

O PODER DA NANOFABRICAÇÃO: SUBSTRATOS DE ALTA PERFORMANCE PARA CÉLULAS SOLARES ULTRAFINAS DE CIGS

Teixeira J.T.¹, Lopes T.S.^{1,2,3,4}, Oliveira K.¹, Curado M.A.^{1,5}, Cunha J.M.V.^{1,6,7}, Ribeiro R. M.¹, Oliveira A.J.N.¹, Barbosa J.R.S.¹, Violas A.¹, Rocha C.¹, Donzel-Gargand O.^{1,8}, Vinhais C.^{1,9}, Gaspar J.¹⁰, Fernandes P.A.^{1,7,11}, Salomé P.M.P.^{1,6}

- 1) Nanofabrication for Optoelectronic Applications, International Iberian Nanotechnology Laboratory, Av. Mestre José Veiga s/n, 4715-330 Braga, Portugal
- 2) Institute for Material Research (IMO), Hasselt University (partner in Solliance), Diepenbeek, 3590, Belgium
- 3) Imec division IMOMEC (partner in Solliance), 3590 Diepenbeek, Belgium
- 4) EnergyVille 2, 3600 Genk, Belgium
- 5) University of Coimbra, CFisUC, Department of Physics, R. Larga, P-3004-516 Coimbra, Portugal
- 6) Departamento de Física, Universidade de Aveiro, Campus Universitário de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal
- 7) i3N, Universidade de Aveiro, Campus Universitário de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal
- 8) Solar Cell Technology, Department of Material Science and Engineering, Uppsala University, SE-751 21 Uppsala, Sweden
- 9) Departamento de Física, Instituto Superior de Engenharia do Porto, Instituto Politécnico do Porto, Porto 4200-072, Portugal
- 10) Microfabrication and Exploratory Nanotechnology, International Iberian Nanotechnology Laboratory, Av. Mestre José Veiga s/n, 4715-330 Braga, Portugal
- 11) CIETI, Departamento de Física, Instituto Superior de Engenharia do Porto, Instituto Politécnico do Porto, Porto 4200-072, Portugal

<https://doi.org/10.34637/cies2020.1.2033>

RESUMO

O grupo de *Nanofabrication for Optoelectronic Applications* -NOA- inserido no *International Iberian Nanotechnology Laboratory* (INL) tem focado grande parte da sua investigação e operações no desenvolvimento de substratos de alta performance, baseados em diferentes esquemas de manipulação da luz para aplicação em células solares de Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS). Estes substratos baseiam-se na inserção de uma camada dielétrica de passivação entre o contacto posterior (Mo) e a camada de CIGS. Esta abordagem permite mitigar defeitos ativos na interface posterior, bem como a absorção ótica parasítica no Mo. Neste manuscrito compara-se o desempenho de duas células solares de CIGS ultrafino: uma célula solar com arquitetura convencional e uma segunda célula solar com um substrato contendo uma camada passivadora de 18 nm de SiO_x, com um esquema de contactos por nano-pontos. Todos os valores das figuras de mérito da célula solar são melhorados quando é adicionado o substrato de alta performance à arquitetura da célula solar de CIGS ultrafino.

PALAVRAS-CHAVE: Substratos, SiO_x, Células Solares CIGS Ultrafino

ABSTRACT

The Nanofabrication for Optoelectronic Applications -NOA- group belongs to the International Iberian Nanotechnology Laboratory (INL), and has been focusing its investigation efforts on the development of high-performance substrates for Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) solar cells. Through the incorporation of a dielectric passivation layer between the rear contact (Mo) and the CIGS layer, we are able to mitigate active recombination centers at the rear interface and the Mo parasitic optical absorption. In this manuscript the performance of two ultrathin CIGS solar cells are evaluated: one solar cell with a conventional architecture and a second solar cell with a substrate based on 18 nm SiO_x point contact scheme. All figures of merit values are improved when the high-performance substrate is added to the solar cell architecture in comparison with the conventional ultrathin CIGS solar cell.

KEYWORDS: Substrates, SiO_x, Ultrathin CIGS Solar Cells

INTRODUÇÃO

Ao longo das décadas, a tecnologia baseada em Silício (Si) tem dominado o mercado fotovoltaico (PV). No entanto, as tecnologias de filmes finos como, por exemplo, a baseada em Cu(In, Ga)Se_2 (CIGS) têm vindo a adotar diferentes estratégias no sentido de aumentar a sua competitividade no mercado PV face ao Si. Para o caso particular do CIGS, uma das estratégias passa pela redução da espessura da camada absorvente de $2\ \mu\text{m}$ (filme fino) para uma gama na centena de nanómetros (filme ultrafino) (Ludberg O. et al. 2002). Do ponto de vista de desempenho da célula solar, a integração de uma camada ultrafina de CIGS na arquitetura usada convencionalmente para camadas finas, levanta novos problemas fundamentais, tanto a nível ótico como optoelectrónico (Ludberg O. et al. 2002, Duchatelet A. et al. 2017, Salomé P.M.P. et al. 2018):

- i) deterioração dos valores da densidade de corrente de curto circuito (J_{SC}) quando comparados aos valores obtidos para os dispositivos de filmes finos, devido à necessidade de uma espessura de absorção ótica maior do que a espessura física da camada de CIGS, levando a perdas de absorção significativas na região do infravermelho próximo;
- ii) um aumento da densidade de portadores gerados por volume, que pode levar:
 - a) a uma diminuição na probabilidade de recombinação no bulk;
 - b) a um aumento da densidade de portadores de carga no contacto posterior, aumentando a probabilidade de recombinação nessa interface;
 - c) a um aumento absoluto nas perdas óticas devido à baixa reflexão ótica do contacto posterior.

Para superar os desafios da integração de uma camada ultrafina de CIGS numa célula solar, diferentes esquemas de manipulação de luz têm vindo a ser implementados (Salomé P.M.P. et al. 2018, Lopes T.S. et al. 2019). No entanto, a complexidade das propriedades optoelectrónicas de um composto quaternário, como o CIGS, e da arquitetura do dispositivo, tornam a integração desses esquemas extremamente desafiantes, quer do ponto de vista fundamental, tal como de engenharia. O grupo de Nanofabrication for Optoelectronic Applications -NOA- inserido no International Iberian Nanotechnology Laboratory (INL) tem procurado focar grande parte da sua investigação e operações no desenvolvimento de substratos de alta performance, baseados em diferentes esquemas de manipulação da luz.

Neste trabalho será apresentada uma arquitetura desenvolvida a partir da inserção de uma camada dieléctrica de passivação entre o contacto posterior, o Mo, e a camada ultrafina de CIGS. Compara-se o desempenho de duas células solares de CIGS ultrafino: uma célula solar com arquitetura convencional, e uma segunda célula solar à qual foi adicionada uma camada passivadora de $18\ \text{nm}$ de SiO_x , com um esquema de contactos por nano-pontos de $177\ \text{nm}$ de diâmetro, separados por $2.8\ \mu\text{m}$. A inserção do substrato de alta performance permitiu um melhoramento do desempenho da célula em 1.9% , valor absoluto. Uma parte importante no desenvolvimento destes substratos passa por compreender o compromisso entre o material e área de passivação, espessura das camadas passivadoras e os esquemas de contactos por micro/nano-pontos a adotar. Nesse sentido, o grupo alia ao desenvolvimento e nanofabricação, uma componente de simulação e modulação com caracterização estrutural e optoelectrónica (Alberto H.V. et al. 2018, Cunha J.M.V. et al. 2018, Cunha J.M.V. et al. I 2019, Cunha J.M.V. et al. II 2019, Sourav B. et al. 2019, Teixeira J. P. et al. 2019). Adicionalmente, o sucesso do desempenho dos substratos desenvolvidos, permitindo um melhoramento efetivo do desempenho da eficiência da célula solar, só é possível devido à sinergia entre o desenvolvimento tecnológico a partir da exploração dos limites da nanofabricação com o conhecimento das propriedades físicas fundamentais do CIGS e do funcionamento dos dispositivos.

SECÇÃO EXPERIMENTAL

O recurso a ferramentas, como simulações óticas e elétricas é essencial no desenvolvimento de novas arquiteturas para células solares. As simulações óticas permitem uma descrição rigorosa das características óticas, auxiliando na compreensão e desenvolvimento de arquiteturas mais eficientes. Nesse sentido, simulações para avaliar as propriedades óticas dos dispositivos são conduzidas utilizando um método numérico 3D FDTD (método das diferenças finitas no domínio temporal, *finite-difference time-domain*) através do software comercial Lumerical. 1D *Solar Cell Capacitance Simulator* (SCAPS) é um software robusto desenvolvido na Universidade de Gent, de acesso gratuito, usado no sentido de simular numericamente diferentes tipos de células solares. Para o caso particular das células solares baseadas em CIGS, o SCAPS é regularmente usado para avaliar a influência do impacto dos parâmetros físicos e optoelectrónicos nas diferentes camadas da célula através do desempenho final do dispositivo.

Uma representação esquemática, do procedimento de desenvolvimento e fabricação de um substrato baseado numa arquitetura de contactos por nano-pontos é apresentada na Fig. 1 a). O processo inicia-se a partir de amostras de $5 \times 5\ \text{cm}^2$ de vidro (Soda Lime Glass, SLG) sobre o qual foi depositado $350\ \text{nm}$ de Mo por pulverização catódica. A espessura da camada dieléctrica pode variar entre $3\text{-}25\ \text{nm}$, sendo que no exemplo apresentado neste manuscrito foi depositado $18\ \text{nm}$ de SiO_x por deposição de vapor químico assistida por plasma (PECVD), tendo sido usado o

equipamento SPTS MPX PECVD, onde os substratos são sujeitos a uma frequência de 13.56 MHz e a uma temperatura de 300 °C. O esquema de contactos por nano-pontos é obtido a partir de litografia por feixe de elétrons. O substrato (SLG/Mo/SiO_x) é coberto com 430 nm de *polymethyl methacrylate* (PMMA), seguindo-se a exposição usando o Vistec 5200 ES 100. Após o processo litográfico, o resiste é revelado recorrendo ao revelador *methyl isobutyl ketone* (MIBK), seguindo-se o processo de gravação por ataque químico reativo de iões (RIE), usando o SPTS ICP. O resiste que se manteve após o ataque químico, é finalmente removido através de um banho de acetona em ultrassons durante 30 min, seguido de um banho em água desionizada de 5 min. Após a finalização dos substratos, estes são inspecionados a partir de imagens de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e microscopia de força atómica (AFM) (Fig. 1 b)).

Antes da deposição da camada absorvente do CIGS, 15 nm de NaF é evaporado sobre o substrato. O CIGS é depositado por co-evaporação a 550 °C, com uma espessura de 710 nm e valores de composição de $\frac{[Cu]}{([Ga] + [In])} = 0.83$ e $\frac{[Ga]}{([Ga] + [In])} = 0.40$, determinados por fluorescência de raios-X (XRF). A restante fabricação da células esquemáticamente representada na Fig. 1 c), segue o processo desenvolvido em Ångström (Lindahl J. et al. 2013).

Caracterização Estrutural e Optoelectrónica

No sentido de caracterizar a estrutura dos substratos desenvolvidos, bem como o seu desempenho nas células solares, o grupo NOA tem acesso a diferentes técnicas de caracterização (estruturais, morfológicas, elétricas e optoeletrónicas) disponíveis no INL: espectroscopia Raman, SEM, microscopia eletrónica de transmissão (TEM), AFM, espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios-X (XPS), densidade de corrente vs. tensão (I-V), espectroscopia de admitância, eficiência quântica externa (EQE), entre outras. Os substratos são comumente inspecionados com imagens de SEM e AFM, antes de se avançar com processamento das células solares. Estas duas ferramentas permitem avaliar os parâmetros nominais da arquitetura dos substratos, i.e., distância entre contactos e a profundidade dos próprios contactos, entre outros parâmetros, dependendo da arquitetura a ser desenvolvida. Imagens de SEM e AFM, bem como a representação gráfica do perfil de um ponto de contacto são apresentados na Fig. 1 b). Em diferentes fases do desenvolvimento dos substratos é importante a realização de uma inspeção aos diâmetros dos contactos, bem como à profundidade destes, sendo que este último parâmetro tem de ser maior que a espessura da camada dielétrica para que haja contacto com a camada de Mo. O esquema do substrato apresentado neste manuscrito (NewSub) permitiu uma área de passivação de aproximadamente 99.7%, sendo o esquema composto por pontos de contacto de diâmetro 177 nm e profundidade de aproximadamente 35 nm.

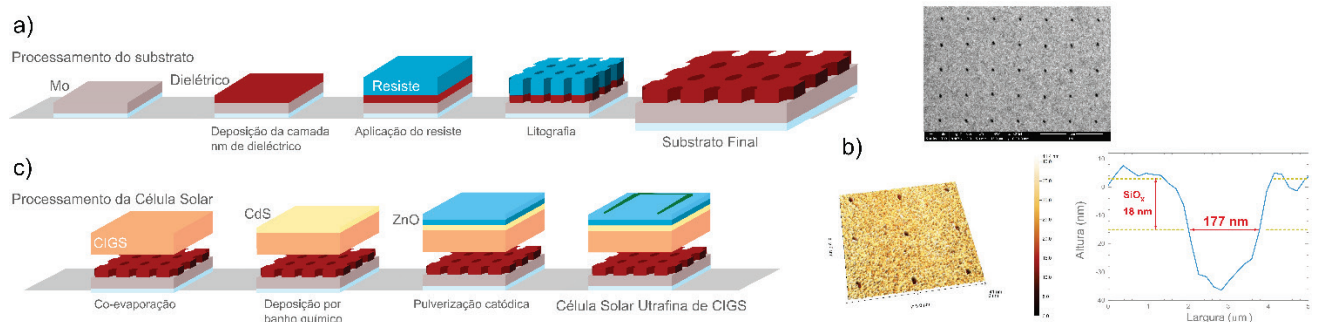


Fig. 1 a) Esquema representativo do processamento de um substrato composto por um padrão de pontos de contacto. b) Imagens de SEM e AFM de um substrato baseado em SiO_x com um padrão de contactos por nano-pontos, bem como a representação gráfica do perfil de um ponto de contacto de diâmetro e profundidade de aproximadamente 177 e 35 nm, respetivamente. c) Esquema representativo do processamento da célula solar sobre o substrato desenvolvido em a).

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste manuscrito analisa-se a performance de duas células solares ultrafinas de CIGS: uma célula solar com um substrato convencional (SLG/Mo) denominada de célula solar Ref e uma segunda célula solar na qual foi implementada um substrato baseado numa camada passivadora de SiO_x com um esquema de contactos por nano-pontos equivalente ao apresentado na Fig. 1 b), denominada de célula solar NewSub.

As diferenças nas propriedades optoeletrônicas dos dois dispositivos estudados podem ser observadas através das curvas representativas de I-V (com iluminação) das duas células ultrafinas de CIGS na Fig. 2 a), e das curvas de EQE apresentadas na Fig. 2 b). É possível ver que a curva referente à célula solar NewSub apresenta um *roll-over*. Este fenómeno deve-se a um fornecimento insuficiente de Na a partir do substrato (SLG), o que indica que a área que os pontos de contacto ocupam poderá ser insuficientes para um eficiente fornecimento de Na, sendo que a camada de SiO_x poderá estar a ter um papel bloqueador. Apesar desta questão, uma análise qualitativa das propriedades elétricas e óticas através da análise visual das curvas de I-V e EQE mostram uma melhoria generalizada do desempenho da célula solar NewSub em comparação com a Ref. A partir das curvas referenciadas anteriormente, I-V e EQE, as figuras de mérito de ambos os dispositivos são apresentadas na Fig. 2 c). O intuito da inserção da camada dielétrica é potenciar dois fenómenos: i) o efeito da passivação química dos defeitos ativos da interface posterior e/ou ii) o efeito de campo, consequência das cargas presentes na superfície da camada dielétrica que irão tendencialmente afastar os portadores de cargas minoritários do contacto posterior. Ambos os efeitos têm um impacto positivo na diminuição da probabilidade de recombinação. Os valores do parâmetro de tensão de circuito aberto (V_{OC}) mostram um melhoramento significativo do valor deste parâmetro quando se insere o NewSub à arquitetura da célula solar. Sendo que este é o parâmetro que é diretamente afetado pela taxa de recombinação, podemos dizer que a camada de SiO_x permitiu uma diminuição da taxa de recombinação, não sendo, no entanto, possível diferenciar a importância do efeito de passivação químico e do efeito de campo. Foi também obtido um aumento significativo no valor da J_{SC} , que a partir da análise das curvas de EQE é possível verificar que este aumento do valor da J_{SC} para a célula solar NewSub é resultado de um melhoramento das propriedades óticas essencialmente na região do infravermelho próximo. Apesar de menos significativo, o valor do factor de forma (FF) também melhorou para o dispositivo NewSub em comparação com o valor obtido para a célula solar Ref. Em suma, a adição do substrato de SiO_x permitiu um melhoramento de todos os valores das figuras de mérito, sendo que se verificou um melhoramento da eficiência absoluta de 1.9 % para a célula NewSub em comparação com o desempenho da célula que apresenta uma arquitetura convencional, tendo melhorado o valor médio de 8.3 para 10.2%.

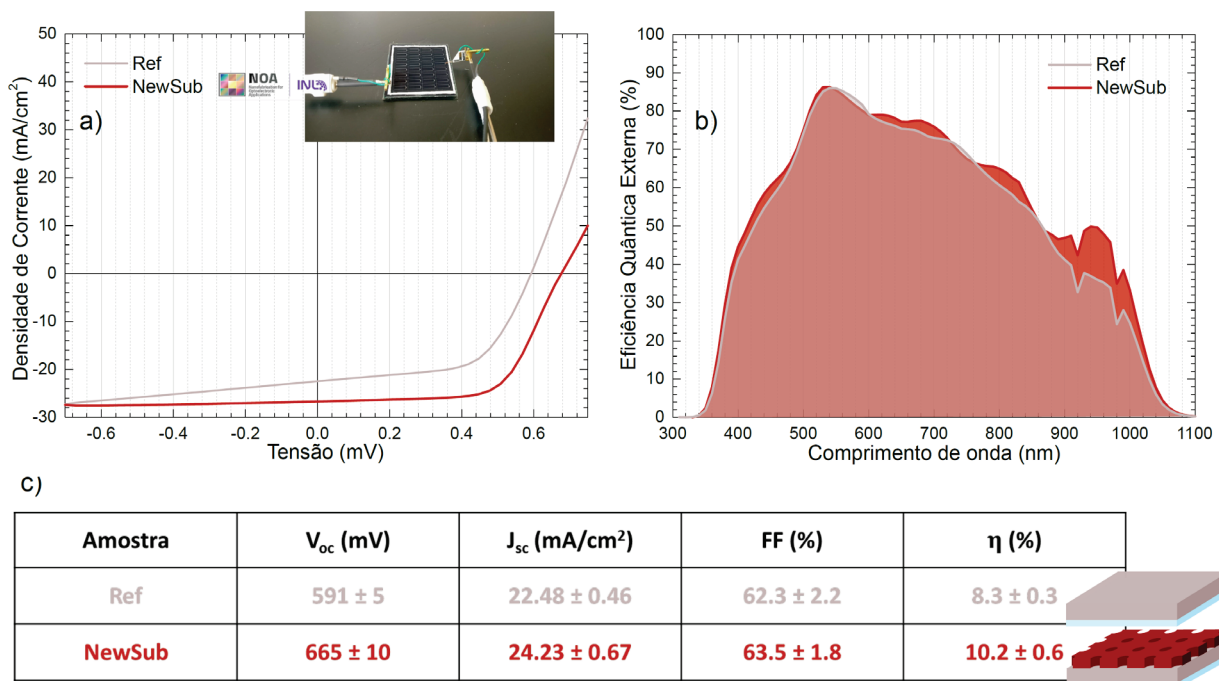


Fig. 2 Curvas a) I-V e b) EQE das células solares com os substratos Ref e NewSub. c) Valores e respetivos desvios padrão obtidos para as figuras de mérito de ambos os dispositivos finais.

COMENTÁRIOS FINAIS

Arquiteturas inovadoras baseadas em substratos com camadas passivadoras dielétricas com contactos por micro/nano-pontos, como a que é apresentada neste trabalho, levam comumente a um melhoramento da performance de todas as figuras de mérito das células solares de CIGS ultrafino. No caso particular da inserção de uma camada de SiO_x com nano-pontos de contacto com diâmetros de 177 nm separados de 2.8 μm , levaram a um

melhoramento da eficiência absoluta de 1.9 % em comparação com o desempenho de uma célula que apresenta uma arquitetura convencional. Esta tecnologia encontra-se agora a ser desenvolvida a nível de módulos através do projecto H2020 ARCIGS-M juntamente com parceiros industriais.

AGRADECIMIENTOS

P. M. P. Salomé agradece ao fundo da Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) através do projecto IF/00133/2015.J.M.V. Cunha e T. S. Lopes agradecem ao fundo da Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) através do projecto PD/BD/142780/2018 e SFRH/BD/146776/2019, respectivamente. Agradece-se ao programa de investigação e inovação da União Europeia Horizonte 2020 através do projecto ARCIGS-M (no. 720887). Este trabalho é suportado pelo projecto NovaCell – Development of novel Ultrathin Solar Cell Architectures for low-light, low-cost, and flexible opto-electronic devices (028075) co-financiado pela FCT e pela ERDF através do COMPETE2020. Este trabalho é suportado pelo projecto InovSolarCells – Development of innovative nanostructured dielectric materials for interface passivation in thin film solar cells (029696) co-financiado pela FCT e pela ERDF através do COMPETE2020.

REFERÊNCIAS

- Alberto H.V. et al. (2018). Slow-muon study of quaternary solar-cell materials: Single layers and junctions. *Phys. Rev. Materials* 2, 025402.
- Cunha J.M.V. et al. (2018). Insulator Materials for Interface Passivation of Cu(In,Ga)Se₂ Thin Films. *IEEE J Photovolt* 8, 1313.
- Cunha J.M.V. et al. I. (2019). Understanding the AC Equivalent Circuit Response of Ultrathin Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells. *IEEE J Photovolt* 9, 1442.
- Cunha J.M.V. et al. II. (2019). Decoupling of Optical and Electrical Properties of Rear Contact CIGS Solar Cells. *IEEE J Photovolt* 9, 1857.
- Duchatelet A. et al. (2017). The impact of reducing the thickness of electrodeposited stacked Cu/In/Ga layers on the performance of CIGS solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells* 162, 114.
- Lindahl J. et al. (2013) Inline Cu(In,Ga)Se₂ Co-evaporation for High-Efficiency Solar Cells and Modules. *IEEE J Photovoltaics*. 3, 1100
- Lopes T.S. et al. (2019). Rear Optical Reflection and Passivation Using a Nanopatterned Metal/Dielectric Structure in Thin-Film Solar Cells. *IEEE J Photovolt* 9, 1421.
- Ludberg O. et al. (2002). Influence of the Cu(In,Ga)Se₂ thickness and Ga grading on solar cell performance. *Prog. Photovoltaics* 11, 77.
- Salomé P.M.P. et al. (2018). Passivation of interfaces in thin film solar cells: Understanding the effects of a nanostructured rear point contact layer. *Adv. Mater. Interfaces* 5, 1701101.
- Sourav B. et al. (2019). Optical Lithography Patterning of SiO₂ Layers for Interface Passivation of Thin Film Solar Cells, *Solar RLL* 2, 1800212.
- Teixeira J. P. et al. (2019). Evidence of Limiting Effects of Fluctuating Potentials on V_{OC} of Thin-Film Solar Cells. *Phys. Rev. Appl.* 11, 054013.