

EVOLUÇÃO DOS PARÂMETROS E ESTABILIDADE DAS CÉLULAS SOLARES DE CdS-Cu₂S

Neelkanth G. Dhere, Irani G. Mattoso,
Hélio R. Moutinho, Carlos L. Ferreira,
Leila R. O. Cruz e Ramesh G. Dhere.

Instituto Militar de Engenharia, Seção de
Engenharia e Ciência dos Materiais, Praça
General Tibúrcio, 80, Urca,
22290 - Rio de Janeiro - RJ

Desenvolveu-se no Laboratório de
Células Solares e Microeletrônica do CPQM
do IME, células de CdS-Cu₂S. O trabalho
mostra o comportamento dos parâmetros
destas células desde maio de 1981. Até
junho de 1983 foram otimizados os
parâmetros de deposição. A etapa de
preparação da junção p-n foi executada em
julho de 1983, sendo construídas as
primeiras células não encapsuladas em
setembro de 1983. Foram otimizados os
parâmetros, as condições de mergulho e
encapsulamento por termocompressão. Foi
fabricado um painel com potência de 1,5 Wp.
A vida útil das células foi testada
instalando-se um painel no telhado do IME.
Verificou-se que houve uma deterioração nas
células que foi causada pela perda do
contato elétrico por pressão entre a célula
e a grade de contato.

Evolução, Células Solares, CdS-Cu₂S

1. INTRODUÇÃO

Com a escassez do petróleo e as limitações na redução do custo das células solares de silício monocristalino, a pesquisa em células solares de filmes finos, devido ao baixo custo de produção, surge como uma alternativa interessante (1,2). Muitos materiais têm sido combinados para formarem heterojunções adequadas para a confecção de células solares fotovoltaicas, e entre eles, o sulfeto de cádmio é um dos mais utilizados como material coletor para heterojunções e o sulfeto cuproso como material absorvedor (3). Atualmente células solares de $\text{CdS-Cu}_2\text{S}$ têm potencialidade para uso econômico em grande escala, devido ao baixo custo de produção e eficiência de conversão direta maior que 9% (4). O objetivo do presente trabalho é analisar a evolução dos parâmetros das células solares de $\text{CdS-Cu}_2\text{S}$, desde maio de 1981 assim como analisar os diversos problemas surgidos ao longo destes 5 anos.

2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

O processo de fabricação de células solares de $\text{CdS-Cu}_2\text{S}$, o qual consiste em limpeza de substratos, deposição do contato traseiro de Cr-Ag, deposição pelo processo de paredes quentes de filmes finos de CdS de 25 μm de espessura, processo de mergulho, pós-tratamento para a formação da camada tipo-p de Cu_2S e encapsulamento, já foi descrito em trabalhos anteriores (5,6).

3. RESULTADOS E ANÁLISE

As figuras 1 a 3 apresentam a evolução dos parâmetros voltagem de circuito aberto, V_{oc} , densidade de corrente de curto circuito, J_{sc} , eficiência de conversão fotovoltaica, fator de preenchimento ("fill factor"), F.F, resistência em série, R_s , e resistência em paralelo, R_p , com os sucessivos mergulhos que também agrupam séries de deposições

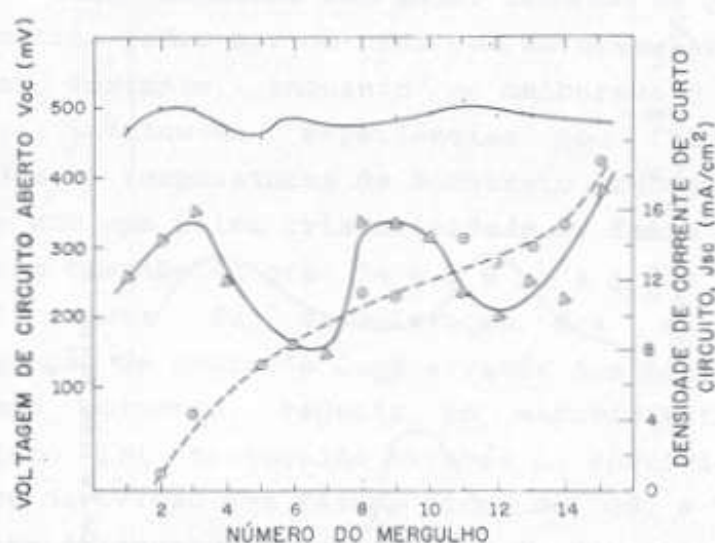


Fig. 1. Variação da voltagem de circuito aberto, V_{oc} , e da densidade de corrente de curto circuito, J_{sc} , para os diversos mergulhos. i) curvas cheias - células não encapsuladas, ii) curvas pontilhadas - células encapsuladas.

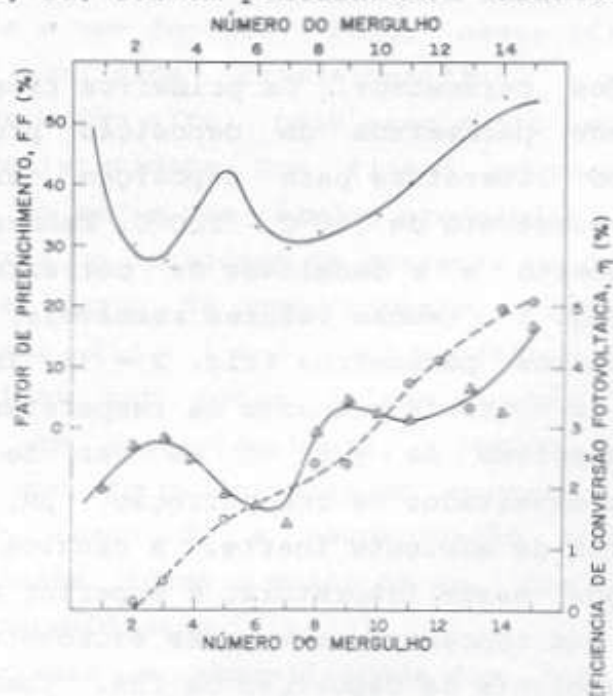


Fig. 2. Variação da eficiência de conversão fotovoltaica, η , e do fator de preenchimento, FF , para os diversos mergulhos. i) curvas cheias - células não encapsuladas, ii) curvas pontilhadas - células encapsuladas.

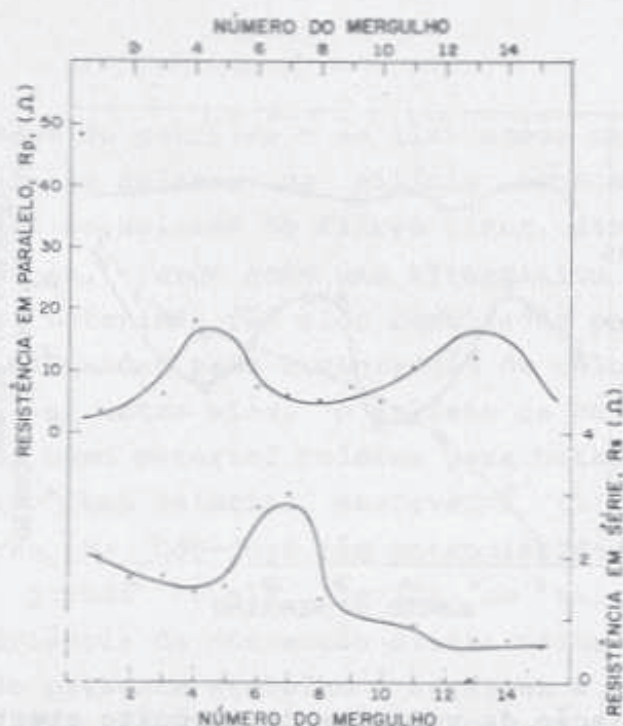


Fig. 3. Variação das resistências em série e em paralelo, R_s e R_p , para os diversos mergulhos.

com determinados parâmetros. Os primeiros três mergulhos correspondem aos parâmetros de deposição próximos aos recomendados na literatura para deposição normal, i.e., temperatura de substrato de 190°C - 200°C . Embora a voltagem de circuito aberto e a densidade de corrente de curto circuito, na fig. 1, tenham valores razoáveis, o mesmo não ocorre com os outros parâmetros (fig. 2 - 3). Isto se deveu principalmente ao controle precário da temperatura do banho-reação, com precisão de $\pm 5^{\circ}\text{C}$ em vez de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, parâmetros não-otimizados de concentração, pH, tempos de mergulho e falta de ambiente inerte. A técnica de parede quente utilizada neste laboratório é superior a deposição normal uma vez que concentra os vapores excedentes de cádmio e enxofre no ambiente de deposição de CdS. Como pode ser verificado na fig. 1, o valor de V_{oc} é quase sempre alto e próximo ao valor ótimo de $\sim 500\text{ mV}$. Isto demonstra que a cristalinidade dos filmes de CdS era boa e o tamanho de grão

era razoável.

Melhor cristalinidade com maior tamanho de grão e melhor estequiometria podem ser obtidos com maiores temperaturas de substrato. Portanto, enquanto se melhorava o conjunto de mergulho, iniciou-se experiências com filmes de CdS depositados em temperaturas de substrato crescentes. Obteve-se filmes com uma ótima cristalinidade na faixa de 300 °C - 350 °C, com tamanho de grão de 6 a 8 μm e grãos facetados. A principal causa de deterioração das células é a eletromigração de cobre do Cu_2S através dos microdefeitos. É recomendado portanto, reduzir os microdefeitos a baixo nível. Isto foi conseguido através do aperfeiçoamento da técnica de deposição dos filmes finos de CdS. A Universidade de Delaware desenvolveu uma técnica de detectar e aniquilar os poucos defeitos com lasers de baixa e alta potência respectivamente. Embora esta técnica não esteja disponível no LCSM, poderá ser desenvolvida no futuro.

A resistividade nos filmes de CdS é controlada pela falta de estequiometria, devido a um excesso de cádmio, o que equivale a uma dopagem. Logo, esses filmes embora de excelente qualidade cristalográfica, possuíam uma resistividade muito alta, pois eram muito estequiométricos. A alta resistividade dos filmes provocava uma alta resistência em série nas células produzidas implicando em baixos valores na densidade de corrente de curto circuito, eficiência e fator de preenchimento, conforme pode ser verificado nas fig. 1 e 2, nos mergulhos de 5 e 6. As células obtidas com esses filmes também possuíam uma resistência em paralelo baixa, devido a dopagem não intencional com Ag proveniente do contato traseiro, que talvez tenha aumentado a recombinação dos portadores, diminuindo desta forma o valor de R_p , que é a medida da corrente de recombinação (fig. 3).

Para diminuir a resistividade dos filmes decidiu-se dopá-los com índio. A introdução de índio nos filmes diminuiu a resistividade em sete ordens de grandeza. Este resultado foi observado mesmo para as menores quantidades de

índio em relação a cádmio evaporadas, o que indicava que o índio já tinha atingido seu limite de solubilidade na rede do CdS e portanto deveria haver segregação do mesmo nos contornos de grão. Este fato foi confirmado durante a gravação dos filmes onde surgiram buracos, provavelmente devido ao ataque preferencial do HCl no índio segregado nos contornos de grão. Isso ocorreu mesmo para os filmes menos dopados, e não foi observado para nenhum filme não-dopado.

Tornava-se necessário para a utilização dos filmes dopados, diminuir-se a quantidade de índio ainda mais. Este procedimento não foi considerado adequado porque a taxa de evaporação a ser utilizada deveria ser muito pequena, o que seria difícil sem a utilização de um equipamento específico, tal como um espectrômetro de massa. Decidiu-se então reduzir a temperatura do substrato durante a deposição, pois as condições de dipping já estavam melhoradas havendo possibilidade de obter-se células melhores.

Foram feitas deposições utilizando-se duas faixas de temperatura: de 190 °C a 240 °C, correspondendo ao mergulho 7, e de 240 °C a 290 °C, correspondendo aos mergulhos 8, 9 e 10. As células produzidas com os filmes depositados na primeira faixa de temperatura, possuíam baixos valores de densidade de corrente de curto circuito, voltagem de circuito aberto, fator de preenchimento e eficiência, devido a baixa cristalinidade dos filmes e tamanho de grão pequeno. As células obtidas com os filmes depositados na faixa posterior apresentaram melhores resultados. Foram feitas também deposições na faixa intermediária, entre 220 °C e 260°C, cujos resultados foram ligeiramente melhores, conforme pode ser observado nos mergulhos de número 11 em diante. Decidiu-se então padronizar esta faixa de temperatura de substrato.

A eficiência das células melhorou ainda mais devido ao aperfeiçoamento do processo de mergulho, com a construção de um dispositivo que permitia um controle mais preciso da temperatura dos banhos ($\pm 1^\circ\text{C}$) e de uma campânula com exaustão com a finalidade de manter uma atmosfera de argônio

sobre a solução de "dipping" e nitrogênio na campânula, durante a formação da camada de Cu_2S . Atualmente, é desejável uma precisão de $\pm 1^\circ\text{C}$ e a utilização de água deionizada de $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ e reagentes de grau eletrônico.

Além disso foram realizados ajustes dos parâmetros dos diversos tratamentos térmicos e diminuídos os intervalos entre cada etapa da construção da célula.

Foi obtido ainda uma melhora na eficiência das células com o aumento da taxa de deposição dos filmes de CdS , o que melhorou a qualidade dos mesmos. Estes filmes, analisados no Solar Energy Research Institute (SERI), demonstraram a sua boa qualidade na aplicação em dispositivos fotovoltaicos.

Todos os resultados acima referem-se as células não encapsuladas. As primeiras tentativas de encapsulamento resultaram na quebra da maioria das células.

A eficiência das primeiras células encapsuladas com êxito, foi extremamente baixa pois apesar da voltagem de circuito aberto ter se mantido inalterado, houve uma queda drástica na densidade de corrente de curto circuito, devido a alta resistência em série provocada pela grade de contato utilizada. Para solucionar este problema, foram construídas grades de mesma área com maior quantidade de linhas, menos espaçadas e mais finas. Além disso foram feitas diversas melhorias no sistema de encapsulamento. Com isso, o valor da resistência em série foi bastante reduzido e consequentemente os valores da densidade de corrente de curto circuito melhoraram, chegando em alguns casos a superar os valores obtidos nas células não encapsuladas. Isto pode ser verificado nas fig. 3 e 1, nos dippings de número 8 em diante. Observa-se que a densidade de corrente de curto circuito atingiu no dipping 15, seu máximo valor, 19 mA/cm^2 . Isto levou a valores de eficiência da ordem de 5% conforme mostra a fig. 2. Houve ainda com o encapsulamento um aumento benéfico na resistência em paralelo devido ao efeito de passivação dos estados de superfície da camada de CdS . A melhoria substancial nos valores de J_{sc} e η pode ser verificada nas curvas pontilhadas, que mostram a evolução de

Jsc e η nas células encapsuladas em relação as células não encapsuladas, curvas cheias.

Deve-se observar que o comportamento dos parâmetros descritos acima refere-se a uma variação cronológica. Em termos de variação com a temperatura do substrato, observa-se que os parâmetros experimentam uma melhora para temperaturas até 220 °C e atingem seus melhores valores na faixa de 220 °C a 260 °C, a partir da qual começam a apresentar uma nova deterioração (Fig. 4)

A análise da resposta espectral auxilia na caracterização da célula solar e traz informações sobre efeitos da superfície e qualidade dos semicondutores. A absorção dos fótons mais energéticos ocorre na proximidade da superfície enquanto o comprimento de difusão determina se os portadores gerados próximos à superfície e na profundidade dos materiais alcançarão a junção p-n. A fig. 5 mostra a resposta espectral de uma célula representativa fabricada no Laboratório de Células Solares e Microeletrônica (LCSM) do IME, analisada no SERI. Pode-se observar que a resposta é razoavelmente uniforme na faixa de 0,6 a 1 μm devido a absorção no Cu_2S . É interessante notar que a resposta espectral aumenta em 0,53 μm correspondendo a banda proibida do CdS. Isto demonstra a excelente qualidade dos filmes de CdS.

Foi construído em agosto de 1985 um painel com 36 células com potência total de 1,5 Wp ou potência média de cada célula de 41,7 mW. Como teste de vida das células solares, foram construídos em dezembro de 1985 dois painéis de 8 células cada, utilizando-se as células empregadas anteriormente no painel de 1,5 Wp. Estas células foram fabricadas no mês de junho de 1985. Constatou-se que até dezembro de 1985, a potência média das células guardadas no ambiente normal do laboratório tinha decaído para 36,8 mW. Um dos painéis foi colocado no telhado do IME com uma carga fixa simulando uso normal e outro foi mantido no laboratório. Foram feitas medidas nos dias ensolarados próximo ao meio-dia nos dois painéis e em uma célula padrão

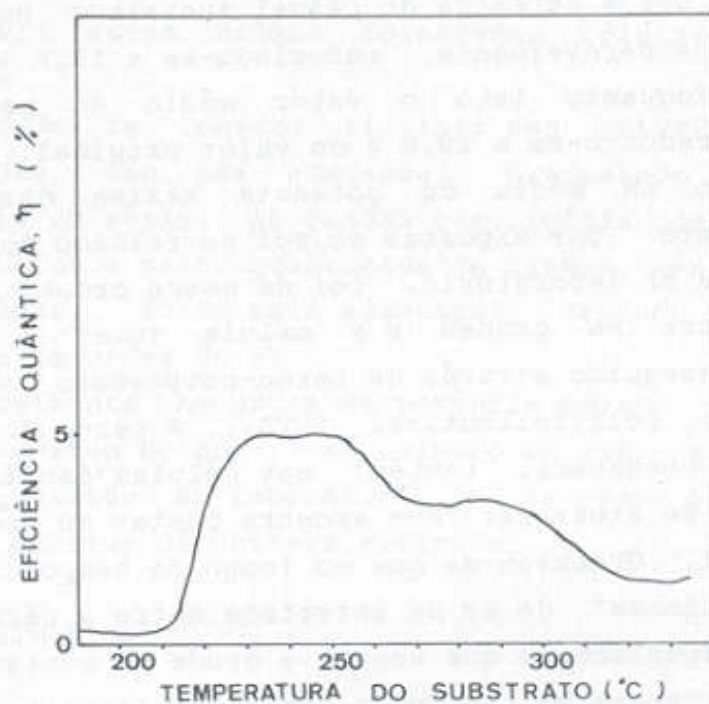


Fig. 4. Variação da eficiência de conversão fotovoltaica, η , com a temperatura do substrato.

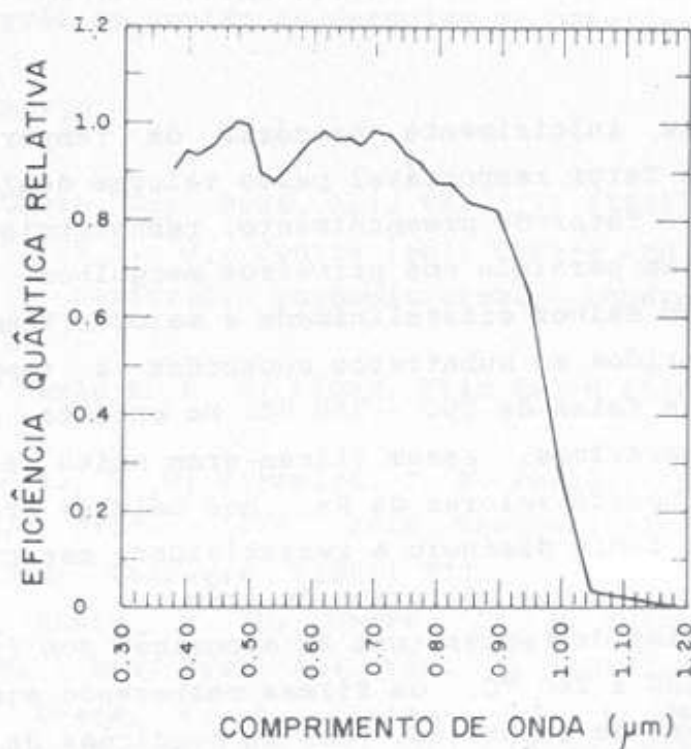


Fig. 5. Resposta Espectral de uma célula solar representativa de $\text{CdS} - \text{Cu}_2\text{S}$.

que forneceu o valor do fluxo irradiante solar na hora. Observou-se que a potência do painel instalado no telhado diminuiu consideravelmente, reduzindo-se a 19,8 % do valor original. Enquanto isto o valor médio do painel no laboratório reduziu-se a 28,8 % do valor original. Portanto, o decaimento na média da potência máxima das células solares, tanto das expostas ao sol no telhado do IME como das guardadas no laboratório, foi da mesma ordem. O contato elétrico entre as grades e a célula solar é do tipo pressão, conseguido através de termo-compressão do material termoplástico polivinilbutiral (PVB). A perda do contato elétrico foi observada, também, nas células fabricadas na Universidade de Stuttgart. Uma amostra destas se encontra no LCSM do IME. Observou-se que ao longo do tempo formam-se algumas "bolinhas" de ar na interface entre a célula e o vidro de encapsulamento que segura a grade de contato. Estas "bolinhas" crescem em tamanho e coalescem formando ilhas e áreas com tamanho razoável. Estes problemas poderão ser solucionados através de utilização de novas técnicas de aplicação da grade de contato e de encapsulamento.

4. CONCLUSÕES

O controle inicialmente precário da temperatura do banho, foi o fator responsável pelos valores desfavoráveis da eficiência, fator de preenchimento, resistência em série e resistência em paralelo nos primeiros mergulhos.

Filmes com melhor cristalinidade e maiores tamanhos de grão foram obtidos em substratos aquecidos a temperaturas superiores, na faixa de 300 - 350 °C. No entanto, por serem muito estequiométricos, esses filmes eram muito resistivos, o que levou a baixos valores de R_s , nas células produzidas. A dopagem com índio diminuiu a resistividade mas provocou a segregação do mesmo nos contornos de grão.

A faixa ótima de temperatura de deposição dos filmes de CdS, foi de 220 a 260 °C, os filmes melhorando ainda com o aumento da taxa de deposição. Com as condições de mergulho

otimizadas, estes filmes forneceram células com bons parâmetros.

A grade de contato utilizada nas primeiras células encapsuladas não foi adequada, produzindo uma alta resistência em série. As grades construídas posteriormente, com mesma área e maior quantidade de linhas, menos espaçadas e mais finas, foram mais adequadas, levando a valores de eficiência da ordem de 5%.

O decaimento na média da potência máxima das células solares expostas ao sol, no telhado do IME, e das células solares guardadas no laboratório foi da mesma ordem e foi atribuído a perda de contato elétrico.

5. AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi patrocinado pelo Ministério do Exército, Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Organização dos Estados Americanos (OEA), através do Centro de Pesquisa de Materiais do IME.

6. BIBLIOGRAFIA

1. N. G. Dhere, Rev. Bras. Apl. Vác., 1, (1981) 109.
2. R. Hill in T. J. Coutts (ed), "Active and Passive Thin Films Devices", Academic Press, Londres (1978) pp. 487-602.
3. G. H. Hewig e W. H. Bloss, Thin Solid Films, 45 (1977) 1.
4. R. B. Hall, R. W. Birkmire, J. E. Phillips e J. D. Meakin, Proc. 15th IEEE Photovoltaics Specialist Conference, Delaware (1981) 777.
5. N. G. Dhere, R. G. Dhere, C. L. Ferreira e I. G. Mattoso, Rev. Bras. Apl. Vác., 4, (1984) 29.
6. N. G. Dhere, C. L. Ferreira, I. G. Mattoso, H. R. Moutinho e R. G. Dhere, Anais do V Simpósio Brasileiro de Microeletrônica, (1985) 631.