

## CELDA SOLARES DE PELICULA DELGADA

F. Alvarez\*, N. Di Lalla\*\* y A. Boselli\*.

Laboratorio de Materiales

para Conversion de Energía

DEPARTAMENTO DE MATERIALES

CAC - CNEA

### RESUMEN

En el presente trabajo se describe el proceso de elaboración de películas delgadas semiconductoras para celdas solares. El sustrato utilizado ha sido vidrio tipo "soda lime" y los materiales semiconductores depositados han sido  $\text{SnO}_2$ , dopado con flúor a fin de aumentar su conductividad eléctrica para ser utilizado como contacto frontal; CdS, utilizado como capa ventana del dispositivo, y CdTe. Se detallan asimismo los tratamientos térmicos utilizados en la formación de la heterojuntura CdS/CdTe.

### INTRODUCCION

Las celdas solares de película delgada presentan numerosas ventajas en aplicaciones terrestres comparadas con los dispositivos convencionales de silicio. Su fabricación a partir de tecnologías de bajo costo, su fácil transferencia a escala industrial y la menor contaminación ambiental asociada a su producción han conducido a que gran parte de las industrias de tecnología solar hayan incrementado los presupuestos destinados al desarrollo de estos dispositivos.

Celdas policristalinas altamente eficientes han sido fabricadas por diferentes técnicas: serigrafía, transporte de vapor en tubo cerrado (close-spaced vapor deposition), electrodeposición, evaporación en vacío, depósito químico en fase vapor (chemical vapor deposition, CVD), sinterizado, etc.

El tipo de dispositivo más utilizado en la actualidad consiste en el recubrimiento de vidrios o cerámicos mediante el depósito de multicapas, siguiendo esencialmente secuencias de la forma: óxidos conductores transparentes / capa ventana semiconductor tipo n / capa absorbente semiconductor tipo p / contacto eléctrico.

En el presente trabajo se detalla la elaboración de las películas utilizadas en la fabricación de celdas de CdS/CdTe.

### DEPOSITO DEL OXIDO CONDUCTOR

La primer capa depositada en el sustrato de vidrio (contacto eléctrico posterior), es la del óxido conductor transparente. Ésta fue elaborada mediante la técnica de "spray pyrolysis". Se utilizó para ésto un equipo de ultrasonido (1MHz).

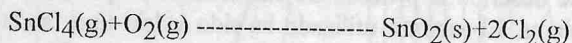
\* CNEA

\*\* CONICET

Los compuestos semiconductores más usados para dicho contacto transparente son: el óxido de estaño dopado con Flúor ( $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$  también denominado FTO) ó Antimonio, el ITO (Indium Tin Oxide o sea óxido de Estaño e Indio) y el óxido de Cinc dopado con Aluminio. En nuestro trabajo se ha utilizado el  $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$ , eligiéndose el flúor como dopante porque con el mismo se obtienen films más transparentes.

Básicamente la solución está preparada con tetracloruro de estaño pentahidratado ( $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) y fluoruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{F}$ )<sup>1</sup>.

Las reacción en el proceso es:



Las pureza de las drogas utilizadas es de grado analítico.

La temperatura del los sustratos de vidrio es de 425°C. La limpieza a la que se sometieron dichos sustratos antes del proceso consistió fundamentalmente en una secuencia de solventes orgánicos seguida de un ataque superficial con ácido nítrico.

Se obtuvieron capas de aproximadamente 3000 Å de espesor, de baja resistividad ( $5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ) y buena transparencia (80 % para una longitud de onda de 600 nm). El control del espesor fue realizado observando los colores de interferencia sobre un testigo de silicio pulido.

En la fig.1 puede observarse el espectro de XRD de un depósito de  $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$  sobre vidrio, la estructura es tetragonal (cassiterite) dirección preferencial (200).

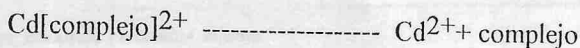
## DEPOSITO DE LA CAPA DE CdS

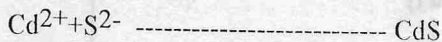
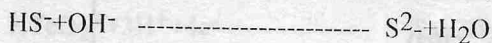
La capa ventana consiste en una película policristalina de sulfuro de cadmio, que conforma la zona tipo n del dispositivo.

Puede ser depositada mediante diferentes técnicas: "spray pyrolysis", electrodeposición, depósito químico por fase vapor (CVD), evaporación en vacío, depósito por baño químico etc.. Este último método ha sido el utilizado en el presente trabajo, debido a su simplicidad.

Esta técnica se basa en sumergir el sustrato (vidrio con depósito de  $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$ ) en una solución acuosa de una sal de cadmio<sup>2</sup> y tiourea que se encuentra a una temperatura de 85°C y un pH preestablecido, y en continua agitación.

Las reacciones químicas en la solución son:





La velocidad de formación del CdS depende de la concentración de iones  $\text{Cd}^{2+}$ , provistos por el complejo de Cd, y de la concentración de  $\text{S}^{2-}$ , provisto por la hidrólisis de la tiourea. La descomposición de la tiourea es estimulada por la aparición de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  en fase sólida, siendo éste un intermediario necesario en la formación del CdS.

Se obtienen capas muy adherentes y de razonable uniformidad de espesor aproximado de 600 Å. La estructura de las películas ha sido determinada por XRD, verificándose una estructura mayoritariamente hexagonal (wurtzita) con escasa fracción cúbica (esfalerita) fig.2.

### DEPOSITO DE LA CAPA DE CdTe

La capa de CdTe es la zona tipo p del dispositivo y conforma el absorbente del mismo, en el presente trabajo dicha capa fue depositada por electrodeposición catódica, técnica de bajo costo fácilmente industrializable. La misma se desarrolla en una celda electroquímica de doble ánodo construida en vidrio borosilicato. La muestra a depositar, vidrio con las capas de  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}$ , debe ser montada en un soporte de "teflon", utilizándose como conductor un metal noble como ser platino. Dicha muestra se conecta al cátodo de un potencióstato. El ánodo está constituido por dos electrodos que son utilizados en forma alternativa (mediante una llave de dos puntos); estos electrodos son: el inerte, construido en grafito de alta pureza encapsulado en vidrio fritado, y el electrodo de telurio también de alta pureza (99.999%).

El electrolito es una solución básicamente compuesta de  $\text{CdSO}_4$  y  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  3,4,5.

La solución fue previamente electropurificada aplicando un potencial de 10mV por encima del potencial de deposición del cadmio (-600mV) durante 12 horas y a 90°C. Los potenciales son medidos respecto de un electrodo de calomel saturado.

El pH fue ajustado a un valor cercano a 2 mediante la incorporación de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La concentración del ión  $\text{Cd}^{2+}$  fue de 0.5M. La inclusión de iones telurio  $\text{Te}^{2-}$  se hizo mediante la inyección de iones  $\text{HTeO}_2^+$  (ión teluril) durante 10 horas con un potencial de -540mV, hasta tener aproximadamente 160 ppm de  $[\text{Te}^{2-}]$ . Es importante controlar la corriente en todo el proceso, y la misma depende fundamentalmente de dos cosas: la  $[\text{HTeO}_2^+]$  y de la agitación de la solución, se busca que la misma sea de aproximadamente 30 rpm.

Las reacciones químicas en el electrolito son las siguientes:

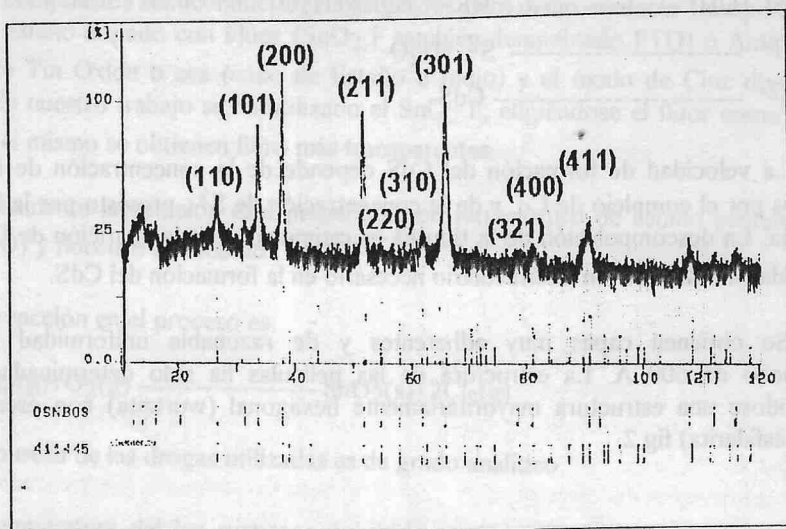


Fig.1. Patrón de XRD de una película de  $\text{SnO}_2\text{:F}$  sobre vidrio a  $425^\circ\text{C}$

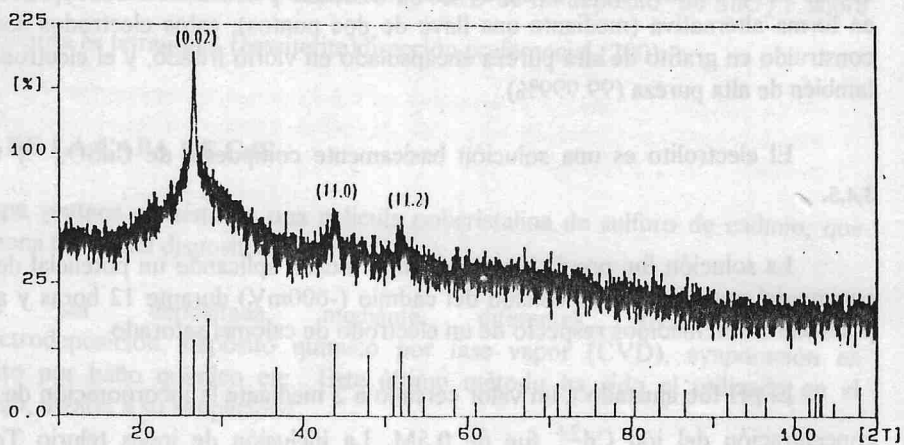
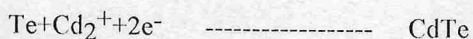
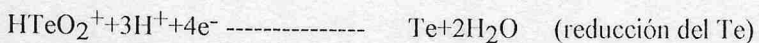


Fig. 2. Patrón de XRD de una película de CdS depositada por baño en solución química.





El proceso de electrodeposición se desarrolla a un potencial de -540mV, y conectando de manera alternada el electrodo de grafito y el de Te, teniendo en cuenta que la corriente del electrodo de Te debe ser el doble de la corriente del electrodo inerte ( $I_{\text{Te}}/I_{\text{inerte}}=2$ ) para mantener constante la concentración de  $\text{Cd}_2^+$  y  $\text{Te}^{2-}$ . El espesor de las películas depositadas es típicamente de 1,5 a 2  $\mu\text{m}$ . La fig.3 muestra el Patrón de difracción de rayos X de una película de CdTe obtenida por electrodeposición, después de un tratamiento térmico a 400 °C. La orientación preferencial es a lo largo del eje (111).

La composición del film de CdTe fue además determinada por XPS mostrando una relación atómica de 42.7:57.3 para el Cd y el Te respectivamente. La fig.4 muestra el espectro de XPS luego de un sputtering de  $\text{Ar}^+$  observándose los picos característicos del Cd y del Te.

## TRATAMIENTO TERMICO

En esta etapa se convierte al CdTe en tipo p y al CdS en tipo n, mediante un tratamiento en aire a aproximadamente 400 °C durante 10 minutos, además en la misma se produce la recristalización del CdS y del CdTe. Debe tenerse en cuenta que la muestra luego de la electrodeposición debe ser guardada en vacío.

Luego de dicho tratamiento se efectúa un ataque químico con una solución saturada de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  en partes iguales con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y con  $\text{H}_2\text{O}$  (1:1:1) sobre la película de CdTe con fines a obtener una zona dopada  $\text{p}^+$  (rica en Te) y un ataque posterior con  $\text{KOH}$  4M a 60°C durante 30 segundos, a fin de remover el óxido superficial formado durante el tratamiento térmico. Se realiza posteriormente, un depósito de Au por "sputtering", conformando el contacto eléctrico posterior, que completa el dispositivo.

## CONCLUSIONES

En el presente trabajo se resumen los avances efectuados por nuestro laboratorio en la fabricación de celdas solares de CdTe/CdS a un año de iniciar el emprendimiento. El objetivo en esta primera etapa fue el de poner en funcionamiento y dominar las distintas técnicas de deposición de las capas que componen dichas celdas; además de caracterizarlas mediante las técnicas usuales como ser XRD, XPS, EDAX, con cuyos servicios consta nuestro departamento. Los distintos espectros verificaron las típicas estructuras que están de acuerdo con los resultados de publicaciones internacionales, lo cual es muy alentador. Se ha obtenido respuesta fotovoltaica pero todavía es prematuro hablar de eficiencia del dispositivo.

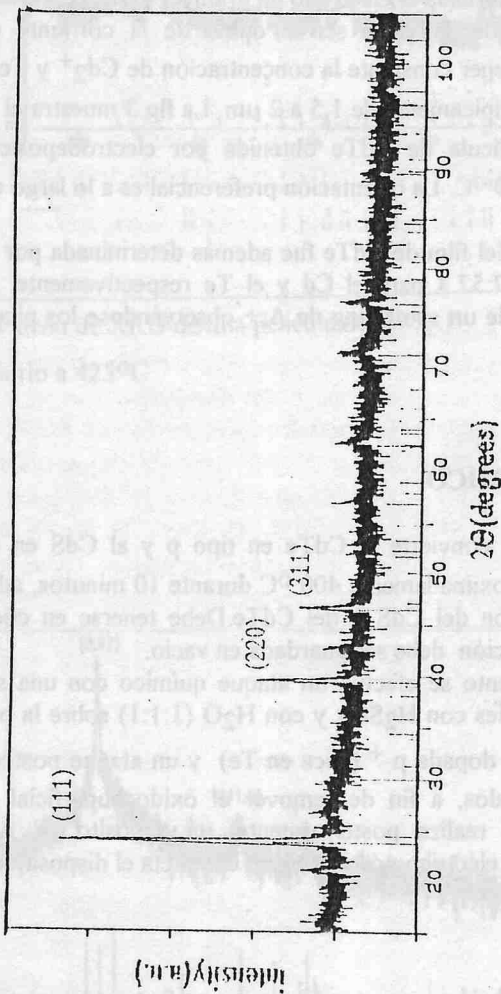


Fig.3. Patrón de XRD de una película de CdTe electrodepositada catódicamente a partir de una solución 0.5 M de  $Cd^{2+}$ , con tratamiento térmico a 400°C.

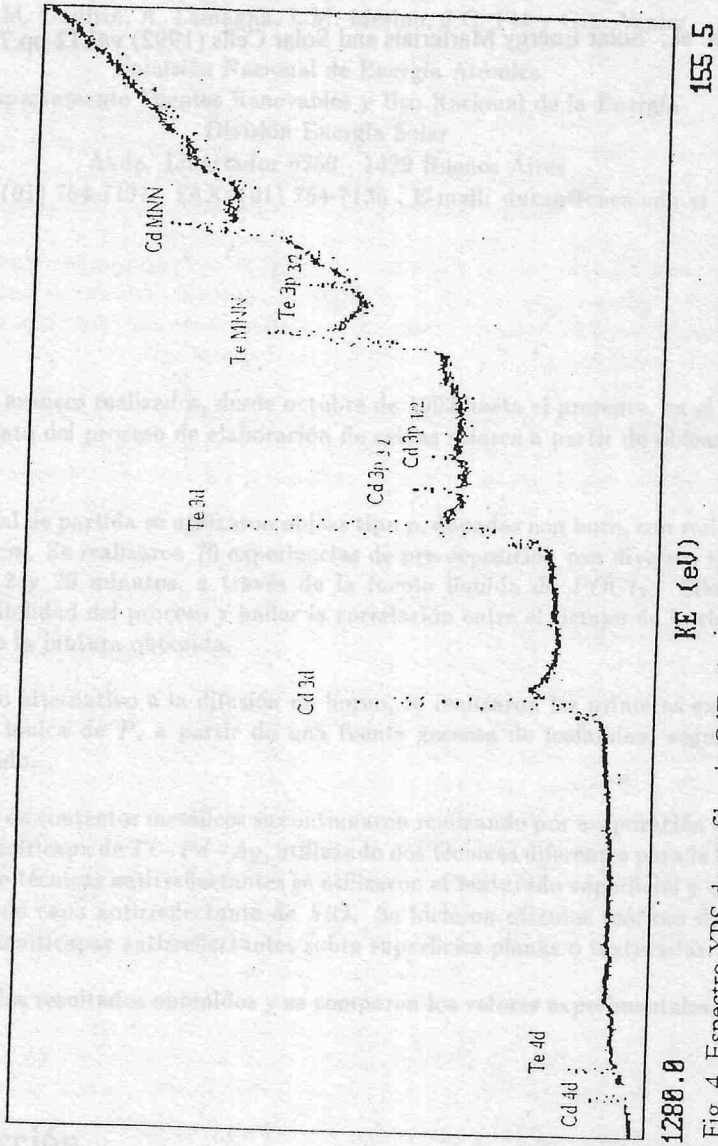


Fig. 4. Espectro XPS de un film de CdTe después de un "sputtering" con Ar<sup>++</sup> con 50 Å.

## 1. Introducción

La Energía Solar (SES) de la CNA está dirigida a cubrir las necesidades de la tecnología de elaboración de células solares a partir de materiales semiconductores. Este proyecto tiene como objetivo principal el estudio de los procesos de deposición de películas delgadas de CdTe y su caracterización.

## REFERENCIAS

1. K.H. Yoon and J.S. Song , Solar Energy Marterials and Solar Cells **28**(1993) 317-327
2. W.J.Danaher,L.E.Lyons and G.C. Morris, Solar Energy Mater. **12** (1985) 137.
3. G. C. Morris and S. K. Das , Solar Energy Marterials and Solar Cells (1992) **vol.12** pp95-108
4. S. K. Das and G. C. Morris, Solar Energy Marterials and Solar Cells **28** (1993) 305-316.
5. J. Barker et. al., Solar Energy Marterials and Solar Cells (1992) **vol.12** pp.79-94

