino. O silício amorfo distingue-se do silício cristalino por não possuir esse arranjo periódico dos seus átomos.

O silício amorfo puro é um material que em princípio apresenta propriedades optoelectrónicas inadequadas à sua aplicação em dispositivos, devido ao elevado número de defeitos (ligações flutuantes) e tensões internas provocadas pela distorção da rede cristalina [3] [4]. No entanto, no silício amorfo hidrogenado o hidrogénio vai compensar essas ligações, dando origem a um material com melhores propriedades optoelectrónicas.

A adição de hidrogénio, para além de compensar as ligações flutuantes, permite também aliviar as tensões mecânicas internas, criando espaço para que os átomos de silício se possam organizar melhor, originando uma diminuição de defeitos e consequentemente uma melhoria das propriedades optoelectrónicas do material (figura 1).

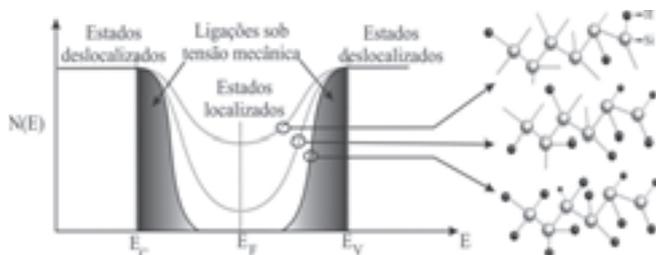


Fig. 1. Distribuição de estados localizados no hiato nos semicondutores amorfos com diferentes níveis de compensação das ligações flutuantes por átomos de hidrogénio [5].

O silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) e as suas ligas têm sido largamente estudados nos últimos anos em diversos laboratórios de todo o mundo pelas suas propriedades únicas. Além da possibilidade de dopagem, o a-Si:H apresenta alguns fenómenos comuns aos semicondutores cristalinos, como por exemplo, espectro de absorção relativamente abrupto, transporte eléctrico activado termicamente, fotoluminescência, fotocondutividade, entre outros. Estas características tornaram o a-Si:H um dos materiais mais promissores para a produção de dispositivos de filmes finos como fotodetectores, detectores de radiação, transístores de efeito de campo, e na geração de energia eléctrica pelo aproveitamento da radiação solar (células fotovoltaicas de baixo custo).

Uma célula solar é um dispositivo electrónico que tira partido da capacidade do semiconductor de que é feita convertendo os fotões em portadores de carga [5].

A esse fenómeno dá-se o nome de efeito fotovoltaico, processo através do qual a radiação electromagnética é convertida em energia eléctrica. O fenómeno foi originalmente descoberto por Becquerel em 1839, quando um de dois eléctrodos imersos numa solução electrolítica se iluminou, tendo ocorrido uma tensão entre os eléctrodos [6].

O efeito fotovoltaico dá-se em materiais semicondutores (neste caso é o silício), que se caracterizam pela presença de bandas de energia, onde é permitida uma banda de valência totalmente “preenchida” por electrões e uma banda de condução totalmente “vazia” (a $T=0K$). Um electrão localizado na banda de valência, absorvendo a energia de um fotão, pode ser excitado para a banda de condução. Contudo e na ausência de forças exteriores, o electrão volta ao seu estado fundamental de energia, emitindo um fotão de menor energia – princípio de conservação de energia [5].

Numa célula de silício cristalino, o campo eléctrico interno é originado numa junção PN, através da introdução de dopantes com concentração controlada e selectiva no material semiconductor (Si). As impurezas mais vulgarmente utilizadas são o fósforo (semiconductor do tipo n) e o boro (semiconductor do tipo p).

Na junção, os electrões livres do lado n passam para o lado p onde encontram os buracos que os capturam; isto faz com que haja uma acumulação de electrões no lado p, tornando-o electricamente negativo e uma redução de electrões do lado n, que o torna electricamente positivo. Estas cargas aprisionadas dão origem a um campo eléctrico permanente que dificulta a passagem de mais electrões do lado n para o lado p. Este processo alcança um equilíbrio quando o campo eléctrico forma uma barreira capaz de segurar os electrões livres remanescentes no lado n.

Nas células de silício amorfo hidrogenado, devido ao facto do material possuir defeitos, qualquer impureza que se difunda no material vai ser sempre incorporada gerando uma corrente de recombinação bastante elevada. As impurezas de um lado e de outra da junção seriam sempre compensadas. Para tal não acontecer, é necessário existir uma junção PIN, em que é introduzida uma camada intrínseca (i) entre as camadas tipo p e tipo n (figura 2).

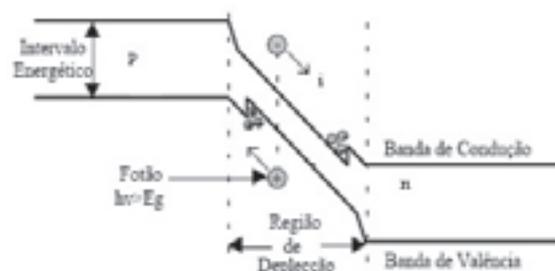


Fig. 2. Esquema ilustrativo duma junção PIN [7].

A camada intrínseca tem um baixo nível de estados localizados, impedindo a recombinação entre as camadas dopadas. A espessura da camada *i* deve ser tal que permita a sua depleção, ou seja, a espessura da camada *i* corresponde à região de depleção entre as camadas *p* e *n*, de modo a formar um campo eléctrico interno que vai separar e colectar os pares electrão - buraco através das camadas *p* e *n* [5].

Uma das maiores dificuldades na implantação comercial das células de a-Si é o baixo rendimento, que se deve entre outros factores, à degradação da eficiência sofrida pelas células devido ao efeito de Staebler-Wronski. Este efeito está relacionado com as ligações fracas de Si-H que, com a incidência prolongada da luz, quebram e dão origem a defeitos que servem como armadilhas aos portadores fotogerados sendo responsáveis pela diminuição da corrente e consequentemente do rendimento.

Diversos estudos sobre a eliminação ou atenuação desta degradação têm sido efectuados e estão focalizados principalmente em materiais de fase mista, uma mistura de pequenos cristais de silício cristalino incorporados numa matriz amorfa. Este material bifásico é denominado de silício micro ($\mu\text{c-Si:H}$) ou nanocristalino (nc-Si:H) consoante o tamanho dos cristalitos, sejam micro ou nano cristais, respectivamente [8] [9]. Tal é conseguido com elevadas diluições do gás em hidrogénio utilizado no processo. A figura 3 mostra um diagrama onde se pode verificar a morfologia dos cristais dependendo da diluição em hidrogénio.

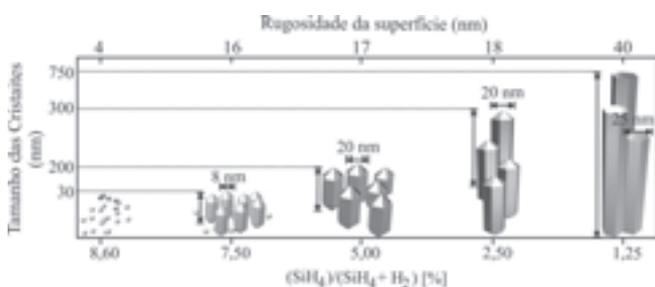


Fig. 3. Diagrama da influência da diluição de hidrogénio na morfologia e tamanho de grão das películas [5].

A elevada diluição em hidrogénio limita a taxa de deposição para frequências baixas (13.56MHz), podendo este facto ser minimizado ao usar uma frequência mais elevada [8]. Ao longo deste trabalho, nas deposições das películas de silício intrínseco realizadas foi utilizado um gerador de rádio frequência de 27,12 MHz.

As propriedades físicas do silício micro/nanocristalino assemelham-se às do silício cristalino ou multicristalino, superando as propriedades do silício amorfo, nomeadamente: uma maior estabilidade da célula sob radiação solar; um elevado coeficiente de absorção na região do visível e infravermelho próximo [3].

Na tabela I apresentam-se algumas características ópticas do a-Si:H e do $\mu\text{c-Si}$.

Tabela 1 – Propriedades optoelectrónicas do a-Si:H comparativamente ao $\mu\text{c-Si}$ [10].

Características	Material	
	a-Si:H	$\mu\text{c-Si}$
E_{op} (eV)	1,7-1,8	1,4-2,4
t_d	não directa	indirecta
E_a (eV)	0,8-0,9	0,13-0,38
C_H (%)	9-17	9-15
N_{DOS} (cm^{-3})	6×10^{15} - 10^{16}	2×10^{15} - 2×10^{16}
σ_d ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	1×10^{-11} - $2,7 \times 10^{-9}$	8×10^{-8} - 4×10^{-6}
$p < \epsilon_2 >$ (eV)	3,4-3,5	~4,2

No nc-Si:H e $\mu\text{c-Si:H}$ verificou-se uma menor degradação devido ao efeito de Staebler-Wronski relativamente ao a-Si:H. Estudos recentes demonstram que quando a película é constituída por pequenos cristalitos numa matriz amorfa, o material torna-se mais absorvente enquanto ao mesmo tempo degrada pouco devido à natureza cristalina [10] [11].

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O trabalho prático realizado na produção das células solares efectuou-se numa câmara limpa de classe 10000 partículas/ cm^2 , no *Center of Excellence in Microelectronics Optoelectronics and Processes* (CEMOP), situado no campus da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

As células solares foram depositadas sobre vidros de dimensão 4cmx4cm. A produção das células inicia-se com a camada de TCO (GZO), o qual é depositado por pulverização catódica.

Posteriormente é depositada a junção PIN de silício amorfo micro/nanocristalino através da técnica de deposição química de vapores assistida por plasma de rádio frequência – rf PECVD.

O contacto posterior utilizado é metálico (Alumínio e Prata), produzido por evaporação térmica assistida por feixe de electrões. A figura 4 esquematiza as células solares produzidas neste trabalho.

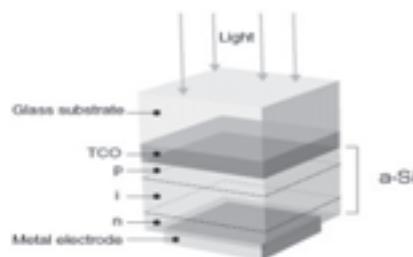


Fig. 4. Esquema da constituição de uma célula solar de silício micro/nano-cristalino realizada neste projecto.

As camadas p, i e n de todas as células solares realizadas foram produzidas RF-PECVD, (*Radio Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*).

A primeira camada a ser depositada é a camada tipo p, que é formada a partir de uma mistura do gás silano (SiH_4) com um gás dopante, o trimetil-boro $[(\text{CH}_3)_3\text{B}]$. Esta camada frontal deve ser suficientemente condutora e possuir um hiato óptico elevado e próximo do hiato óptico do TCO de modo a transmitir o máximo de fótons para a camada i.

A camada intrínseca (i) é formada a partir do gás silano (SiH_4) diluído em hidrogénio (H_2), é responsável pela geração de portadores e deve possuir poucos defeitos (ligações flutuantes) e ter uma fotossensibilidade elevada.

A camada tipo n é formada a partir de uma mistura do gás silano (SiH_4) com gás fosfina. Esta película deve ter uma condutividade elevada para colectar os portadores de carga gerados pela camada intrínseca. Além disso o seu hiato óptico deve ser um pouco superior ao da camada intrínseca, para assim poder transmitir novamente para a camada i alguns fótons reflectidos pelo contacto posterior (metal).

O contacto posterior da célula solar após a junção PIN é de alumínio (Al) por ser um material de baixo custo e foi depositado por evaporação térmica assistida por canhão de electrões. Por vezes este contacto final pode ser constituído por uma camada intermédia de prata (Ag), pois esta tem uma elevada reflectância, reflectindo a luz que atravessou a junção e não foi convertida nesta, aumentando assim a eficiência da célula solar. A figura 5 mostra uma fotografia de uma célula solar produzida e metalizada em toda a sua área.



Fig. 5. Célula solar metalizada em toda a área.

As células solares semi-transparentes são obtidas retirando parte do metal ficando padrões pré-definidos. Neste trabalho esses padrões foram definidos por fotolitografia.

A fotolitografia é o processo que permite transferir um padrão microscópico para uma superfície a partir de uma máscara, através da incidência de radiação ultra-violeta, que incide numa substância fotossensível (fotorezista). A figura 6 apresenta os padrões das máscaras inicialmente estudadas e desenhadas no software *corelDraw* para a obtenção de células solares semi-transparentes (de dimensão 4cmx4cm).

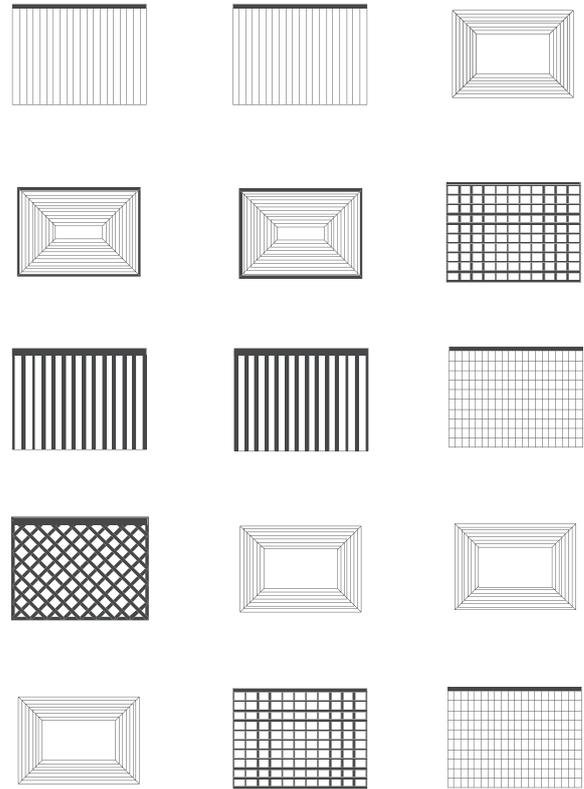


Fig. 6. Padrões das máscaras utilizadas na fotolitografia das células semi-transparentes

Após definido o padrão/ geometria na célula com o fotorezista, mergulha-se esta numa solução de ataque do alumínio, que irá removê-lo das zonas não desejadas. Removido o metal, procede-se à erosão seca do silício.

O processo de erosão seca, também denominado erosão por plasma, consiste na remoção selectiva do silício depositado na etapa de PECVD. O gás utilizado neste processo foi o SF_6 . Esta técnica permite uma elevada anisotropia no ataque à superfície e apenas será removido a parte do silício não coberta pelo alumínio.

Na figura 7 apresentam-se duas células solares semi-transparentes de dimensão 4cmx4cm.

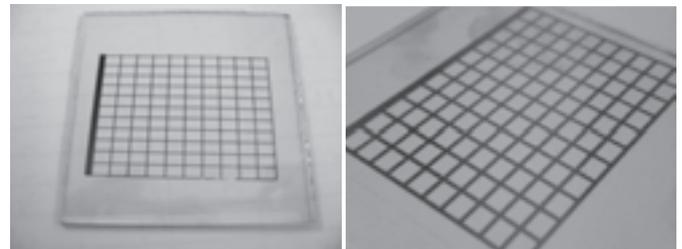


Fig. 7. Células solares semi-transparentes produzidas de dimensão 4cmx4cm.

As células produzidas apresentam uma transmitância da ordem dos 50%. Quando estas são colocadas numa janela, a visibilidade para o exterior é suficiente para observar a paisagem, como ilustra a figura 8.



Fig. 8. Fotografias da vista exterior de uma habitação, através de células solares semi-transparentes produzidas, coladas no vidro da janela.

3. APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS

A caracterização das células solares semi-transparentes consistiu na determinação da curva característica I-V e da resposta espectral.

A curva I-V é obtida utilizando um simulador solar nas condições padrão AM1.5. Os parâmetros obtidos são: potência máxima (P_m), tensão e corrente de potência máxima (V_{mp} , J_{mp}), tensão de circuito aberto (V_{oc}) e densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}).

O factor de forma é uma grandeza que expressa o desvio da curva característica $J \times V$ relativamente ao ideal:

$$FF = \frac{P_m}{J_{sc} \cdot V_{oc}} = \frac{J_m \cdot V_m}{J_{sc} \cdot V_{oc}}$$

A eficiência da célula é determinada por:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{in}}$$

onde P_{in} representa a potência luminosa incidente no dispositivo.

A figura 9 apresenta a curva característica I-V obtida para uma célula solar semi-transparente de dimensão 4cmx4cm, assim como os parâmetros eléctricos da célula.

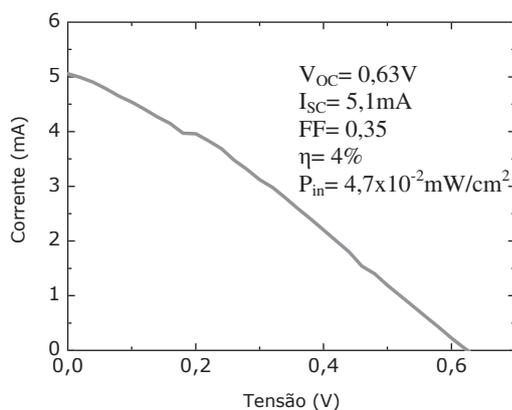


Fig. 9. Curva I-V de uma célula solar produzida de dimensão 4cmx4cm.

A resposta espectral (RE) da célula solar quantifica o desempenho que esta possui em converter a radiação incidente em fotocorrente para cada comprimento de onda.

A Figura 10 apresenta a curva da resposta espectral obtida para a célula apresentada na Figura 9. Os resultados mostram que se obtém uma resposta máxima de 0.28 A/W para os comprimentos de onda entre os 480 a 530nm.

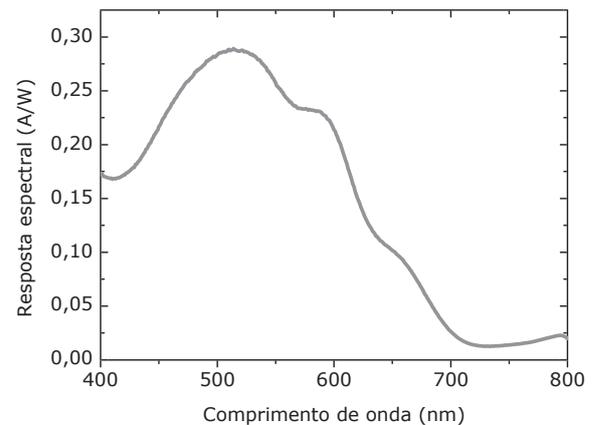


Fig. 10. Curva da resposta espectral da célula solar semi-transparente apresentada na figura 9.

A qualidade electrónica da camada i é muito dependente do tipo de ligações flutuantes existentes no material. Este tipo de ligações pode ser determinado através da técnica de infravermelho por transformadas de Fourier (FTIR). As ligações Si-H são preferíveis às Si-H₂. A predominância das ligações Si-H está relacionada com um filme mais compacto e por consequência com menor densidade de defeitos. Na figura 11 apresenta-se o espectro de absorção para as camadas intrínsecas de a-Si:H e μ c-Si produzidas.

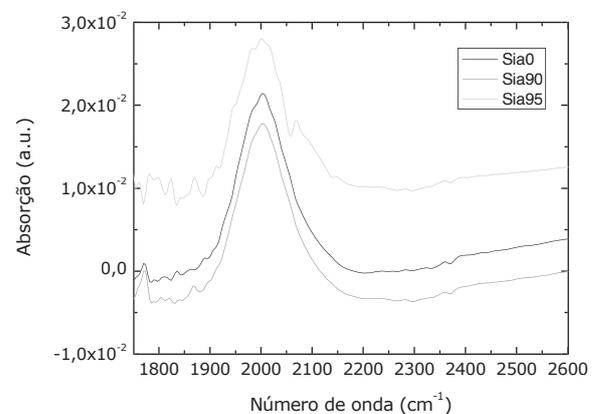


Fig. 11. Gráfico obtido pela técnica de FTIR.

As ligações Si-H têm uma frequência de vibração correspondente a aproximadamente 2000cm⁻¹ e as Si-H₂ a 2100cm⁻¹. No caso das amostras intrínsecas usadas no fabrico das células verifica-se que apenas existem ligações do tipo Si-H o que indicia ser um material de muito boa qualidade electrónica.

A morfologia das células foi observada por microscopia electrónica, SEM. As imagens da figura 12 mostram os materiais constituintes das células produzidas como o alumínio, o silício e o TCO, bem como do corte transversal de uma célula.

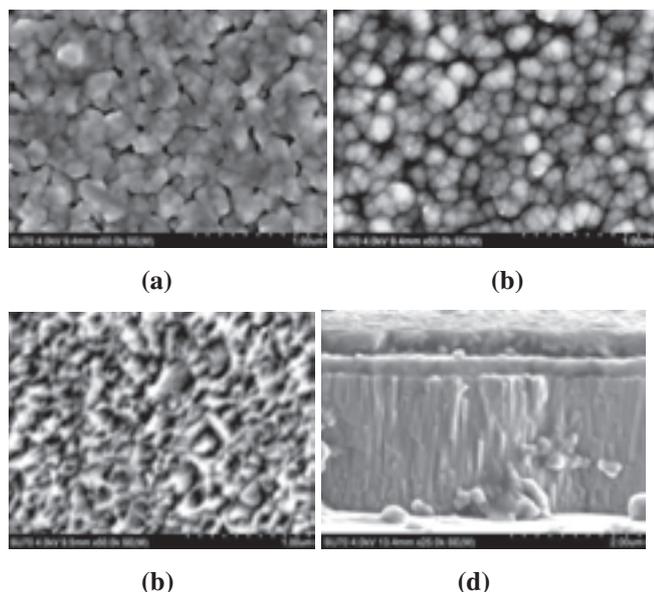


Fig. 12. Morfologia da superfície do: **a)** Alumínio; **b)** Silício; **c)** GZO; **d)** Secção transversal de uma célula solar semi-transparente.

4. CONCLUSÕES

Portugal é um dos países da Europa com maior potencial de aproveitamento de energia solar (média superior a 2500 horas de sol por ano), podendo esta ser utilizada de forma passiva ou activa.

O objectivo deste trabalho foi o de demonstrar a viabilidade da produção de células semi-transparentes para aplicação em janelas. Para tal estudaram-se, desenvolveram-se e produziram-se células solares semi-transparentes em substratos vítreos de 4cmx4cm, nas quais se obteve as seguintes características:

Factor de forma, $FF=0,35$; Tensão de circuito aberto, $V_{oc}=0,63V$; Corrente de circuito, $I_{sc}=5,1mA$; Eficiência, $\eta=4\%$; e com uma resposta espectral que ronda os $0.30A/W$ para os comprimentos de onda entre 500nm e 550nm.

Obviamente as células solares semi-transparentes apresentam uma área absorvente reduzida que como tal diminui também a potência gerada.

Estas células combinam a transparência, a estética, a geração de energia fotovoltaica e diferentes aplicações, podendo substituir as vidraças das grandes estruturas industriais ou entrepostos. Para além disso é possível produzir células com os padrões desejados, resultando num vasto leque de escolhas para os decoradores e arquitectos empregarem cada vez mais nas habitações particulares de modo maximizar a auto-suficiência energética destas.

Uma aplicação recente é a integração em edifícios (BIPV – building integrated Photovoltaic); a integração de painéis fotovoltaicos transparentes na envolvente dos edifícios (paredes, telhados e janelas) pode representar reduções de custos energéticos e construtivos.

A figura 13 mostra duas das células solares semi-transparentes produzidas de dimensão 10cmx10cm.



Fig. 13. Células solares semi-transparentes de dimensão 10cmx10cm.

O trabalho culminou com a realização de um protótipo, no qual células semi-transparentes de dimensão 10cmx10cm são integradas numa janela de pequenas dimensões (caixilho), apresentado na figura 14.

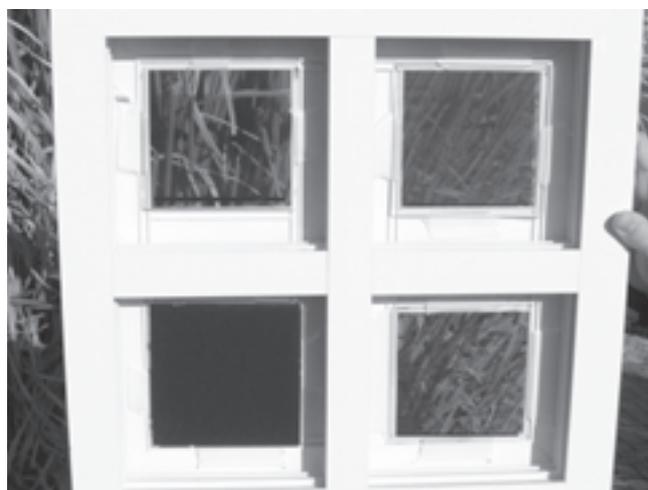


Fig. 14. Janela de pequenas dimensões constituída por quatro células solares semi-transparentes (10cmx10cm), com diferentes padrões.

Por último, foi também realizado um protótipo de uma janela inteligente. Neste protótipo, uma célula solar semi-transparente é integrada com uma janela electrocrómica, auto-alimentada pela célula solar (figura 15).

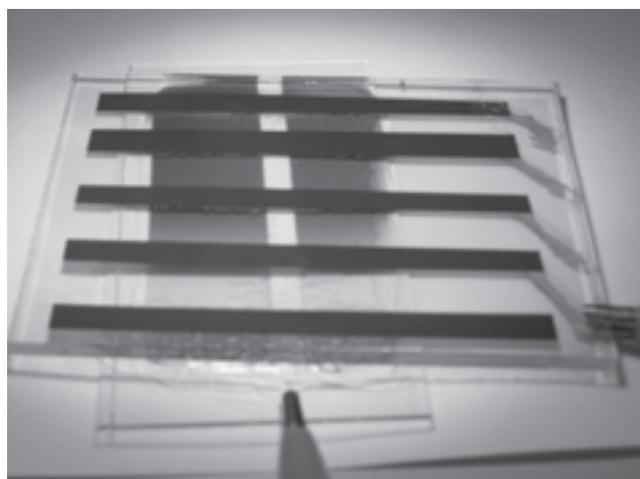


Fig. 15. Fotografia da “janela inteligente” no estado colorido.

5. AGRADECIMENTOS

A autora agradece as facilidades concedidas para a realização do trabalho de investigação conducente à dissertação de Mestrado que decorreu nos laboratórios do CENIMAT/CEMOP pertencentes ao Departamento de Ciências de Materiais da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] <http://www.aream.pt> (acedido em Novembro de 2007)
- [2] <http://pt.wikipedia.org/wiki> (acedido em Novembro de 2007)
- [3] "Semicondutores Amorfos," Universidade Nova de Lisboa **Apontamentos de aulas** (2002).
- [4] Hugo Águas, "Influência da Configuração dos Eléctrodos de R.F. de um Reactor de PECVD nas Propriedades dos Plasmas," FCT-UNL **Tese de Mestrado** (1999).
- [5] Leandro Raniero, "Produção e Caracterização de Células Fotovoltaicas de Silício Nano-Estruturado produzido por plasma de 27,12MHz," **Tese de Doutoramento**, FCT-UNL (2005).
- [6] R. F. Martins, "A Conversão de Energia de Origem Fotovoltaica Baseada em Células Solares de Silício Monocristalino; Policristalino; Amorfo," FCT-UNL (1985).
- [7] Rui M.G.Castro, "Energias Renováveis e Produção Descentralizada," Secção de Energia, IST (2007).
- [8] R. W. Miles, "Photovoltaic solar cells: Choice of materials and production methods," *Vacuum* **80** (10), 1090-1097 (2006).
- [9] A. M. Ali and S. Hasegawa, "Effect of hydrogen dilution on the growth of nanocrystalline silicon films at high temperature by using plasma-enhanced chemical vapor deposition," *Thin Solid Films* **437** (1-2), 68-73 (2003).
- [10] T. Matsumoto, M. Kondo, S. V. Nair et al., "Inverted Staebler-Wronski effect in nanocrystalline silicon," *Journal of Non-Crystalline Solids* **227**, 320-323 (1998).
- [11] S. Halindintwali, D. Knoesen, R. Swanepoel et al., "Improved stability of intrinsic nanocrystalline Si thin films deposited by hot-wire chemical vapour deposition technique," *Thin Solid Films* **515** (20-21), 8040-8044 (2007).