

ANÁLISE DA REPRODUTIBILIDADE DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES DE CIGS*

Paulo Victor Nogueira da Costa¹
Matheus Garcia Fonseca²
Renan de Melo Correia Lima³
Rodrigo Amaral de Medeiro⁴
E. Schneller⁵
Neelkanth G. Dhere⁶
O. Shinde⁷
Carlos Luiz Ferreira⁸
Alaelson Vieira Gomes⁹
Leila Rosa Cruz¹⁰

Resumo

Este trabalho visa analisar a reprodutibilidade do processo de produção de células solares de disseleneto de cobre índio e gálio (CIGS). O trabalho faz parte de um programa de colaboração entre o Instituto Militar de Engenharia (IME) e o Florida Solar Energy Center (FSEC). As células foram parcialmente produzidas no FSEC e finalizadas no IME. No FSEC foi fabricada a estrutura substrato/contato/CIGS/CdS, enquanto no IME foi produzida a estrutura do contato frontal, que consistia de uma bicamada de ZnO/ZnO:Al sob uma grade metálica de Cr/Ag. A caracterização foi feita através das curvas corrente (I) x tensão (V). A análise de reprodutibilidade foi feita de duas formas: experimento fatorial e diferença mínima significativa (d.m.s) onde se utilizou o teste de Tukey. Com exceção da eficiência solar, os resultados mostraram uma dispersão nas médias dos parâmetros fotovoltaicos nos diferentes substratos, os quais dependiam da fornada de produção, mas demonstraram uma homogeneidade nas propriedades das células produzidas ao longo dos substratos.

Palavras-chave: Célula solar; CIGS; análise estatística; reprodutibilidade

REPRODUCIBILITY ANALISYS OF CIGS SOLAR CELLS PROCESSING

Abstract

The objective of this work is to analyze the reproducibility of the fabrication process of copper-indium-gallium diselenide solar cells. The work is part of a collaborative program between the Military Institute of Engineering (IME) and the Florida Solar Energy Center (FSEC). The solar cells were partially produced at FSEC and finished at IME. The substrate/contact/CIGS/CdS structure was fabricated at FSEC, while the the front contact structure consisting of a ZnO/ZnO: Al bilayer and a Cr/Ag metallic grid was prepared at IME. The characterization consisted in obtaining the current (I) x voltage (V) curves. The reproducibility analysis was done using two tests: factorial experiment and minimum significant difference. Except for the efficiency, the results showed a dispersion in the photovoltaic parameters at different substrates, which depended on the production batch, but showed that the properties along each substrate were uniform.

Keywords: Solar cell; CIGS; statistical analysis; reproducibility.

¹ Física, Bacharel em Física, Aluno de Mestrado, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, RJ e Brasil

² Engenharia Elétrica, Aluno de Graduação, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, RJ e Brasil

- ³ *Construção Naval, Mestre, Aluno de Doutorado, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, RJ e Brasil*
- ⁴ *Física, Doutor em Ciências, Pós Doc, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, RJ e Brasil*
- ⁵ *Física, PhD, scientist, FSEC, University of Central Florida, Cocoa, Florida, USA.*
- ⁶ *Física, PhD, Program Director, FSEC, University of Central Florida, Cocoa, Florida, USA.*
- ⁷ *Física, PhD, scientist, FSEC, University of Central Florida, Cocoa, Florida, USA.*
- ⁸ *Física, Doutor em Ciências, Professor, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, RJ e Brasil*
- ⁹ *Engenharia Metalúrgica, Doutor em Ciências, Professor, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, RJ e Brasil.*
- ¹⁰ *Física, Doutor em Ciências, Professor, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, RJ e Brasil*

1 INTRODUÇÃO

A energia solar fotovoltaica hoje é parte integrante da matriz elétrica de vários países, por exemplo, a China e a Alemanha [1-2]. Este mercado é basicamente dominado pelos módulos de silício cristalino, os módulos de filme fino representam apenas 8% do mercado [1-2]. No entanto, a eficiência das células de filme fino já alcançou a das células de silício multicristalino (24,1%) [1-2], o que justifica investimentos e estudos nesta área.

As células mais investigadas de filme fino são as de silício amorfo [3-6], telureto de cádmio [3-6] e disseleneto de cobre e índio (CIS) ou disseleneto de cobre, índio e gálio (CIGS) [3-6].

O interesse pelas ligas de cobre para aplicação em células solares data de 1970. Três dessas ligas tiveram mais atenção, pois apresentavam uma banda proibida direta e podiam ser produzidas tipo-n ou tipo-p, com uma ampla gama de propriedades eletro-ópticas. Dentre essas ligas, o CIS foi a que mais se desenvolveu, pois possui um dos maiores coeficientes de absorção, suas propriedades eletro-ópticas são extremamente estáveis e sua banda proibida está próxima da banda ótima para eficiência máxima teórica [4-6]. Com a intenção de aumentar a banda proibida e, conseqüentemente aumentar a tensão de circuito aberto (Voc) da célula, é adicionado gálio, que entra no sítio do índio, utilizando-se uma concentração entre 25-30% de gálio, a banda aumenta de 1,02 eV para 1,15-1,20 eV [4]. Com uma maior concentração de Ga (>30%), as células fornecem um maior Voc [4], mas sua eficiência é reduzida, pois menos do espectro solar é absorvido, ocasionando uma menor corrente fotogerada e conseqüentemente uma menor eficiência.

Uma célula típica de CIGS é depositada na configuração chamada de “substrato” (substrato/contato traseiro/CIGS/CdS/contato frontal), pois verificou-se que as células baseadas em superstratos têm uma eficiência inferior comparada com as células de substratos [6]. Geralmente a célula de CIGS é formada por um contato traseiro de molibdênio (Mo) devido a sua natureza inerte, em seguida, deposita-se a camada absorvedora tipo-p de CIGS. A camada tipo-n de sulfeto de cádmio (CdS), chamada de janela da célula, é depositada por banho químico (CBD). Como a camada janela absorve os fótons mais energéticos (na faixa do azul), então, para melhorar a resposta da célula no azul (comprimento de onda em torno de 400nm) deve-se trabalhar com espessuras de CdS na faixa de 50-100 nm[6]. Após a deposição da camada de janela, adiciona-se o contato frontal, que geralmente é um óxido condutor transparente (TCO), um semiconductor do tipo-n degenerado com boa condutividade elétrica e alta transparência no espectro do visível. Para melhorar a coleta de portadores, uma grade metálica é usada sobre o TCO. Dispositivos de CIGS de alta eficiência são geralmente fabricados com estruturas de bicamadas [6].

A eficiência dos dispositivos de CIGS depende muito fortemente da composição da liga, a qual deve ser otimizada para obter o melhor compromisso entre alta densidade de corrente de curto circuito (Jsc) e alto Voc. Por isso, é fundamental o controle dos parâmetros de forma a garantir a reprodutibilidade do processo, desta forma, este trabalho visa analisar a reprodutibilidade do processo de produção de células solares de CIGS fabricadas conjuntamente no Instituto Militar de Engenharia (IME) e no Florida Solar Energy Center (FSEC).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os dispositivos solares foram depositados em substratos de vidro com $12,5\text{cm}^2$ com a seguinte configuração: vidro/Mo/CIGS/CdS/ZnO/ZnO:Al/metálico. A camada de Mo, com espessura de $1\ \mu\text{m}$, seguida pela camada de uma liga CuGa e pela de índio (In), foram depositadas por pulverização catódica DC, as camadas de CuGa e In foram posteriormente selenizadas em uma mistura diluída de seleneto de dietil em nitrogênio em um forno convencional a 500°C , para formar a camada de tipo-p do semicondutor de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ sobre a camada de Mo. A camada tipo-n da heterojunção, CdS, com espessura de $0,05\ \mu\text{m}$, foi preparada por deposição por banho químico, em uma solução de acetato de cádmio, tiouréia e hidróxido de amônio em água deionizada a $60\text{-}80^\circ\text{C}$. Todas estas etapas foram realizadas no FSEC. As células foram finalizadas no IME, uma bicamada transparente e condutora de ZnO/ZnO:Al, com espessura de $0,4\text{-}0,6\ \mu\text{m}$, foi depositada por pulverização catódica com rádio frequência, para atuar como contato frontal, além disso foi feita a deposição de uma grade de contato frontal de Cr/Ag com espessura de $0,05/3\ \mu\text{m}$, depositada por evaporação por feixe de elétrons.

Nove células foram isoladas ao longo de cada substrato, permitindo a caracterização de vários dispositivos fabricados a partir do mesmo processo. A área útil da célula é de aproximadamente $0,6\ \text{cm}^2$. Foram caracterizadas as nove células solares de 3 substratos (I, II e III), todos fabricados com os mesmos parâmetros de deposição. Os parâmetros fotovoltaicos das células foram colhidos através das curvas $I \times V$. Ambas as análises foram feitas no LFF-IME, um simulador solar montado no próprio LFF-IME foi utilizado, juntamente com uma célula referência, para gerar a condição de 1 sol ($100\text{mW}/\text{cm}^2$).

Foram realizados estudos estatísticos para todos os parâmetros fotovoltaicos: eficiência (η), tensão em circuito aberto (V_{oc}), corrente (I_{sc}) em curto circuito e fator de forma (FF). A análise de reprodutibilidade foi feita com dois testes: experimento fatorial e diferença mínima significativa (d.m.s), onde, neste último, se utilizou o teste de Tukey [7]. Como a eficiência depende do FF, do I_{sc} e do V_{oc} (equação 1), então o experimento fatorial avalia se há diferenças ou alguma reprodução do processo. As resistências em paralelo (R_{shunt}) e série (R_s) também foram avaliadas.

As análises estatísticas foram divididas em dois grupos: i) um grupo de reprodutibilidade de processo, que é formado pelos 3 substratos (I, II e III), chamado de grupo S; ii) um grupo de posicionamento das células em cada substrato, chamado de B, onde a homogeneidade das propriedades das nove células é avaliada ao longo dos substratos. Como há nove células em cada substrato (N1, N2, ..., N9), o grupo B foi dividido em três sub-grupos, com três células cada: 1 (N1, N2, N3), 2 (N4, N5, N6) e 3 (N7, N8, N9). Estes sub-grupos identificam a posição no substrato: borda superior (1), centro (2) e borda inferior (3). A Figura 1 mostra um esquema do sistema analisado.

Foi utilizada a ferramenta estatística Experimento Fatorial para avaliar se há diferenças entre os grupos S e B, bem como se há interação entre estes grupos, com um nível de confiança de 95%.

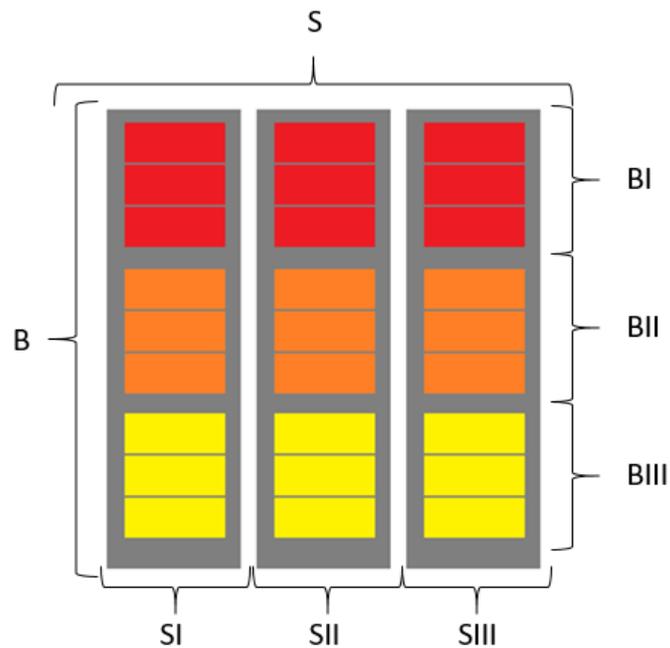


Figura 1. Esquema da divisão em grupos

O teste d.m.s realiza uma diferença de médias, em valor absoluto, e a compara com o valor crítico do teste de Tukey, equação 2. Com isso, determina-se o(s) grupo(s) que apresenta(m) o(s) valor(es) maior(es) para o parâmetro fotovoltaico, com um nível de confiança de 95%. O teste d.m.s é mais indicado quando há um valor de F expressivo, permitindo identificar os grupos com médias significativamente diferentes, que contribuíram para o F calculado.

$$\eta = \frac{FFV_{oc} I_{sc}}{P_{INC}} \quad (1)$$

$$d.m.s = q \sqrt{\frac{QMR}{r}}, \text{ r é o número de repetições} \quad (2)$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 PARÂMETROS FOTOVOLTAICOS

As Tabelas 1, 2 e 3 mostram os parâmetros fotovoltaicos de cada uma das 9 células fabricadas nos substratos I, II e III. Observa-se uma flutuação dos valores entre os substratos e também ao longo de cada substrato, além disso, nota-se que os valores de eficiência estão bem abaixo do recorde global, que é de 22,6% [7]. Comparando-se os demais parâmetros com os respectivos recordes, $V_{oc} = 741 \text{ mV}$, $J_{sc} = 37,8 \text{ mA/cm}^2$ e $FF = 80,6\%$ [7], verifica-se que a eficiência foi limitada basicamente pelo V_{oc} e pelo FF . O baixo valor de V_{oc} está relacionado à deficiência em gálio [8]. Já o valor de FF foi limitado pela baixa resistência shunt. Segundo a literatura, para uma perda de potência de 3%, os valores de R_{shunt} deve estar abaixo de $0,5 \Omega$ e R_s deve ser de aproximadamente 500Ω [9].

Tabela 1. Parâmetros fotovoltaicos das células CIGS crescidas no substrato I

	Área (cm ²)	Voc (V)	Isc (mA)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	Rshunt (Ω.cm ²)	Rs(Ω.cm ²)
N1	0,43	0,24	14,0	32,6	41,0	3,2	74	7,0
N2	0,52	0,35	14,0	26,7	44,9	4,2	140	8,4
N3	0,56	0,39	21,0	37,4	41,7	6,0	110	8,0
N4	0,48	0,39	17,4	36,0	42,9	6,1	150	9,1
N5	0,51	0,41	18,0	35,2	38,0	5,4	89	11,0
N6	0,54	0,40	14,9	27,8	37,7	4,2	97	13,0
N7	0,54	0,40	14,8	27,8	36,3	4,0	80	15,0
N8	0,54	0,42	15,0	27,8	32,8	3,8	67	19,0
N9	0,52	0,33	12,8	24,5	42,2	3,4	94	11,0

Tabela 2. Parâmetros fotovoltaicos das células CIGS crescidas no substrato II

	Área (cm ²)	Voc (V)	Isc (mA)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	Rshunt (Ω.cm ²)	Rs(Ω.cm ²)
N1	0,65	0,31	17,2	26,5	44,5	3,7	120	6,5
N2	0,62	0,30	21,5	34,3	43,6	4,5	170	5,6
N3	0,75	0,31	25,9	35,7	41,7	4,6	90	5,2
N4	0,68	0,18	23,9	35,4	43,2	4,8	99	5,3
N5	0,68	0,32	24,0	35,5	43,0	4,8	88	5,2
N6	0,65	0,32	18,8	28,7	46,3	4,2	170	5,8
N7	0,55	0,33	19,5	35,5	46,7	5,5	140	5,5
N8	0,62	0,33	21,6	34,5	45,2	5,2	130	5,3
N9	0,61	0,33	17,3	28,2	47,4	4,4	280	6,0

Tabela 3. Parâmetros fotovoltaicos das células CIGS crescidas no substrato III

	Área (cm ²)	Voc (V)	Isc (mA)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	Rshunt (Ω.cm ²)	Rs (Ω.cm ²)
N1	0,52	0,31	16,8	32,2	38,9	3,9	61	8,1
N2	0,42	0,30	17,7	42,2	32,7	4,2	34	10,0
N3	0,50	0,33	17,8	35,6	35,3	4,2	50	9,7
N4	0,52	0,34	18,8	36,1	34,1	4,2	38	10,0
N5	0,45	0,34	14,5	32,3	33,6	4,0	79	12,0
N6	0,50	0,34	17,7	35,4	37,5	4,5	64	9,4
N7	0,50	0,35	20,9	41,8	36,5	5,3	57	8,7
N8	0,55	0,35	21,9	39,1	36,1	4,9	53	8,8
N9	0,55	0,34	18,9	34,3	33,5	3,9	38	11,0

3.2 Experimento Fatorial

As tabelas 4-9 mostram os resultados do experimento fatorial para os diversos parâmetros fotovoltaicos. Os valores obtidos de F foram comparados com Fcrit [10], com um nível de confiança de 95%.

Observa-se que, para a eficiência, não há um número importante de F, para nenhuma das causas de variação, pois os valores de F são menores do que o Fcrit, logo, a eficiência não depende do grupo de reprodutibilidade de processo (S) ou do grupo de homogeneidade (B). Então, as médias de eficiência são iguais em ambos os grupos, com confiança de 95%.

Para o fator de forma, foi obtido um valor de F decisivo para o grupo S, ou seja, o processo de produção influenciou este fator de cada substrato, mostrando falta de reprodutibilidade. Para o grupo B não há um F significativo, o que mostra que o valor

de FF não depende da posição da célula no substrato. Para o tratamento, foi obtido um F expressivo, indicando que um dos grupos, S ou B, é favorecido, confirmando a significância do F do grupo S. Logo, não houve uma reprodução dos valores de FF para cada substrato, mas houve uma homogeneidade de FF ao longo de cada substrato. O mesmo comportamento foi observado para os parâmetros fotovoltaicos Voc, Isc e Rshunt, ou seja, um F significativo foi obtido somente para o grupo S e para tratamentos, mostrados nas tabelas 6, 7 e 8. Isto mostra que, para estes parâmetros, não houve uma reprodutibilidade no processo, mas houve uma homogeneidade ao longo dos substratos.

Para o Rs, o valor de F foi eloquente para os tratamentos, grupos S e B, sendo insignificante para as interações, então, para o Rs não houve reprodutibilidade no processo e nem homogeneidade ao longo dos substratos.

Tabela 4. Experimento fatorial para a eficiência das células.

Causas de Variação	GL	SQ	QM	F	Fcrit
S	2	0,42	0,21	0,43	3,55
B	2	0,85	0,42	0,86	3,55
S x B	4	3,15	0,79	1,42	2,73
Tratamentos	8	4,42	0,55	1,12	2,51
Resíduo	18	8,88	0,49		
Total	26	13,30			

Tabela 5. Experimento fatorial para o FF das células.

Causas de Variação	GL	SQ	QM	F	Fcrit
S	2	389,69	194,84	29,39	3,55
B	2	4,34	2,17	0,33	3,55
S x B	4	56,31	14,08	0,25	2,73
Tratamentos	8	450,33	56,29	8,49	2,51
Resíduo	18	119,33	6,30		
Total	26	569,67			

Tabela 6. Experimento fatorial para a Voc das células.

Causas de Variação	GL	SQ	QM	F	Fcrit
S	2	0,020	0,010	5,77	3,55
B	2	0,006	0,003	1,83	3,55
S x B	4	0,010	0,002	0,54	2,73
Tratamentos	8	0,036	0,004	2,61	2,51
Resíduo	18	0,031	0,002		
Total	26	0,067			

Tabela 7. Experimento fatorial para a Isc das células.

Causas de Variação	GL	SQ	QM	F	Fcrit
S	2	126,09	63,04	9,33	3,55
B	2	1,55	0,78	0,11	3,55
S x B	4	44,42	11,10	0,52	2,73
Tratamentos	8	172,06	21,51	3,18	2,51

Resíduo	18	121,63	6,76
Total	26	293,69	

Tabela 8. Experimento fatorial para a Rshunt das células.

Causas de Variação	GL	SQ	QM	F	Fcrit
S	2	36662,89	18331,44	11,99	3,55
B	2	482,67	241,33	0,16	3,55
S x B	4	9024,44	2256,11	0,39	2,73
Tratamentos	8	4170,00	5771,25	3,78	2,51
Resíduo	18	27512,67	1528,48		
Total	26	73682,67			

Tabela 9. Experimento fatorial para a Rs das células.

Causas de Variação	GL	SQ	QM	F	Fcrit
S	2	155,29	77,65	27,31	3,55
B	2	26,55	13,27	4,67	3,55
S x B	4	54,08	13,52	0,46	2,73
Tratamentos	8	235,91	29,49	10,37	2,51
Resíduo	18	51,17	2,84		
Total	26	287,09			

3.3 Análise de d.m.s

As tabelas 10-19 mostram os resultados da análise de d.m.s. Apenas quantidades com F significantes tiveram o valor de d.m.s calculado.

Como a eficiência, para todas as causas de variação, teve um F insignificante, então os valores das suas médias são iguais.

Para o FF, observa-se que há diferença entre as médias de SI, SII e SIII, conforme apresentado na Tabela 10. A análise de d.m.s., tal como indicou o valor de F no experimento fatorial, mostra que esta diferença é apreciável, pois elas são maiores que o valor de d.m.s. A média de SII é maior que a dos demais substratos, ou seja, as células do substrato SII apresentaram a maior média de FF. As médias dos tratamentos, apresentadas na Tabela 11 (analisando o grupo B dentro do grupo S), são iguais, mostrando que, para cada grupo S, os grupos B são significativamente iguais, logo as propriedades das células são homogêneas. Para o Voc, verifica-se que a diferença entre as médias de SI e SII é aproximadamente igual a d.m.s, ou seja, a diferença é significativa. A análise do tratamento forneceu uma d.m.s menor do que a calculada, mostrando que, para o Voc, pode-se considerar que houve uma homogeneidade dentro de cada substrato. Para o Isc, a d.m.s mostrou uma diferença significativa somente entre as médias SI e SII, sendo que a média de SII é maior que a de SI. Também se observa, para o grupo B e para o caso do tratamento, que a diferença entre as médias foi menor que a d.m.s, logo, as médias são significativamente iguais, confirmando a homogeneidade dos parâmetros fotovoltaicos ao longo do substrato.

Com o cálculo da d.m.s, verifica-se que, para o Rshunt, a média de SII é significativamente maior que a de SIII, enquanto que as médias de SII e SI e de SI e SIII são iguais. Para o grupo B e para os tratamentos, as médias foram significativamente iguais, ou seja, valores de diferença entre as médias menores que

o da d.m.s. Já para a Rs, a análise de d.m.s. informa que a média de SI é maior que a média de SII e que a de SIII é maior que a de SII. A média de B3 é maior que a média de B1. Para os tratamentos, a média de SIB3 é significativamente maior que a média de SIB1. Então, no substrato SI, o valor de Rs não foi homogêneo.

Tabela 10. Análise da d.m.s para o FF das células: $q = 4,96$; d.m.s. = 4,25

	Média	Diferença entre as médias	Significância das diferenças
SI	39,722	SI-SII 4,93	sim
SII	44,656	SI-SIII 4,37	sim
SIII	35,356	SII-SIII 9,30	sim

Tabela 11. Análise da d.m.s. para os tratamentos do FF da célula: $q = 4,96$; d.m.s. = 7,37

	Média	Diferença entre as médias	Significância das diferenças
SIB1	42,53	SIB1-SIB2 3,00	não
SIB2	39,53	SIB1-SIB3 5,43	não
SIB3	37,10	SIB2-SIB3 2,43	não
SIIB1	43,27	SIIB1-SIIB2 1,00	não
SIIB2	44,27	SIIB1-SIIB3 3,17	não
SIIB3	46,43	SIIB2-SIIB3 2,17	não
SIIB1	35,63	SIIB1-SIIB2 0,57	não
SIIB2	35,07	SIIB1-SIIB3 0,27	não
SIIB3	35,37	SIIB2-SIIB3 0,30	não

Tabela 12. Análise da d.m.s. para a Voc das células: $q = 4,96$; d.m.s. = 0,068

	Média	Diferença entre as médias	Significância das diferenças
SI	0,369	SI-SII 0,066	sim
SII	0,303	SI-SIII 0,036	não
SIII	0,333	SII-SIII 0,029	não

Tabela 13. Análise da d.m.s. para os tratamentos da Voc das células: $q = 4,96$; d.m.s. = 0,12

	Média	Diferença entre as médias	Significância das diferenças
SIB1	0,325	SIB1-SIB2 0,074	não
SIB2	0,399	SIB1-SIB3 0,058	não
SIB3	0,384	SIB2-SIB3 0,015	não
SIIB1	0,308	SIIB1-SIIB2 0,036	não
SIIB2	0,272	SIIB1-SIIB3 0,022	não
SIIB3	0,330	SIIB2-SIIB3 0,058	não
SIIB1	0,313	SIIB1-SIIB2 0,057	não
SIIB2	0,340	SIIB1-SIIB3 0,032	não
SIIB3	0,345	SIIB2-SIIB3 0,005	não

Tabela 14. Análise da d.m.s. para a Isc das células: $q = 4,96$; d.m.s. = 4,29

	Média	Diferença entre as médias		Significância das diferenças
SI	15,76	SI-SII	5,3	sim
SII	21,05	SI-SIII	2,6	não
SIII	18,33	SII-SIII	2,7	não

Tabela 15. Análise da d.m.s. para os tratamentos da Iscdas célula: $q = 4,96$; d.m.s. = 7,44

	Média	Diferença entre as médias		Significância das diferenças
SIB1	16,30	SIB1-SIB2	0,47	não
SIB2	16,77	SIB1-SIB3	2,11	não
SIB3	14,20	SIB2-SIB3	2,58	não
SIIB1	21,54	SIIB1-SIIB2	0,62	não
SIIB2	22,16	SIIB1-SIIB3	2,09	não
SIIB3	19,45	SIIB2-SIIB3	2,72	não
SIIB1	17,43	SIIB1-SIIB2	0,41	não
SIIB2	17,01	SIIB1-SIIB3	3,13	não
SIIB3	20,56	SIIB2-SIIB3	3,54	não

Tabela 16. Análise da d.m.s. para a Rshunt das células: $q = 4,96$; d.m.s. = 64,64

	Média	Diferença entre as médias		Significância das diferenças
SI	100,1	SI-SII	42,8	não
SII	142,9	SI-SIII	47,4	não
SIII	52,7	SII-SIII	90,2	sim

Tabela 17. Análise da d.m.s. para os tratamentos da Rshunt da célula: $q = 4,96$; d.m.s. = 111,96

	Média	Diferença entre as médias		Significância das diferenças
SIB1	108,0	SIB1-SIB2	4,0	não
SIB2	112,0	SIB1-SIB3	21,7	não
SIB3	80,3	SIB2-SIB3	31,7	não
SIIB1	126,7	SIIB1-SIIB2	8,0	não
SIIB2	118,7	SIIB1-SIIB3	56,7	não
SIIB3	183,3	SIIB2-SIIB3	64,7	não
SIIB1	48,3	SIIB1-SIIB2	12,0	não
SIIB2	60,3	SIIB1-SIIB3	1,0	não
SIIB3	49,3	SIIB2-SIIB3	11,0	não

Tabela 18. Análise da d.m.s. para a Vocslope das células: $q = 4,96$; d.m.s. = 2,78

	Média	Diferença entre as médias		Significância das diferenças
SI	11,28	SI-SII	5,68	sim
SII	5,60	SI-SIII	1,53	não

SIII	9,74	SII-SIII	4,14	sim
B1	7,61	B1-B2	1,37	não
B2	8,98	B1-B3	2,42	sim
B3	10,03	B2-B3	1,06	não

Tabela 19. Análise da d.m.s. para os tratamentos da R_s da célula: $q = 4,96$; d.m.s. = 4,80

	Média	Diferença entre as médias	Significância das diferenças	
SIB1	7,8	SIB1-SIB2	3,23	não
SIB2	11,0	SIB1-SIB3	7,20	sim
SIB3	15,0	SIB2-SIB3	3,97	não
SIIB1	5,8	SIIB1-SIIB2	0,33	não
SIIB2	5,4	SIIB1-SIIB3	0,17	não
SIIB3	5,6	SIIB2-SIIB3	0,17	não
SIIB1	9,3	SIIB1-SIIB2	1,20	não
SIIB2	10,5	SIIB1-SIIB3	0,23	não
SIIB3	9,5	SIIB2-SIIB3	0,97	não

3.4 Discussão

O valor de Voc depende da composição do CIGS, no caso, da quantidade de Ga, então, o respectivo valor considerável de F no grupo S informa que não há uma reprodutibilidade na produção do CIGS nos três substratos. No entanto, ao longo de cada substrato há uma homogeneidade na deposição, porque o F não foi significativo. O grupo SI parece ter uma maior quantidade de Ga que o SII, pois apresenta uma média maior de Voc.

Para o I_{sc}, outro parâmetro que depende das propriedades do CIGS, não houve reprodutibilidade, semelhante ao resultado do Voc, corroborando a informação de que a produção da camada CIGS não foi igual para os três substratos. Isto se deve ao fato de o processamento ter sido feito em forquadas diferentes. Porém, semelhante ao Voc, a camada CIGS foi homogênea ao longo do substrato.

No caso do FF, como é uma deposição de multicamadas, sabe-se que ele é muito limitado pelas resistências, R_s e R_{shunt}, cujas médias não foram iguais para os três substratos, assim, para o FF, a diferença entre as médias no grupo S pode ser atribuída à introdução destas resistências nas diferentes camadas, de forma não controlada. A R_{shunt}, por exemplo, é introduzida via inserções de buracos nos filmes, enquanto a R_s pode ser inserida de várias formas, sendo a contribuição dos contatos, a forma mais relevante. Logo, também para o FF, o processo não foi reprodutível nos três substratos, mas ao longo de cada substrato este valor foi o mesmo.

Apesar da diferença nas médias de FF, I_{sc} e Voc entre os três substratos, observa-se que a eficiência não foi afetada por esta diferença, pois a eficiência é calculada através do produto desses parâmetros, onde a diferença pode ter sido anulada.

4 CONCLUSÃO

O experimento fatorial e a análise de d.m.s mostraram que há uma diferença decisiva nos valores de FF, I_{sc} e V_{oc} , nos três substratos. Isto demonstra que, apesar de o processamento ter sido o mesmo para os substratos SI, SII e SIII, ele não foi suficientemente controlado para garantir as mesmas propriedades, no entanto, observou-se que a eficiência, que é o parâmetro relevante, não foi afetada por esta diferença. A posição da célula ao longo de cada substrato não influenciou os parâmetros fotovoltaicos responsáveis pela eficiência. Esses resultados auxiliam na otimização do processo, pois se tem médias maiores e menores, em função dos grupos de reprodutibilidade. Com eles pode-se entender em qual processo houve discrepância que acarretou nessas diferenças de média e minimizar os erros para maximizar os parâmetros desejados.

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pelo CNPq (proc. 401313/2014-0) e pela CAPES (Programa de Demanda Social).

REFERÊNCIAS

- 1 Warmuth, W., ©Fraunhofer ISE: PhotovoltaicsReport (2016) Updated: October 2016, <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf>., Acessado em maio de 2017.
- 2 REN 21 – 2016, <http://www.ren21.net/status-of-renewables/global-status-report/>, Acessado em maio de 2017.
- 3 Martin A. Green. Thin-film solar cells: review of materials, Technologies and comercial status. J. MaterSci: MaterElectron. 2007 (18:S15-S19)
- 4 Lawrence L. Kazmerski. Photovoltaics: A review of cell and module Technologies. RenewableandSustainable Energy Reviews. 1997. Vol. 1 pp. 71 -170
- 5 Lawrence L. Kazmerski. Solar photovoltaics R&D at the tipping point: A 2005 technology overview. JournalofElectronSpectroscopyandRelatedPhenomena. 2006. 150 pp. 105 – 135
- 6 K.L. Chopra, P. D. Paulson, V. Dutta. Thin-Film Solar Cells: An Overview. 2004.Prog. Photovolt: Res. Appl.; 12: 69 – 92
- 7 Philip Jackson, et al. Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 22,6%. Phys. Status Solidi RRL 10, Nº 8, 583-586 2016.
- 8 Renan de Melo Correia Lima, et al. Caracterização de células solares de filmes finos de CIGS. Revista Matéria. 2016
- 9 FAHRENBRUCH, A.L., BUBE, R.H., *Fundamentals of Solar Cells*, 1st ed., New York, Academic Press, 1983.
- 10 VIEIRA, SÔNIA, *Estatística Experimental*, 2^a ed., São Paulo, Atlas, 1999