

# Células HJSi de Baixo Custo

## Do refino de SiGM a heterojunções

Rio 6 – 16-17 Novembro  
2006

***MATERIA – SOLAR***



# ***Energia Solar Fotovoltaica P&D CEMIG-CETEC***

## **REFINO DO Si**

### ***MATERIA – SOLAR***



# Sumário

- P&D Célula Baixo Custo (P&D 012)
  - Purificação Si – Etapa I
    - Tecnologias de purificação bárbaro
    - Rota de desenvolvimento
  - Células HJ Si
    - Tecnologias de preparo
    - Rota de desenvolvimento
- Próximos Passos (P&D 127)
  - Desenvolvimento tecnológico para processamento piloto



# *P&D 12: Strategic goals*

- Develop Technologies for Si based solar cells production;
  - Refine MGSi;
  - Develop processing of photovoltaic thin films;
- Team Development.



# *P&D 12: Facilitadores*

- Sinergismos entre acoes para refino de Si e tecnologias de filmes finos;
- Co-gestão tecnológica e estratégica de uma grande empresa do setor de energia.



# ***P&D 12: Purificação de Si - Etapas***

Produção de precursores de alta pureza

- Cloração de Si-Grau Metalurgico, em escala de laboratorio

Redução de clorosilanos

- Producao do Si-Grau Solar, em estado solido, em escala de laboratorio





CATEGORIAS DE SILÍCIO	LIMITES DE IMPUREZAS ELETRICAMENTE ATIVAS					
<b>HIPERPURO</b> <b>G. ELETRONICO</b> <b>G. SOLAR</b> <b>G. QUÍMICO</b>						
<b>G. METAL.</b>						
<b>Porcentagem Atômica</b>	1	$10^{-2}$	$10^{-4}$	$10^{-6}$	$10^{-8}$	

Si Grau solar: < 100 ppm (0,01%)

## Especificacoes Si (Dissertacao Cintia; rel. equipe Refino 06)



Impurity	MG-Si	UMG-Si	SoG-Si
B	15-50	<30	<1
P	10-50	<15	<5
O	3000	<2000	<10
C	100-250	<250	<10
Fe	2000	<150	<10
Al	100-200	<50	<2
Ca	100-600	<500	<2
Ti	200	<5	1
Cr	50	<15	1

# Metallurgical Grade Silicon Production

**Carbothermic reduction of quartz in arc furnaces**

**Country: Main countries for production:**

**USA, Europe, SUSA, Europe, South Africa, Brazil, Australia, China.**

**Purity 98,5 up to 99,5%**

**Production: Production: About 1 Million tons per year, mainly in countries with cheap electricity, coal and quartz deposits**

**Price: Price: Average 1,0 to 2,5 \$/kg, depending on quality, purity and particle size**

**Main Application: Main Application: Production of Silicones**

**High purity Silicon for Electronic and Solar application**

**Alloying of Aluminium**

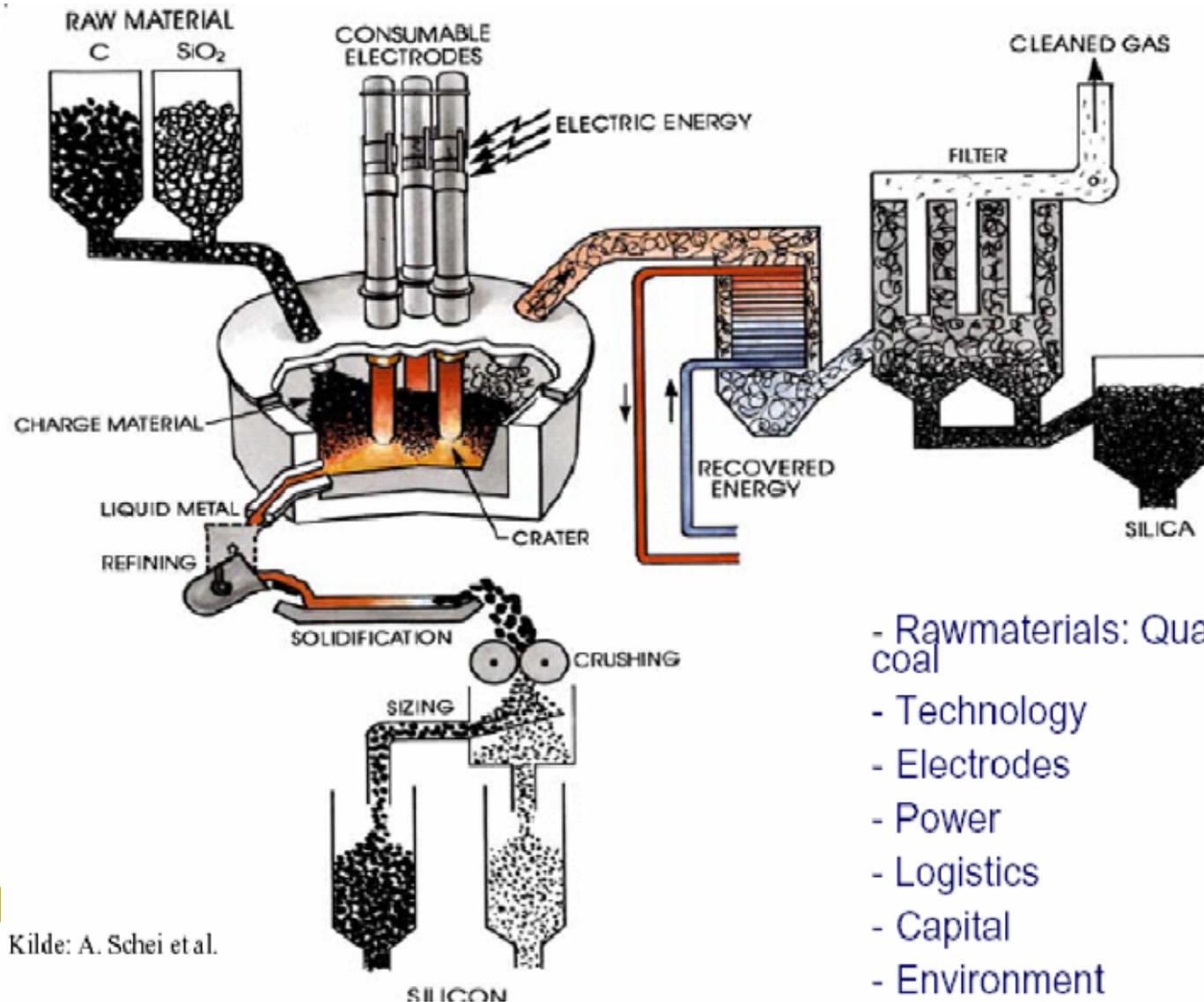
**Deoxidation of steel**



**Typical Impurities - Iron, Aluminium, Calcium, Magnesium - mainly as**



# Metallurgical Grade Si – Carbothermic Process



- Rawmaterials: Quartz and coal
- Technology
- Electrodes
- Power
- Logistics
- Capital
- Environment

# Highpurity Polysilicon

## Chemical processing

Siemens method - gaseous phase deposition reaction method

Thermal decomposition method (methane)

Fluidized bed method

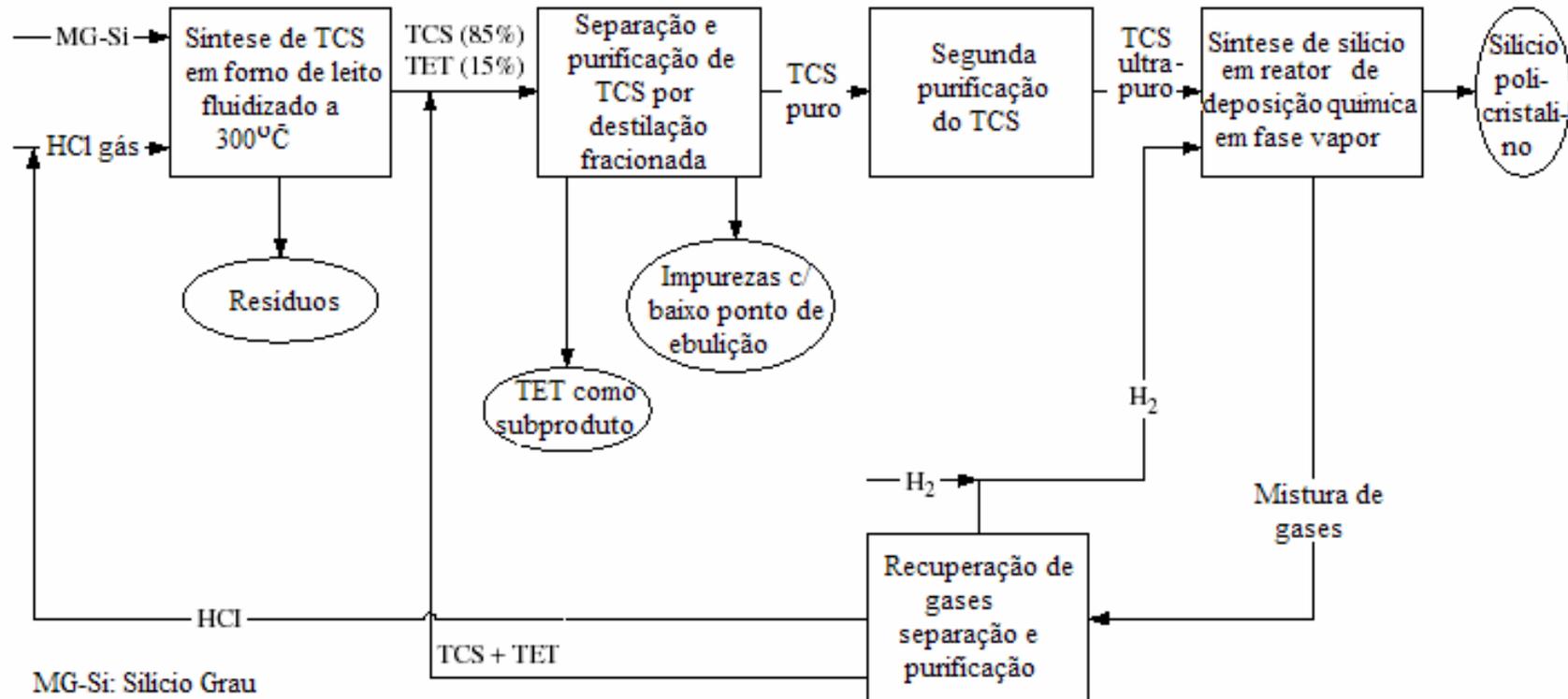
## Physical purification

Float-zone purification method (FZ)    Single crystal Silicon method (CZ)

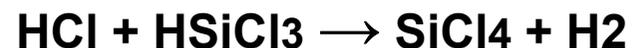
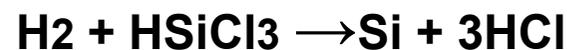
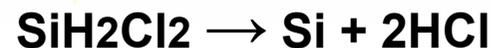
Directional solidification polysilicon ingot method (casting method)



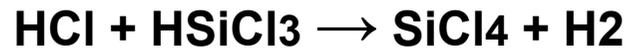
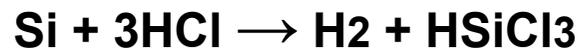
# Highpurity Polysilicon – Modified Siemens



MG-Si: Silício Grau Metalúrgico  
 TCS: Triclorosilano  
 TET: Tetraclorosilano



# Composição dos Clorossilanos (ppm)



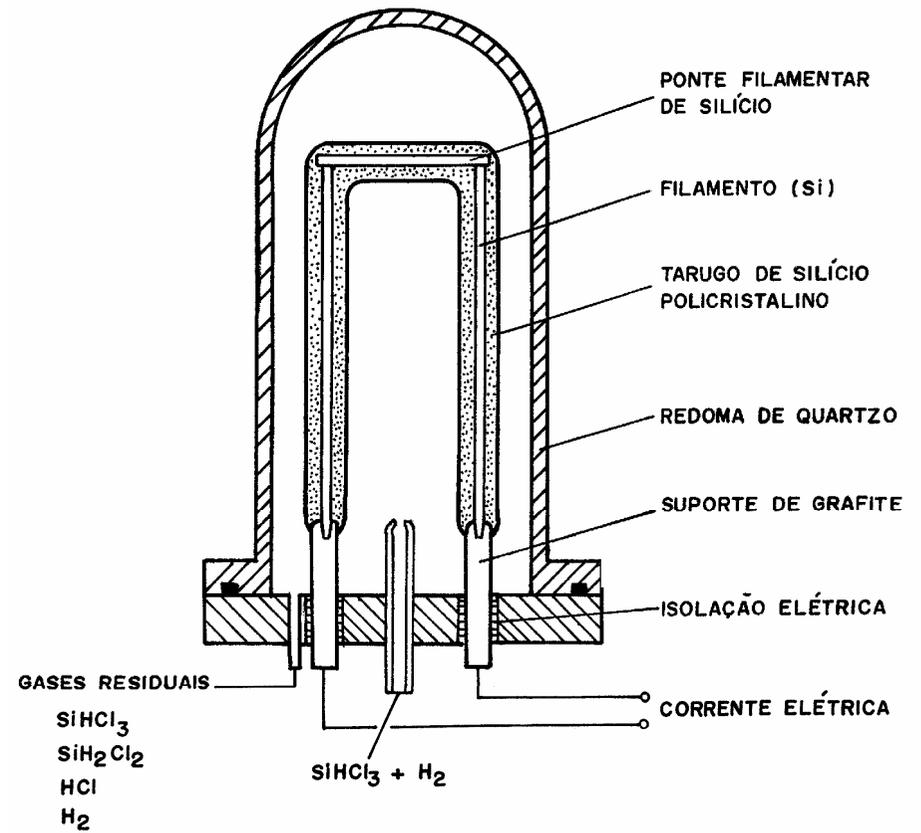
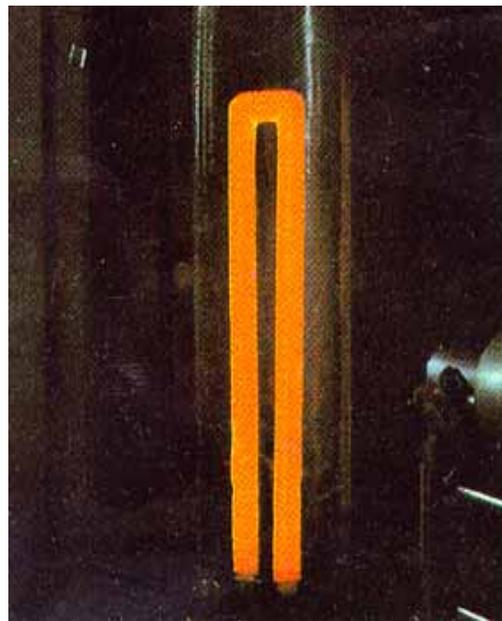
TEMPERATURA (°c)	B	As	P	Mg	Na	Fe	Al	Ti
300	0.0420	0.0122	0.0008	1.6855	2.9330	1.5373	1.0565	2.5034
350	0.0282	0.0547	0.6215	2.0555	4.9555	3.2288	3.0305	6.8369
400	0.0216	0.0228	0.2700	2.8845	8.4060	3.5963	8.0790	3.1787



Fonte: Cíntia Gonçalves, dissertação de mestrado. REDEMAT.  
CETEC. 2003



# Poli-silício



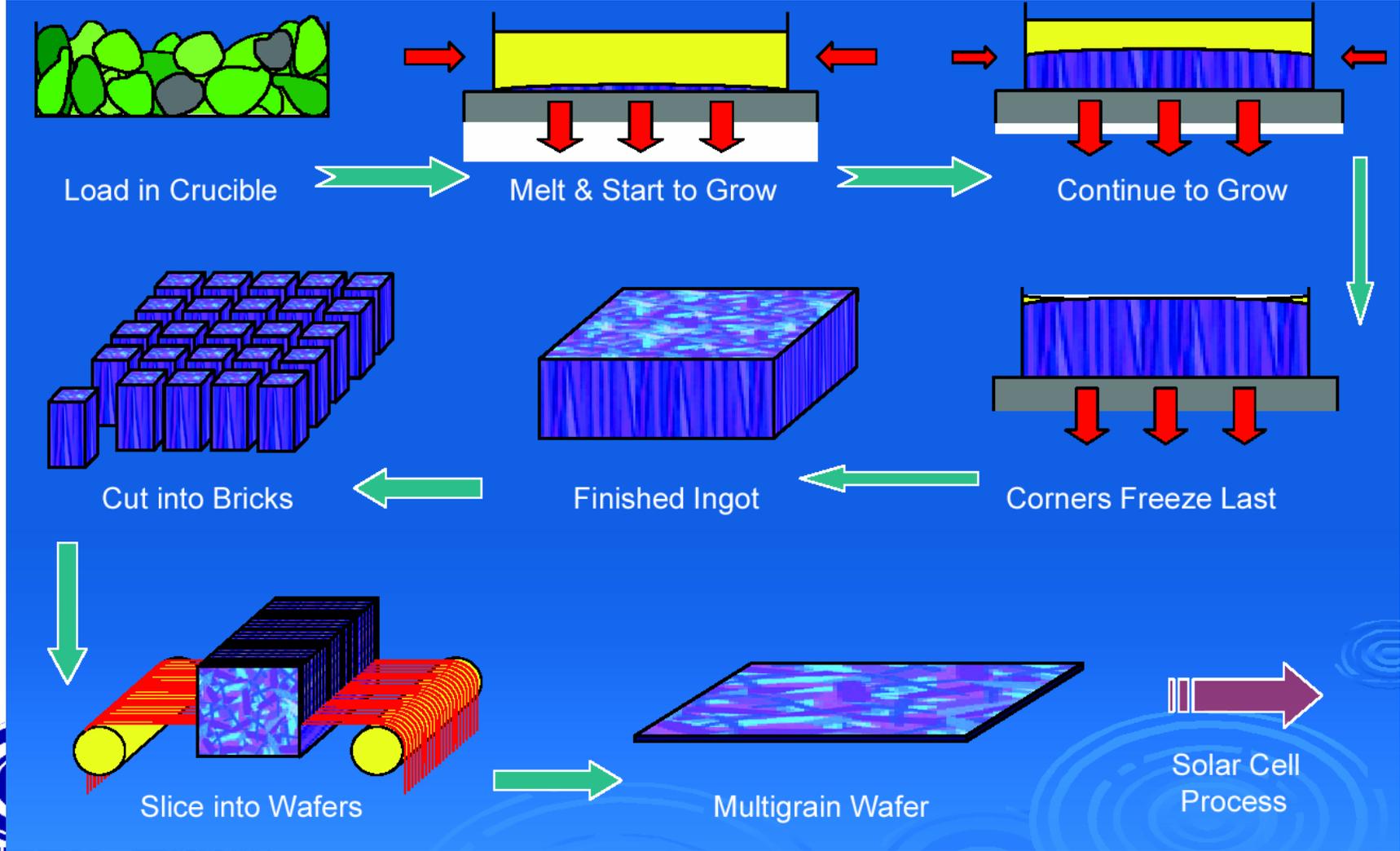
# Poli-Silício, EDS

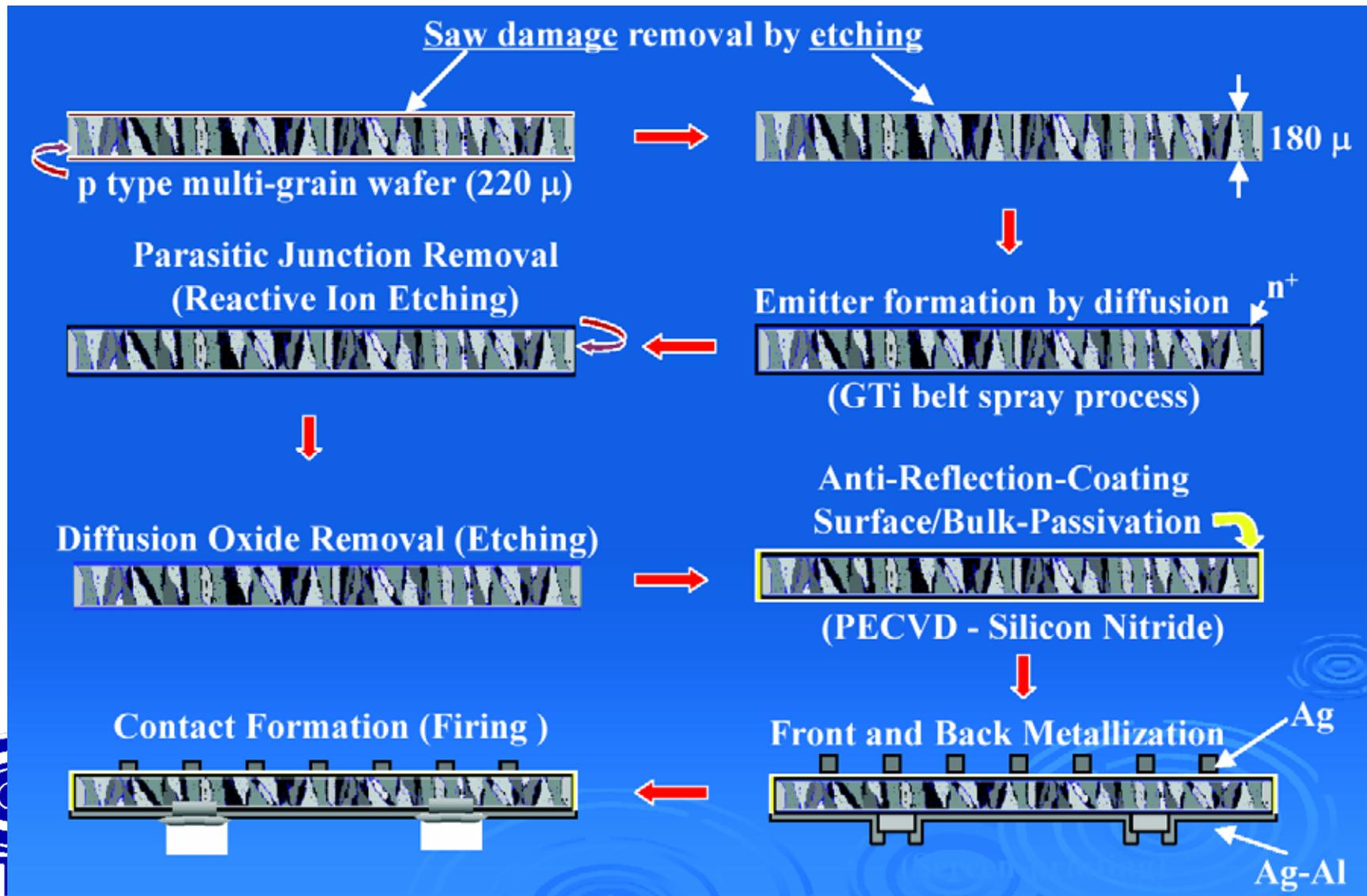
Amostra/Elemento	Fe	Mg	Mn	Cr	Sn	Ni	Al	Ti	Cu	P
Teor, % peso	<0,01									



Fonte: Francisco J. Silva, dissertação de mestrado. REDEMAT. CETEC. 2006







# Chemical Routes: Vapor deposition

## Rota Trichlorosilane

Wacker, Hemlock, Mitsubishi, Tokuyama, Sumitomo SiTiX, MEMC Italy

## Rota Monosilane

By-product: Hydrogen

SGS ML, AsiMI Butte, MEMC TX

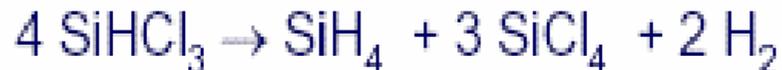


# Other routes

- Siemens: The classical process



- Union Carbide (ASiMI)



- Hemlock



- Ethyl Corp (MEMC)



- Komatsu



# Celulas de Baixo Custo

Materia Prima

*Si-c*

*Si-pc*

Consumo materiais

*Espessura*

Processamento

- *Altas taxas de deposicao*

Consumo de energia

- *Baixas T*
- *Baixos t processo*

Impacto ambiental

- *Processo seco*
- *Reciclagem*

BSF

ARC

TCO

**FASE I:**

Celula HJSi

- *Wafer; c-Si*
- *TCO (ITO/ZnO);*
- *ARC; Al-BSF*

P&D

- *a-Si-M:H/μc-Si (PVD/CVD)*

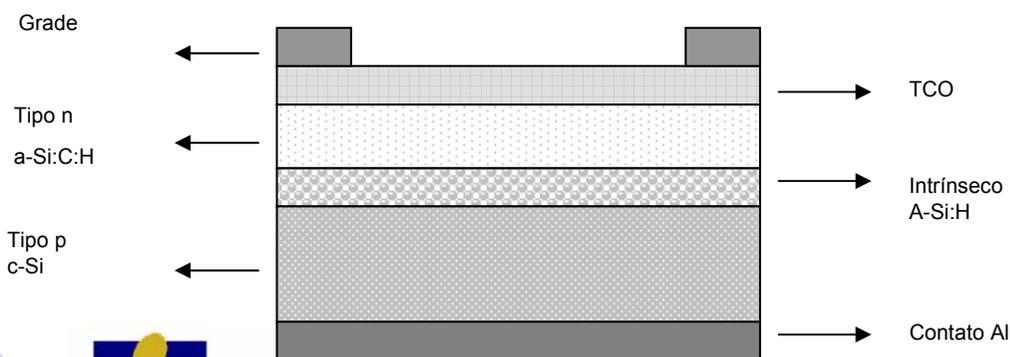
• *Contatos*

• *Si baixo custo*



# Célula tipo HIT: Resultados Até 2004

- Produção FF a-Si:H
- Produção FF ZnO, ITO
- Produção de Protótipo de Célula HIT



- Alta eficiência;
- Simplicidade do processamento;
- Estabilidade;
- Custo reduzido.



# ***Meio Ambiente e Reciclagem***

Conforme diretriz geral do CETEC, as tecnologias serão as mais limpas possíveis, devendo-se desenvolver:

- Reciclagem de clorosilanos
- Reciclagem outros resíduos de processo



# Considerações finais

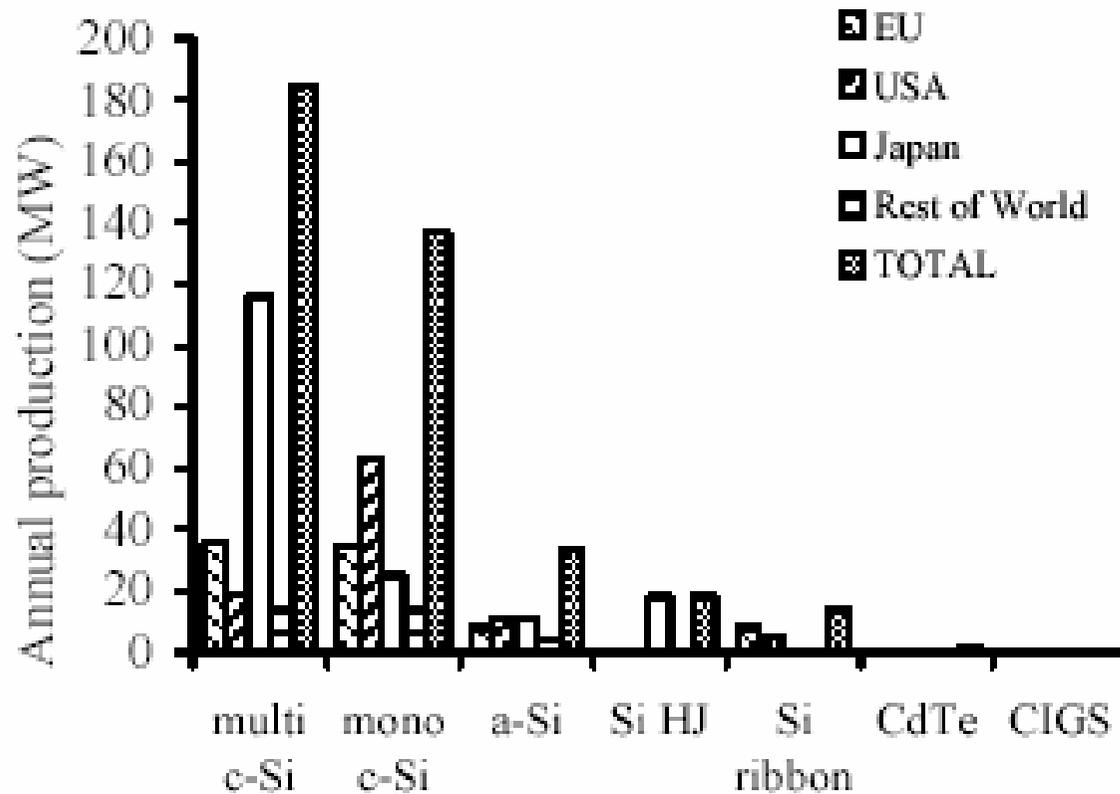
- Rotas químicas permitem:
  - produção de Si-GS, Filmes Finos de Si e HJSi;
  - inovações com maior integração entre processos produtivos de precursores e de preparo de células solares fotovoltaicas



# ***Eficiencia***

- **c-Si: 10 – 15 % (22,7)**
- **a-Si: 5 - 8 % (10,4)**
- **CdTe: 8 - 10 % (10,7)**
- **CIGS: 9 - 11 % (13,4)**
  
- **HIT: 10-20 % (20,7)**

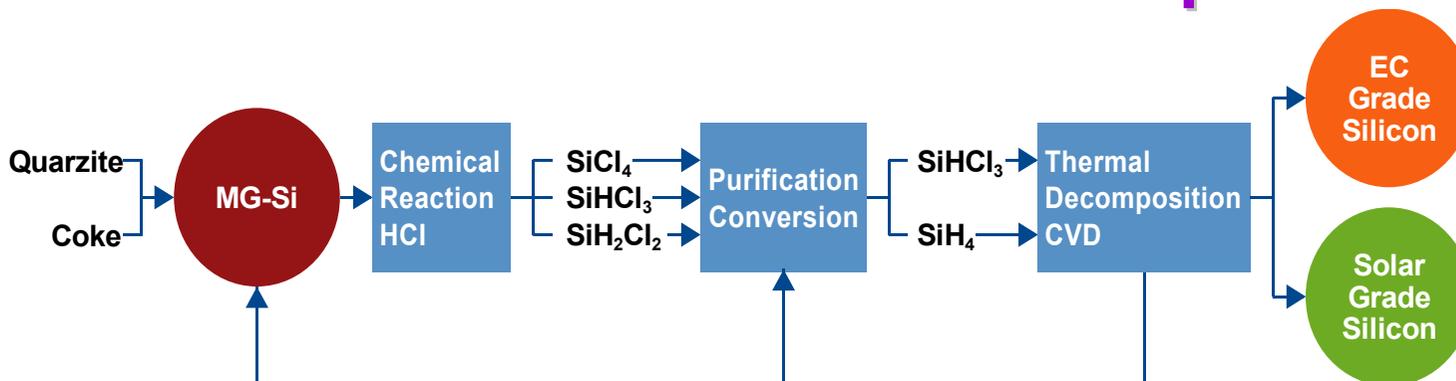
# Mercado



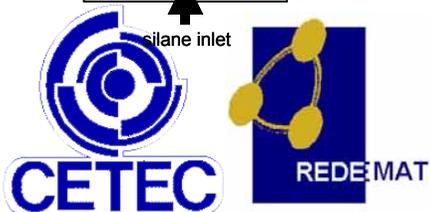
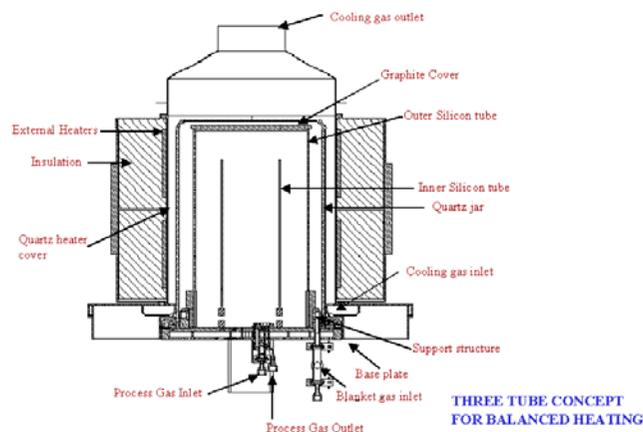
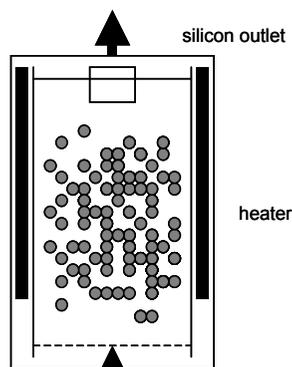
Produção anual de fotovoltaicos, em 2002, para 6 principais tecnologias [PV News 21/4, April (2002)]



# Silicon Feedstock – solve the problem



- “Solar-grade” silicon by modified Siemens process:
  - Fluidized-bed reactor (granular feedstock)
  - Silicon tube to replace slim-rod (high-rate dep'n)
  - ~\$30/kg should be possible and be available
- Purifications of MG-silicon possible (acid-leaching; plasma oxidation/reduction)
- Cut steps in substrate production



# Laboratório de Aspersão Térmica - LATER

Combustão HVOF e  
LVOF



Plasma de Alta Potência

Gislene Custodio, Dra.

Rogério Xavier, M.Sc.\*

Madrith Costa\*

Igor Carvalho\*



# Laboratório de Tratamento de Superfícies sob Vácuo - LATVA

## Deposição Física de Vapor BAI 640R



Manutenção:

Valdecir Lemos

Recrutar

Fabio Ramanery

2 TNM

Contatos:

Vivienne Falcao\*

Milena Merenciano\*

Silício:

Eduardo Muniz

Christiano Guerra

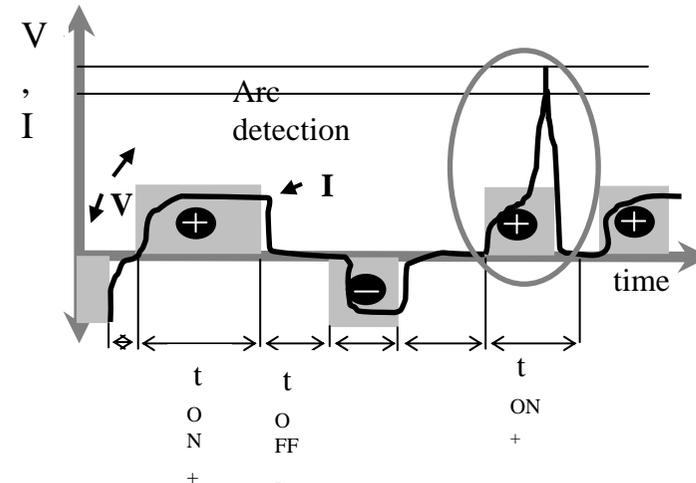
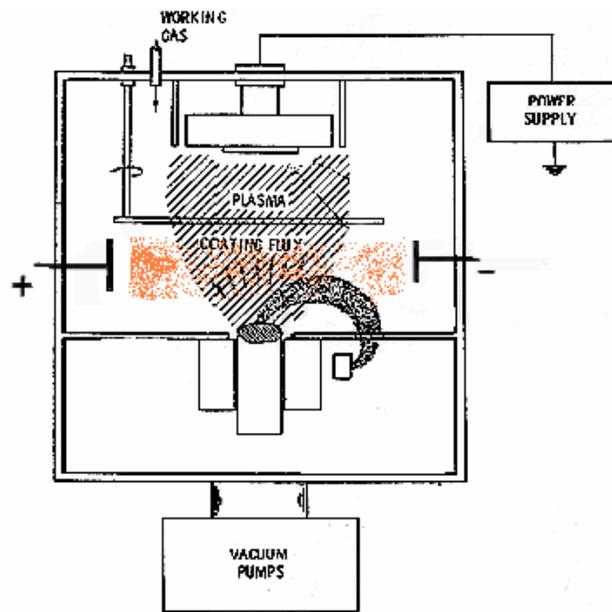


## Deposição Física de Vapor BAS 450PM

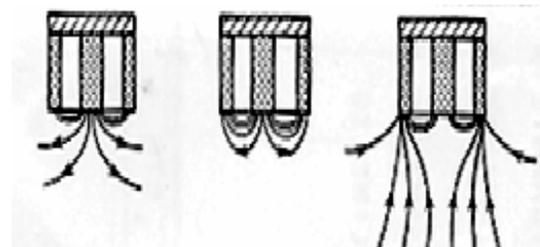


# Processamento de Filmes Finos

Processamento de Prototipo de Celula Solar com novos recursos tecnologicos



Fontes de Potencia de alto desempenho



Sputtering (pulverizacao atomica)

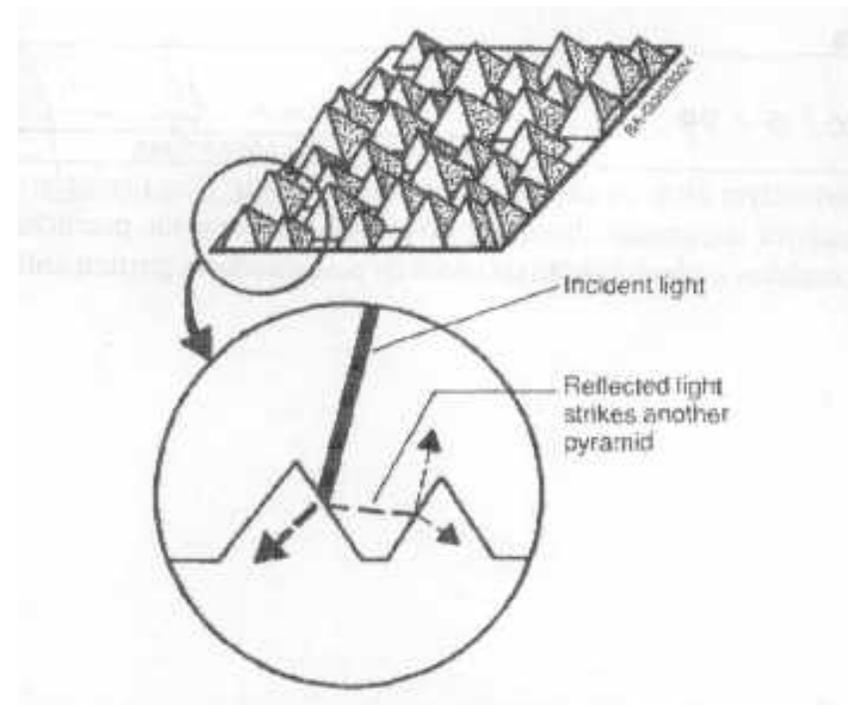
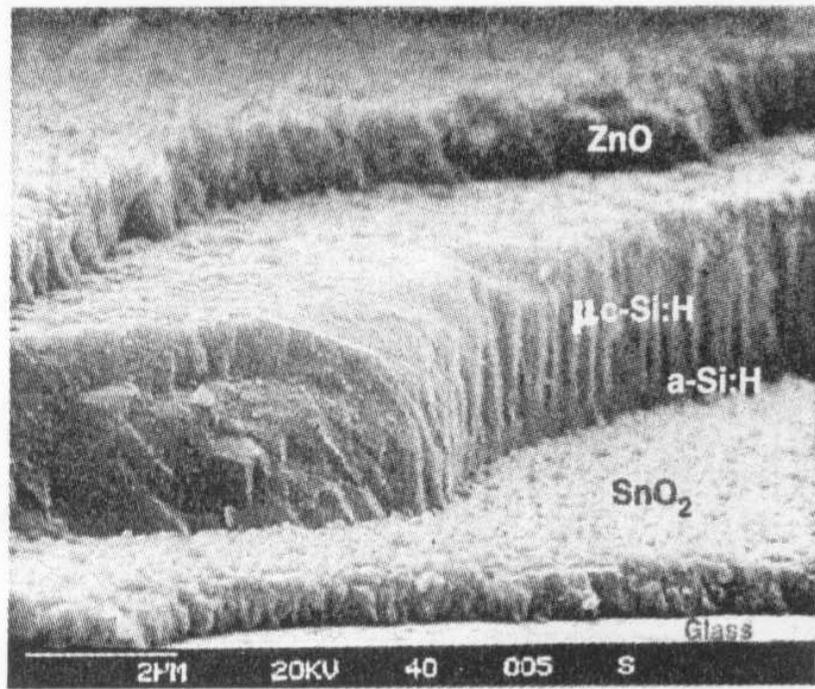


Evaporacao Reativa



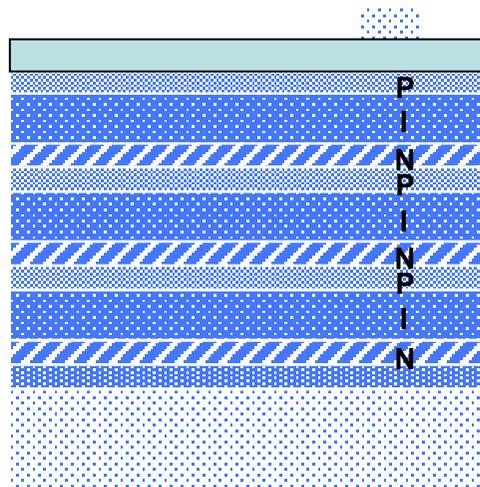
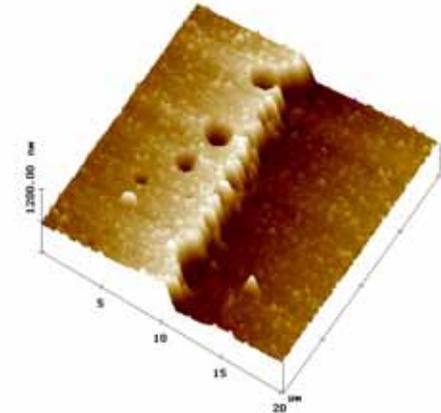
# Filmes Finos e Texturização

Tecnologias de processamento de filmes finos para aumento de desempenho da célula prototipo CETEC-CEMIG



# *Celula p-i-n base Si*

- Pequeno consumo Si (<1 $\mu$ m a-Si) e energia (1000 W/m<sup>2</sup> a-Si)
- Substratos flexíveis, curvos, transparentes
- Processos automatizados e grande escala
- Flexibilidade estética (elementos arquitetônicos)
- Menor efeito de temperatura



**Grade - condutor anterior**  
*Transparent Conductive Oxide (TCO)*

**Célula azul (a-Si)**

**Célula verde (a-SiGe)**

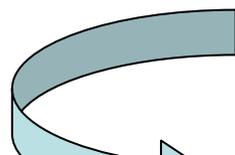
**Célula vermelha (a-SiGe)**

**Refletor e contato posterior**

**Substrato (aço inox, 125 Micra)**

# Estrategia: Redes Cooperativas de Pesquisa

Geração, Difusão e Uso do Conhecimento



Empresas:  
problema;  
mercado;  
logística  
comercialização

+

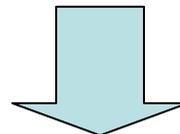
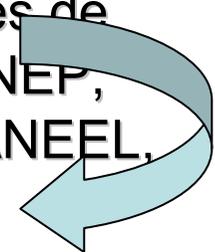
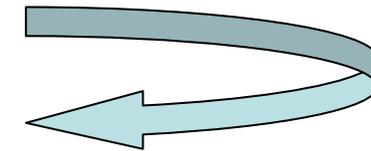
Grupos P&D  
REDEMAT  
RECOPEs  
Metal-Mec  
Bio,  
Motores,  
Plástico  
Pessoas

+

Sistema Científico:  
FAPEMIG,  
CNPq  
CAPES

+

Instituições de Apoio: FINEP, FIEMG, ANEEL, SEBRAE



**Competitividade de empresas, Emprego, Renda**



# ***CEMIG & CETEC agradecem:***

- *Aos vários parceiros do CETEC, UFOP (REDEMAT) e UFMG, NREL, PNNL, Alan Savan*
- *ANEEL: P&D 012*

## **MATERIA – SOLAR**



# Considerações finais

- Rotas químicas permitem:
  - produção de Si-GS, Filmes Finos de Si e HJSi;
  - inovações com maior integração entre processos produtivos de precursores e de preparo de células solares fotovoltaicas

