

FATORES LIMITATIVOS NO V_{oc} DE CÉLULAS SOLARES DE CIGS: IMPORTÂNCIA DAS FLUTUAÇÕES DE POTENCIAL

Leitão J.P.*, **Teixeira J.P.**** , **Salomé P.M.P.****

* Departamento de Física and I3N, Universidade de Aveiro, Campus Universitário de Santiago, Aveiro, 3810-193, Portugal, joaquim.leitao@ua.pt

** International Iberian Nanotechnology Laboratory, Av. Mestre José Veiga, Braga, 4715-330, Portugal

<https://doi.org/10.34637/cies2020.1.2037>

RESUMO

Neste trabalho é apresentado um estudo experimental do papel dos defeitos na limitação do desempenho de células solares de filme fino baseadas em $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS). A existência de densidades elevadas de defeitos na rede do CIGS cria flutuações no potencial elétrico ao longo da rede, as quais se traduzem no aparecimento de caudas da densidade de estados no hiato. Diferentes modelos teóricos foram usados para descrever os vários tipos de caudas compatíveis com o CIGS. O estudo centrou-se em três células nas quais a fração de Cu foi intencionalmente variada. Os resultados experimentais, baseados na análise de propriedades óticas, mostram que o papel desempenhado pelas flutuações de potencial é determinante num dos parâmetros mais importantes para caracterizar o desempenho da célula solar, a tensão de circuito aberto (V_{oc}). Por último, este trabalho mostra que as flutuações de potencial influenciam claramente o desempenho da célula solar à temperatura ambiente.

PALAVRAS-CHAVE: Células Solares, CIGS, Flutuações de Potencial

ABSTRACT

This work presents a theoretical and experimental study of the role of defects in limiting the performance of thin-film solar cells based on $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS). The existence of high defect densities in the CIGS network creates fluctuations in the electrical potential along the network, which translate into the appearance of tails of the density of states in the bandgap. Different theoretical models were used to describe the various types of tails compatible with CIGS. The study focused on three solar cells in which the Cu fraction was intentionally varied. Experimental results based on the analysis of optical properties, showed the relevant role played by fluctuating potentials in one of the most important parameters that characterizes the performance of the solar cell, the open circuit voltage (V_{oc}). Finally, this work shows that potential fluctuations clearly influence the performance of the solar cell at room temperature.

KEYWORDS: Solar Cells, CIGS, Fluctuating Potentials

INTRODUÇÃO

Células solares com camada absorvente de Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) são as células policristalinas baseadas em calcogenetos com eficiência de conversão de luz em potência mais elevada, 23,35% (Nakamura *et al.*, 2019). A presença na camada absorvente de quatro espécies químicas assim como impurezas com origem na difusão de espécies atômicas a partir do substrato de vidro e da incorporação não intencional de outras impurezas durante o crescimento do CIGS, criam espacialmente flutuações na densidade de defeitos contida nesta camada (Leitão *et al.*, 2011; Teixeira *et al.*, 2014). Em geral, a presença de defeitos num semicondutor contribui para a criação de canais de recombinação radiativos ou não radiativos de portadores de carga, o que reduz a eficiência da conversão da energia da radiação solar em energia elétrica. No caso particular de materiais altamente dopados e fortemente compensados, como é o caso do CIGS, a interação coulombiana entre os defeitos dá origem ao alargamento dos níveis de energia no hiato e à formação de flutuações do potencial elétrico ao longo do filme (Levanyuk y Osipov 1981). Esta interação pode ser descrita pela condição $N_A b^3 \gg 1$, onde N é a concentração de dopagem de um tipo específico de defeitos, dadores ou aceitadores, e a_B é o raio de Bohr correspondente de um estado dador ou aceitador, respetivamente. Tal como é conhecido na literatura (Persson 2008), as massas efetivas de elétrons e buracos são suficientemente diferentes o que leva a diferenças significativas entre os valores do raio de Bohr para estados dadores ou aceitadores. Assim, estas flutuações de potencial para os semicondutores mais comuns, são criadas em primeira ordem por defeitos do tipo dador, mesmo que a condutividade elétrica intrínseca do material seja do tipo p, como é o caso do CIGS (Teixeira *et al.*, 2014; Salomé *et al.*, 2017b). As flutuações de potencial relacionadas com a presença na rede de defeitos, neutros ou ionizados, são designadas de eletrostáticas. Adicionalmente a este tipo de flutuações, um outro tipo pode ser identificado em resultado da ocorrência de variações espaciais na composição do material durante a formação da liga quaternária (Abou-Ras *et al.*, 2018). Neste último caso, as flutuações de potencial resultantes são designadas de flutuações de hiato. Independentemente do tipo de flutuações presentes no material, a sua existência, traduz-se na formação dentro do hiato de caudas da densidade de estados associadas às bandas de condução e de valência. As transições eletrónicas dentro do material são fortemente influenciadas por estas caudas dentro do hiato e são significativamente diferentes das observadas em materiais fracamente dopados (Levanyuk y Osipov 1981; Sedrine *et al.*, 2018).

Na comunidade científica não existe um consenso relativo ao papel desempenhado pelas flutuações de potencial no desempenho das células solares, nomeadamente, à temperatura ambiente (Mattheis *et al.*, 2007; Kirchartz *et al.*, 2009; Repins *et al.*, 2016; Salomé *et al.*, 2017b; Abou-Ras *et al.*, 2018). Em particular, não existem muitos estudos que abordem o impacto de diferentes tipos de flutuações de potencial no desempenho dos dispositivos. Adicionalmente, os resultados reportados na literatura apontam para diferentes tipos de flutuações e para uma disparidade de valores para a amplitude das caudas da densidade de estados (Dirnstorfer *et al.*, 1998; Mattheis *et al.*, 2007; Jean *et al.*, 2017; Salomé *et al.*, 2017a; Guthrey *et al.*, 2018). Por outro lado, no que respeita à eventual influência das flutuações de potencial no desempenho da célula à temperatura ambiente, foi reportado para ligas de CuInSe_2 e CuGaSe_2 , pobres em Cu, a redução da amplitude das flutuações de potencial para poucos meV, sendo assumido que a influência das flutuações é desprezável (Larsen *et al.*, 2011). No entanto, alguns estudos mostraram que a presença das flutuações limita o aumento da tensão de circuito aberto (V_{OC}) e a eficiência da célula solar (Wasim *et al.*, 2001; Werner *et al.*, 2005; Gokmen *et al.*, 2013). Desta forma, a influência das flutuações não está clarificada, o que requer que novos estudos sejam desenvolvidos.

DETALHES EXPERIMENTAIS

Neste trabalho foram estudadas três células solares de CIGS, nas quais para a camada absorvente de CIGS, a razão entre as concentrações de Cu e dos restantes elementos metálicos, isto é $[\text{Cu}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$ (CGI), foi variada intencionalmente. A identificação das células é feita com base nos valores obtidos para esta razão de concentrações: 0.84, 0.71 e 0.53. Nas três células, a razão $[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$ foi mantida constante e igual a 0.3. Detalhes sobre a caracterização estrutural e elétrica das células foram apresentadas em Teixeira *et al.*, 2019. As propriedades óticas foram investigadas por fotoluminescência utilizando um espetrómetro FT-IR Bruker IFS 66v, equipado com um detetor de Ge. A fonte de excitação foi a linha de comprimento de onda de 514.5 nm de um laser de Ar^+ . Nas medidas de eficiência quântica externa (EQE) foi utilizado um sistema feito em casa, utilizando uma lâmpada de Xenon, tendo as medidas sido feitas na gama de comprimentos de onda de 360 a 1200 nm, em passos de 2 nm.

RESULTADOS

Na Fig. 1 são apresentados os espetros de fotoluminescência medidos a 7 K. Para as três células, a luminescência é larga e observada na gama de energias ~ 0.9 -1.15 eV, apresentando uma forma claramente assimétrica caracterizada por uma diminuição mais abrupta da intensidade no lado de maiores energias. A assimetria aumenta com a diminuição da razão CGI sendo os valores da largura a meia altura de 53.5, 55.4 e 63.1 meV para valores da razão CGI de 0.84, 0.71 e 0.53, respetivamente. O estudo da luminescência em função da potência de excitação e da temperatura permite identificar duas transições radiativas no caso da célula 0.84 e três transições no caso das restantes duas células. A

dependência na potência de excitação revela igualmente um desvio elevado da luminescência para maiores energias, o qual aumenta com a diminuição da razão CGI, e que é comumente observado em semicondutores fortemente dopados e altamente compensados. A razão física para deslocamentos elevados da luminescência em função da potência de excitação, é o envolvimento nos canais radiativos de estados descritos por uma densidade de estados pequena (Teixeira *et al.* 2020). Assim, com o incremento da densidade de portadores de carga foto-excitados, os estados que vão sendo ocupados por estes, distribuem-se numa gama larga de energias, o que justifica o elevado desvio experimental da luminescência. Tal como discutido anteriormente, para semicondutores com dopagem e compensação elevadas, ocorre frequentemente o envolvimento nos canais radiativos das caudas das bandas de condução e de valência, as quais são caracterizadas por densidades de estados muitíssimo inferiores quando comparadas com as densidades de estados típicas dentro das bandas.

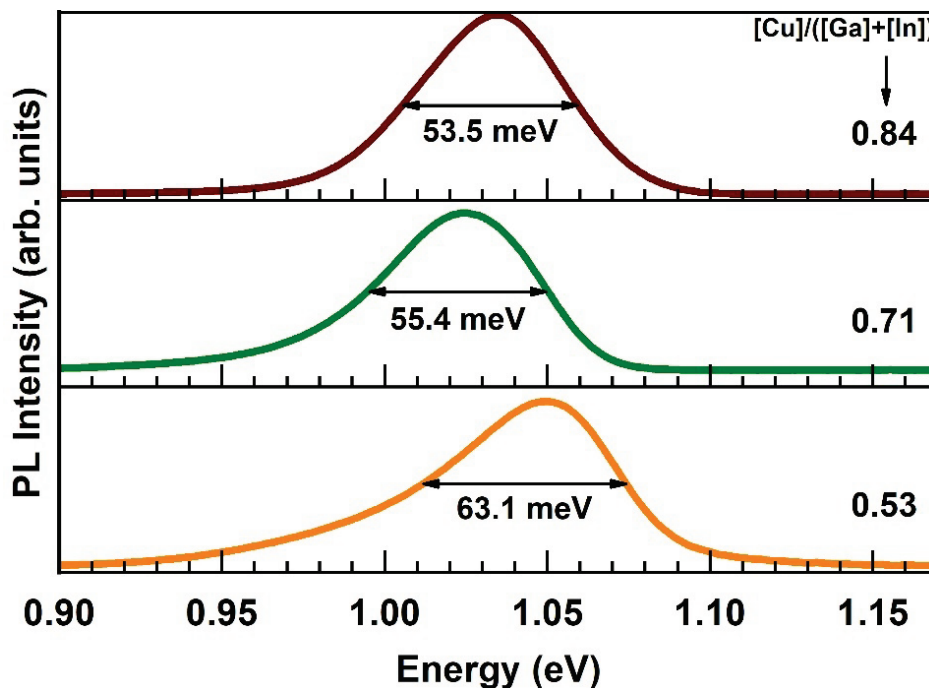


Fig. 1. Espectros de fotoluminescência das três células solares de CIGS, medidos a 7 K, com uma potência de excitação de 10 mW. A razão $[Cu]/([Ga]+[In])$ para cada célula está indicada junto de cada espectro assim como a largura a meia altura.

No que respeita à energia do máximo de intensidade, esta varia com a razão CGI, não existindo uma relação evidente entre ambas. O valor desta energia é função tanto do valor do hiato do semicondutor como da influência das flutuações de potencial. No sentido de estimar a energia de hiato para cada a camada absorvente em cada célula solar, foram realizadas medidas de EQE para as quais os espectros obtidos são apresentados nas Figs. 2 (a), (b) e (c), na gama em que se observa o início da absorção de cada célula. Com base nestas curvas, é feita na Fig. 2 (d) a representação de EQE^2 em função da energia para cada célula por forma a permitir o cálculo da energia de hiato nas camadas absorventes. A partir de ajustes lineares foram estimados os valores de 1.10, 1.14 e 1.20 eV para as células 0.84, 0.71 e 0.53, respetivamente. Verifica-se que os valores estimados não estão em acordo com a variação experimental das energias do máximo de intensidade da luminescência de cada célula, pelo que não explica a dependência experimental dessa energia na razão CGI. Estimativas da influência das flutuações de potencial na estrutura eletrónica de cada célula, realizadas a baixa temperatura a partir da dependência da luminescência na potência de excitação, revelaram um incremento desta influência com a diminuição da razão CGI (Teixeira *et al.* 2019). No entanto, verifica-se que o comportamento experimental da energia do máximo de intensidade não é explicado unicamente pelas flutuações de potencial na camada de CIGS em cada célula solar. Na realidade, a energia do máximo de intensidade da luminescência é função tanto da energia de hiato como das flutuações de potencial.

No sentido de averiguar a eventual influência das flutuações de potencial à temperatura ambiente, foi estudada a gama de energias imediatamente inferior à energia de hiato. Na literatura, existem diferentes modelos que descrevem diferentes tipos de flutuações. Neste trabalho, vamos considerar três modelos que descrevem: i) flutuações de hiato; ii) flutuações eletrostáticas; iii) todos os tipos de flutuações (modelo de Urbach) (Teixeira *et al.* 2019). No caso i), o

modelo assume uma distribuição Gaussiana de hiatos locais (E_g^{loc}) em torno de um valor médio E_g^{mean} , com um desvio padrão de σ . O coeficiente de absorção é dado por:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \int_0^\infty \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{E_g^{Loc} - E_g^{mean}}{\sigma}\right)^2\right] \left(\frac{\sqrt{h\nu - E_g^{Loc}}}{h\nu}\right) dE_g^{Loc} \quad (1)$$

em que α_0 é um parâmetro de proporcionalidade. No caso do modelo ii), o coeficiente de absorção é dado por:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp\left(-\frac{2}{5\sqrt{\pi}}\left(\frac{E_g - h\nu}{\gamma/2}\right)^{\frac{5}{4}}\right) \quad (2)$$

onde γ está relacionado com a amplitude das flutuações eletrostáticas. Para o modelo iii), o coeficiente de absorção é dado pela relação empírica:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \sim \exp\left(\frac{h\nu - E}{E_U}\right), \quad (3)$$

sendo E um parâmetro de energia com valor próximo da energia de hiato e E_U a energia de Urbach relacionada com a amplitude das flutuações de potencial.

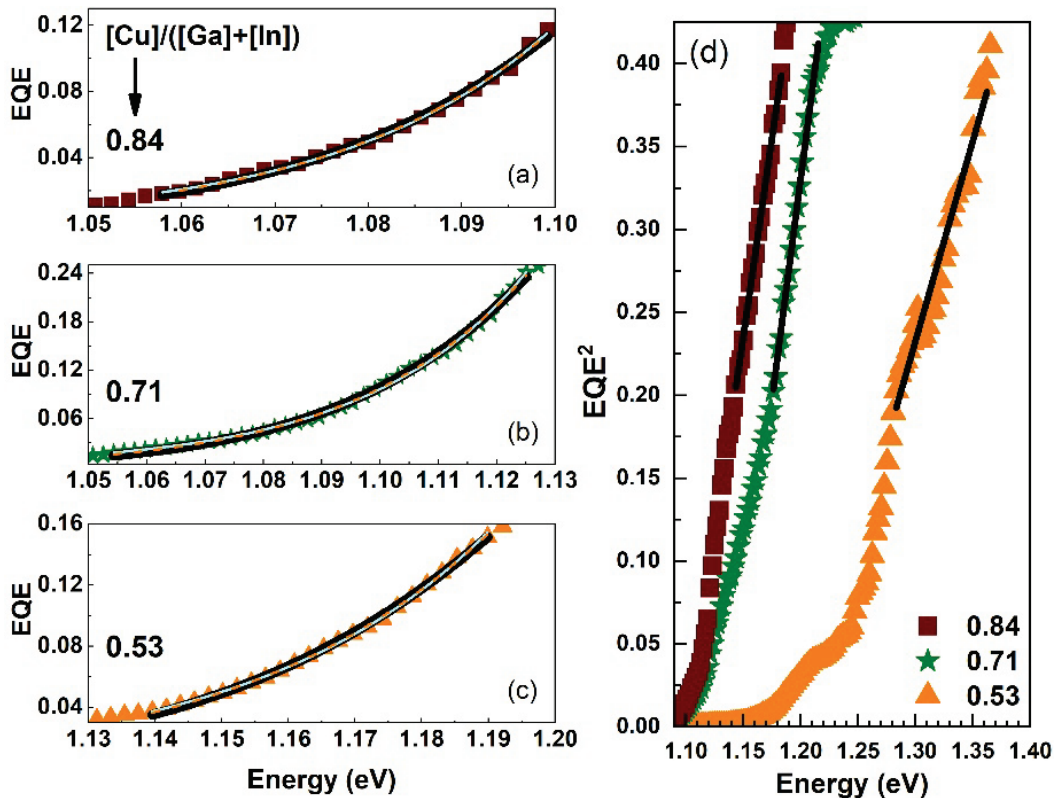


Fig. 2. Curvas de EQE para as três células solares de CIGS ((a)-(c)) e dependência na energia de EQE² ((d)). Os ajustes às curvas de EQE foram realizados com base nas Eqs. (1), (2) e (3), enquanto que em (d) os ajustes lineares foram realizados para estimar a energia de hiato da camada de CIGS em cada célula.

Na Figs. 2 (a), (b) e (c) apresenta-se os ajustes das Eqs. (1), (2) e (3) às curvas de EQE nas regiões de energia de interesse. Verifica-se que todas as curvas descrevem razoavelmente bem os pontos experimentais. Este resultado indica que na gama de energias dentro do hiato e próxima deste, existem flutuações com diferentes amplitudes pelo que a dependência na energia da densidade de estados não é puramente Gaussiana, exponencial,... No que respeita aos valores estimados para os parâmetros de ajuste nas Eqs. (1), (2) e (3), verifica-se que os valores de σ situam-se na gama 54-68 meV, os de γ na gama ~21-32 meV e os de E_U na gama ~23-36 meV, os quais estão em acordo com os valores publicados na literatura. Nos três modelos os valores estimados para os parâmetros anteriores sofrem um incremento com a diminuição da razão CGI. Este resultado mostra que as flutuações de potencial são menores à medida que o CIGS se aproxima da estequiometria.

Note-se que os três parâmetros σ , γ e E_U , refletem qualitativamente a amplitude das flutuações de potencial sem que, no entanto, possa ser estabelecida uma relação direta. A variação dos valores estimados para cada parâmetro em função da razão CGI, está de acordo com a influência da mesma razão no desvio para maiores energias observado a partir da dependência da luminescência na potência de excitação, a baixas temperaturas. Desta forma, os nossos resultados mostram concordância no comportamento experimental independentemente da temperatura da célula solar, o que significa que, à temperatura ambiente, a influência das flutuações de potencial não pode ser desprezada. Esta conclusão está igualmente de acordo com vários trabalhos de outros autores (Wasim *et al.*, 2001; Werner *et al.*, 2005; Gokmen *et al.*, 2013). Os valores de V_{oc} medidos experimentalmente para as células 0.84, 0.71 e 0.53 foram 600, 570 e 502 mV, respetivamente. Comparando estes valores com os da energia de hiato para cada célula (1.10, 1.14 e 1.20 eV, respetivamente), verifica-se que o comportamento experimental é o oposto do esperado, uma vez que teoricamente o incremento da energia de hiato deverá conduzir a um aumento de V_{oc} . Na Fig. 3 apresenta-se as perdas de V_{oc} ($E_g/q - V_{oc}$) calculadas para cada célula solar.

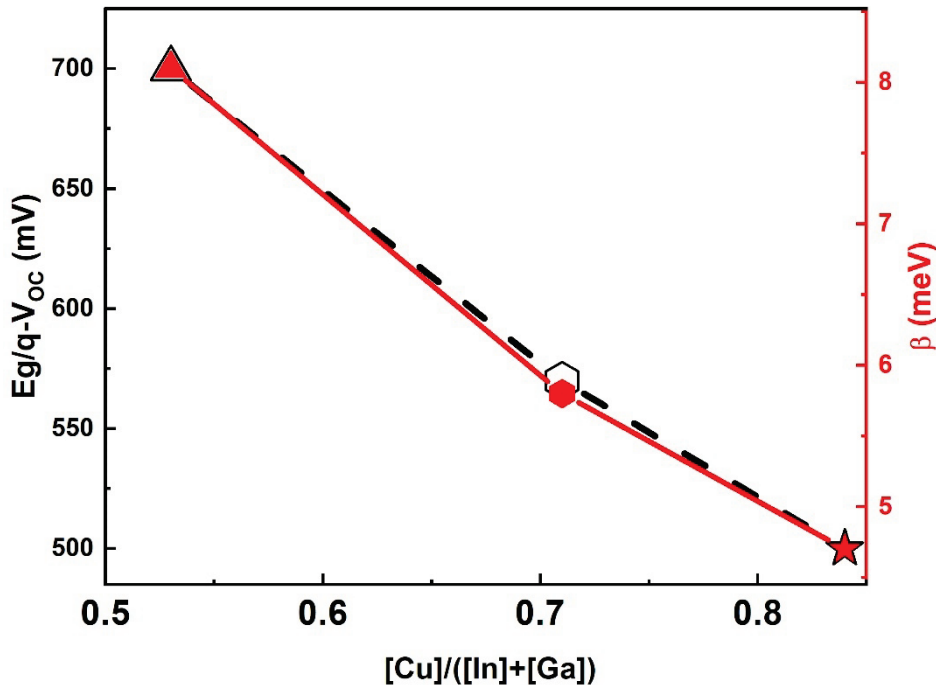


Fig. 3. Perdas de V_{oc} calculadas para cada célula solar de CIGS (a preto) e parâmetro β que parametriza o desvio da luminescência em função da potência de excitação (a vermelho). Triângulos, hexágonos e estrelas representam os pontos experimentais para as células 0.84, 0.71 e 0.53, respetivamente.

A existência de defeitos no semiconductor é um dos fatores que mais contribui para a perda de V_{oc} na célula (Gokmen *et al.*, 2013; Repins *et al.*, 2016; Abou-Ras *et al.*, 2018; Teixeira *et al.*, 2019). A sua ocorrência manifesta-se de diferentes formas, como por exemplo, na criação no interior do hiato de níveis de energia relacionados com defeitos nativos e na recombinação de interface. No entanto, por ventura a maior influência dos defeitos será ao nível da criação de flutuações de potencial ao longo da rede do material. No sentido de discutir esta possibilidade, compara-se na Fig. 3 as perdas de V_{oc} com os valores de β estimados para cada célula solar. Verifica-se uma quase coincidência entre os valores dos dois parâmetros, o que sugere uma influência muito significativa das flutuações de potencial no desempenho da célula solar de CIGS.

CONCLUSÕES

O papel desempenhado pelos defeitos nas propriedades óticas e no desempenho de células solares de CIGS é estudado neste trabalho. Foram estudadas três células solares nas quais a composição da camada de CIGS foi variada intencionalmente por forma a obter filmes pobres em Cu. Este facto leva à formação de densidades elevadas de defeitos, que variam espacialmente, e que originam flutuações de potencial. Caudas das densidades de estados das bandas de condução e de valência estão envolvidas nas transições radiativas observadas. Os resultados mostram que as flutuações influenciam criticamente tanto as propriedades óticas como um dos parâmetros fundamentais na avaliação do desempenho das células solares, a tensão de circuito aberto. Os resultados mostram igualmente que as flutuações influenciam claramente o desempenho da célula solar à temperatura ambiente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro dos fundos FEDER/COMPETE 2020, fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e Tecnologia e do Programa Operacional Regional do Centro (Centro2020) sob os projetos UIDB/50025/2020 e UIDP/50025/2020 – Programático, POCI-01-0145-FEDER-007688, SusPhotoSolutions e e IF/00133/2015. Agradece-se igualmente ao programa de investigação e inovação da União Europeia Horizonte 2020 através do projeto ARCIQS-M (no. 720887), ao 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 e ao projeto 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

- Abou-Ras D., Schäfer N., Hages C.J., Levchenko S., Márquez J. and Unold T. (2018). Inhomogeneities in Cu(In,Ga)Se₂ thin films for solar cells: band-gap versus potential fluctuations, *Solar RRL* 2, 1700199.
- Dirnstorfer I., Wagner M., Hofmann D.M., Lampert M.D., Karg F. and Meyer B.K. (1998) Characterization of CuIn(Ga)Se₂ thin films. *Phys. Status Solidi (A)* 168, 163-175.
- Gokmen T., Gunawan O., Todorov T.K. and Mitzi D.B. (2013) Band tailing and efficiency limitation in kesterite solar cells. *Appl. Phys. Lett.* 103, 103506.
- Guthrey H., Moseley J., Nishinaga J., Shibata H., Takahashi H. and Al-Jassim M. (2018) Spatially resolved recombination analysis of CuIn_xGa_{1-x}Se₂ absorbers with alkali post-deposition treatments. *IEEE J. Photovoltaics* 8, 1833-1840.
- Jean J., Mahony T.S., Bozyigit D., Sponseller M., Holovsky J., Bawendi M.G. and Bulovic V. (2017) Radiative efficiency limit with band tailing exceeds 30% for quantum dot solar cells. *ACS Energy Lett.* 2, 2616-2624.
- Kirchartz T., Taretto T. and Rau U. (2009) Efficiency limits of organic bulk heterojunction solar cells. *J. Phys. Chem. C* 113, 17958-17966.
- Larsen J.K., Burger K., Gtay L. and Siebentritt S. (2011) Temperature dependence of potential fluctuations in chalcopyrites. *IEEE 37th Photovoltaic Specialists Conference*, 19-24 June, Seattle, EUA, pp 000396-000401, IEEE.
- Leitão J.P., Santos N.M., Fernandes P.A., Salomé P.M.P., Cunha A.F., González J.C., Ribeiro G.M. and Matinaga F.M. (2011) Photoluminescence and electrical study of fluctuating potentials in Cu₂ZnSnS₄-based thin films. *Phys. Rev. B* 84, 024120.
- Levanyuk A.P. and V.V. Osipov (1981) Edge luminescence of direct-gap semiconductors. *Soviet Phys. Uspekhi*, 24, 187-215.
- Mattheis J., Rau U. and Werner J.H. (2007) Light absorption and emission in semiconductors with band gap fluctuations - a study on Cu(In,Ga)Se₂ thin films. *J. Appl. Phys.* 101, 113519.
- Nakamura M., Yamaguchi K., Kimoto Y., Yasaki Y., Kato T. and Sugimoto H. (2019). Cd-Free Cu(In,Ga)(Se,S)₂ thin-film solar cell with record efficiency of 23.35%, *IEEE J. Photovoltaics*. 9, 1863–1867.
- Persson C. (2008) Anisotropic hole-mass tensor of CuIn_{1-x}Ga_x(S,Se)₂: presence of free carriers narrows the energy gap. *Appl. Phys. Lett.* 93, 072106.
- Repins I., Mansfield L., Kanevce A., Jensen S.A., Kuciauskas D., Glynn S., Barnes T., Metzger W., Burst J., Jiang C., Dippo P., Harvey S., Teeter G., Perkins C., Egaas B., Zakutayev A., Alsemeier J., Luky T., Korte L., Wilks R.G., Br M., Yan Y., Lany S., Zawadzki P., Park J. and Wei S. (2016) Wild Band Edges: The Role of Bandgap Grading and Band-Edge Fluctuations in High-Efficiency Chalcogenide Devices. *IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference*, 5-10 June, Portland, EUA, pp 0309-0314, IEEE.
- Salomé P.M.P., Ribeiro-Andrade R., Teixeira J.P., Keller J., Törndahl T., Nicoara N., Edoff M., González J.C., Leitão J.P. and Sadewasser S. (2017) Cd and Cu interdiffusion in Cu(In,Ga)Se₂/CdS hetero-interfaces. *IEEE J. Photovoltaics* 7, 858-863.

Salomé P.M.P., Teixeira J.P., Keller J., Törndahl T., Sadewasser S. and Leitão J.P. (2017). Influence of CdS and ZnSnO buffer layers on the photoluminescence of Cu(In,Ga)Se₂ thin films. *IEEE J. Photovoltaics* 7, 670-675.

Sedrine N.B., Ribeiro-Andrade R., Gustafsson A., Soares M.R., Bourgard J., Teixeira J.P., Salomé P.M.P., Correia M.R., Moreira M.V.B., Oliveira A.G., González J.C. and Leitão J.P. (2018) Fluctuating potentials in GaAs:Si nanowires: critical reduction of the influence of polytypism on the electronic structure. *Nanoscale* 10, 3697-3708.

Teixeira, J.P.; Salomé, P.M.P.; Alves, B.; Edoff, M. and Leitão, J.P. (2019). Evidence of Limiting Effects of fluctuating potentials on V_{OC} of Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells. *Phys. Rev. Applied* 11, 054013.

Teixeira J.P., Sousa R.A., Sousa M., Cunha A.F., Fernandes P.A., Salomé P.M.P. and Leitão J.P. (2014). Radiative transitions in highly doped and compensated chalcopyrites and kesterites: The case of Cu₂ZnSnS₄, *Phys. Rev. B* 90, 235202.

Wasim S.M., Rincón C., Marn G., Bocaranda P., Hernández E., Bonalde I. and Medina E. (2001) Effect of structural disorder on the Urbach energy in Cu ternaries. *Phys. Rev. B* 64, 195101.

Werner J.H., Mattheis J. and Rau U., Efficiency limitations of polycrystalline thin film solar cells: case of Cu(In,Ga)Se₂, *Thin Solid Films* 480–481, 399-409.