

Mejoramiento de películas delgadas de CdTe/CdS mediante activación húmeda de CdCl₂ en una atmosfera de aire para aplicaciones en celdas solares

VALADEZ-RENTERÍA, Ernesto†*, DE LA TORRE, J., ESPARZA, D. y RIVAS, J. M.

Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica (UAIE)

Universidad Autónoma de Zacatecas. Av. Ramón López Velarde #801, Zacatecas, C.P. 98000, Mexico.

Recibido 3 de Julio, 2017; Aceptado 8 de Septiembre, 2017

Resumen

Las celdas solares basadas en CdTe/CdS están entre los dispositivos fotovoltaicos más prometedores por su alto valor teórico de conversión de energía de 29%. Problemas comunes asociados con películas delgadas policristalinas de CdTe/CdS son la porosidad y superficies no uniformes. Estos defectos facilitan el proceso de recombinación de portadores de carga y reducen la eficiencia de conversión. En este trabajo se deposita una película de CdS mediante el método de baño químico (CBD) sobre un sustrato de vidrio con óxido de estaño dopado con flúor (FTO). La película de CdS se activa usando CdCl₂ diluido en metanol dentro de un horno a cierta temperatura y en una atmosfera de aire. El objetivo es reducir las imperfecciones de la película y lograr una superficie homogénea. La película de CdTe se deposita mediante la técnica de sublimación en espacio cercano (CSS) y es sometida a activación con CdCl₂. Para encontrar los valores óptimos de activación se varían las concentraciones de CdCl₂, el tiempo de inmersión, la temperatura de recocido y el tiempo de recocido. Se evalúan las películas y la eficiencia alcanzada en función del proceso de activación. Las películas sometidas a este proceso muestran un aumento en la eficiencia de conversión.

CdTe, CdS, películas delgadas, CBD, CSS

Abstract

Solar cells based on CdTe/CdS thin films are some of the most promising photovoltaic devices due to their high theoretical conversion value of 29%. Typical problems associated with CdTe/CdS polycrystalline thin films are porosity, and non-uniform surfaces and interfaces. These defects facilitate the recombination of charge carriers decreasing the conversion efficiency. In this work, a CdS thin film is deposited by the chemical bath method (CBD) over a glass substrate with a thin layer of fluor-doped tin oxide (FTO). The CdS thin film is activated using CdCl₂ diluted in methanol inside a furnace at a certain temperature and in an air atmosphere. The objective of the activation process is to reduce the structural defects of the film and achieve a homogeneous surface. The CdTe film is deposited using the close space sublimation technique (CSS) and is activated using CdCl₂. To find the optimum values of the activation process, the concentrations of CdCl₂, the immersion time, the annealing temperature and annealing time are varied. The thin films and the conversion efficiency are evaluated as a function of the activation process. After activation, the thin films indicate an increase in conversion efficiency.

CdTe, CdS, thin films, CBD, CSS

Citación: VALADEZ-RENTERÍA, Ernesto, DE LA TORRE, J., ESPARZA, D. y RIVAS, J. M.. Mejoramiento de películas delgadas de CdTe/CdS mediante activación húmeda de CdCl₂ en una atmosfera de aire para aplicaciones en celdas solares. Revista de Ingeniería Tecnológica 2017. 1-3:1-8

*Correspondencia al Autor (Correo Electrónico: 35162148@uaz.edu.mx)

† Investigador contribuyendo como primer autor.

Introducción

El telurio de cadmio (CdTe) es uno de los materiales fotovoltaicos más prometedores por tener una brecha energética directa de 1.45 eV a temperatura ambiente, esta característica es muy cercana al valor ideal de fotoconversión de energía, por este motivo alcanza un valor teórico de conversión de energía de casi un 29% en estos dispositivos, ("CdTe Technology First Solar", 2017), (Peter, 2011). Comúnmente se utiliza el CdS como material tipo n, mientras que el CdTe se utiliza como material tipo p, fabricando dispositivos P-N, este tipo de celdas son llamadas celdas solares de CdS/CdTe. Las celdas solares CdS/CdTe se crean sobre un vidrio convencional que sirve de sustrato o soporte, luego lleva una capa de un óxido transparente conductor (TCO), una película delgada de CdS seguidas de la película delgada de CdTe y finalmente se deposita el contacto metálico. La película delgada debe someterse a un proceso de activación con CdCl₂. Estudios demuestran que reduce los defectos superficiales presentes tanto en película de CdS como en la de CdTe y de esta forma se reducen los procesos de recombinación aumentando la eficiencia energética de los dispositivos (Abbas, et al., 2013) (Drost, et al., 2015) (Flores-Marquez, et al., 2015) (Li, et al., 2014) (Takamoto et al., 1997).

La película de CdS puede ser creada por diferentes técnicas como lo son spray pyrolysis, el método SILAR (Esparza, et al., 2015), sputtering, deposición por baño químico (CBD) (Pushpalatha, Bellappa & Genesha, 2015) entre otros más. El método de CBD es sencillo de realizar y puede reproducirse de manera industrial dándole una ventaja sobre otras técnicas.

Por otra parte, para las películas delgadas de CdTe existen diferentes técnicas como deposición física de vapor (PVD), Pulverización catódica o magnetron sputtering (Compaan, Gupta, Lee, Wang & Drayton, 2004)(Melo, Hernández, Alcantára & Oseguera, 2016), spray pyrolysis (Boone, Van Doren & Berry, 1982)(Reynoso, Alonso, Trujillo & Cazarez, 2016), electrodeposición (Abdul-Manaf, Salim, Madugu, Olusola & Dharmadasa, 2015), procesos autocatalíticos (Sosa & Pérez, 2016) y sublimación en espacio cercano (CSS) (Schaffner, et al., 2011), está última con la ventaja de ser sencilla de realizar.

En este trabajo se analizó el efecto de activación de las diferentes películas depositadas, mostrando una mejora en el tamaño de grano, para ello se estudiaron diferentes configuraciones, utilizando el CdCl₂ como material que produce el proceso de activación.

Sección Experimental

Para realizar el análisis se crearon las siguientes configuraciones:

M1.-Sustrato/TCO/CdS/CdTe/Cu.

M2.-Sustrato/TCO/CdS/CdTe/CdCl₂/Cu.

M3.Sustrato/TCO/CdS/CdCl₂/CdTe/CdCl₂/Cu.

Para cada una de las celdas de CdTe/CdS se utilizaron vidrios con FTO de 25 mm x 25 mm x 2.2 mm de la marca Sigma - Aldrich con una resistividad aproximada de 7 Ω/sq como sustrato.

Antes de depositar sobre las muestras, éstas fueron lavadas con jabón comercial, luego se enjuagaron con agua desionizada dentro de un baño ultrasónico durante 10 minutos, posteriormente las muestras fueron sometidas nuevamente a un baño ultrasónico dentro de una solución compuesta por alcohol isopropílico y acetona durante un lapso de 10 minutos, al cabo de este tiempo se dejaron secar a temperatura ambiente.

La película delgada de CdS es creada mediante la técnica de deposición por baño químico (CBD). Los reactivos usados en el baño químico son sulfato de cadmio (CdSO_4) 1M disuelto en 2.5 mL de agua desionizada como fuente de cadmio, hidróxido de amonio (NH_4OH) 10M y tiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) 1M disuelto en 10 mL de agua desionizada como fuente de azufre. El baño químico se llevó a cabo vertiendo sulfato de cadmio dentro de un vaso de precipitados y lentamente se agregó hidróxido de amonio, la mezcla se homogenizó para después añadir tiourea y nuevamente homogenizar la solución. Después las muestras fueron colocadas de manera vertical dentro del vaso de precipitados, hecho esto la solución se calentó a 80°C durante una hora, tiempo en el que se formó la película de CdS. Luego de este lapso de tiempo las muestras se extrajeron del vaso de precipitados y fueron lavadas con agua desionizada con la finalidad de quitar residuos procedentes del baño químico.

La película de CdTe es depositada mediante la técnica de sublimación en espacio cercano (CSS), utilizando un reactor basado en la patente de los EUA No. 5, 304, 499 (Bonnet, et al, 1994) (ver la Figura 1). Las muestras fueron colocadas dentro de dos placas de grafito, una de ellas contiene una fuente sólida de CdTe y la otra sirve como tapa. Entre la fuente de CdTe y el sustrato se colocan unos separadores de cuarzo de 1 mm de espesor.

Las placas de grafito se introducen dentro de un reactor de cuarzo que es sellado a una presión de vacío cuyo rango va de 10 mTorr a 80 mTorr y sometidas a temperaturas que van de los 520°C a los 600°C aproximadamente. Las muestras se dejaron bajo estas condiciones durante un periodo de tiempo de 10 minutos en el cual se forma la película de CdTe.

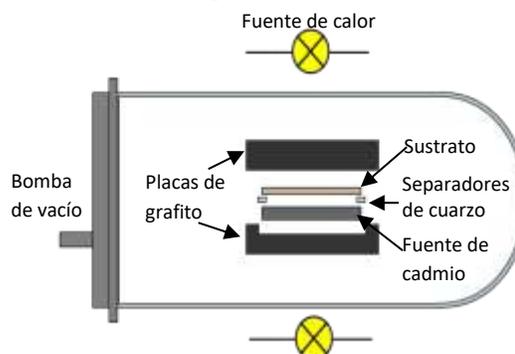


Figura 1 Esquema general del reactor de CSS

Fuente: Elaboración propia

La activación con CdCl_2 consiste en sumergir la muestra en una solución saturada de CdCl_2 disuelto en metanol durante un determinado periodo de tiempo a temperatura ambiente (Maniscalco, et al., 2015) luego de este lapso se saca la muestra de la solución y es introducida en un horno que contiene aire caliente a 300°C donde permanecen un lapso de tiempo y después las muestras son retiradas. Para la activación la concentración del CdCl_2 , el tiempo de inmersión dentro de la solución y el tiempo dentro del horno se fueron variando hasta encontrar los valores óptimos de la activación.

En la Figura 2 se muestran las posibles configuraciones utilizando la activación de las diferentes películas de la celda solar.

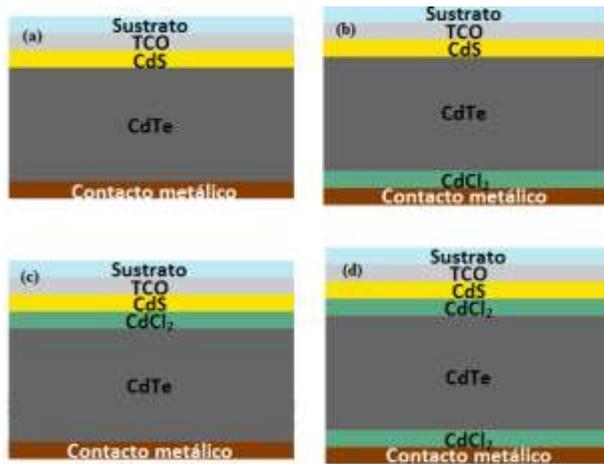


Figura 2 (a) Configuración de celda sin activación,(b) Configuración de celda con activación normal, (c) Configuración de celda con activación solo en capa de CdS,(d) configuración de celda con activación en las películas de CdS y CdTe.

Fuente: Elaboración propia

Estructura Cristalina de CdS y CdTe

El diseño y fabricación de una celda solar se debe basar directamente en las propiedades optoelectrónicas de cada material utilizado. Es necesario hacer un estudio directo de la estructura cristalina de cada material, para esto se utilizó el software Material Studio 4.4. Se crearon las estructuras cristalinas de CdTe y de CdS, en ambos casos se utilizó la estructura cúbica del tipo zinc blende correspondiente al grupo espacial F-43m, Figuras 3 y 4. Se tomaron en cuenta las constantes de red de 6.483 Å y 5.832 Å, para el CdTe y el CdS respectivamente.

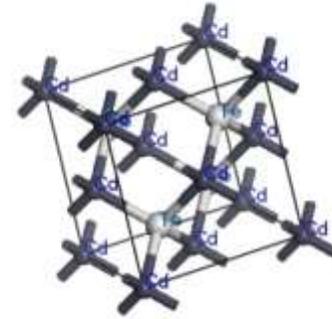


Figura 3 Estructura cristalina de CdTe con Te en el interior de la red

Fuente: Elaboración propia

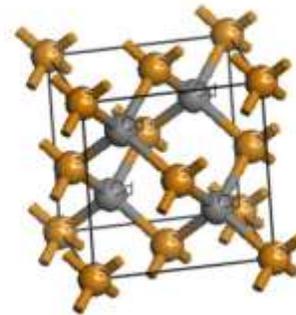


Figura 4 Estructura cristalina de CdS con el Cd en interior de la red

Fuente: Elaboración propia

Se simuló la estructura de bandas de ambos compuestos utilizando el método LDA (Song, Zhang, Hu & Fu, 2009) incluido en el modulo CASTEP, se obtuvieron gráficas donde se aprecia que ambos compuestos tienen bandas directas y se obtuvieron brechas energéticas de 1.457 eV en el caso de CdTe y de 2.417 eV para CdS valores muy cercanos a los 1.44 eV y 2.5 eV reportados en la literatura, (Nelson, 2003), (Ohring, 2002).

Difracción de Rayos X

Experimentalmente la forma de obtener la estructura cristalina de los materiales utilizados es por medio de la difracción de rayos X (XRD). En la Figura 5 se muestran los espectros de XRD de las configuraciones *M1*, *M2* y *M3*. Los resultados muestran los picos característicos de CdTe con estructura cristalina tipo cúbica de diamante con una orientación preferencial en los planos (111), (220) y (311). Los picos característicos de CdS observados corresponden a la estructura cristalina cúbica con orientaciones preferenciales hacia los planos (100), (002), (101) y (112). Asimismo, en las muestras *M1* y *M2* se encontró un pico característico correspondiente al FTO, además de encontrar picos que pueden ser relacionados a impurezas dentro de las muestras.

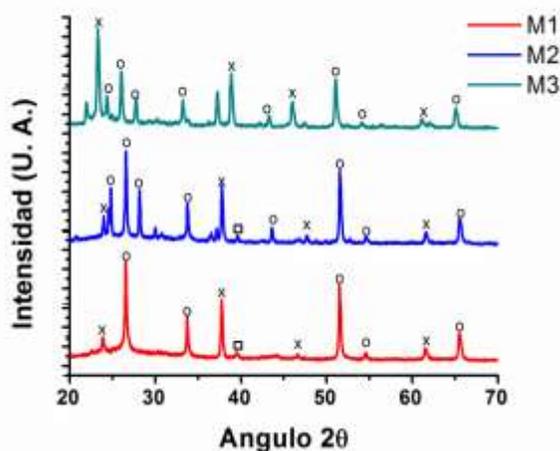


Figura 5 Difracción de rayos X de las muestras *M1*, *M2* y *M3*, donde la **X** indica los picos característicos del CdTe, el **O** indica los picos característicos del CdS y el **□** corresponde al FTO

Fuente: *Elaboración propia*

Utilizando la ecuación de Scherrer se determinó el tamaño de grano de las películas de CdS de cada una de las muestras.

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Donde **D** es el tamaño de grano, λ es la longitud de onda con la que se hicieron las mediciones, β que es el valor del ancho de pico a altura media en radianes y θ es el ángulo en el que se encuentra el pico.

Para las muestras *M1* y *M2* los granos de CdS tienen un tamaño promedio que va de 20 nm hasta los 70 nm, además se observó un incremento en el tamaño de grano en la muestra *M2*. El tamaño de grano de la muestra *M3* tiene un tamaño de grano promedio de 50 nm según los cálculos realizados.

Esto nos indica el depósito de CdS y de CdTe, además que el proceso de activación promueve el crecimiento de grano, este proceso ayuda a evitar procesos de recombinación en las películas delgadas.

Caracterización electroquímica

Por medio de un potenciostato (Gamry potentiostat (reference 600)) se realizó el estudio de las curvas características de una celda solar. Las muestras fueron iluminadas con un simulador solar Oriol Sol 3A. La intensidad de iluminación fue ajustada empleando un calibrador de la marca NREL a una intensidad de 100 mW cm^{-2} .

La Figura 6, muestra el comportamiento del dispositivo cuando se encuentra sin luz y cuando se ilumina a 100 mW cm^{-2} , como se puede observar existe una sensibilidad a la luz, obteniendo 0.3 mA/cm^2 al estar irradiado, esta curva nos muestra que el dispositivo genera fotocorriente al estar expuesto a iluminación.

En el inset se muestra el dispositivo fabricado con cada una de las películas delgadas depositadas: CdS, CdTe y el contacto metálico de cobre; todo el depósito se realizó sobre FTO, figura de la izquierda. A la derecha se muestra la parte posterior del dispositivo.

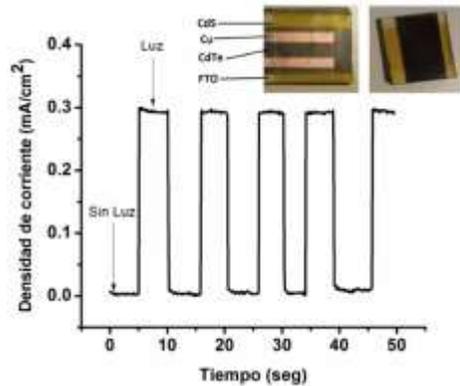


Figura 6 Curva de densidad de corriente con respecto al tiempo, con el dispositivo bajo iluminación y sin iluminación

Fuente: Elaboración propia

En la Figura 7 se muestra la respuesta del voltaje producido por la celda en función del tiempo cuando el dispositivo se encuentra bajo iluminación y en obscuridad total, el dispositivo mostro un voltaje de 80 mV cuando se encuentra bajo iluminación, este voltaje es producido principalmente por la corriente fotogenerada en la celda solar.

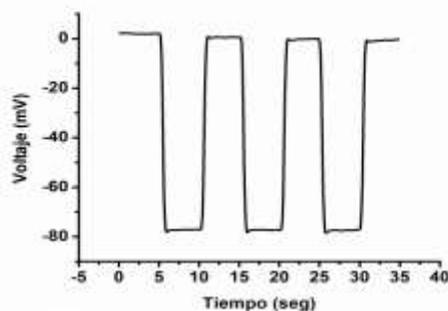


Figura 7 Curva de voltaje con respecto al tiempo, con el dispositivo bajo iluminación y sin iluminación.

Fuente: Elaboración propia

Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado por una beca en el Programa Nacional de Posgrados de Calidad, CONACyT (E. V. R.) y por el programa para el desarrollo profesional docente del nivel superior (Prodep) número de proyecto F-PROMEP-38/Rev-04 SEP-23-005 (D. E. S.)

Conclusiones

Se logro mostrar el depósito efectivo de CdS y de CdTe, los cuales presentan estructura cúbica. Por medio de activación húmeda con CdCl₂ se logró aumentar el tamaño de grano de las películas delgadas de CdS y CdTe. Este proceso ayuda a homogenizar el depósito de cada película y disminuye la cantidad de defectos superficiales presentes en el crecimiento de cada película. Sin embargo, este proceso no es suficiente para corregir todas las imperfecciones de las películas delgadas, uno de los principales problemas en este tipo de dispositivos es la ingeniería de la celda. Al analizar las muestras mediante las curvas de I-V no se obtuvieron resultados satisfactorios, principalmente por problemas relacionados a corto circuitos, obteniendo densidades de corriente y voltaje muy bajos. Los cortos circuitos se dan principalmente por no contar con depósitos de películas uniformes, es decir que presenta porosidades. Estas porosidades están presentes en cada película depositada, de tal forma que al depositar el contacto metálico, éste está en contacto con el FTO, impidiendo el flujo de electrones. Las porosidades permiten la difusión del metal hasta hacer contacto con la película de FTO que sirve también como contacto creando micro cortos que atrapan a los portadores generados por la luz absorbida.

Referencias

- Abbas, A., West, G. D., Bowers, J. W., Isherwood, P., Kaminski, P. M., Maniscalco, B., ... & Barth, K. L. (2013). The effect of cadmium chloride treatment on close-spaced sublimated cadmium telluride thin-film solar cells. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 3 (4), 1361-1366.
- Abdul-Manaf, N. A., Salim, H. I., Madugu, M. L., Olusola, O. I., & Dharmadasa, I. M. (2015). Electro-Plating and Characterisation of CdTe Thin Films Using CdCl₂ as the Cadmium Source. *Energies*, 8 (10), 10883-10903.
- Boone, J. L., Van Doren, T. P., & Berry, A. K. (1982). Deposition of CdTe by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 87 (3), 259-264.
- CdTe Technology | First Solar. (2017). Aguacalientesolarproject.com. Retrieved 26 July 2017, from <http://www.aguacalientesolarproject.com/en/Technologies-and-Capabilities/PV-Modules/First-Solar-Series-4-Modules/CdTe-Technology>
- Compaan, A. D., Gupta, A., Lee, S., Wang, S., & Drayton, J. (2004). High efficiency, magnetron sputtered CdS/CdTe solar cells. *Solar Energy*, 77 (6), 815-822.
- D. Bonnet, B. Henriches, K. Jager, H. Richter, (1994). Petente de los EUA No. 5,304,499; Abril 1994.
- Drost, C., Siepchen, B., Krishnakumar, V., Späth, B., Kraft, C., Modes, T., & Zywitzki, O. (2015). Activation of CdTe-based thin films with zinc chloride and tetrachlorozincates. *Thin Solid Films*, 582, 100-104.
- Esparza, D., Zarazúa, I., López-Luke, T., Cerdán-Pasarán, A., Sánchez-Solís, A., Torres-Castro, A.,... & De la Rosa, E. (2015). Effect of different sensitization technique on the photoconversion efficiency of CdS quantum dot and CdSe quantum rod sensitized TiO₂ solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (24), 13394- 13403.
- Flores-Marquez, J. M., Albor-Aguilera, M. L., Matsumoto-Kuwabara, Y., Gonzalez-Trujillo, M. A., Hernandez-Vasquez, C., Mendoza-Perez, R.,... & Tufiño-Velazquez, M. (2015). Improving CdS/CdTe thin film solar cell efficiency by optimizing the physical properties of CdS with the application of thermal and chemical treatments. *Thin Solid Films*, 582, 124-127.
- Krishnakumar, V., Han, J., Klein, A., & Jaegermann, W. (2011). CdTe thin film solar cells with reduced CdS film thickness. *Thin Solid Films*, 519 (21), 7138-7141.
- Li, C., Wu, Y., Poplawsky, J., Pennycook, T. J., Paudel, N., Yin, W. ... & Pennycook, S. J. (2014). Grain-boundary-enhanced carrier collection in CdTe solar cells. *Physical review letters*, 112 (15), 156103.
- Maniscalco, B., Abbas, A., Bowers, J. W., Kaminski, P. M., Bass, K., West, G., & Walls, J. M. (2015). The activation of thin film CdTe solar cells using alternative chlorine containing compounds. *Thin Solid Films*, 582, 115-119.
- MELO-MÁXIMO, Dulce Viridiana, HERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, María de Jesús, ALCÁNTARA, Juan Alberto y OSEGUERA, Joaquin. Recubrimientos protectores en atmosferas corrosivas. *Revista de Aplicación Científica y Técnica* 2016, 2-4: 41-44.
- Nelson, J. (2003). *The physics of solar cells*. World Scientific Publishing Co. Inc.

Ohring, M. (2002). *Materials science of thin films*. Academic press.

Peter, L. (2011). Towards sustainable photovoltaics: the search for new materials. *Philosophical Transactions of The Royal Society A: Mathematical, Physical And Engineering Sciences*, 369(1942), 1840-1856. <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2010.0348>

Pushpalatha, H. L., Bellappa, S., & Ganesha, R. (2015). Structural and optical properties of CdS thin film obtained by chemical bath deposition and effect of annealing. *Indian Journal of Pure & Applied Physics (IJPAP)*, 52 (8), 545-549.

REYNOSO-SOTO, Edgar, ALONSO-PÉREZ, Jorge, TRUJILLO-NAVARRETE, Balter y CAZAREZ-CASTRO, Nohé. Automatización en la deposición de películas delgadas de nanomateriales para la posible utilización en celdas solares. *Revista de Tecnología e Innovación* 2016, 3-7: 51-59.

Schaffner, J., Motzko, M., Tueschen, A., Swirschuk, A., Schimper, H. J., Klein, A. ... & Jaegermann, W. (2011). 12% efficient CdTe/CdS thin film solar cells deposited by low-temperature close space sublimation. *Journal of Applied Physics*, 110 (6), 064508.

Song, J., Zhang, H., Hu, H., & Fu, Q. (2009). Calculation of band structure in (101)-biaxially strained Si. *Science in China Series G: Physics, Mechanics and Astronomy*, 52 (4), 546-550.

SOSA-DOMÍNGUEZ, Adrián y PÉREZ-BUENO, José de Jesús. Recubrimientos Ni-P negros de doble capa con capacidad absorbente solar. *Revista de Tecnología e Innovación* 2016, 3-8: 50-55

Takamoto, T.; Agui, T.; Kurita, H.; Ohmori, M. (1997). Improved junction formation procedure for low temperature deposited CdS/CdTe solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 49, 219-225.