

CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES DE CIGS FABRICADAS SOBRE SUBSTRATOS FLEXÍVEIS

Paulo Victor Nogueira da Costa – nogueirapv@gmail.com
Rodrigo Amaral de Medeiro – digfisc@gmail.com
Carlos Luiz Ferreira – cferreira@ime.eb.br
Dian Souza - dian.souza@hotmail.com
Leila Rosa Cruz – leilacruz@ime.eb.br

Instituto Militar de Engenharia, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais

Eric Schneller – eschneller@fsec.ucf.edu

Neelkanth G. Dhere – dhere@fsec.ucf.edu

Onkar Shinde – oshinde@fsec.ucf.edu

FSEC, University of Central Florida

Resumo. Este trabalho visa caracterizar células solares de CIGS crescidas sobre substratos flexíveis de aço inoxidável. O trabalho faz parte de um programa de colaboração entre o Instituto Militar de Engenharia (IME) e o Florida Solar Energy Center (FSEC). As células foram parcialmente produzidas no FSEC e finalizadas no IME. No FSEC foi fabricada a estrutura substrato/contato/CIGS, enquanto que no IME foi produzida a camada janela (CdS) e a estrutura de contato frontal, que consistia de uma bicamada de ZnO/ZnO:Al sob uma grade metálica de Cr/Ag. A eficiência média alcançada foi de 1,3%. Os resultados mostraram que os baixos valores de eficiência foram ocasionados pelas resistências em série e paralelo, bem como pela quantidade insuficiente de gálio no filme de CIGS. A ausência de sódio nos filmes de CIGS também contribuiu para limitar a eficiência, pois levou a correntes muito baixas. Os valores poderão ser melhorados, introduzindo-se um tratamento para difusão de sódio e uma barreira de difusão entre o substrato e o contato de Mo para evitar a difusão de Fe proveniente do substrato.

Palavras-chave: Células solares fotovoltaicas, CIGS, Substrato flexível

1. INTRODUÇÃO

A energia solar fotovoltaica é hoje parte integrante da matriz elétrica de vários países, como uma alternativa para geração de energia limpa. O mercado fotovoltaico é dominado pelos módulos de silício cristalino. No entanto, as células de filme fino alcançam atualmente eficiências semelhantes às das células de silício multicristalino (21,9%) (Fraunhofer, 2017 e REN21, 2017).

As células mais investigadas de filme fino são as de silício amorfo, telureto de cádmio e disseleneto de cobre e índio (CIS) ou disseleneto de cobre, índio e gálio (CIGS) (Green, 2007; Kazmerski, 1997; Kazmerski 2006; Chopra et al, 2004). O interesse pelas ligas de cobre para aplicação em células solares data de 1953 (Ramanujam e Singh, 2017). Três dessas ligas tiveram mais atenção, pois apresentavam uma banda proibida direta e podiam ser produzidas como tipo-n ou tipo-p, com uma ampla gama de propriedades eletro-ópticas. Dentre essas ligas, o CIS foi a que mais se desenvolveu. Com a intenção de aumentar a banda proibida do CIS, foi adicionado gálio (Ga), obtendo, assim, uma solução sólida substitucional de disseleneto de cobre, índio e gálio (CIGS). Utilizando-se uma concentração entre 2530% de Ga, a banda aumenta de 1,02 eV para 1,15-1,20 eV, levando a um aumento na tensão de saída da célula (Kazmerski, 1997).

Uma célula típica de CIGS é depositada na configuração chamada de “substrato” (substrato/contato traseiro/CIGS/CdS/contato frontal). As células rígidas de CIGS de maior eficiência são fabricadas com um contato traseiro de molibdênio (Mo) depositado sobre um substrato de vidro soda lime. Utiliza-se vidro soda lime por ser mais barato e também para promover a difusão de sódio para o CIGS, pois isto facilita o crescimento do grão. Em seguida, deposita-se a camada absorvedora tipo-p de CIGS. A camada tipo-n de sulfeto de cádmio (CdS), chamada de janela da célula, é depositada por banho químico (CBD). Após a deposição da camada de janela, adiciona-se o contato frontal, que geralmente é um óxido condutor transparente (TCO). Para melhorar a coleta de portadores, uma grade metálica é usada sobre o TCO.

No entanto, o uso de substratos de vidro apresenta alguns pontos negativos, como: fragilidade, peso e custo de produção. Devido a essas questões passou-se a investigar os substratos flexíveis, pois estes são uma boa alternativa para aplicação em estruturas curvas e com tamanhos diferentes. Além disso, os módulos são leves e podem ser aplicados em situações em que o peso é importante.

As células de CIGS em substrato flexível têm mostrado eficiências próximas às das células depositadas em substratos de vidro. Por exemplo, células solares de CIGS crescidas em polímeros flexíveis mostraram uma eficiência de 20,4% (Lin et al, 2014), enquanto que as crescidas sobre aço inoxidável (SS) apresentaram uma eficiência de 17,7% (Lin et al, 2014). Os substratos de polímeros não suportam as altas temperaturas (>500°C) nas quais as células de CIGS de alta eficiência

são produzidas, enquanto que os substratos SS suportam altas temperaturas, sendo assim muito promissores. Entretanto, alguns elementos do substrato SS, como o ferro, podem difundir através do contato de Mo para a camada de CIGS durante o processamento a altas temperaturas, diminuindo os parâmetros fotovoltaicos, tais como, a tensão de circuito aberto (Voc), a corrente de curto circuito (Isc) e o fator de forma (FF). Para impedir a difusão do Fe, uma camada de Cr_2O_3 , que atua como barreira de difusão, foi proposta (Sim et al, 2016). Por exemplo, sem a barreira de difusão, os parâmetros típicos são: Voc = 531 mV, Jsc = 22,9 mA/cm², FF = 70,5%, eficiência = 8,6%; com a barreira, estes parâmetros evoluíram para Voc = 536 mV, Jsc = 27,7 mA/cm², FF = 71,6% e eficiência = 10,6%. Isso mostra que a barreira tem um papel importante no desempenho das células flexíveis de CIGS.

Diante das inúmeras possibilidades de aplicação de células solares em substratos flexíveis, o Laboratório de Filmes Finos do Instituto Militar de Engenharia (IME) vem, através de um programa de colaboração com o Florida Solar Energy Center (FSEC), implementando o processo de fabricação de células de CIGS, as quais foram parcialmente produzidas no FSEC e finalizadas no IME. Assim, este trabalho investiga as propriedades de células solares de CIGS fabricadas sobre substratos de aço inoxidável, comparando-as com as de células solares de CIGS fabricadas sobre vidro soda lime.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os dispositivos solares foram depositados em substratos de aço inoxidável com a seguinte configuração: aço/Mo/CIGS/CdS/ZnO/ZnO:Al/Cr/Ag. Três células foram isoladas ao longo de cada substrato, como pode ser visto no esquema da Fig. 1, permitindo a caracterização de vários dispositivos fabricados em um mesmo processo. A área ativa das células foi de aproximadamente 1 cm².

A camada de Mo, com espessura de 1 μm , seguida pela camada de uma liga CuGa e pela de índio (In), foram depositadas por pulverização catódica DC. As camadas de CuGa e In foram posteriormente selenizadas em uma mistura diluída de seleneto de dietil em nitrogênio, em um forno convencional, a 500°C, para formar a camada de tipo-p do semiconductor de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ sobre a camada de Mo. Estas etapas de deposição foram feitas no FSEC. As etapas posteriores foram preparadas no IME.

A camada tipo-n da heterojunção, CdS, com espessura de 0,10 μm , foi preparada sobre a estrutura SS/Mo/CIGS por banho químico, seguindo a concentração e a relação de volume de reagentes na solução de deposição descritas em trabalhos anteriores (Cruz et al., 2014): 137,5 ml de água destilada, 6,0 ml de acetato de cádmio (0,033 M), 3,6 ml de acetato de amônia (1,0 M) e 6,0 ml de tiouréia (0,067 M). A temperatura do banho durante a deposição foi 90 °C. Os acetatos de cádmio e de amônia foram adicionados ao volume de água e o pH desta mistura foi ajustado para 9, por meio da adição de amônio. A introdução da tiouréia no banho foi feita em quatro partes, onde inicialmente foi introduzido um quarto do volume e os demais três quartos foram despejados a cada 10 min. O tempo de deposição foi 50 min. Ao final da deposição, as estruturas SS/Mo/CIGS/CdS fixadas em suportes foram retiradas imediatamente da solução e colocadas em um béquer com água destilada aquecida para serem enxaguadas e levadas ao ultrassom por 2 min.

Após a deposição do CdS, uma bicamada transparente e condutora de ZnO/ZnO:Al, com espessura de 0,05/0,40 μm , foi depositada por pulverização catódica com rádio frequência, com uma taxa de 0,8Å/s e 0,4Å/s, respectivamente, para atuar como contato frontal. O papel do ZnO, que é um TCO de alta resistividade, é atuar como camada “buffer” para impedir a formação de junções do tipo ZnO:Al/CIGS, que são comuns em camadas de CdS tão finas quanto as usadas nesta célula. Em seguida, foi feita a deposição da grade de contato frontal de Cr/Ag, com espessura de 0,05/1,5 μm , por evaporação por feixe de elétrons.



Figura 1: Configuração da célula solar flexível de CIGS: (a) vista de topo; (b) vista transversal

Os parâmetros fotovoltaicos das células e a resposta espectral foram colhidos em um equipamento da PV Measurements, com um simulador da radiação solar montado no próprio IME, juntamente com uma célula referência, para gerar a condição de 1 sol (100 mW/cm²). Os parâmetros fotovoltaicos dessas células foram comparados com os de

células fabricadas nas mesmas condições sobre vidro soda lime, analisadas em trabalhos anteriores (Nogueira da Costa et al, 2017). Análises morfológicas e composicionais na camada de CIGS foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da FEI Company com acessório para análise de espectroscopia por dispersão de energia (EDS) da Bruker.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 2 mostra as curvas características corrente (I) x tensão (V) de células solares de CIGS fabricadas nas mesmas condições sobre substratos SS e vidro soda lime, sob iluminação padrão de 100 mW/cm^2 . Comparando-se as duas curvas, observa-se um efeito mais significativo da baixa resistência em paralelo na célula depositada sobre SS, o que impactou fortemente o FF desta célula. Este comportamento pode ser constatado nas Tabelas 1 e 2, que mostram os parâmetros fotovoltaicos das células fabricadas sobre substratos SS e vidro soda lime (Nogueira da Costa, 2017). Nos substratos SS, 3 células (N1, ..., N3) foram caracterizadas, enquanto que nos substratos soda lime 9 células (N1, ..., N9) foram caracterizadas. Observa-se que as células depositadas sobre SS apresentou valor médio de eficiência de $(1,3 \pm 0,1) \%$. Os valores das eficiências estão dentro do intervalo do desvio padrão (σ). Já nas células depositadas sobre vidro, a eficiência média foi de $(4,6 \pm 0,5) \%$ e os valores de eficiência estão dentro do intervalo de 2σ .

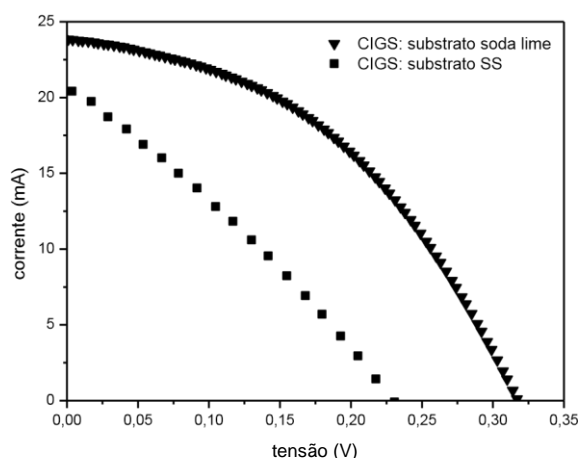


Figura 2: Curvas I x V de células de CIGS fabricadas sobre substratos de aço inoxidável e vidro soda lime

Tabela 1: Parâmetros fotovoltaicos das células de CIGS fabricadas sobre substratos de aço inox

| Amostra | Área (cm ²) | Voc (V) | Jsc (mA/cm ²) | FF (%) | Eficiência (%) |
|---------|-------------------------|---------|---------------------------|--------|----------------|
| N1 | 1,6 | 0,23 | 18,5 | 28,5 | 1,2 |
| N2 | 1,0 | 0,18 | 25,1 | 27,5 | 1,2 |
| N3 | 1,0 | 0,23 | 20,6 | 29,1 | 1,4 |
| MÉDIA | 1,2 | 0,213 | 21,4 | 28,4 | 1,3 |

Comparando-se as Tabs. 1 e 2, verifica-se que todos os parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos fabricados nos substratos flexíveis SS são menores que os dos dispositivos crescidos sobre vidro soda lime. Em relação ao FF, como as resistências em série/paralelo são maiores/menores nos dispositivos fabricados sobre substratos SS, pode-se concluir que o menor valor de FF nestes substratos foi devido à introdução de um nível maior/menor destas resistências, provavelmente porque a junção SS/Mo não formou um contato ôhmico de baixa resistência entre o Mo e o CIGS. Para este contato ser ôhmico, é fundamental a formação da fase MoSe_2 na interface Mo/CIGS. Em nossos dispositivos SS, a ausência da barreira de difusão pode ter favorecido difusão de Fe para a camada de CIGS, o que pode ter inibido a formação dessa fase. Outro fator que pode explicar a diferença observada entre os parâmetros fotovoltaicos das células SS e vidro soda lime, é a presença de sódio no substrato soda lime, que, ao difundir para o CIGS, aumenta a eficiência das células fabricadas sobre estes substratos.

Sobre a diferença observada entre os demais parâmetros, é importante observar as curvas de eficiência quântica interna mostradas na Fig. 3. Observa-se que a eficiência quântica, em ambos os dispositivos, está estendida para comprimentos de onda abaixo de 520 nm , que é o comprimento de onda de corte do CdS. Isto significa que a espessura da camada de CdS foi fina o suficiente para que os fótons na região azul do espectro fossem absorvidos na camada de CIGS, contribuindo para o aumento da corrente. No entanto, a resposta na região de absorção do CIGS é mais baixa nos dispositivos fabricados sobre SS, devido à ausência de sódio e também, provavelmente, devido à difusão do Fe para o

CIGS, o que explica a menor corrente gerada por estes dispositivos. Outra explicação para a baixa corrente refere-se à falta de estequiometria dos filmes.

Tabela 2: Parâmetros fotovoltaicos das células de CIGS fabricadas sobre substratos de vidro soda lime

| Amostra | Área (cm ²) | Voc (V) | Jsc (mA/cm ²) | FF (%) | Eficiência (%) |
|---------|-------------------------|---------|---------------------------|--------|----------------|
| N1 | 0,65 | 0,311 | 26,5 | 44,5 | 3,7 |
| N2 | 0,62 | 0,302 | 34,3 | 43,6 | 4,5 |
| N3 | 0,75 | 0,311 | 35,7 | 41,7 | 4,6 |
| N4 | 0,68 | 0,318 | 35,4 | 43,2 | 4,9 |
| N5 | 0,68 | 0,317 | 35,5 | 43,0 | 4,8 |
| N6 | 0,65 | 0,318 | 28,7 | 46,3 | 4,2 |
| N7 | 0,55 | 0,330 | 35,5 | 46,7 | 5,5 |
| N8 | 0,62 | 0,333 | 34,5 | 45,2 | 5,2 |
| N9 | 0,61 | 0,326 | 28,2 | 47,4 | 4,4 |
| MÉDIA | 0,64 | 0,318 | 32,7 | 44,6 | 4,6 ± 0,5 |

A Fig. 4 mostra as análises de morfologia e EDS realizadas nos filmes de CIGS depositados sobre substratos SS. A análise de EDS mostra que os filmes possuem razão atômica bem diferente da estequiométrica, o que explica a baixa corrente fotogerada. Análise composicional quantitativa na camada de CIGS deve ser realizada para confirmar estes dados, pois a análise de EDS é semi-quantitativa.

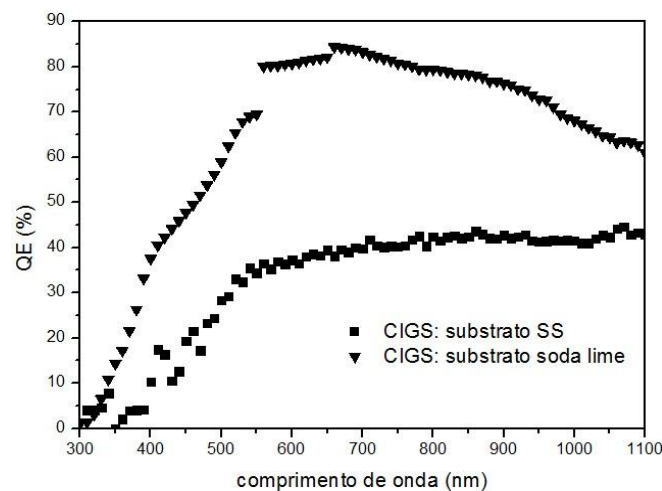


Figura 3 – Eficiência quântica interna de células de CIGS fabricadas sobre substratos de aço inoxidável e vidro soda lime

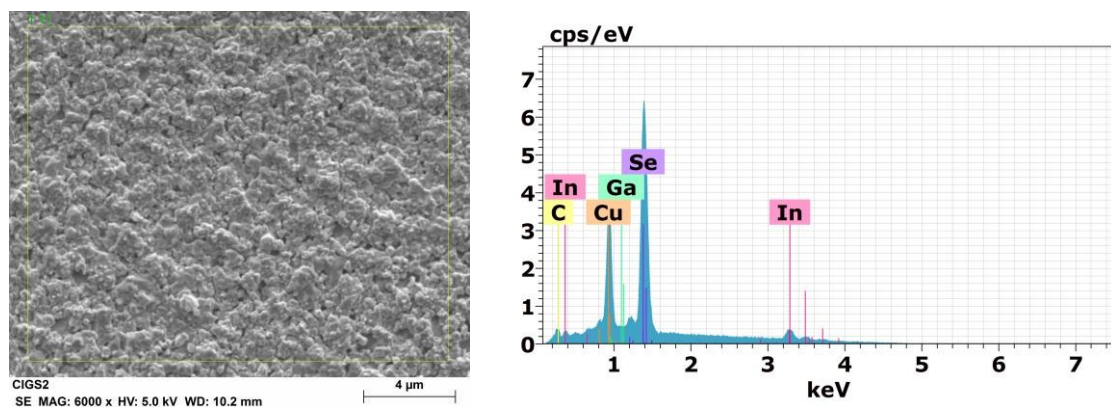


Figura 4 – Morfologia da superfície e análise de EDS de filmes de CIGS fabricados sobre substratos de aço inoxidável

Uma observação adicional a ser destacada em ambos os espectros da Fig. 3, refere-se à extensão da resposta da célula para comprimentos de onda acima de 1100 nm (limite de comprimento de onda do equipamento utilizado), o que significa que a banda proibida do CIGS se aproxima da banda do CIS, indicando que a camada de CIGS das células investigadas neste trabalho está deficiente em Ga. Isto explica os baixos valores de Voc obtidos. Assim, em ambos os substratos, os dispositivos tiveram suas eficiências limitadas pela baixa concentração de Ga e pelas resistências em série e paralelo. No caso da corrente fotogerada, ela foi baixa somente nos substratos SS, o que pode ser solucionado incorporando-se sódio ao CIGS, a partir da deposição de NaF com posterior tratamento térmico.

4. CONCLUSÃO

Células de CIGS foram fabricadas sobre substratos de aço inox. Concluiu-se que os baixos valores dos parâmetros fotovoltaicos, os quais levaram a eficiência média de 1,3%, foram ocasionados por diversos fatores: o fator de forma foi limitado pelas resistências em série e paralelo; a tensão de circuito aberto, pela quantidade insuficiente de gálio; e a corrente fotogerada, pelo desvio da estequiometria na camada de CIGS. Nas células depositadas sobre vidro, as quais têm sódio naturalmente incorporado ao CIGS durante o processamento em altas temperaturas, os valores da corrente fotogerada foram bem maiores. Assim, nas células depositadas sobre aço inox, os valores de corrente poderão ser melhorados, introduzindo-se uma etapa de tratamento térmico em presença de NaF para difusão de sódio.

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pelo CNPq (proc. 401313/2014-0) e pela CAPES (PROAP e Programa de Demanda Social).

REFERÊNCIAS

- Chopra, K.L., P. D. Paulson, V. Dutta, 2004. Thin-Film Solar Cells: An Overview. Prog. Photovolt: Res. Appl.; 12: 69 – 92.
- Cruz, Leila Rosa, José Antônio Sousa Fernandes, Carlos Luiz Ferreira, and Wagner Anacleto Pinheiro. 2014. “Microstructural and Optical Properties of CSS and CBD-CdS Thin Films for Photovoltaic Solar Cells.” Revista Materia 19(3): 228–34.
- Green, Martin A, 2007. Thin-film solar cells: review of materials, Technologies and comercial status. J. MaterSci: MaterElectron, 18:S15-S19.
- Kazmerski, Lawrence L. Photovoltaics, 1997. A review of cell and module Technologies. RenewableandSustainable Energy Reviews, Vol. 1 pp. 71 -170.
- Kazmerski, Lawrence L, 2005. Solar photovoltaics R&D at the tipping point: A, technology overview. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 150 pp. 105 – 135.
- Lin, Qingfeng, Hongtao Huang, Yan Jing, Huiying Fu, Paichun Chang, Dongdong Li, Yan Yao, Zhiyong Fan, 2014. Flexible photovoltaic technologies, Journal of Materials Chemistry C; 2.1233.
- Nogueira da Costa, Paulo Victor, Matheus Garcia Fonseca, Renan de Melo Correia Lima, Rodrigo Amaral de Medeiros, Eric Schneller, Neelkanth G. Dhare, Onkar Shinde, Carlos Luiz Ferreira, Alaelson Vieira Gomes, Leila Rosa Cruz, 2017. Análise da reprodutibilidade do processo de fabricação de células solares de CIGS, 72ª Congresso Anual. Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração.
- Ramanujam, Jeyakumar, Udai P. Singh, 2017. Copper índium gallium selenide based solar cells – a review, Energy e Environmental Science; 10.1306.
- REN 21 – 2016, http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2017/06/GSR2017_Highlights_FINAL.pdf, Acessado em outubro de 2017.
- Sim, Jae-Kwan, Seung-Kyu Lee, Jin-Soo Kim, Kwang-Un Jeong, Haeng-Keun Ahn, Cheul-Ro Lee, 2016. Efficiency enhancement of CIGS coumpound solar cell fabricated using homomorphic thin Cr₂O₃ diffusion barrier formed on stainless steel substrate, Applied Surface Science, 389.
- Fraunhofer ISE: PhotovoltaicsReport (2017) Updated: July 2017, <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf>, Acessado em outubro de 2017.

CHARACTERIZATION OF CIGS SOLAR CELLS FABRICATED ON FLEXIBLE SUBSTRATES

Abstract. This work aims the characterization of CIGS solar cells deposited on flexible stainless steel substrates. The work is part of a collaboration program between the Military Institute of Engineering (IME) and the Florida Solar Energy

Center (FSEC). The cells were partially produced at FSEC and finished at IME. The configuration substrate/back contact/CIGS were fabricated at FSEC. The cells were finished at IME by depositing the following layers: the window CdS layer and the frontal contact, which consisted of a ZnO/ZnO:Al layer under a Cr/Ag metallic grid. The mean efficiency of the cells was 1.3%. The results showed that the low efficiency values were due to parallel and series resistances, as well as to the insufficient Ga concentration in the CIGS films. The lack of sodium also contributed to limit the efficiency, as it led to a very low current. A heat treatment in the presence of sodium and the introduction of a diffusion barrier at substrate/Mo interface may contribute to increase the efficiency values.

Keywords: *Photovoltaic solar cells, CIGS, Flexible substrate*