

PROPRIEDADES ELÉTRICAS E ÓPTICAS DE BICAMADAS DE ZnO/ZnO:Al PARA APLICAÇÃO EM ELETRODOS DE CÉLULAS SOLARES FLEXÍVEIS DE FILMES FINOS

Breno Felipe Matos Lopes – breno.felipe.lopes@outlook.com

Renan de Melo Correia Lima – rmclima@ime.eb.br

Rodrigo Amaral de Medeiros – digfisc@gmail.com

Carlos Luiz Ferreira – cferreira@ime.eb.br

Leila Rosa de Oliveira Cruz – leilacruz@ime.eb.br

Instituto Militar de Engenharia - Praça General Tibúrcio, 80 – Urca, 22.290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Resumo. Bicamadas de filmes finos de ZnO/ZnO:Al foram depositadas por pulverização catódica rf em substratos de poliimida, a fim de alcançar propriedades elétricas e ópticas adequadas para aplicação em contatos frontais de células solares de CdTe flexíveis. Dois tipos de poliimida foram investigados: Kapton®PV e Kapton®HN. Para efeitos de comparação, filmes também foram crescidos sobre substratos de vidro. Foi estudada a influência tanto da potência de deposição quanto da espessura nas propriedades dos filmes. Observou-se que o Kapton®PV é melhor que o Kapton®HN para células fotovoltaicas com a configuração superstrato, porque ele é transparente em toda a faixa da região visível do espectro. Os resultados mostraram que os filmes de AZO com menor resistência (16-18 Ω/quad) foram obtidos com potência de 95 W e espessura de 750 nm. A transmitância média do conjunto ZnO:Al(750nm)/Kapton®PV foi de 75% e foi limitada pelo substrato Kapton®PV. A transmitância foi reduzida para 68% quando uma camada de ZnO de 100nm foi introduzida: ZnO(100nm)/ZnO:Al(750nm)/Kapton®PV. Apesar desta redução, o baixo valor de resistência alcançado, 13 Ω/quad , torna esta configuração adequada para aplicações como eletrodo frontal em células solares fotovoltaicas.

Palavras-chave: bicamadas ZnO/ZnO:Al, substratos flexíveis, células fotovoltaicas.

1. INTRODUÇÃO

As tecnologias fotovoltaicas baseadas em filmes finos são uma alternativa dentre as inúmeras possibilidades de geração de energia através da radiação solar. Um importante componente do dispositivo são os óxidos transparentes condutores (TCO), materiais de banda proibida superior a 3,2 eV, amplamente utilizados como eletrodos em dispositivos optoeletrônicos (ex. células solares, LEDs orgânicos e inorgânicos, telas displays). São exemplos os óxidos de índio, zinco e estanho, dopados ou não dopados (Jäger et al., 1998). Estes materiais também atuam como semicondutores ativos em dispositivos, tais como, sensores de gás, dispositivos eletrônicos transparentes e células fotovoltaicas. Esta gama de aplicações é oriunda da sua baixa resistência de folha ($R_s < 20 \Omega/\text{quad}$), estabilidade química e propriedades ópticas: eles são altamente transparentes à luz visível, porém absorvem ultravioleta e refletem infravermelho (Jäger et al., 1998). O tipo de condução do TCO, n ou p, é controlado por defeitos intrínsecos e dopantes extrínsecos. Eles são geralmente semicondutores degenerados, com uma densidade de portadores de carga tão alta quanto 10^{21} cm^{-3} (Szyszka et al., 2010).

Neste contexto, filmes finos de óxido de zinco dopados com alumínio (AZO) têm sido largamente estudados como TCO devido ao seu alto valor de transmitância (>80%), baixa resistividade elétrica ($<10^{-3} \Omega\text{cm}$) e alta banda proibida (> 3 eV). O ZnO é um semicondutor do tipo n devido às suas vacâncias de oxigênio provenientes de um desvio estequiométrico. Um processo de dopagem pode ser realizado com a inserção de elementos do grupo IIIA, como o alumínio, gálio ou índio, de forma a substituir átomos de Zn tornando-o um semicondutor do tipo n extrínseco, o que confere valores de resistividade mais baixos (Pearton et al., 2005).

Diversos autores vêm utilizando filmes de AZO como contatos frontais em células solares de filmes finos de telureto de cádmio (CdTe) e seleneto de cobre índio gálio (CIGS) (Tiwari et al. 2001, Wuerz et al. 2009). Por exemplo, em células solares flexíveis de CdTe, onde a configuração é vidro/TCO/CdS/CdTe/contato traseiro, estes TCOs têm sido utilizados na forma de bicamadas AZO/ZnO para aumentar a eficiência do dispositivo. Este aumento de eficiência deve-se a menor probabilidade de formação de junções localizadas AZO/CdTe, cujo valor de V_{oc} é inferior ao da junção CdS/CdTe, fenômeno justificável pela ocorrência de defeitos (furos) na camada de CdS devido à sua reduzida espessura. Desta forma, a camada de ZnO age como uma barreira (tampão) formando uma junção ZnO/CdTe, cujo valor de V_{oc} é similar ao apresentado pela junção CdS/CdTe. Para uma camada tampão ideal o ZnO deve possuir uma elevada transmitância na região do visível assim como uma elevada resistividade. Segundo Perrenoud et al. (2011), é aconselhável utilizar espessuras de aproximadamente 100nm.

Células solares de alta eficiência de CdTe são normalmente crescidas em uma configuração de “superstrato” onde camadas de CdTe/CdS são depositadas sobre substratos de vidro revestidos com TCO. A escolha de um substrato apropriado é crucial para células solares flexíveis nesta configuração, uma vez que o substrato deve ser transparente no

visível e deve suportar altas temperaturas durante o processo de produção das camadas subsequentes do dispositivo (Tiwari et al., 2001). Alguns processos de fabricação de células solares, como sublimação em espaço reduzido (CSS), requerem temperaturas superiores a 600°C. Substratos de poliimida, em geral, não são estáveis a tais temperaturas.

Este trabalho investiga as propriedades de filmes de ZnO/AZO depositados sobre substratos de poliimida para aplicação em dispositivos fotovoltaicos flexíveis.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

Os filmes de AZO foram depositados por pulverização catódica sobre substratos de vidro soda-lime e também sobre dois tipos de poliimida da Dupont: Kapton®PV e Kapton®HN com espessuras de 25 e 50 µm, respectivamente. A limpeza dos substratos foi realizada com água deionizada e detergente neutro em banho ultrassônico. Foram utilizados alvos cerâmicos comercializados pela AJA Internacional de ZnO:Al e ZnO com 99,999% de pureza. O alvo de ZnO:Al era composto por 98%p ZnO e 2%p Al. Ambos os alvos possuíam diâmetro de 7,62 cm e espessura de 0,32 cm. A cada deposição, a câmara foi evacuada a uma pressão base da ordem de 10^{-6} Torr. Foi introduzido argônio (3 vezes) a uma pressão de 25 mTorr por um minuto para fazer o arraste de possíveis gases contaminantes. A pressão de deposição adotada foi de $1,00 \pm 0,05$ mTorr. Argônio (99,99%) foi usado como gás, caracterizando a deposição como não reativa. Os substratos foram posicionados a 75 mm de distância do alvo. Em nenhum caso houve aquecimento do substrato e os processos iniciaram com temperaturas próximas a 25°C. Os filmes de AZO foram depositados com potências de pulverização na faixa de 45 a 180 W, a fim de variar a taxa de deposição. Os filmes de ZnO com espessuras entre 100-120 nm foram depositados com potência de 120 W.

Para medir a espessura dos filmes foi utilizado um perfilômetro da Veeco, modelo Dektak 150. Para a caracterização elétrica utilizou-se um sistema de medidas de efeito Hall, da Bio-Rad, modelo HI 5500, que utiliza o método Van der Pauw. Os espectros de transmitância foram obtidos em um espectrofotômetro modelo Cary 5000, da Varian.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Transmitância dos substratos

Os espectros de transmitância entre 250 e 800 nm dos substratos são apresentados na Fig. 1. O vidro, substrato mais utilizado na literatura, apresenta uma transmitância de 90% na faixa do visível, no entanto, ele absorve em comprimentos de onda abaixo de 320-300 nm. Nota-se que o substrato Kapton®PV tem uma transmitância média na faixa do visível de 85%, em contrapartida ele absorve em comprimentos de onda abaixo de 420-400 nm. O Kapton®HN tem uma transmitância média de 65%, contudo ele apresenta uma sensível queda de transmitância em comprimentos de onda abaixo de 600-550 nm, mostrando propriedades ópticas inferiores ao Kapton®PV para aplicações em células solares flexíveis.

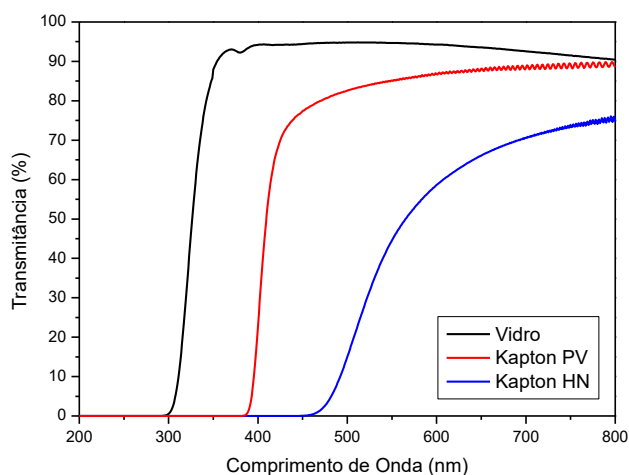


Figura 1 - Transmitância dos substratos

3.2 Influência da potência de deposição nas propriedades dos filmes de AZO

A potência de deposição é responsável por acelerar os íons de argônio que promovem a pulverização do alvo no catodo. Mantendo-se os demais parâmetros constantes, a taxa de deposição pode ser controlada através da potência. A elevação da potência aumenta a taxa de deposição porque dá mais energia aos íons de argônio no plasma, aumentando o bombardeamento do alvo e também a energia das moléculas que chegam ao substrato. Este comportamento é claramente

observado na Tab. 1, que também apresenta as características elétricas e ópticas de filmes de AZO depositados sobre vidro com diferentes potências. P é a potência de pulverização, t é a espessura dos filmes, Δt é o tempo de deposição, Tx é a taxa de deposição, R_{\square} é a resistência de folha, ρ é a resistividade, μ é a mobilidade, n é a concentração de portadores do material e T é a transmitância média do conjunto filme/substrato na região do visível. O valor da taxa de deposição foi calculado a partir da razão entre a espessura e o tempo de deposição.

Como observado na Tab. 1, os filmes apresentaram uma espessura média de 180 nm. Nota-se que com o aumento da potência ocorre uma redução na resistência de folha até uma potência de 95 W, onde se encontra o ponto ótimo, ou seja, aquela que forneceu filmes com menor resistividade, sendo esse comportamento explicado pelo maior número de portadores e maior mobilidade como demonstrado na Fig. 2. Após esse ponto, a resistência de folha volta a aumentar, como demonstrado na Fig. 3.

A transmitância do conjunto AZO/vidro (Fig. 4) não foi influenciada pela potência de deposição. As pequenas diferenças podem estar ligadas a variações de espessura e rugosidade, principalmente nos filmes depositados com potências maiores (120 e 180 W). A taxa de deposição mais elevada ocasiona uma adsorção desordenada, ou seja, a grande quantidade de moléculas chegando simultaneamente ao substrato impede que estas tenham tempo de se fixar na condição de menor energia.

A banda proibida dos filmes de AZO foi obtida a partir das curvas de transmitância da Fig. 4, assumindo-se transição direta entre as bandas de valência e de condução. A expressão empírica $\alpha = c (h\nu - E_g)^{1/2}$, onde α é o coeficiente de absorção, ν é a frequência do fóton e E_g , a banda proibida, foi utilizada no cálculo (Fahrenbruch, et al., 1983). Valores entre 3,6 e 3,8 eV foram obtidos. Esta variação na banda proibida pode ser atribuída às variações na concentração do dopante e a defeitos no filme.

Tabela 1 – Propriedades ópticas e elétricas de filmes de AZO/vidro depositados com diferentes potências.

Filme	P (W)	t (nm)	Δt (min)	Tx (nm/min)	R_{\square} (Ω/quad)	ρ ($\times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$)	μ (cm^2/Vs)	N ($\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)	T (%)
AZO-45W	45	165	137	1,2	218	3,5	7,5	2,54	85
AZO-60W	60	180	75	2,4	164	2,9	8,4	3,24	85
AZO-95W	95	175	32	5,4	70	1,2	12,9	3,74	85
AZO-120W	120	185	25	7,4	96	1,7	11,7	2,99	84
AZO-180W	180	185	15	12,3	156	2,8	8,7	2,48	84

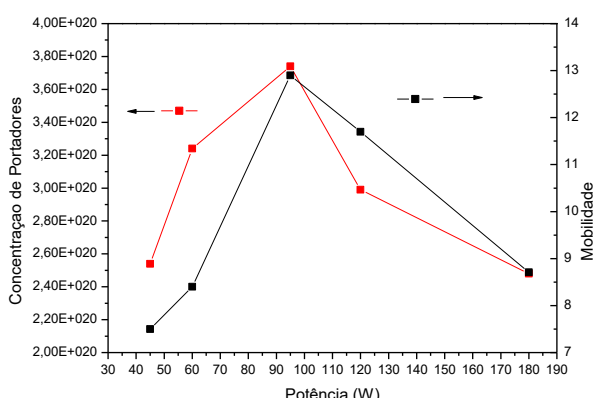


Figura 2 - Propriedades elétricas de filmes de AZO depositados sobre vidro em função da potência de deposição.

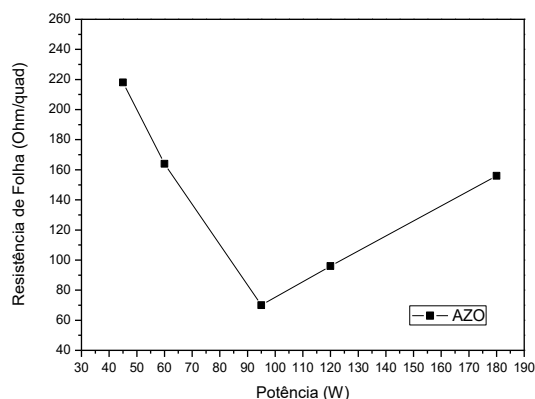


Figura 3 - Resistência de folha de filmes de AZO depositados sobre vidro em função da potência de deposição.

A literatura reporta uma banda proibida direta para o ZnO puro em torno de 3,4 eV (Pearton et al., 2005). Como nossos filmes são dopados com alumínio, é esperado um aumento no valor da banda, tal como previsto por Sim et al. (2010).

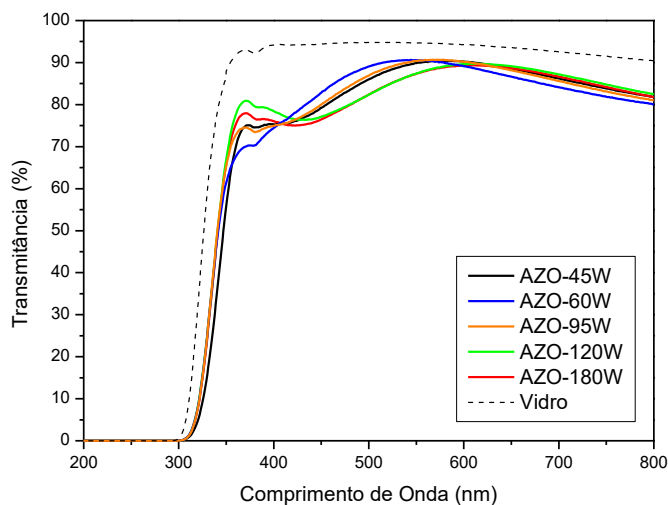


Figura 4 - Transmissão dos conjuntos AZO/vidro obtidos com diferentes potências

3.3 Influência da espessura nas propriedades dos filmes de AZO

Para a produção de dispositivos fotovoltaicos, um contato frontal de qualidade deve apresentar transmissão superior a 80% e resistência de folha inferior a 10 Ω /quad. Como mostrado na Fig. 5, os conjuntos AZO/Kapton[®]PV apresentaram uma transmissão média de 75% na região do visível. O aumento significativo da espessura (de 290 para 810 nm) não afetou a transmissão do conjunto AZO/Kapton. O conjunto AZO/Kapton[®]HN apresentou uma transmissão média de 60% no visível, para uma espessura de 750 nm.

A resistência de folha do AZO/Kapton[®]PV sofreu uma expressiva queda de 53 para 8 Ω /quad, quando a espessura aumentou de 290 para 810 nm. No AZO/Kapton[®]HN a resistência de folha foi de 22 Ω /quad para uma espessura de 750 nm. Assim, pode-se concluir que filmes com espessura de até 800 nm podem ser usados como contatos frontais das células solares, visto que possuem as menores resistências de folha aliado a uma alta transmissão.

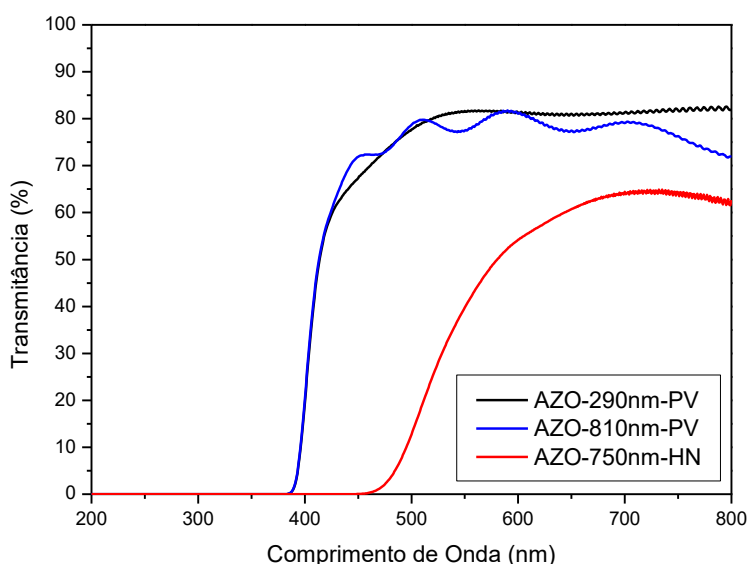


Figura 5 - Transmissão dos conjuntos de AZO/Kapton com diferentes espessuras.

3.4 Bicamadas ZnO/AZO/Kapton

As bicamadas crescidas sobre vidro apresentaram valores de resistência de folha e resistividade menores que os encontrados nas bicamadas crescidas em poliimida (Kapton[®]), as quais, por sua vez, apresentaram valores muito próximos entre si, como pode ser observado na Tab. 2.

Observa-se também que os valores de resistência de folha das bicamadas são menores que os apresentados pela

monocamada de AZO. Isso se deve ao fato de o ZnO, mesmo sendo isolante, contribuir com uma pequena fração da condução de corrente, ainda que a corrente flua majoritariamente pela camada de AZO. A resistência total destas duas camadas em paralelo, portanto, é menor que a menor resistência (ou seja, a do AZO).

Os valores de transmitância apresentados na Tab. 2 mostram que uma camada tampão de espessura igual a 1/7 da espessura da camada condutora não ocasiona uma queda significativa de transmitância na região do visível, especialmente no Kapton®PV. Conclui-se, então, que bicamadas com estas espessuras possuem resistência de folha e transmitância adequadas para aplicações em contatos frontais de dispositivos fotovoltaicos.

Tabela 2 – Propriedades elétricas e óticas de filmes de AZO, ZnO e bicamadas ZnO/AZO.

Amostras	R_{\square} (Ω/quad)	ρ ($\times 10^{-3} \Omega.\text{cm}$)	μ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	n ($\times 10^{20} \text{cm}^{-3}$)	T (%)
ZnO(100nm)/Vidro	>10000	–	–	–	83
AZO(900nm)/Vidro	7,3	0,6	19,4	4,2	78
AZO(750nm)/Kapton PV	16,3	1,1	13,5	3,3	74
AZO(750nm)/Kapton HN	17,8	1,3	13	3	58
ZnO(100nm)/AZO(900nm)/Vidro	5,7	0,6	19,7	3,9	76
ZnO(100nm)/AZO(750nm)/Kapton PV	12,9	1,1	14,9	3,7	68
ZnO(100nm)/AZO(750nm)/Kapton HN	13,4	1,1	14,9	3,6	57

4. CONCLUSÕES

Os substratos Kapton®PV são mais adequados para serem utilizados em células de CdTe na configuração superstrato, pois são transparentes em toda a faixa do visível. A potência de 95 W foi a que forneceu filmes de AZO com menor resistência de folha. A resistência dos filmes foi a mesma nos dois substratos de poliimida utilizados, Kapton®PV e Kapton®HN. A transmitância média destes filmes ficou em torno de 75% e não variou mesmo quando a espessura aumentou de 290 para 810 nm. Isto permitiu introduzir uma pequena camada (100 nm) de ZnO sem comprometer significativamente a transmitância do conjunto ZnO/AZO/substrato. A configuração ZnO(100nm)/AZO(750nm)/Kapton PV, com resistência de folha e transmitância respectivamente iguais a 13 Ω/quad e 68%, pode ser utilizada como contato frontal de células de CdTe.

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pelo Exército Brasileiro, pela CAPES e pelo CNPq (Projeto MCT/CNPq no. 555710-2010-6). Os autores agradecem a Dupont por ceder os substratos.

REFERÊNCIAS

- Fahrenbruch, A.L.; Bube R.H. Fundamentals of solar cells. (1st ed.) Academic Press, New York 1983.
- Jäger, S.; Szyszka, B.; Szczyrbowski, J.; Bräuer, G. Comparison of transparent conductive oxide thin films prepared by a.c. and d.c. reactive magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, v. 98, n. 1-3, p. 1304–1314, 1998.
- Pearton, S. J.; Norton, D. P.; IP, K.; Heo, Y. W.; Steiner, T. Recent progress in processing and properties of ZnO. *Progress in Materials Science*, v. 50, n. 3, p. 293–340, 2005.
- Perrenoud, J.; Kranz, L.; Buecheler, S.; Pianezzi, F.; Tiwari, A. N. The use of aluminium doped ZnO as transparent conductive oxide for CdS/CdTe solar cells. *Thin Solid Films*, v. 519, n. 21, p. 7444–7448, 2011.
- Sim, K. U.; Shin, S. W.; Moholkar, a. V.; Yun, J. H.; Moon, J. H.; Kim, J. H. Effects of dopant (Al, Ga, and In) on the characteristics of ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering system. *Current Applied Physics*, v. 10, n. SUPPL. 3, p. S463–S467, 2010.
- Szyszka, B.; Loebmann, P.; Georg, A.; May, C.; Elsaesser, C. Development of new transparent conductors and device applications utilizing a multidisciplinary approach. *Thin Solid Films*, v. 518, n. 11, p. 3109–3114, 2010.
- Tiwari, A. N.; Romeo, A.; Baetzner, D.; Zogg, H. Flexible CdTe solar cells on polymer films. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, v. 9, n. 3, p. 211–215, 2001.
- Wuerz, R.; Eicke, A.; Frankenfeld, M.; Kessler, F.; Powalla, M.; Rogin, P.; Yazdani-assl, O. CIGS thin-film solar cells on steel substrates. *Thin Solid Films*, v. 517, n. 7, p. 2415–2418, 2009.

OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF ZnO/ZnO:Al BILAYERS FOR FRONTAL ELECTRODES IN FLEXIBLE THIN FILM SOLAR CELLS

Abstract. Bilayers of ZnO/ZnO:Al thin films were deposited by rf sputtering on polyimide substrates in order to obtain electrical and optical properties suitable for front contacts in flexible CdTe photovoltaic cells. Two polyimide substrates were investigated: Kapton®PV and Kapton®HN. For comparison, films were also grown on glass substrates. The influence of both deposition power and thickness on the film properties was investigated. It was shown that the Kapton®PV is better than the Kapton®HN for superstrate photovoltaic cells, because it is transparent in the whole range of the visible spectrum. The lowest resistance of the ZnO:Al thin films (16-18 Ω /sq) was achieved when the 750nm thick films were deposited at 95W. The average transmittance of the ZnO:Al(750nm)/Kapton®PV configuration was 75%, and was limited by the Kapton®PV substrate. The transmittance was reduced to 68% when a 100nm thick ZnO layer was inserted: ZnO(100nm)/ZnO:Al(750nm)/Kapton®PV. However, the low resistance value of this bilayer configuration - 13 Ω /sq - makes it suitable for use as front electrode in flexible thin film solar cells.

Key words: ZnO/ZnO:Al bilayers, flexible substrates, photovoltaic cells.