

## LIGHT TRAPPING EM CÉLULAS SOLARES DE FILME FINO

Oliveira K.<sup>1</sup>, Oliveira A.J.N.<sup>1</sup>, Lopes T.S.<sup>1,2,3,4</sup>, Cunha J.M.V.<sup>1,5,6</sup>, Curado M.A.<sup>1,7</sup>, Teixeira J.P.<sup>1</sup>, Valença B.A.<sup>1</sup>, Fernandes P.A.<sup>1,6,8</sup>, Salomé P.M.P.<sup>1,5</sup>

- 1) Nanofabrication for Optoelectronic Applications, International Iberian Nanotechnology Laboratory, Av. Mestre José Veiga s/n, Braga, Portugal
- 2) Institute for Material Research (IMO), Hasselt University (partner in Solliance), Diepenbeek, 3590, Belgium
- 3) Imec division IMOMECA (partner in Solliance), 3590 Diepenbeek, Belgium
- 4) EnergyVille 2, 3600 Genk, Belgium
- 5) Departamento de Física, Universidade de Aveiro, Campus Universitário de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal
- 6) I3N, Universidade de Aveiro, Campus Universitário de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal
- 7) CFisUC, Departamento de Física, Universidade de Coimbra, 3004-516 Coimbra, Portugal
- 8) CIETI, Departamento de Física, Instituto Superior de Engenharia do Porto, Instituto Politécnico do Porto, Porto 4200- 072, Portugal

<https://doi.org/10.34637/cies2020.1.2035>

## RESUMO

As células solares de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) têm vindo a receber uma atenção especial por parte da comunidade científica e industrial, resultante maioritariamente das suas excelentes propriedades optoeletrónicas que permitem a esta tecnologia atingir um valor recorde de eficiência de 23.35%. No entanto, este material (CIGS) é composto por elementos escassos e dispendiosos (In e Ga). Deste modo, são necessárias estratégias para otimizar a utilização destes elementos. A diminuição da espessura da camada absorvente permite a implementação desta tecnologia em larga-escala mitigando o problema referido anteriormente. No entanto, a eficiência da absorção da luz é afetada, à medida que a espessura do material absorvente diminui. Neste trabalho, é apresentada uma arquitetura nova que recorre a nanoestruturas no contacto posterior do dispositivo, que permitem aumentar o percurso ótico na camada de CIGS, aumentando a probabilidade da luz ser absorvida na mesma.

PALAVRAS-CHAVE: Células Solares, CIGS, Nanoestruturas

## ABSTRACT

The Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) solar cells have been receiving special attention from the scientific and industrial community, mostly resulting from their excellent optoelectronic properties, allowing this technology to reach record efficiency values (23.35%). However, this material (CIGS) consists of scarce and expensive elements (In and Ga). Thus, strategies are needed to optimize the use of these elements. Decreasing the thickness of the absorber layer allows for the use of this technology on a large scale, overcoming the previous issue. However, the light absorption's efficiency is affected, as the thickness of the absorber material decreases. In this work, a new architecture that uses nanostructures in the rear contact of the device is presented, these allow for an increase on the optical path in the CIGS layer, increasing the probability of light absorption.

KEYWORDS: Solar Cells, CIGS, Nanostructures

## INTRODUÇÃO

O desempenho das células solares é altamente dependente da capacidade de absorção da luz incidente pela camada absorvente (Guillemoles J. F. et al. 2019). No entanto, por motivos económicos e ambientais, diferentes tecnologias têm dedicado uma parte importante da sua investigação no sentido de reduzir a espessura da camada ativa (Duchatelet A. et al. 2017), sendo assim cada vez mais necessário encontrar estratégias que permitam otimizar a absorção total da luz incidente em camadas ultrafinas (Heinemann M. D. et al. 2016).

Apesar das células solares de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (CIGS) apresentarem o maior valor de eficiência de conversão de luz em energia de todas as tecnologias de filme fino (23,35%) (Nakamura M. et al. 2019), a necessidade de diminuir ainda mais a espessura da camada ativa destas células solares, tem promovido um progressivo destaque da tecnologia baseada em CIGS ultrafino na comunidade científica (Stamford L, Azapagic A. 2019). A otimização da absorção de luz na camada de CIGS ultrafino ( $<1\mu\text{m}$ ) tem vindo a ser estudada, existindo já algumas estratégias que apresentam resultados promissores, mas longe do desempenho obtida a partir de filmes finos (Schmid M. et al. 2014, Yin G. et al. 2015, Salomé P.M.P. et al. 2018, Lopes T.S. et al. 2019). Neste trabalho, no sentido de otimizar o desempenho optoelectrónico de células solares de CIGS ultrafino, foi desenvolvido um processo que permite a implementação conjunta de duas estratégias amplamente utilizadas individualmente, para o aumento do caminho ótico da luz: texturização e implementação de nanopartículas (NPs) metálicas. A texturização é uma estratégia utilizada em arquiteturas de diferentes células solares permitindo que a luz seja dispersa através da camada de absorção de forma mais eficiente (Kowalczewski P. et al. 2014). Por outro lado, a implementação de NPs metálicas nas interfaces da camada absorvente, como por exemplo, Prata (Ag) e Ouro (Au), já demonstraram capacidade para aumentar a absorção de luz (Atwater H. A. and Polman A. 2010). No entanto, é importante manipular um conjunto de propriedades, como por exemplo o tamanho, a forma e a distribuição das NPs, no sentido de diminuir a absorção parasítica da luz pelas NPs, e aumentar a luz dispersa pelas mesmas (Islam K. et al. 2014). De forma a mitigar a absorção parasítica das NPs, estas são geralmente introduzidas na interface posterior da célula solar de forma a otimizar não só a dispersão da luz, como também a reflexão da mesma na parte de trás da camada absorvente. Apesar de esta ser uma estratégia promissora no sentido de aumentar o caminho ótico da luz, as melhorias têm sido limitadas pelas dificuldades de integração das NPs nas diversas arquiteturas usadas em diferentes tecnologias (Schmid M. et al. 2014).

Neste trabalho é apresentada uma nova arquitetura que permite aumentar o caminho ótico da luz em células solares, através da introdução de agregados de NPs de Au, com um diâmetro médio de 25 nm, para criar uma interface texturizada. No entanto, é sabido que durante o processo de deposição de CIGS, partículas metálicas são difundidas para a camada de CIGS, tornando mais complexo o uso desse tipo de materiais. De modo a resolver essa questão, uma camada de Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) foi adicionada sobre as NPs, permitindo um encapsulamento das partículas metálicas sob um dielétrico que impede a difusão das mesmas para a camada de CIGS. Esta camada dielétrica é também usada para passivar a interface traseira da célula solar, isto porque como já foi demonstrado, permite reduzir a taxa de recombinação nessa interface (Salomé P.M.P. et al. 2018). Portanto, a arquitetura proposta neste trabalho permite não só aumentar o caminho ótico da luz através de introdução de agregados de NPs metálicas, como também reduz a recombinação na interface traseira através do uso de uma camada de dielétrico ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

## SECÇÃO EXPERIMENTAL

A síntese utilizada teve como objetivo a obtenção de NPs de Au esféricas com um diâmetro médio de 25 nm, para isso, o processo experimental foi baseado no trabalho de (Enüstün B. V. et al. 1963). Começou-se por aquecer com agitador magnético, uma solução de ácido cloroáurico ( $\text{HAuCl}_4$ ) em água milli-q (MQ), a uma concentração de 0.25mM. Quando a solução entrou em ebulição, por volta dos  $70^\circ\text{C}$ , 32.7 mL de uma solução de citrato de sódio ( $\text{C}_6\text{H}_9\text{Na}_3\text{O}_9$ ), em MQ, a uma concentração de 65.3 mM, foram adicionados. A mistura foi então deixada sob aquecimento e agitação magnética até que esta mudasse a sua coloração de amarelo claro para um vermelho cor de vinho. A solução final foi coberta com papel de alumínio e armazenada a  $4^\circ\text{C}$  até ser usada. A concentração final de Au foi medida através do seu espectro de absorção, obtendo uma concentração de 0.12 mM.

As NPs de Au previamente sintetizadas foram então depositadas sobre uma camada de molibdénio (Mo) (350nm), num substrato de *Soda-Lime Glass* (SLG). Antes de proceder com a deposição propriamente dita, foi necessário funcionalizar a superfície do Mo através de *drop-casting* de uma solução aquosa (2 %) de cloreto de polidialildimetilamônio (PDDA) durante 1 minuto (Fig. 1a). Após a funcionalização o substrato foi limpo com MQ e seco com N<sub>2</sub>. O substrato foi então submerso na solução de NPs previamente preparada (Fig. 1b), após uma hora o substrato foi removido da solução e novamente limpo com MQ e seco com N<sub>2</sub>, já com os agregados de NPs sobre a sua superfície (Fig. 1c).

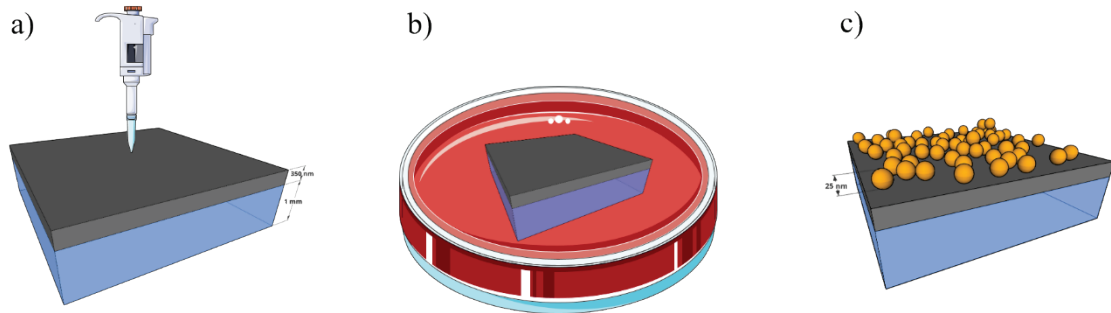


Fig. 1 - Deposição de NPs: a) Funcionalização da superfície de Mo; b) Imersão em solução de NPs de Au; c) Substrato com NPs à superfície

Após a deposição de NPs, o substrato foi levado para uma sala limpa para ser sujeito à deposição do dielétrico e posterior processo litográfico. Para encapsular as NPs, 25 nm de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram depositados no topo do substrato (Fig. 2a) através de *pulverização catódica*, recorrendo a um sistema TIMARIS flexible target module DC/RF Sputter. De seguida, 600 nm de fotoresiste positivo (AZ1505) foram depositados sobre o substrato, seguindo para a exposição, que foi efetuada através de o uso de um *Direct Write Laser* (Heidelberg Instruments DWL 2000). O padrão exposto apresenta um conjunto de linhas com dimensões e espaçamento previamente otimizado (Lopes T.S. et al. 2019). O padrão exposto foi revelado durante 60 s usando o revelador AZ:400K 1:4. Após a revelação, o substrato foi sujeito a um processo de *etch*, durante 45 s, recorrendo a um sistema de RIE (*Reactive Ion etching*), SPTS-ICP, de modo a expor o contacto posterior (Mo). Por fim, o fotoresiste remanescente foi removido através da imersão do substrato num banho de acetona em ultrassons durante 30 min, seguido de outro banho de água desionizada, durante 5 min.

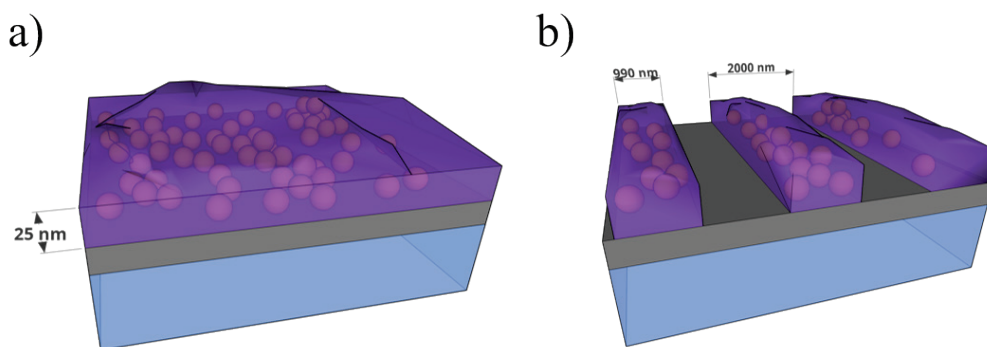


Fig. 2 - Processo Litográfico: a) Deposição de 25nm de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; b) Abertura das áreas de contacto

O próximo passo consistiu na fabricação das células solares, mas antes de depositar a camada absorvente (CIGS), 7 nm de fluoreto de sódio (NaF) foram evaporados sobre a superfície de dois substratos: No primeiro substrato foram depositadas as NPs e posteriormente encapsuladas (nomeado **Substrato NP**), e o segundo, irá servir de referência (nomeado **Substrato Referência**), composto apenas por SLG (1 mm) e Mo (350 nm). O crescimento do CIGS foi efetuado através de uma evaporação com perfil *flat*, a uma temperatura de 550°C. A espessura média da camada de CIGS, medida através de fluorescência de raio-x (XRF) foi de 462 nm com [Cu]/([Ga]+[In]) [CGI] = 0.80 e [Ga]/([Ga]+[In]) [GGI] = 0.30. Os restantes detalhes da fabricação das células solares seguiram um processo conhecido (Garud, S. et al. 2018). Cada substrato foi riscado mecanicamente de modo a possuir 32 células solares com uma área de 0.5 cm<sup>2</sup>.

A caracterização morfológica das células solares foi efetuada através de um microscópio de força atómica (AFM Dimension Icon System), e um microscópio eletrónico de varrimento (Fei NovaNanoSEM 650). Quanto à caracterização optoelectrónica, as curvas de densidade de corrente vs. tensão (I-V) foram medidas sob iluminação e no escuro, sob um espectro AM1.5, e as medidas de eficiência quântica externa (EQE) foram feitas recorrendo a um sistema QEX10.

## RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Para a deposição das nanoestruturas de Au, o substrato foi funcionalizado com PDDA ( $C_8H_{16}NCl$ ), tal como referido anteriormente. O PDDA é um polímero orgânico que apresenta uma adesão muito forte em certos tipos de substratos, que advêm de forças electrostáticas entre o polímero e o substrato. A mesma interação acontece entre as nanopartículas e o polímero, permitindo a adesão destas ao substrato de Mo. O método e tempo de deposição utilizados neste trabalho foram otimizados para obter a maior densidade de agregados de nanopartículas possível. Na imagem de SEM da amostra NP após a deposição das nanopartículas (Fig. 3), é possível observar a distribuição e densidade das nanoestruturas depositadas. A área superficial ocupada pelos agregados de Au no substrato de Mo, foi obtida através da análise de várias imagens de SEM de diferentes amostras, usando o software *imageJ*, correspondendo a um valor de área média e desvio padrão de  $4.6 \pm 0.7\%$ .

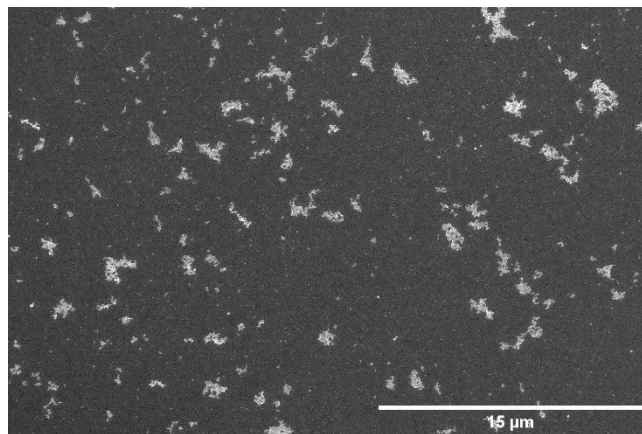


Fig. 3 - Imagem de SEM do substrato NP, após a deposição das NPs

Após a deposição das nanoestruturas, estas foram encapsuladas com a deposição de uma camada dielétrica de  $Al_2O_3$ . A incorporação de uma camada dielétrica no contacto posterior da célula solar, é uma estratégia muitas vezes utilizado como técnica de passivação, permitindo reduzir a taxa de recombinação nos dispositivos. Esta abordagem é estudada em células ultrafinas de CIGS, já com várias provas de sucesso (Cunha J.M.V. et al. 2020). No entanto, para permitir um contacto elétrico entre o substrato e a camada absorvente, é necessário padronizar a camada dielétrica (Salomé P.M.P. et al. 2018). A camada de  $Al_2O_3$  foi padronizada através de RIE, utilizando um padrão de linhas, otimizado anteriormente (Bose S. et al. 2018). Na Fig. 4 está representada a imagem de AFM da estrutura padronizada da amostra NP. O tamanho das linhas padronizadas é de  $991 \pm 19$  nm, com um *pitch* (distância entre dois pontos iguais) de  $2024 \pm 13$  nm. Com a análise de AFM foi ainda possível obter um tamanho médio dos agregados, sendo este de  $95.12 \pm 20.60$  nm.

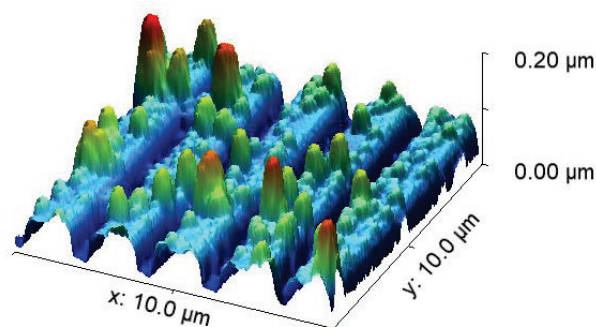


Fig. 4 - Imagem de AFM do substrato NP.

A fabricação das células solares foi concluída de acordo com o processo descrito na secção experimental, seguindo-se depois a caracterização optoelectrónica dos dispositivos, que consistiu em medidas das curvas de  $I-V$ , complementadas com medidas de EQE. Nas Fig. 5a e 5b, estão representadas as medidas de  $I-V$  e EQE de células solares representativas, tanto do dispositivo de referência (Referência) como da amostra com agregados de NPs (NP). Para uma discussão objetiva dos resultados é importante analisar as figuras de mérito extraídas a partir das curvas  $I-V$  e EQE, presentes na Fig. 5c.

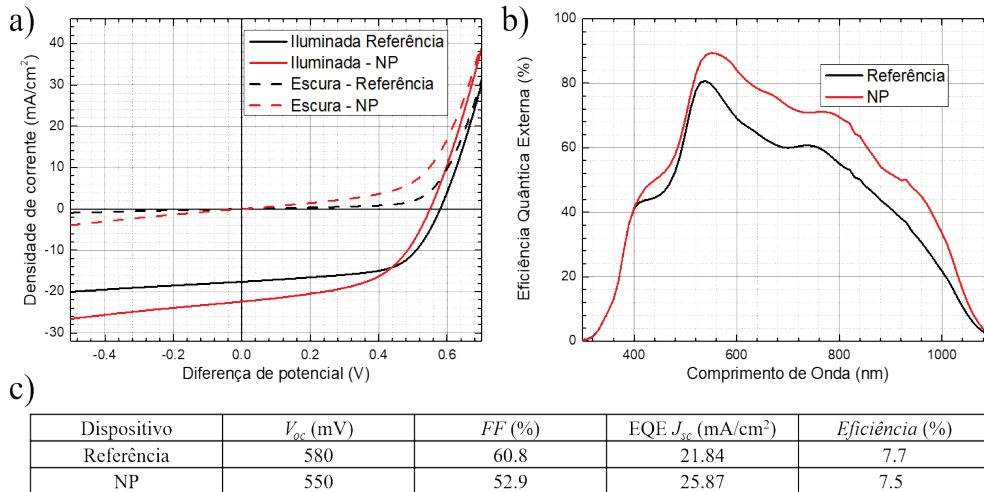


Fig. 5 - Gráficos  $I-V$  e EQE e tabela das figuras de mérito: a) Densidade de corrente em função da diferença de potencial; b) Eficiência Quântica Externa em função do comprimento de onda; c) Figuras de mérito de células representativas.

Primeiramente, verifica-se uma diminuição tanto da tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) como do  $Fill$  Factor ( $FF$ ) com a adição dos agregados de NPs. A degradação destes parâmetros elétricos pode estar relacionada tanto com um aumento da taxa de recombinação na interface traseira, devido ao aumento da densidade de defeitos com a adição dos agregados, como também, a um aumento da formação de *pinholes*, causada pelo substrato altamente rugoso. Outra hipótese para as degradações verificadas seria a difusão do Au, no entanto, através de uma análise de *X-Ray photoelectron spectroscopy* (XPS), foi verificado que o Au está efetivamente encapsulado pela camada dielétrica de  $Al_2O_3$ . No entanto, a diminuição do  $V_{oc}$  e do  $FF$  é suprimida por um aumento significativo (18.41%) da densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ), atingindo valores de eficiência similares para ambos os dispositivos. A origem deste aumento com a adição dos agregados é mais perceptível através da análise das curvas de EQE. Como pode ser visto, a adição dos agregados promove um aumento em *broadband* percorrendo todo o espetro medido, demonstrando a eficiência de *light trapping* da arquitetura fotónica fabricada. Para comprimentos de onda menores, o aumento não pode ter sido causado pela interação direta da luz com as NPs, até porque para valores de comprimento de onda baixos a luz é absorvida facilmente pelo CIGS, não interagindo com as estruturas fotónicas. Logo, este aumento pode ser explicado por melhorias na performance de anti-reflexão do dispositivo NP, que é resultado de uma texturização da superfície frontal das células solares devido a um crescimento conformal das camadas constituintes da célula solar no topo dos agregados rugosos.

A texturização da superfície frontal é verificada na Fig. 6, onde um perfil traçado numa imagem de AFM tanto no dispositivo de referência como no dispositivo NP está representado, e onde uma rugosidade rms (*root mean square*) de 57 nm foi medida para uma célula NP em relação a uma rugosidade rms de 25 nm na célula de referência. O aumento da EQE para valores de comprimentos de onda maiores, para além da melhoria na performance de anti-reflexão, um aumento da reflexão difusa do substrato com a adição das nanoestruturas fotónicas é também um responsável fundamental.

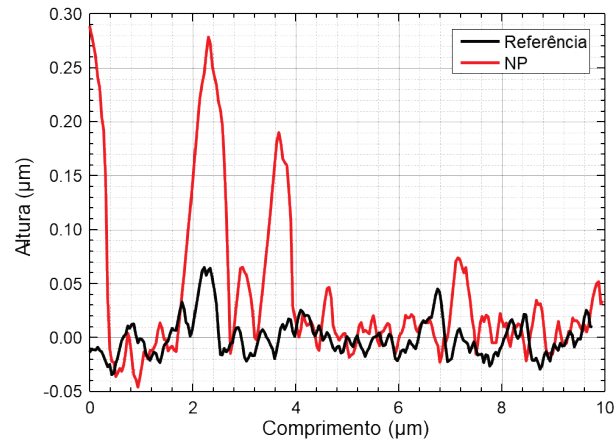


Fig. 6 – Perfil de imagem AFM da superfície dos dispositivos.

Em suma, neste trabalho é demonstrada a fabricação de uma arquitetura fotónica em células solares ultrafinas de CIGS recorrendo a agregados de nanopartículas de Au, capazes de promover ganhos óticos significativos verificados no aumento da curva de EQE em toda a gama de valores de comprimento de onda medido.

#### COMENTÁRIOS FINAIS

Com este trabalho foi possível demonstrar que a introdução de agregados de NPs numa célula solar permite ganhos óticos. No entanto, apesar de se verificar aumentos significativos nos valores de corrente ( $J_{sc}$ ), o valor de eficiência desta arquitetura não registou aumento face a uma célula de referência, o que poderá ser explicado pela elevada rugosidade do substrato e devido ao facto do processo de *etch* utilizado ainda não estar otimizado, o que levou a um aumento da recombinação. Ainda assim, a presença de NPs encapsuladas sob a camada de  $Al_2O_3$  foi verificada através de uma análise XPS, apesar do substrato ter passado por um processo de crescimento de CIGS a  $550^\circ C$ . Os resultados aqui demonstrados através de várias caracterizações permitem comprovar que o procedimento descrito ao longo deste trabalho permite encapsular nanoestruturas sob uma camada dielétrica, e ainda, que este processo pode ser utilizado em arquiteturas de células solares de filme fino, com efeitos positivos nas propriedades das mesmas, existindo potencial para diminuir a recombinação de interfaces ao mesmo tempo que as propriedades optoelectrónicas são melhoradas através do uso de nanoestruturas fotónicas.

#### 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

- Atwater H. A. and Polman A. (2010). Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nature Materials* 9, 205.
- 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.

- Enüstün B. V. et al. (1963). Coagulation of Colloidal Gold. *Chem. Soc.* 85, 3317.
- Garud, S. et al. (2018). Surface Passivation of CIGS Solar Cells Using Gallium Oxide *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 215, 1700826.
- Guillemoles J. F. et al. (2019). Guide for the perplexed to the Shockley–Queisser model for solar cells. *Nature Photonics* 13, 501
- Heinemann M. D. et al. (2016). Advantageous light management in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> superstrate solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 150, 76.
- Kowalczewski P. et al. (2014). Light trapping and electrical transport in thin-film solar cells with randomly rough textures. *J. Appl. Phys.* 115, 194504.
- Islam K. et al. (2014). Effect of gold nanoparticles size on light scattering for thin film amorphous-silicon solar cells. *Sol. Energy* 103, 263.
- Lopes T.S. et al. (2019). Rear Optical Reflection and Passivation Using a Nanopatterned Metal/Dielectric Structure in Thin-Film Solar Cells. *IEEE J. Photovoltaics* 9, 1421.
- Nakamura M. et al. (2019). Cd-Free Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub> Thin-Film Solar Cell With Record Efficiency of 23.35%. *IEEE J. Photovoltaics* 9, 1863.
- Stamford L, Azapagic A. (2019). Environmental impacts of copper-indium-gallium-selenide (CIGS) photovoltaics and the elimination of cadmium through atomic layer deposition. *Sci Total Environ.* 688:1092-1101.
- 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.
- Schmid M. et al. (2014). Plasmonic and photonic scattering and nearfields of nanoparticles. *Nanoscale Res. Lett.* 9, 1.
- Yin G. et al. (2015). Integration of plasmonic Ag nanoparticles as a back reflector in ultra-thin Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells. *Appl. Surf. Sci.* 355, 800.
- Cunha J.M.V. et al. (2020). High-performance SiO<sub>x</sub> passivation architectures for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells. *Sol. RRL*
- Bose S. et al. (2018). Optical Lithography Patterning of SiO<sub>2</sub> Layers for Interface Passivation of Thin Film Solar Cells. *Sol. RRL*, 2: 1800212.