

DESENVOLVIMENTO DE CÉLULAS SOLARES DE $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$

P. R. F. Ribas, H. R. Moutinho, C. L. Ferreira e N. G. Dhere.

Instituto Militar de Engenharia, Seção de Engenharia e Ciência dos Materiais, Pça. Gen. Tibúrcio, 80, Urca, 22290 - Rio de Janeiro - RJ.

Descreve-se o desenvolvimento de células solares de filmes finos de $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ com contato frontal de Al e contato traseiro de Cr-Au ou Ni. Utilizou-se o método de evaporação simultânea e independente dos elementos constituintes na deposição do CuInSe_2 e o método de parede quente na deposição do CdS. As células foram caracterizadas através de medidas de voltagem de circuito aberto, corrente de curto-circuito, fator de preenchimento e eficiência.

Células Solares, Filmes Finos, CuInSe_2

1. Introdução

Células solares de filmes finos de $\text{CdS}/\text{CuInSe}_2$ apresentam boas perspectivas para utilização em larga escala a médio prazo. Economia de matéria-prima e ótima estabilidade são algumas das vantagens deste dispositivo. O CdS tipo-n é utilizado como material janela e o CuInSe_2 tipo-p como absorvedor^{1,2}. Estados interfaciais e descontinuidades nas bandas na junção são minimizados devido ao bom casamento entre as redes³ e à proximidade entre as afinidades eletrônicas dos dois semicondutores⁴,

respectivamente. Devido à larga banda proibida do CdS, a radiação incidente não é absorvida nesta camada, gerando os pares elétron-buraco a partir da junção, no CuInSe_2 , que possui coeficiente de absorção ótica bem elevado⁵, na faixa de 10^5 cm^{-1} . Desta forma, o processo de conversão fotovoltaica é otimizado, tendo os dispositivos espessura total da ordem de $7 \mu\text{m}$ ⁶.

II. Métodos Experimentais

A figura 1 mostra a seção transversal das células.

Foram utilizados substratos de vidro comum e borossilicato, submetidos aos processos de limpeza usuais.

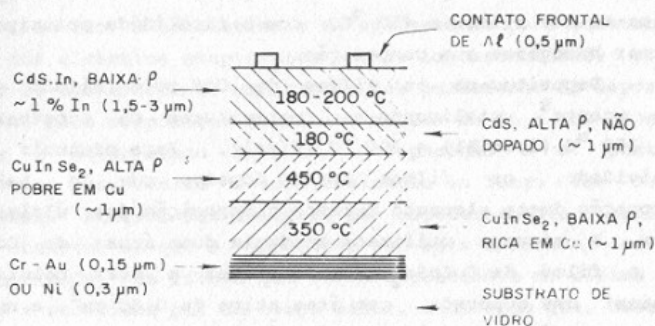


Figura 1 - Seção transversal das células solares.

Utilizou-se contatos traseiros constituídos de filmes finos de Cr - espessura mínima de $700 \text{ \AA}$ - e Au - $1000 \text{ \AA}$ - ou de Ni - $3000 \text{ \AA}$. O Cr tinha a finalidade de aumentar a aderência do filme de Au ao substrato. Esses filmes foram depositados em um sistema de alto-vácuo EDWARDS E19A3. Nas deposições de Cr-Au e de Ni, os substratos foram mantidos a temperaturas de 200 e 250°C , respectivamente.

Deposítou-se os filmes finos de CuInSe_2 através do método de três temperaturas⁷, pela evaporação independente e simultânea de Cu, In e Se. Devido à alta pressão de vapor do Se, foi mantido um excesso de vapor deste elemento na câmara, durante a deposição e o recozimento. Com isso, evitava-se o crescimento de filmes deficientes em Se. O filme de CuInSe_2 foi depositado em 2 camadas: - a primeira, com um pequeno excesso de Cu, foi depositada a 350 °C, e a segunda, com uma ligeira deficiência deste elemento, foi depositada a 450 °C. Esta configuração tinha por objetivo produzir filmes com baixa resistividade e evitar a formação de nódulos de Cu na interface com o filme de CdS, o que provocaria curto-circuitos na junção⁸. Como não se dispunha de nenhum equipamento para medida das taxas de evaporação dos elementos, foi feita a calibração dessas taxas experimentalmente. Após as deposições, foi feito um recozimento nos filmes a 450 °C, com a finalidade principal de tornar homogênea sua composição.

Deposítou-se os filmes de CdS pelo método de parede quente⁹, utilizando-se temperaturas de substrato entre 150 °C (inicial) e 200 °C (final). Para diminuir a resistividade, os filmes foram dopados com In pela coevaporação deste elemento durante a deposição das últimas camadas. A máscara utilizada produzia duas áreas de CdS sobre o filme de CuInSe_2 , dando origem a duas células distintas: uma quadrada, com área ativa de 0,83 cm², e uma circular, com área ativa de 0,056 cm².

O contato frontal foi obtido por deposição de um filme de 4500 Å de Al. Os substratos não foram aquecidos para evitar reevaporação de S e Se: Na célula maior, utilizou-se grade de contato e, na menor, contato circular.

Após a deposição do contato frontal, as células eram, em geral, tratadas a 180 °C, entre 15 e 30 minutos, em atmosfera ambiente, visando um aumento da eficiência⁸.

Nos filmes semicondutores, determinou-se as propriedades estruturais, ópticas e elétricas. Nas células solares, foram determinados os valores da voltagem de circuito aberto, corrente de curto-circuito, fator de preenchimento e eficiência.

III. Resultados e Discussão

i) Deposição de CuInSe_2

As deposições de CuInSe_2 foram iniciadas mantendo-se os substratos a 350°C . Após cerca de 10 minutos elevava-se a temperatura a 450°C , temperatura utilizada, também, para o recozimento, feito entre 3 e 20 minutos. As taxas de deposição variaram entre 18 e $42 \text{ \AA/s}$ e as espessuras dos filmes entre 2 e $3 \mu\text{m}$.

Análises de microsonda de raios-X permitiram a determinação da composição média dos filmes na camada compreendida entre a superfície e a profundidade de $1 \mu\text{m}$, observando-se, nessa região, uma concentração de In maior que a concentração média esperada pela evaporação das massas, como era desejado.

Devido à inexistência de equipamento para monitorar os fluxos dos elementos evaporantes e pela impossibilidade prática de obter-se uma eficiente calibração dos parâmetros de deposição, decidiu-se pela evaporação total das massas de Cu e In. Esperava-se que o aquecimento durante a deposição e o posterior recozimento promovessem a homogeneização ao longo das camadas depositadas. Através das análises por espectroscopia de elétrons Auger, observou-se que a composição era mais uniforme, ao longo da profundidade, nos filmes que foram depositados na última etapa a 450°C e recozidos por um tempo maior, indicando que, durante o recozimento, ocorria difusão dos constituintes de modo a tornar efetivamente a composição mais homogênea (figura 2).

Na faixa de composição e nas condições de deposição empregadas, os filmes de CuInSe_2 apresentaram estrutura predominantemente constituída de calcopirita¹, sendo que a intensidade relativa dos picos de difração de raios-X revelou textura cristalina 1-d $\{112\}$, com grau de textura variando entre 3 e 5. O grau de textura foi calculado relacionando-se as intensidades obtidas no espectro e as previstas no cartão padrão de amostras na forma de pó.

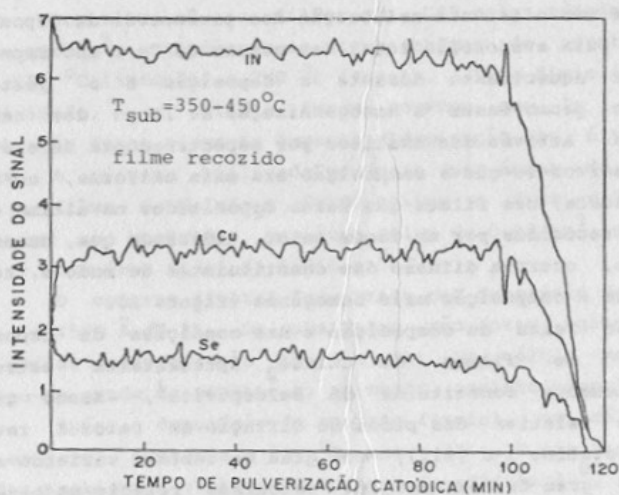
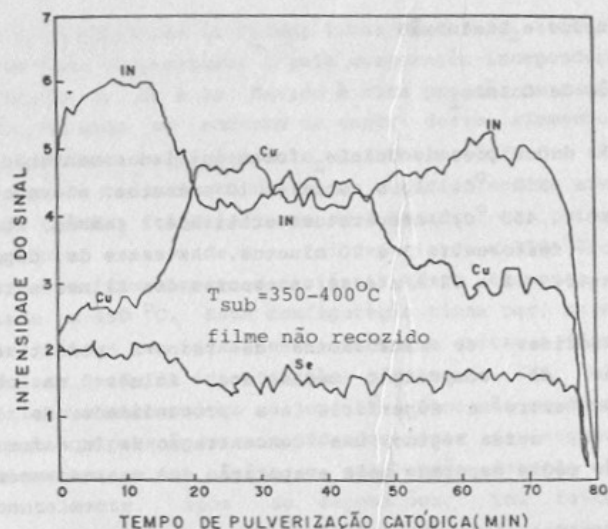


Figura 2 - Espectros de elétrons Auger de filmes de CuInSe_2 .

Os filmes apresentaram resistividade entre $5 \cdot 10^{-1}$ e $8 \cdot 10^2$ $\Omega \cdot \text{cm}$, observando-se que este parâmetro tinha valores mais elevados para maiores proporções de In. A concentração

de portadores variou entre 1.10^{17} e $3.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ e a mobilidade oscilou entre 0,5 e $30 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Os filmes apresentaram condutividade tipo-p, como desejado. A banda de energia proibida, medida através de análises do espectro de absorção óptica, situou-se entre 0,97 e 1,01 eV.

ii) Deposição de CdS

Os filmes de CdS foram depositados mantendo-se os substratos aquecidos entre 160 e 200°C e recozidos a esta última temperatura. Utilizou-se uma taxa de deposição média de 36 Å/s e evaporou-se entre 1 e 3 % atômico de In, em relação à quantidade evaporada de Cd, na dopagem da última camada. A espessura variou entre 3,0 e $4,2 \mu\text{m}$.

Análises por difração de raios-X indicaram a predominância da fase hexagonal wurtzita⁹, com forte textura cristalina (00.1) variando entre 6,5 e 7,9, nos filmes não dopados. Nas amostras com In, ocorreu uma perda dessa textura. Os filmes sem dopagem apresentaram resistividade entre 7 e $170 \Omega\text{cm}$, concentração de portadores entre 2.10^{16} e $6.10^{17} \text{ cm}^{-3}$, mobilidade entre 1,0 e $3,0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e condutividade tipo-n. Com a dopagem, a resistividade caiu para a faixa de 4.10^{-2} a $7.10^{-2} \Omega\text{cm}$, ficando a concentração de portadores entre 10^{19} e 10^{20} cm^{-3} e a mobilidade entre 1,6 e $7,4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. O valor obtido para a banda proibida situou-se em torno de 2,38 eV, próximo ao valor de 2,42 eV, encontrado na literatura⁶.

iii) Células Solares

As primeiras células produzidas utilizaram filmes de CdS não dopados e filmes de CuInSe_2 que não possuíam as características desejadas, pois os parâmetros de deposição ainda estavam sendo definidos. Devido a isto, apesar das células mostrarem características fotovoltaicas, não foi possível medir-se seus parâmetros característicos.

Com a obtenção de filmes de CuInSe_2 nas condições de deposição ajustadas, o desempenho das células melhorou sensivelmente. Entretanto, os valores dos parâmetros das

células ficaram bem abaixo do que era esperado. Isto foi atribuído ao fato dos filmes de CdS ainda não serem dopados, demonstrando a importância da redução da resistividade deste material no desempenho do dispositivo. Os valores de densidade de corrente de curto-circuito (J_{cc}), voltagem de circuito aberto (V_{ca}), fator de preenchimento (FP) e eficiência, relativos à melhor célula, foram 2,3 mA/cm², 170 mV, 35% e 0,2 % AM1, respectivamente.

A utilização de filmes de CdS dopados com In provocou um aumento significativo no desempenho das células. Os valores de J_{cc} , V_{ca} , FP e eficiência, relativos à melhor célula, foram de, respectivamente, 32,7 mA/cm², 206 mV, 37% e 2,6% AM1.

As melhores eficiências foram, em geral, obtidas nas células circulares, devido à melhor coleção dos portadores de carga nos dispositivos com esta geometria.

O tratamento térmico realizado nas células melhorou consideravelmente o seu rendimento. Observou-se que um efeito semelhante acontecia com o envelhecimento, ou seja, o tratamento térmico parecia acelerar o efeito devido ao envelhecimento das células.

IV. Conclusões

Filmes finos de $CuInSe_2$ com propriedades adequadas para emprego em células solares podem ser produzidos a partir da evaporação simultânea e independente de Cu, In e Se.

A dopagem com In mostrou ser um fator importante nas propriedades de filmes finos de CdS utilizados em células solares.

O envelhecimento das células foi equivalente ao tratamento térmico, sendo que ambos melhoraram significativamente sua eficiência.

É possível melhorar a eficiência das células empregando-se medidores de taxa de evaporação de Cu e In, de modo a obter-se camadas com composição mais controlada.

v. Bibliografia

1. L. L. Kazmerski e S. Wagner, Cu-Ternary Chalcopyrite Solar Cells em Current Topics in Photovoltaics, editado por T. J. Coutts e J. D. Meakin, Academic Press, Londres, p. 41, 1985.
2. R. W. Birkmire e R. B. Hall, Material Requirements for High Efficiency $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ Solar Cells, IEEE Photov. Spec. Conf. Rec., 17, 882 (1984).
3. L. L. Kazmerski, The Utilization of I-III-VI₂ Ternary Compound Semiconductors in Thin-Film Heterojunction and Homojunction Photovoltaic Devices, Inst. Phys. Conf. Ser., 35, 217 (1977).
4. L. L. Kazmerski, Ternary-Compound Thin-Film Solar Cells, Nuovo Cimento, 2D, 2013 (1983).
5. L. Y. Sun, L. L. Kazmerski, A. H. Clark, F. J. Ireland e W. S. Chen, Absorption Coefficient Measurements for Vacuum-Deposited Cu-Ternary Thin Films, J. Vac. Sci. Technol., 15, 265 (1978).
6. T. J. Coutts, High Efficient Solar Cells with CdS Window Layers, Thin Solid Films, 90, 451 (1982).
7. L. I. Maissel e R. Glang, Handbook of Thin Film Technology, McGraw-Hill, Nova York, p. 1-90, 1970.
8. L. L. Kazmerski, R. K. Ahrenkiel, R. J. Matson, T. P. Massopust, J. R. Dick, C. T. Osterwald, P. J. Ireland e K. M. Jones, Properties of Interfaces in $(\text{CdZn})\text{S}/\text{CuInSe}_2$ Heterojunctions, J. Vac. Sci. Technol., A2, 292 (1984).
9. N. G. Ghere, H. R. Moutinho e R. G. Dhere, Preparação e Estudo de Filmes Finos de CdS Dopados com In, Rev. Brasil. Apl. Vac., 5, 313 (1985).