

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

PROGRAMA ACADÉMICO ESCUELA DE GRADUADOS



TECNOLOGIA DE FABRICACION Y CARACTERIZACION DE LAS PELICULAS DE SnO_2 Y CdS OBTENIDAS POR EL METODO DE SPRAY PIROLISIS

T E S I S

PARA OPTAR EL GRADO DE
MAGISTER EN CIENCIAS

WALTER FRANCISCO ESTRADA LOPEZ

**Lima-Perú
1982**

PRESENTACION

El presente trabajo pretende ser una modesta contribución hacia el desarrollo de la tecnología de materiales ,con aplicacion fotovoltaica, en el Perú. Dado nuestros escasos recursos técnicos y económicos hemos iniciado nuestro trabajo de investigación en el campo fotovoltaico con una técnica sencilla y de bajo costo , pero que al mismo tiempo es útil e interesante: EL METODO DE SPRAY PYRO - LISIS.

Mediante la caracterización óptica y eléctrica de las películas semiconductoras de Cd S y SnO₂ hemos dado los primeros pasos hacia una futura tecnología de fabricación de celdas fotovoltaicas de CdS-Cu_xS en nuestro medio. Creemos haber logrado con éxito nuestros objetivos , pero al mismo tiempo estamos concientes que hay mucho que mejorar para acercarnos al desarrollo logrado hasta el momento por otros grupos de investigación latinoamericanos dentro de esta línea de trabajo.

Deseo dejar expreso mi gratitud hacia el Dr. Anibal Valera ,(Universidad Nacional de Ingenieria), por su permanente asesoria y al mismo tiempo mi reconocimiento como pionero de esta línea de investigación en el Perú.

Mi reconocimiento al Dr. C.G Ribbing ,(Universidad de Uppsala, Suecia), quien tuvo la molestia de revisar todo el trabajo y - al mismo tiempo por su aporte en discusiones provechosas que permitieron dar el acabado final al trabajo , así como sugerencias para una segunda etapa de investigación dentro de esta línea.

A los Doctores J.A Schweitz y J. Rendón ,(Universidad de Uppsala,Suecia),por sus sugerencias y mediaciones para que este trabajo sea revisado y completado en Suecia,Universidad de Uppsala.

A la Escuela de Graduados de la UNI, porque a través de el se hace posible que salga a luz este primer trabajo de Tesis en Ciencia de los Materiales en la Universidad Nacional de Ingeniería,Perú.

A la Srt. Gaby Patroni por su valiosísimo aporte en el mecanografiado y al Seminario Internacional de Física y Química(Uppsala-Suecia),por su aporte en la publicación de la Tesis.

Finalmente mi inmensa gratitud a mi querida esposa por su constante aliento que en muchas oportunidades resultaron aportes decisivos.

INDICE

1) Introducción	2
2): Principio de Funcionamiento de celdas solares con Homojuntura p-n	5
3) Heterojuntura y Celdas Solares Tandem	12
4) Diseño Estructural de una Celda Solar Óptima	20
5) Diseño Óptimo de Celdas Fotovoltaicas de Gap Directo	32
6) Celdas Solares de Películas Delgadas :CdS-Cu _x S	37
7) Método de Spray Pyrolysis	44
8) Resultados Experimentales	
-Caracterización del SnO ₂ obtenido por Spray	48
-Caracterización del CdS obtenido por Spray Pyrolysis	52
-Eficiencia de una Celda Solar de CdS-Cu _x S ,por el método de Pulverización	58
9) Equipos Usados	63
10) Conclusiones y Recomendaciones	64
11) Referencias	68

TECNOLOGIA DE FABRICACION Y CARACTERIZACION DE PELICULAS DE
SnO₂ Y CdS POR SPRAY PYROLISIS

INTRODUCCION

En la actualidad las celdas solares, técnicamente - pueden cubrir muchas de nuestras necesidades energéticas. Por hoy las celdas son en su mayoría de Silicio monocristalino, - pero su alto costo y su fabricación sofisticada hace difícil su uso en forma económica y esto se agudiza aún más en nuestro medio por los escasos recursos económicos y tecnológicos.

En la actualidad se hacen a nivel mundial grandes - esfuerzos para desarrollar nuevas celdas de fabricación barata, para lo cual se trata de usar películas policristalinas - delgadas de diferentes tipos de semiconductores. Se están obteniendo alentadores resultados, lo cual nos permite decir que estamos cerca de obtener celdas económicamente rentables.

Uno de los tipos de celda ampliamente investigados son las celdas fotovoltaicas de CdS-Cu_xS. En general estas - celdas pueden ser obtenidas por dos métodos: por evaporación y por pulverización.

Ambos métodos están siendo ensayados en los Laboratorios de Física de la Universidad Nacional de Ingeniería,

obteniéndose mejores eficiencias hasta el momento en el primer caso, pero dada las perspectivas económicas y simplicidad tecnológica se abren grandes posibilidades de un mayor desarrollo usando el método de pulverización.

El presente trabajo tiene por objeto fijar las bases, para posteriores trabajos en nuestro Laboratorio, hacia la elaboración de celdas fotovoltaicas de $\text{CdS-Cu}_x\text{S}$, caracterizando las propiedades macroscópicas más relevantes de las capas semiconductoras que van a intervenir en la celda y describir la tecnología de fabricación para obtener dichas capas semiconductoras

Es así como se ha determinado características como la conductividad eléctrica, movilidad, concentración de portadores y absorción óptica para las capas de CdS y SnO_2 .

La determinación de estas características son de suma importancia así como la reproducibilidad de las mismas. Entre otras cosas, es a partir de esto que tendremos que discernir para ulteriores modificaciones a fin de ir mejorando la eficiencia de nuestras celdas fotovoltaicas.

Por otro lado, este trabajo resalta la inquietud actual, que por ahora está aún en una fase teórica, de desarrollar sistemas de celdas solares Tandem, con la idea de aprovechar en una forma más eficaz las pérdidas por distribu

ción espectral de la luz solar. A través de esta discusión se resaltarán el importante papel que pueden jugar las películas de CdS en un futuro sistema Tandem.

I) PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO DE CELDAS SOLARES CON HOMOJUNTURA P-n (2)

Podemos en general entender por celda fotovoltaica a aquel dispositivo que absorbe fotones del espectro solar formando un exceso de carga eléctrica dentro del material que luego es acelerado por un campo eléctrico interno, generando de este modo un flujo de corriente eléctrica.

La absorción de fotones y la ulterior creación del exceso de pares electrón-hueco sólo se producirá para cierto tipo de semiconductores con apropiadas bandas prohibidas de energía. Si además formamos una unión p-n, tendremos el campo eléctrico interno necesario.

La figura 1 muestra la geometría típica de una celda solar hecha con una homounión p-n.

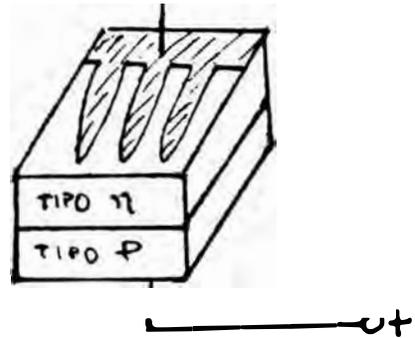


FIG 1

La figura 2 muestra el diagrama de bandas de energía, donde se muestra el proceso de conversión.

En la figura 3 se muestra el modelo eléctrico -

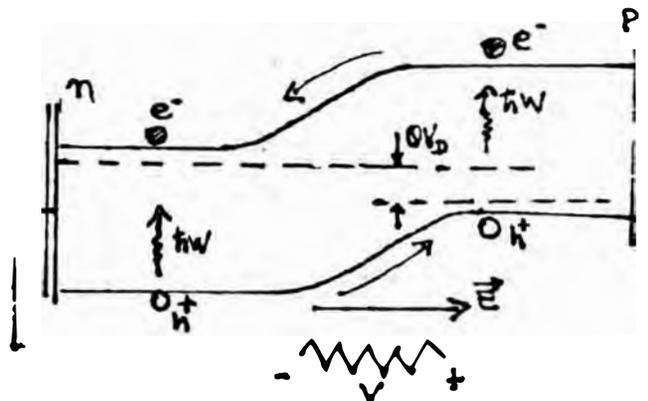


FIG 2

que describe una celda solar. La fuente de corriente I_L corresponde al flujo de portadores fotoexcitados. El diodo representa la unión p-n en sí, y las resistencias R_S y R_p representan la resistencia en los contactos y las posibles fugas en paralelo de la corriente en la unión p-n.

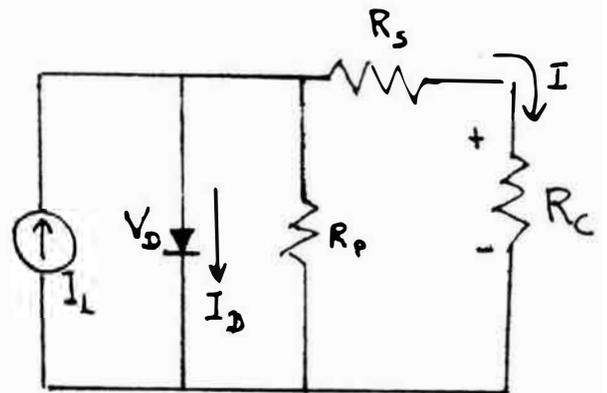


FIG 3

$$\text{Del circuito } I = I_L - I_D - \frac{(V + IR_S)}{R_p}$$

Aquí I_D es la corriente que fluye por la unión p-n debido al voltaje positivo V_D que se genera en la unión. La corriente I_D puede ser escrita como:

$$I_D = I_S \left[\exp(\beta V_D) - 1 \right]$$

donde I_S es la corriente de saturación inversa del diodo. β es definido como $\beta = \frac{q}{n k T}$ donde k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y " n " es conocido como el factor del diodo.

Para una situación ideal, $R_S = 0$ y $R_p = \infty$, la corriente sería $I = I_L - I_S \left[\exp(\beta V_D) - 1 \right]$

La figura 4 muestra la ecuación anterior, donde I_{SC} es la corriente de corto circuito y V_{OC} el voltaje de circuito abierto.

Entonces $I_{SC} = I_L$

$$V_{OC} = \frac{1}{\beta} \ln\left(\frac{I_L}{I_S} + 1\right)$$

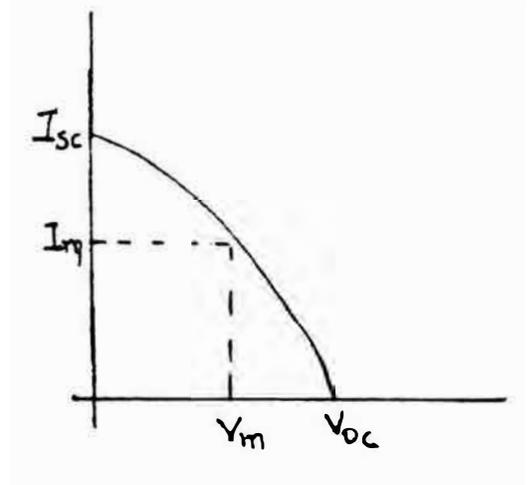


FIG 4

La máxima potencia que se dispondrá en los terminales corresponderá al punto de operación en el cual el área bajo la curva I-V tenga un valor máximo. Este punto de máxima potencia (I_m , V_m) es determinado por la solución de la ecuación

$$\beta V_m \exp(\beta V_m) = \frac{I_L}{I_S} \quad \left[\exp(\beta V_m) - 1 \right]$$

Definiendo el "Factor de Relleno" FF por la relación:

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{OC} I_{OC}}, \quad \text{la eficiencia de la celda } \eta \text{ quedará definida por:}$$

$$\eta = \frac{V_m I_m}{P_{inc}} = FF \frac{V_{OC} I_{SC}}{P_{inc}}, \quad \text{donde } P_{inc}$$

es la potencia incidente correspondiente a la radiación solar:

Para comprender los parámetros fundamentales que determinan la eficiencia de una celda solar, se necesita analizar en detalle el comportamiento de la corriente fotogenerada I_L , la corriente de saturación inversa I_S y el factor del diodo "n".

La corriente fotogenerada I_L puede escribirse en forma general de la siguiente manera:

$$I_L = f \left[QA \int_{\hbar\omega = E_G}^{\infty} \eta_L(\hbar\omega) d(\hbar\omega) \right]$$

donde A es el área del dispositivo, $\eta_L(\hbar\omega)$ es el número de fotones con energía $\hbar\omega$ en el intervalo $d(\hbar\omega)$ correspondiente al espectro solar, y f es un parámetro que indica la fracción de los pares electrón-hueco fotogenerados que verdaderamente contribuyen a la fotocorriente I_L .

Considerando el caso ideal $f=1$, se observará que I_L , para un espectro solar dado, depende únicamente del gap de energía E_G ; mientras menor sea E_G mayor será el número de fotones absorbidos y por consiguiente mayor será I_L .

Los cálculos realizados para determinar el valor óptimo de E_G en homojunturas p-n ideales indican que la mayor eficiencia de conversión se obtiene para $E_G = 1.5$ eV. La exis

tencia de este valor óptimo fácilmente se desprende de las relaciones ya obtenidas, ya que V_{OC} , (y por tanto V_m), aumenta al aumentar E_G y I_{SC} , (y consecuentemente I_m), disminuye al aumentar E_G . Por consiguiente el producto $V_{OC} I_{SC}$, (y por consiguiente $V_m I_m$), tendrá un valor máximo para algún valor del gap E_G .

Veamos los factores que determinan el parámetro f . Evidentemente los pares electrón-hueco que contribuyen a la foto-corriente, serán solamente aquellos que logren ser separados por el campo eléctrico interno existente en la unión p-n. Por consiguiente sería perjudicial la existencia de cualquier zona, donde exista mecanismos de recombinaciones rápidos. En particular se sabe que la recombinación en las superficies, en los bordes de grano, en las dislocaciones y en los estados interfaciales, producen una reducción considerable del factor f .

La corriente de saturación inversa I_S , por un lado depende de la perfección de la unión p-n fabricada, pero también depende de la magnitud del gap E_G del semiconductor usado. En particular para homojunturas ideales p-n, la relación entre I_S y E_G está dada por: $I_S \sim \exp\left(-\frac{E_G}{kT}\right)$. De este modo se observa que I_S disminuye en forma exponencial cuanto mayor sea el gap de energía y por consiguiente V_{OC} aumentará.

Finalmente, el factor del diodo "n" está determinado principalmente por los mecanismos de transporte de los portadores y de recombinación de la homojuntura p-n. En general "n" adopta un valor entre 1 y 2. A pesar de haber numerosos detalles específicos que considerar, en general se puede decir que el factor del diodo "n" contribuirá a mejorar la eficiencia en la medida en que la homojuntura p-n se pueda fabricar con un mínimo de impurezas, defectos y estados interfaciales.

De lo dicho, se desprende que una homojuntura ideal óptima tendría que ser fabricada con un material cuyo gap E_G sea aproximadamente 1.5 eV, con un tiempo de vida de los portadores minoritarios lo más largo posible, y para reducir los costos de fabricación deberán tener un espesor mínimo posible.

El espesor mínimo va a depender del coeficiente de absorción " α " del material semiconductor. Obviamente un semiconductor con gap directo puede ser mucho más delgado que un semiconductor con gap indirecto debido al mayor valor de α . Por ejemplo, se sabe que el Si cristalino, (gap indirecto), necesita más de 100 μm de espesor para absorber el 90% de la energía del espectro solar, mientras que es suficiente 2 μm de GaAs (gap directo). Pero a pesar de esta consideración es necesario señalar que no es suficiente sólo este proceso de

absorción, sino que también hay que tomar en cuenta la fracción de los pares electrón-hueco que en realidad contribuyen a la fotocorriente, o sea lo que se denomina el rendimiento - cuántico.

En general en una celda solar más o menos se tiende a satisfacer estos dos requisitos, respecto al espesor de la celda:

- a) $d \sim 1/\alpha$ y
- b) $d < L$

donde d es una medida del espesor de la celda solar y L la longitud de difusión de los portadores.

El argumento (a) es con la idea de generar los pares electrón-hueco cerca de la región de carga o zona de agotamiento de la unión p-n, y la condición (b) para que los portadores fotoexcitados viajen con facilidad por difusión hasta la región de carga. Esto por consiguiente quiere decir que si tenemos un material en el cual $(1/\alpha) < L$, podremos fabricar una celda solar eficiente si escogemos la geometría apropiada.

En conclusión podemos decir que en general el problema de fabricar una celda solar económica y eficiente, se

reduce a encontrar materiales y tecnologías de fabricación que nos permita cumplir en forma simultánea, los siguientes requisitos:

- (a) El gap de energía $E_g \approx 1.5$ eV para estar cerca de la máxima eficiencia teórica
- (b) Tener un material económico, abundante, de buena calidad ($1/\alpha \ll L$), y con un alto coeficiente de absorción óptico α , para minimizar los costos de material, fabricando una capa delgada.
- (3) Tener las tecnologías para fabricar uniones p-n de una calidad mínima, utilizando un proceso económico.
- (4) La celda solar debe ser muy estable, para tener la confiabilidad de una duración medida en decena de años.

II) HETEROJUNTURA Y CELDAS SOLARES TANDEM

Las eficiencias teóricas máximas de celdas solares con homojuntura p-n son del orden del 25%⁽²⁾. Hay una serie de factores que intervienen en esta baja eficiencia, (resistencia en los contactos, recombinaciones, etc.), pero hay un factor que influye decisivamente: la distribución espectral de la radiación solar. Debido a esta distribución espectral solar se pierde una considerable cantidad de energía solar incidente sobre la celda.

Como se puede observar en la figura (5a), toda la radiación solar con energía E_λ menor que E_G del semiconductor se va a perder porque no será absorbida. Por otro lado, la parte del espectro solar con $E_\lambda > E_G$ no se aprovecha completamente, a pesar de ser absorbida por el semiconductor. Por consiguiente sólo los pares electrón-hueco separados por E_G en realidad son los

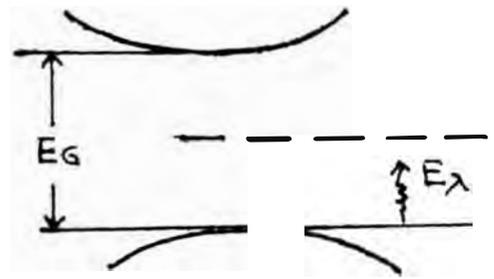


FIG 5(a)

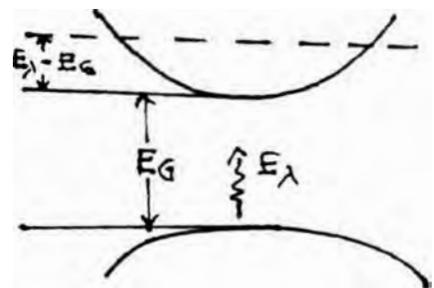


FIG (5b)

que van a contribuir a la corriente fotogenerada. En la fig. 5b se aprecia este efecto, donde para fotones con $E_\lambda > E_G$ se pierde una fracción de energía ($E_\lambda - E_G$) debido a una rápida termalización de los pares electrón-hueco en los extremos de las bandas.

Este aspecto lo ilustraremos con un ejemplo. Para una celda de Silicio y el espectro solar AM1, la energía perdida debido a la transmisión de fotones con $E_\lambda < E_G$ corresponde aproximadamente al 23% de la energía radiante incidente. Por otro lado, la energía ($E_\lambda - E_G$) que se pierde en el espectro solar de altas energías, corresponde aproximadamente a un 33% de la energía total. Por consiguiente la energía que queda disponible es sólo el 44% de la energía total. Tomando en cuenta pérdidas posteriores debido al funcionamiento

de la celda solar en si podemos decir que aproximadamente hay una pérdida del 56% de la energía total incidente, debido únicamente a la distribución espectral de la radiación solar.

Una de las muchas razones por la que se ensaya una heterojuntura p-n es con la idea justamente de reducir las pérdidas por distribución espectral, siendo la última expresión de estos los denominados sistemas Tandem, aunque aún en una fase teórica, pero con grandes posibilidades de realización.

Como es sabido una heterojuntura está formada por dos semiconductores que poseen bandas prohibidas diferentes. El diagrama (6) muestra una típica heterojuntura p-n cuando se está en el equilibrio térmico.

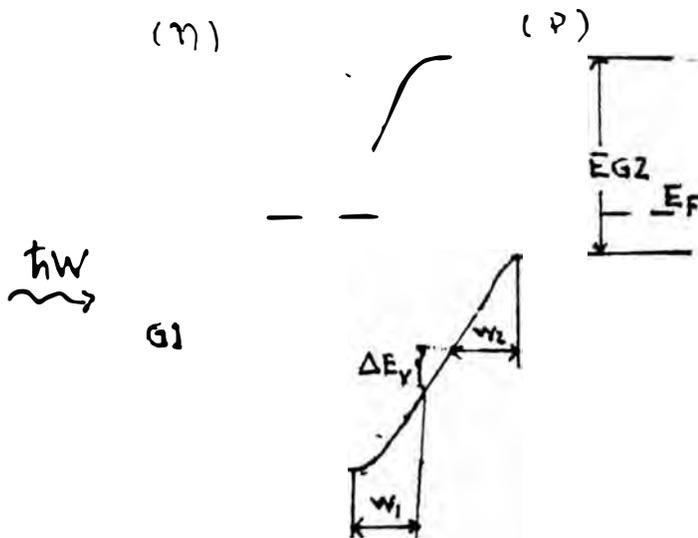


FIG. 6

Por razones que posteriormente se justificarán, el semiconductor tipo n tiene un gap E_{G_1} mayor que E_{G_2} del semiconductor tipo -p. Al primer semiconductor se le denomina "ventana" de la juntura. La razón es por lo siguiente: la luz con

energía $h\nu < E_{G1}$ pasará por el primer semiconductor, que actúa como ventana, pero será absorbido por el segundo semiconductor si $h\nu > E_{G2}$. Este segundo semiconductor se denomina fotovoltaicamente activo, porque los electrones fotogeneradores se van a producir en él.

Los portadores creados en la región de carga y dentro de una longitud de difusión de la juntura se acumularán de una manera análoga a una homojuntura p-n.

Los fotones de luz con mayor energía que E_{G1} serán absorbidos por el primer semiconductor y los portadores generados en la región de carga también se acumularán.

Las heterojunturas en general presentan ventajas sobre las homojunturas p-n convencionales. Dentro de éstas tenemos:

(1) Una mejor respuesta espectral para longitudes de onda corta. Si E_{G1} es suficientemente grande los fotones de alta energía serán absorbidos en la región de carga del segundo semiconductor.

(2) Presentar menor resistencia en serie R_S . Esto se debe a que el primer semiconductor puede ser fuertemente dopado sin

que se altere su propiedad de transmisión luminosa.

(3) Mayor tolerancia a altas radiaciones. Haciendo que la primera película semiconductor sea delgada y con un gap suficientemente grande.

El gap de energía EG2 determinará la longitud de onda de corte. La respuesta a las altas frecuencias dependerá del gap de energía EG1 y del espesor del primer semiconductor. Además se reducirá las recombinaciones de superficie y de interfase si se hace EG1 suficientemente grande.

Es posible deducir la siguiente expresión para la fotocorriente, en la región de carga, para un heterojuntura p-n(6).

$$\Delta I_L = qA\eta(\lambda)(1 - R(\lambda)) \left[e^{-\alpha_1 x_j} (1 - e^{-\alpha_1 w_1}) + e^{-\alpha_1 (w_1 + x_j)} (1 - e^{-\alpha_2 w_2}) \right] \Delta \lambda$$

donde α_1 y α_2 son los coeficientes de absorción, w_1 y w_2 son las distancias de la región de carga para los semiconductores 1 y 2 respectivamente, x_j es la

distancia a la zona de agotamiento, $n(\lambda)$ número de fotones incidentes y $R(\lambda)$ es la fracción de fotones reflejados por la superficie.

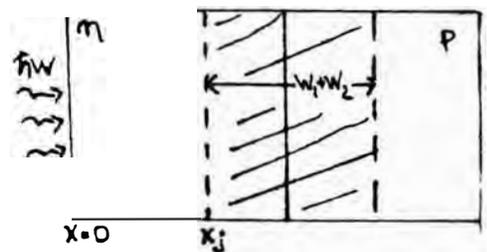


FIG 7

En esta expresión se han hecho una serie de simplificaciones importantes, pero a pesar de ello es una buena referencia para interpretación cualitativa. Se asume que:

(1) La discontinuidad en la banda de conducción es despreciable, (de igual forma con ΔE_V), de manera que los portadores minoritarios pueden moverse sin obstáculo a través de la juntura.

(2) Las trampas de interfase son despreciables, para lo cual se asume que hay un buen "mismatch" de red cristalina. Estas trampas reducen el tiempo de vida de los portadores dentro y alrededor de la zona de agotamiento.

Hasta el momento se han ensayado una serie de celdas fotovoltaicas de capa delgada con heterojuntura p-n. Por ejemplo tenemos CdS-Cu_xS, CdS-CuInSe₂, Ga_{1-x}Al_xAs-GaAs, etc.- Dentro de estas celdas en particular nos interesa la de CdS-Cu_xS, pero previamente a su descripción se hará una referencia acerca del concepto de sistema de celdas solares en Tandem, con la idea de inducir el papel que jugaría la película de CdS dentro de esta línea ya que aún este sistema Tandem se encuentra en una fase fundamentalmente teórica.

El concepto de usar varias celdas solares en Tandem para aumentar la eficiencia total de conversión fue propuesto

hace años¹. Como se mencionó, debido a la distribución espectral de la luz solar, casi el 56% de la energía solar incidente sobre una celda solar simple no es utilizada en forma efectiva. La figura 9 muestra un panorama esquemático de las pérdidas en la celda solar de Silicio. La magnitud de esta pérdida puede ser disminuida, aumentándose por consiguiente la eficiencia, mediante el sistema de celdas solares en Tandem.

Una celda solar Tandem se ilustra esquemáticamente en la figura 8. Este sistema consiste de un cierto número de

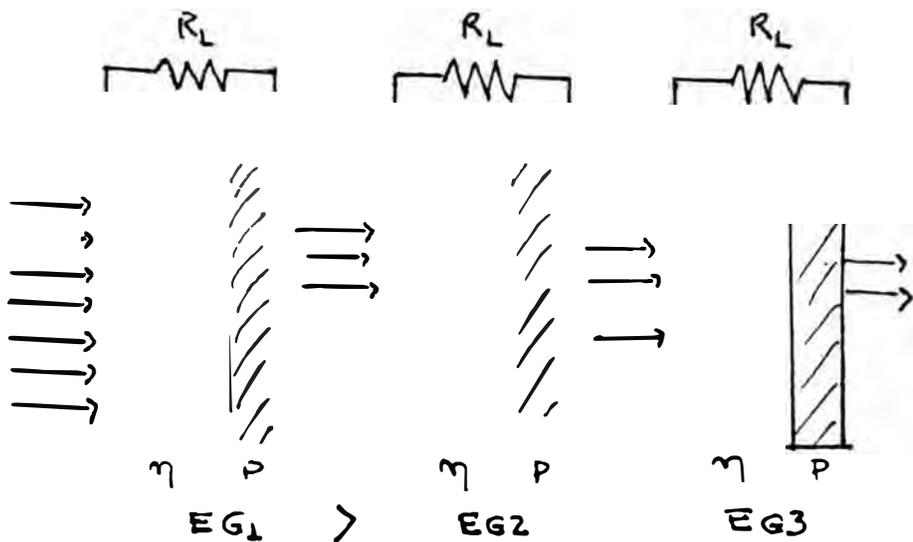


fig 8

semiconductores fotovoltaicamente activos, que poseen diferentes gaps de energía, colocados de tal manera que la luz solar va a incidir inicialmente sobre la celda cuyo semiconductor -

fotovoltaicamente activo tenga el más alto valor, llamemoslo EG_1 .

Los fotones solares que tienen energías $\hbar\omega < EG_1$ pasarán hacia la segunda celda, y serán absorbidos aquellos - fotones cuyo $\hbar\omega$ esté entre EG_1 y EG_2 , donde EG_2 es el gap del semiconductor fotovoltaicamente activo de la segunda celda. Los $\hbar\omega < EG_2$ pasarán a la tercera celda solar y continuando así sucesivamente este proceso.

En la figura 8 se muestra las celdas como junturas p-n individuales puestas uno al lado de otros. En realidad esto sólo tiene un carácter ilustrativo, - ya que las celdas podrían ser parte de alguna estructura monolítica o el espectro podría separarse mediante filtros selectivos de manera que la radiación - llegue a cada celda de la cadena apropiadamente de acuerdo a los gaps de energía.

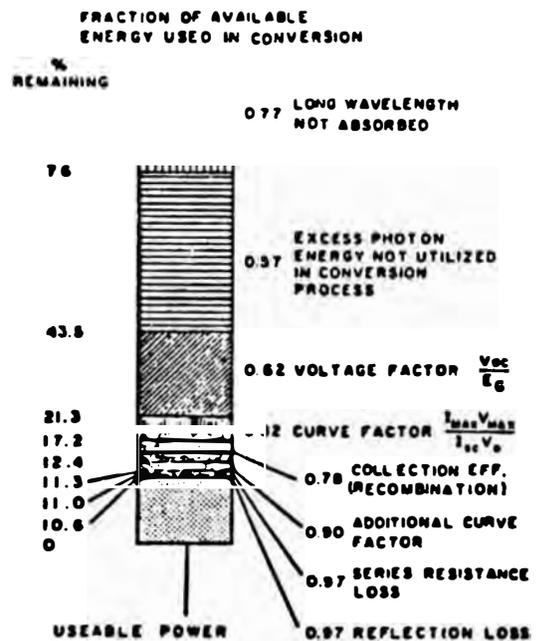


fig 9

De esta forma, el sistema de celdas Tandem puede hacer un acople mucho mejor del espectro solar, obteniéndose una eficiencia de conversión fotovoltaica del sistema total mucho mayor de lo que se obtendría con una celda sencilla.

Recientemente Loferski⁽¹⁾ presentó un estudio detallado de las características del sistema de celdas Tandem. Es en base a ese trabajo que a continuación se discutirá los diferentes detalles que nos lleven hacia la obtención de celdas idealmente óptimas. Es a partir de esto que fácilmente se vislumbrará la razón por la cual hemos iniciado nuestro proceso de investigación con celdas fotovoltaicas de CdS-Cu_xS, caracterizando las diferentes películas semiconductoras que en ella intervienen.

DISEÑO ESTRUCTURAL DE UNA CELDA SOLAR OPTIMA

Loferski⁽¹⁾ en su trabajo demuestra que para celdas de alta eficiencia se requiere que los semiconductores fotovoltaicamente activos tengan los gaps de energía dentro del rango de 1.0 a 2.4 eV.

En la figura 10 se muestra los gaps de energía de algunos semiconductores binarios y ternarios fotovoltaicamente activos en celdas solares. Como se puede apreciar los valores de E_G siguen una secuencia suficientemente distanciados entre si. Por consiguiente no sería práctico proceder agrupando un número de ellos para formar un sistema Tandem.

Un mejor procedimiento consiste en tomar una celda particu-

lar, o sea obtener un prototipo óptimo de acuerdo a los criterios que se discutirá, y a partir de él construir el sistema Tandem variando el Gap de Energía en un amplio rango.

En primer lugar consideraremos el tipo de estructura que podría satisfacer los requerimientos de una celda óptima:

- i) Como ya se había justificado anteriormente, necesitamos que nuestro semiconductor fotovoltaicamente activo tenga un gap directo de energía.
- ii) Se requiere usar una heterojuntura en lugar de una homo-

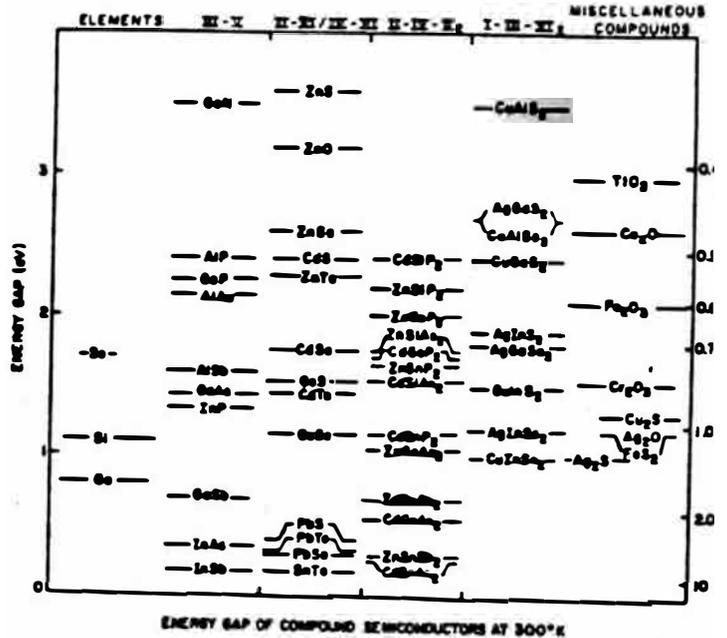


FIG: 10

juntura. La razón, entre otras, es que en las celdas con homojuntura hay muchas pérdidas por recombinación en las superficies, los cuales pueden eliminarse usando semiconductores de gap directo como elemento activo de una heterojuntura, siendo el otro semiconductor uno de gap suficientemente grande de manera que no pueda absorber cualquier fracción significativa de fotones del espectro solar.

Veamos ahora algunos factores para obtener un diseño óptimo:

a) El semiconductor fotovoltaicamente activo debe ser tipo -p. La razón de esto es, que se requiere que la longitud de difusión de los portadores minoritarios en el semiconductor fotovoltaicamente activo sea lo más grande posible. Como los electrones minoritarios generalmente tienen movilidades más altas que los huecos minoritarios, poseen entonces longitudes de difusión más grandes.

b) Evitar el "mismatch" reticular en la heterojuntura.

El mismatch reticular provoca dislocaciones en la interfase, -ésto destruye la coherencia de los enlaces dando lugar finalmente a la aparición de centros de recombinación. Arienzo y Loferski mostraron que estos estados de interfase no afectan a la corriente de corto circuito I_{SC} , pero si es afectado considerablemente el voltaje V_{OC} . Por ejemplo para el caso de

una celda CdS-InP, donde el mismatch reticular es sólo del orden de 0.3%, ellos muestran el efecto de los estados de interfase sobre la curva característica I-V y como limita esto el rendimiento de la celda. Por consiguiente es necesario seleccionar pares de semiconductores en la heterojuntura de manera que se deba reducir el mismatch reticular a cero.

c) La afinidad electrónica χ del material semiconductor fotovoltaicamente activo debe ser menor o igual que la del semiconductor ventana.

Los "saltos" en la banda de conducción podrían impedir el transporte de los electrones minoritarios desde el semiconductor del gap menor hacia el semiconductor ventana. Estos picos energéticos se evitan si la afinidad electrónica del semiconductor de gap menor es más pequeño que el del semiconductor ventana, a lo más igual, pero nunca mayor.

d) La región de carga o zona de agotamiento esté localizado - fundamentalmente en el material semiconductor fotovoltaicamente activo.

La razón principal de esto radica en que el campo interno en la heterojuntura ayudará en la colección de electrones minoritarios y a las condiciones de relajamiento de la

longitud de difusión de los portadores minoritarios en el material semiconductor.

En la figura 11 se muestra el modelo de una heterojuntura ideal.

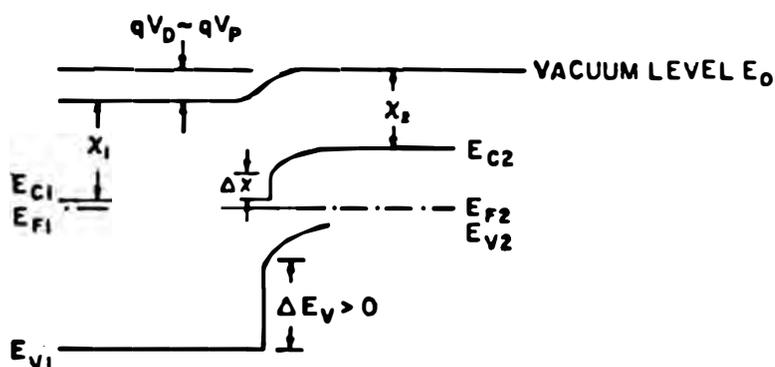


fig 11

En el esquema de la figura 11, la luz incide sobre el semiconductor por el lado izquierdo del diagrama. Para este par de semiconductores tenemos que $EG_1 > EG_2$ y $EG_1 > \hbar\omega_{\max}$, donde $\hbar\omega_{\max}$ es el fotón de mayor energía de la radiación solar incidente. Para satisfacer esto es suficiente que el semiconductor ventana tenga $EG_1 \gtrsim 2.5$ eV.

El material tipo-p es de banda directa. La relación de afinidades es $\chi_1 > \chi_2$, para evitar los picos energéticos en la banda de conducción. En la misma figura, $\chi_1 - \chi_2 = \Delta\chi = \Delta E_C$ corresponde al desnivel de los filos de la banda de conducción en la interfase y $\Delta E_V = E_{G1} - E_{G2} - \Delta E_C$ al desnivel energético en la banda de valencia.

Finalmente, $\delta_1 = E_{C1} - E_F$ es menor que $\delta_2 = (E_F - E_{V2})$ de este modo el campo interno se extiende principalmente en la región -p. Esto por ejemplo sucedería dopando más la región-n que la región-p.

SELECCION OPTIMA DE MATERIALES SEMICONDUCTORES (SISTEMA TANDEM)

La fabricación de celdas cuyas eficiencias se acercan al máximo posible, para luego conformar un sistema Tandem, necesitan de un número de semiconductores tipo n y p, con buenas propiedades fotovoltaicas.

Se asumirá, para simplificar problemas de fabricación, que los semiconductores ventana de la celda solar ideal permanecen fijos. Los semiconductores que van a intervenir en el sistema Tandem deben tener la misma constante de red para evitar el mismatch reticular, mientras los semiconductores fotovoltaicamente activos deben tener sus gaps de energía va

riando en el rango de 1 a 2eV.

Existen varios semiconductores que podrían ser elegidos satisfactoriamente como el semiconductor ventana, ver fig. 12, siendo uno de los más importantes el CdS, pero no existe un grupo de semiconductores fotovoltaicamente activos que tengan su misma constante de red y cuyos gaps sean variables en forma adecuada.

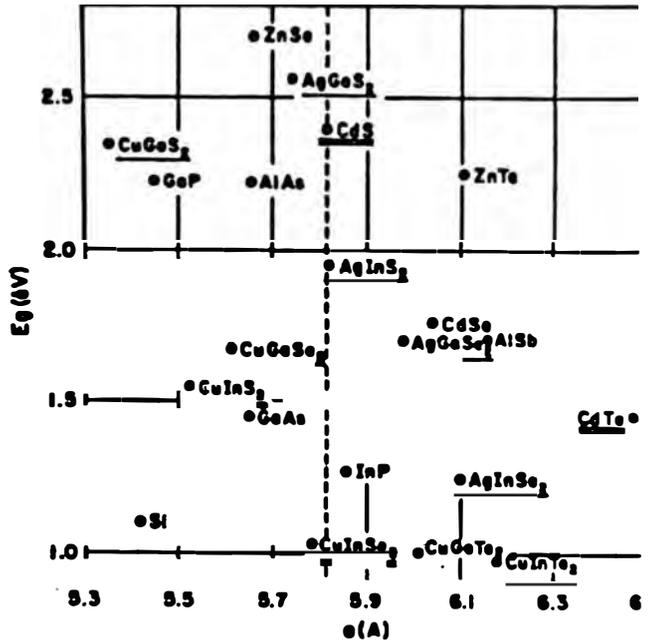


fig 12

ESCUELA DE INGENIERIA GRADUADOS
UNIVERSIDAD DE INGENIERIA
LIMA PERU

Pero a pesar que no existe este grupo de semiconductores fotovoltaicamente activos, podemos satisfacer estos requerimientos haciendo aleaciones de más de dos semiconductores.

Hay una ilustración interesante respecto a este criterio de alear semiconductores. Existen dos semiconductores, CuInSe₂ y CuInS₂, los cuales son completamente miscibles. La figura 13 muestra como varía la constante de red y el gap en un sistema aleado tal. La constante de red varía en una forma prácticamente lineal con la composición (Ley de Vegard's),

mientras el gap lo hace en una forma no lineal. Cualitativamente se ha supuesto en la figura que el gap cambia de una forma convexa hacia abajo.

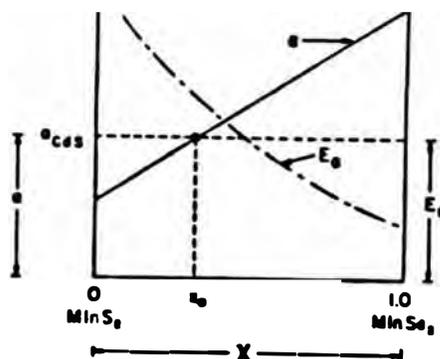


fig 13

Esta aleación, - para alguna composición particular, adoptará la misma constante de red que la del semiconductor ventana, que podría ser por ejemplo el CdS. Llamemos a a_{CdS} esta constante de red.

En la figura 13 esta composición correspondería a $MI_nS_{2(1-x_0)}Se_{2x_0}$ al cual le corresponde un sólo valor de E_G , el cual puede o no ser uno de los valores requeridos para un sistema Tandem óptimo.

(1)
Coleman, Holonyak y Antipas y Moon mostraron un sistema por el cual podían variar, dentro de ciertos límites, el gap y la constante de red en forma independiente, formando aleaciones cuaternarias del tipo $I_{n(1-x)}Ga_xP_{(1-z)}As_z$.

Usando criterios análogos, el grupo de la Universidad de Brown⁽¹⁾ trabajó con 5 elementos aleantes: $\text{Cu}_{(1-x)}\text{Ag}_x\text{InSe}_2\text{S}_2(1-y)$ donde para $x \sim 0.72$ y $y \sim 0.70$ obtuvieron una constante de red igual a la del CdS y con un gap alrededor de 1.5 eV.

Moon⁽¹⁾ desarrolló un procedimiento mediante el cual se podría construir mapas de nivel de iso-constante de red, iso-gaps de energía e iso-afinidad electrónica. Supuso que para una aleación ternaria particular, inicialmente se conocen los valores de la constante de red, el gap de energía y la afinidad electrónica. Esta situación está representada por el punto (x_0, y_0) en la figura 14. Los valores de esos parámetros para aleaciones representadas por un punto (x, y) - en la vecindad de (x_0, y_0) , pueden por consiguiente ser obtenidos por un desarrollo en serie de Taylor alrededor de (x_0, y_0) . Sea

$$F(x, y) = \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^i a_{(i-j)j} (x-x_0)^{(i-j)} (y-y_0)^j$$

Reteniendo los términos lineales de la expansión, estamos obteniendo la variación de la constante de red, esto es lo que se conoce como la ley de Vegard's:

$$\alpha(x_1, y_1) = \alpha_{00} + \alpha_{10}x_1 + \alpha_{01}y_1 + \alpha_{11}x_1y_1 \quad (1)$$

en el cual $x_1 = (x - x_0)$ $y_1 = (y - y_0)$

Para el gap de energía y la afinidad electrónica se necesita los términos cuadráticos de la expansión:

$$E_G(x_1, y_1) = A_{00} + A_{10}x_1 + A_{01}y_1 + A_{11}x_1y_1 + \\ A_{20}x_1^2 + A_{02}y_1^2 + A_{21}x_1^2y_1 + A_{12}x_1y_1^2 \quad (2)$$

en las ecuaciones (1) y (2), α_{00} y A_{00} representan las constantes de red del material y el gap de energía respectivamente, que tienen la composición (x_0, y_0) . Por ejemplo, para el sistema ternario mencionado, $\text{Cu}_{(1-x_0)}\text{Ag}_{x_0}\text{InSe}_{2y_0}\text{S}_{2(1-y_0)}$

Si por ejemplo solamente variamos la relación de composición de S a Se, mantenemos x_0 constante, el gap de energía del material correspondiente a la coordenada x_0 , estará dado por:

$$E_G(x_0, y) = E_G(x_0, y_0) + A_{01}y_1 + A_{02}y_1^2$$

En general para obtener el mapeo, se necesitan datos experimentales acerca de la variación de los parámetros fundamentales con la composición. Para obtener estos datos -

se necesitan obtener aleaciones distribuidas en un rango amplio de x e y . Luego se mide los gaps de energía y parámetros de red en cada caso. Estos resultados experimentales se llevan a las ecuaciones (1) y (2), para de esta forma determinar los parámetros α_{ij} y A_{ij} . La figura 14 muestra el mapa topológico, (E_G, a) , para el sistema Cu-Ag-In-S-Se.

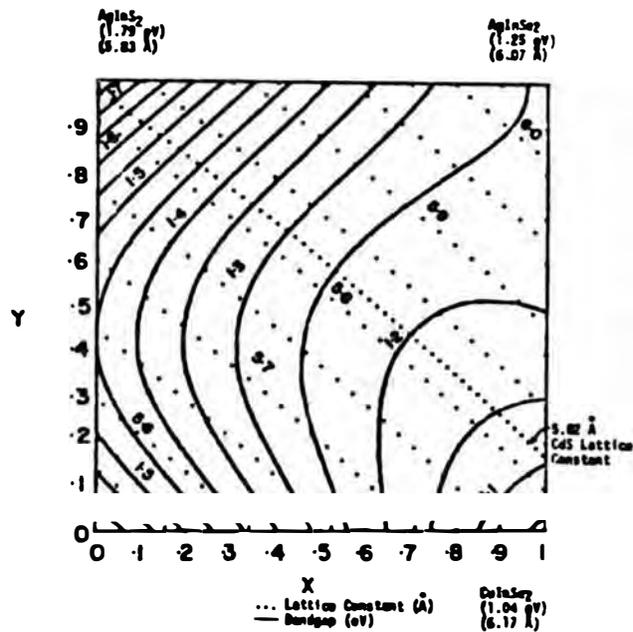


fig 14

Cuando se tenga construido un mapa, puede seleccionarse los semiconductores de gaps diferentes pero de la misma

constante de red que el semiconductor ventana, evitándose así el mismatch reticular para la heterojuntura. Por ejemplo, en la figura 14, se muestra la línea de iso-constante de red para un valor coincidente con el parámetro de red del CdS, (5.82Å). Los gaps de semiconductores fotovoltaicamente activos que tienen su misma constante de red van desde 1.06 eV a 1.80 eV; este rango hace del sistema aleado Cu-Ag-In-S-Se una posible fuente atractiva de materiales para ser utilizado en sistemas solares Tandem.

DISEÑO OPTIMO DE CELDAS FOTOVOLTAICAS DE GAP DIRECTO

Cuando ya se tenga elegido un semiconductor fotovoltaicamente activo para una celda solar, el siguiente objetivo es tratar de obtener tanta eficiencia como sea posible.

M. Wolf evaluó la eficiencia límite superior de celdas de Silicio con homojuntura en función del espesor de la celda y la posición de la juntura. Él consideró el efecto de poner espejos reflectores de portadores minoritarios, (EPM), en las superficies frontal y opuesta de la celda, así como también el efecto de poner espejos ópticos en la superficie opuesta a la superficie de incidencia. Wolf encontró que las celdas de Silicio con EPM y espejos ópticos obtenían eficien-

cias comparables con aquellas que no poseían esos espejos, pero usando espesores sustancialmente menores. Así, con un espesor alrededor de $75\mu\text{m}$, la máxima eficiencia obtenible para AM1 era algo mayor del 25%.

(1)
Spitzer⁽¹⁾, extendió estos criterios para celdas solares de banda directa. Su trabajo lo enfocó principalmente, sobre el CuInSe_2 que posee un gap de 1 eV. Esto es debido a que su modelo es estrictamente válido sólo para celdas solares donde la corriente de saturación inversa, I_s , se produce exclusivamente por difusión de portadores minoritarios generados térmicamente en la juntura p-n. La figura 15 muestra el diagrama de bandas que usó para sus cálculos.

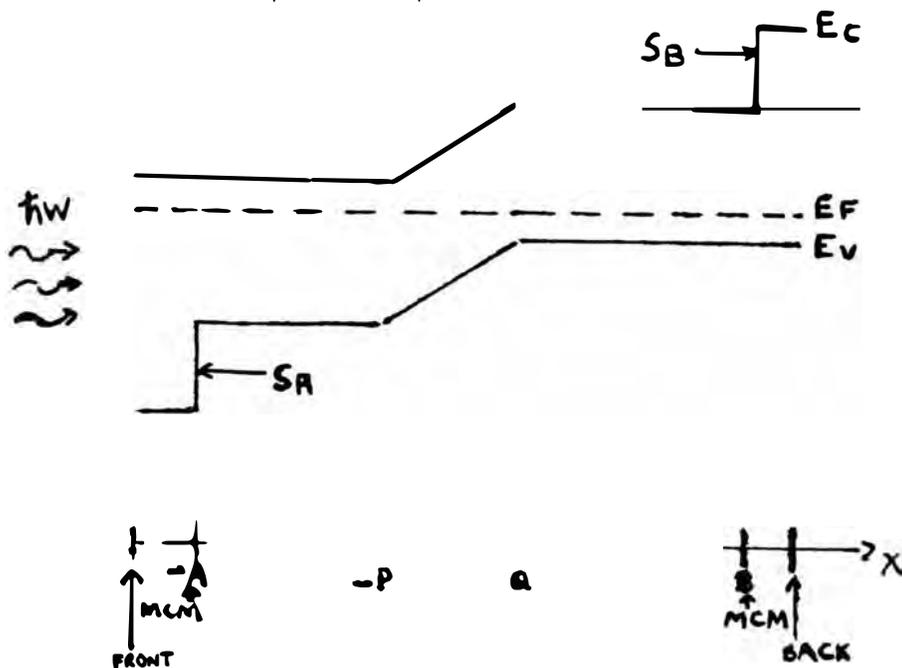


Diagrama de banda usado por Spitzer para calcular los parámetros fotovoltaicos de homojunturas de GaAs y CuInSe_2 . La juntura metalúrgica ocurre en $x=0$. Q y -P son las coordenadas de los bordes de la región de carga espacial.

FIGURA 15

Sabemos que la ecuación unidimensional que gobierna el transporte de portadores minoritarios térmicamente generados, en las regiones homogéneas, cuasi-neutrales de la celda, es:

$$D_m \frac{d^2(\Delta n)}{dx^2} - \frac{\Delta n}{\tau_m} + G(x) = 0 \quad (3)$$

$G(x)$, función de generación de portadores.

Para una distancia suficientemente alejada de la juntura, (en la figura 15 los puntos -A y B), suponemos que las velocidades de recombinación son respectivamente S_A y S_B . Suponemos que la luz incide por el lado A.

Por consiguiente en las condiciones de frontera tendríamos:

$$D_m \frac{d(\Delta n)}{dx} \Big|_{x=B} = S_B \Delta n(B)$$

En A tendríamos una relación análoga.

La condición de contorno en el filo de la región de carga espacial, está caracterizado por la condición de contorno de Boltzman:

$$\Delta n = n_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right]$$

n_0 = concentración de los portadores minoritarios en la condición de equilibrio.

V = voltaje aplicado a través de la juntura.

Vamos a considerar dos situaciones extremas:

$$S_A = S_B = \infty \quad \text{y} \quad S_A = S_B = 0$$

$$a) \quad S_A = S_B = \infty$$

De la ecuación (3), y aplicando esta condición de contorno, se obtiene una expresión para I_S de la forma:

$$I_S^{(1)} = I_{sno} \coth\left(\frac{W_n}{L_n}\right) + I_{spo} \coth\left(\frac{W_p}{L_e}\right)$$

W_n, W_p = ancho de las regiones cuasi-neutrales sobre los lados n y p.

I_{sno}, I_{spo} = contribuciones a la corriente de saturación inversa de las regiones n y p, respectivamente.

L_h, L_e = longitud de difusión de huecos minoritarios en la región n, y electrones minoritarios en la región p, respectivamente.

Como $\coth x \rightarrow 1$ para $x \rightarrow \infty$ y $\coth x \rightarrow \infty$ para $x \rightarrow 0$, y para un buen diseño es necesario que $I_S^{(1)}$ tenga el menor valor posible, entonces para $I_S^{(1)}(\min)$, $W_n \gg L_h$ y $W_p \gg L_e$.

$$\text{Por tanto } I_S^{(1)}(\min) = I_{sno} + I_{spo}$$

Por consiguiente para este caso, un $I_s(\text{min})$ se conseguirá haciendo las regiones cuasi-neutral suficientemente anchas, ($W \gg L$).

$$b) S_A = S_B = 0$$

Para este caso la solución de (3) será:

$$I_s^{(2)} = I_{sno} \operatorname{tgh}\left(\frac{W_n}{L_n}\right) + I_{sp0} \operatorname{tgh}\left(\frac{W_p}{L_e}\right) \quad (4)$$

como $\operatorname{tgh}x \rightarrow x$ cuando $x \rightarrow 0$, $I^{(2)}$ puede tomar valores mucho más pequeños que $I_s^{(1)}(\text{min})$.

Como $V_{OC} \sim \ln\left(\frac{I_{sc}}{I_s}\right)$, de lo dicho significa que el voltaje de circuito abierto de un dispositivo delgado, ($W_n \ll L_n$, $W_p \ll L_e$), será más alto que un dispositivo de gran espesor, si hacemos prevalecer la condición (b).

Pero cuando la celda es angosta decrece la fracción de fotones solares absorbidos de la luz solar incidente, y por consiguiente decrecería I_{sc} . Es por eso, que para evitar esto, se incorpora un espejo óptico en la parte opuesta de la celda; este espejo reflejará los fotones a través de la celda que podrían haberse perdido.

Los pequeños cálculos descritos fueron hechos para una homojuntura p-n. Sin embargo puede ser adaptado a una heterojuntura, ya que en una heterojuntura el semiconductor ventana de gap grande no contribuye a I_S , entonces en (4) $I_{Sno}=0$, lo cual produciría un ligero aumento de la eficiencia respecto a la homojuntura.

Consecuentemente, el espejo de portadores minoritarios, (EPM), tiene un efecto beneficioso sobre el rendimiento de las celdas solares. La pregunta inmediata es, ¿Cómo poder fabricarlas?. Una forma de obtener una barrera que pueda reflejar portadores minoritarios es introducir un cambio abrupto en los niveles de dopaje en los extremos de la región cuasi-neutral, o sea construir un sistema que adopte la configuración $n^+-n/p-p^+$. Otra forma de obtener $S_A=S_B=0$ es formar una juntura con un semiconductor que tenga la misma conductividad pero con un gap mayor. Esto se hace comúnmente en celdas solares de p-GaAs/n-GaAs.

III) CELDA SOLARES DE PELICULAS DELGADAS: CdS - Cu_xS

En una celda solar de película delgada, las capas semiconductoras son películas policristalinas o desordenadas las cuales han sido depositadas o formadas sobre sustratos e

l electricamente pasivos o activos, tales como vidrio, plástico, cerámica, etc. Una película de CdS, GaAs, InP, CdTe, Si, ... etc., se puede depositar sobre el sustrato por varios métodos, tales como evaporación , pulverización, evaporación plasmática.

Si el espesor del semiconductor es mayor que la inversa del coeficiente de absorpci n, se absorberá mucha luz. Si la longitud de difusión es mayor que el espesor de la película, se producirán muchos portadores fotogenerados.

La principal ventaja de una celda solar de película delgada es su promisorio bajo costo, debido al bajo costo de procesamiento y al bajo costo relativo de los materiales. La mayor desventaja es su baja eficiencia y gran inestabilidad. La baja eficiencia en parte es causada por el efecto de los contornos de grano y en parte por la baja calidad del material semiconductor que crece sobre sustratos extraños. El problema de la estabilidad es causado por la reacción del semiconductor con el ambiente (tal como el O_2 y vapor de H_2O). Se deben de tomar precauciones para asegurar un dispositivo estable.

A continuación se detallar  aspectos generales de la celda solar de CdS-Cu_xS. La razón radica en que hemos ini

ciado los trabajos de investigación fotovoltaica en el Departamento Académico de Física de la Universidad Nacional de Ingeniería precisamente con el estudio de este tipo de celdas fotovoltaicas. Como ya se mencionó, estas celdas están siendo obtenidas en nuestro Laboratorio por dos métodos: evaporación y spray pyrolysis.

El presente trabajo sólo se referirá a los resultados obtenidos por el método spray pyrolysis, siendo nuestro objetivo principal el caracterizar las películas semiconductoras de CdS y SnO_2 que forman parte de esta celda elaborada por este método.

En esta celda el semiconductor ventana es el CdS y el semiconductor fotovoltaicamente activo es el Cu_xS . Hay dos tipos de celdas de $\text{CdS-Cu}_x\text{S}$: el tipo "backwall" y el otro "frontwall". En el primero la luz llega primero a la capa de CdS , mientras que en el segundo la luz es absorbida directamente por la capa de Cu_xS . Dependiendo del tipo de celda los electrodos que sirven de contacto serán de diferente naturaleza. En el presente trabajo el tipo de celda con que se experimentó fue el "backwall".

En el tipo de celda "backwall", se usa un electrodo transparente como uno de los contactos eléctricos. En nuestro caso se usó una película transparente de SnO_2 . Esta pe

lícula se deposita sobre el sustrato, (vidrio en nuestro caso), antes de depositar la capa semiconductor de CdS. Tanto el SnO₂ como el CdS son depositados por un proceso de pulverización, usando una solución alcohólica de SnCl₄ (SH₂O) en el primer caso, y una solución acuosa de CdCl₂ con SC(NH₂)₂ para el segundo.

La capa semiconductor tipo-p es el semiconductor Cu_xS. Esta capa se forma introduciendo el sustrato con el CdS, dentro de una solución de CuCl a la temperatura de 90°.

Al hacer este proceso, se produce una reacción que consiste en el desplazamiento de un ión cadmio por dos iones cobre, de acuerdo a la reacción: $CdS + 2CuCl \rightarrow Cu_2S + CdCl_2$.

En realidad uno obtiene composiciones cercanas a Cu₂S, y se presume que la mejor composición para las celdas es Cu_{1.995}S, el cual requiere métodos electroquímicos para lograr alcanzar este valor tan preciso.

La figura 16 muestra el diagrama de bandas para una celda de CdS-Cu_xS⁽⁶⁾

Por otro lado, podemos sacar algunas consideraciones para este tipo de celda, a partir de las discusiones previas:

i) No se producirán los "picos" energéticos en la banda de conducción, que impida la movilidad de los electrones a través de la juntura, porque $\chi_{\text{Cu}_2\text{S}} < \chi_{\text{CdS}}$

ii) El CdS está en el límite para ser considerado un buen semiconductor ventana, ya que su $E_G \sim 2.5$ eV.

iii) Como se mencionó, el Cu_2S se produce por una reacción de intercambio, en el cual dos iones de cobre reemplazan a un ión de cadmio, pero dejando prácticamente la sub-red del sulfuro esencialmente intacto. La estructura de la red cambia ligeramente del exagonal, (CdS), con $a = 4.1368\text{Å}$ y $c = 6.7162\text{Å}$, al ortorrómbico chalcocita, (Cu_2S), con $a = 11.976\text{Å}$, $b = 27.640\text{Å}$, $c = 13.488\text{Å}$ y $\beta = 116.35^\circ$, (sólo la celda elemental de la red de chalcocita es substancialmente mayor que el CdS).

Por consiguiente en la interfase se producirá el "mis match" reticular, que como ya anteriormente se discutió, va a provocar la aparición de centros de recombinación. En la ref. 5 se discute detalladamente este aspecto.

TABLA 1PARAMETROS DE RED DEL CdS y Cu_xS CON MISMATCH RETICULAR

CdS (exag.)		Cu ₂ S (ortorr.)	
(1000)	4.1368	(100)	11.976
		(010)	27.640
(0001)	6.7162	(001)	13.488

	Mismatch	recticular
(100)	0.078Å	3.6 %
(010)	0.128Å	3.7
(001)	0.013Å	0.4 %

iiii) Finalmente mencionaremos que la película de Cu₂S formada tiende a reaccionar con el ambiente formando una película de óxido de Cobre, apareciendo el EPM ya discutido. Pero el peligro se presenta en que el Cu sigue difundiéndose y si no se toman precauciones, pueden producir cortos circuitos y las celdas sufrirían serios deterioros.

IV) METODO DE SPRAY PYROLISIS

Describiremos la útil y sencilla técnica del "Spray - Pyrolysis", que ha sido usado en nuestro caso para producir las películas semiconductoras de SnO_2 y CdS .

En principio, el Spray Pyrolysis es una técnica simple en la cual una solución iónica, (preparada con sustancias en adecuadas proporciones estequiométricas), contiene los elementos constituyentes del compuesto y posteriormente es pulverizado sobre un sustrato caliente. Generalmente los metales están en soluciones como sus cloruros, nitratos o acetatos. La solución iónica produce iones complejos, por ejemplo: Cloruro del metal + Ureas, que para el caso de CdS sería $\text{CdCl}_2(\text{SCN}_2\text{H}_4)$ donde los iones sulfuro no se han precipitado aún en la solución.

Cuando se hace el spray sobre un sustrato caliente, - los iones complejos entonces se descomponen y el sulfuro inorgánico se va a depositar en la forma de películas muy adherentes. Los productos orgánicos de la reacción química no son estables a la temperatura en la que está el sustrato, y consecuentemente se van a evaporar juntamente con otras especies gaseosas.

Como elementos de flujo generalmente se utiliza ni

trógeno, pero para obtener óxidos se suele usar aire seco. Para asegurar películas uniformes a veces se utiliza un substrato que rota.

La calidad de la película que se deposita depende mucho de la temperatura del substrato, la velocidad del spray, del grado de atomización, relación del anión al catión y del medio que rodea al substrato.

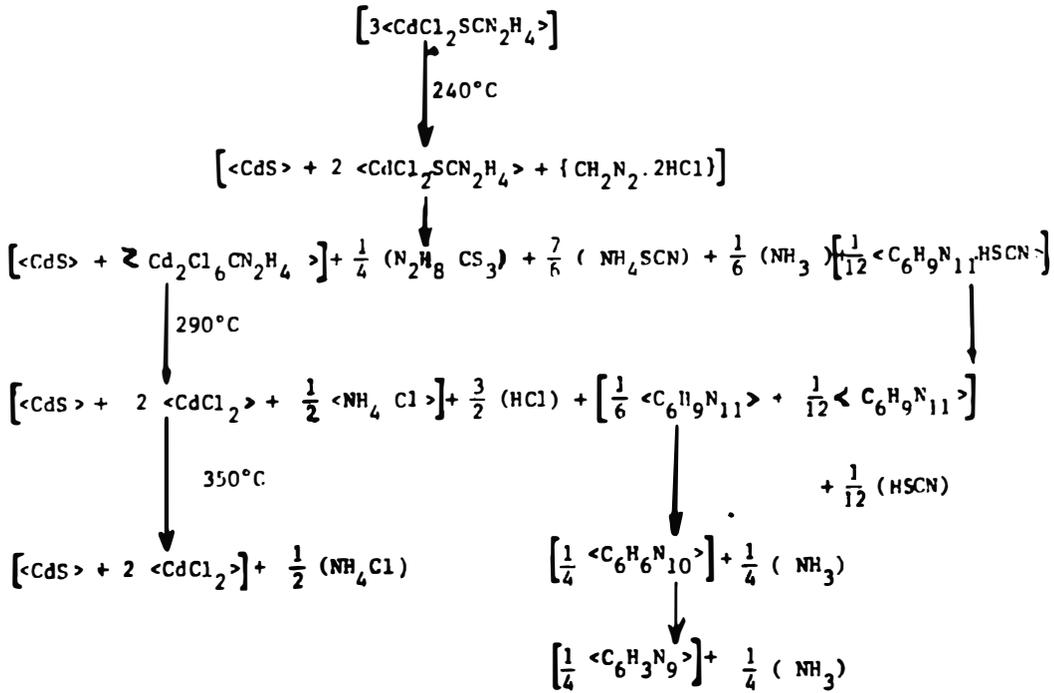
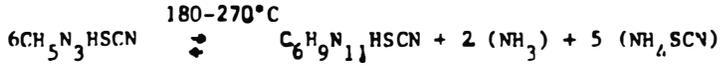
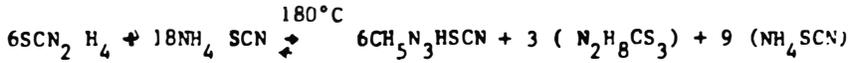
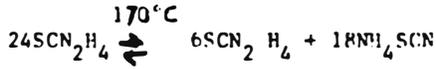
Para producir películas de óxido, se usa soluciones químicas similares pero se permite a los constituyentes del spray reaccionar con el ambiente, (o sea con oxígeno). Para ayudar a un rápido proceso de oxidación es frecuente hacer un precalentado a la solución.

Un problema frecuente en este método ⁽³⁾, es la formación de gotas con dimensiones no uniformes en la salida del pulverizador, ya que esto contribuye a disminuir la transparencia de las películas dada las pobres dimensiones de los granos que se van formando.

TABLA 2

MATERIALES INICIALES PARA SPRAY PYROLISIS (3)

FOR	Starting Materials	Substrate Temperature	Spray Rate
Cd	Cadmium Chloride Cadmium Nitrate Cadmium Acetate Cadmium Formate	CdS-350° to 450°C with N ₂ or air as carrier gas	In the range of 2 ml/min. to 30 ml/min. for sulphides and selenides
Zn	Zinc Chloride Zinc Nitrate Zinc Acetate	ZnCdS 400-450°C with N ₂ or air as carrier gas	
Cu	Cuprous Chloride Copper Acetate	Ternaries like CuInSe ₂ , CuInS ₂	
In	Indium Chloride	300 to 400°C in excess of selenourea and N ₂ as carrier gas, / excess of Thiourea	
Pb	Lead Chloride Lead Acetate Lead Nitrate + Alcohol		In the range of 20 ml/min. to 150 ml/min. for oxides
Ga	Gallium Chloride Gallium Nitrate + Alcohol	Oxides like - SnO ₂ , In ₂ O ₃ :Sn 450-600°C	
Sn	Tin Chloride (SnCl ₄ .5H ₂ O) Tetramethylin	In ₂ O ₃ - 500-600°C	
S	Thiourea N,N dimethyl- Thiourea Ammonium Thiocyanate	TiO ₂ - 400°C	
Se	N,N dimethyl- selenourea	SnO ₂ - 400-500°C	
Ti	Titanium Isopropoxide Tetraisopropyl titaanate + H ₂ O		



< > Sólido, { } Líquido, () Gas

Esquema propuesto para la descomposición del complejo CdCl_2
(3)
(SCN_2H)

FIGURA 17

V) RESULTADOS EXPERIMENTALES

a) Caracterización del SnO₂ obtenido por Spray

ANTECEDENTES

El SnO₂ es un semiconductor que es transparente en la región visible del espectro solar ^{(4),(8)} Su gap es aproximadamente 3.7 eV y tiene una conductividad relativamente alta. Gracias a estas cualidades, el SnO₂, constituye un material muy interesante para ser usado como contacto eléctrico muy especial en los dispositivos semiconductores. Por esta razón, es importante la caracterización del mismo y su tecnología de fabricación.

Las propiedades del dióxido de estaño dependen de la técnica de obtención usada y del espesor de la película. De los diferentes métodos que podrían usarse, hemos usado el método ya descrito de Spray Pyrolysis.

En nuestra situación particular el objetivo de obtener estas películas es para usarlos como contacto eléctrico - en las celdas de CdS-Cu_xS, del tipo "backwall".

PROCEDIMIENTO Y RESULTADOS

- Se usó una solución acuosa de cloruro de estaño, en la cual el solvente era el etanol y como soluto SnCl₄ pentahidratado. La reacción química que se produce sería:



- El esquema del dispositivo se muestra en la figura

18.

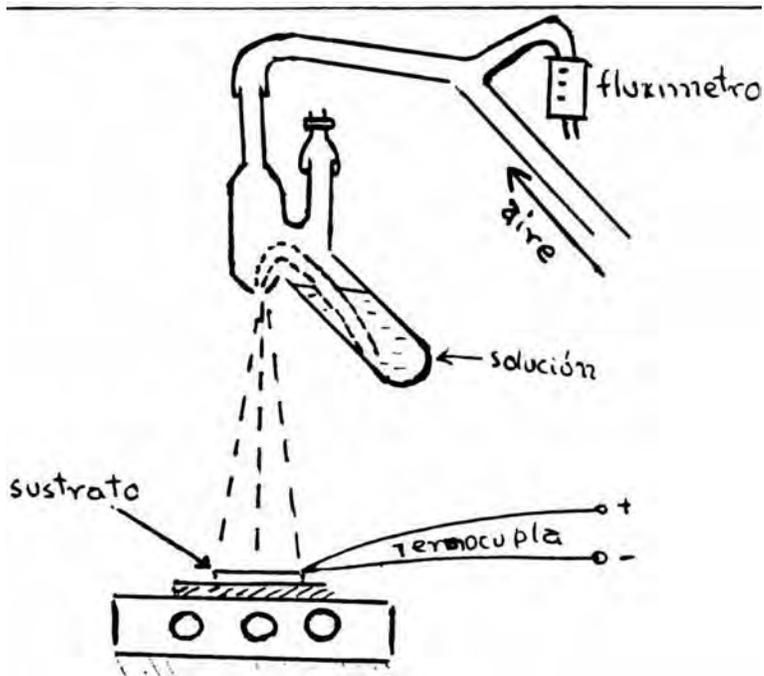


fig 18

- La distancia del sustrato a la salida del pulverizador que de 30 cm., el flujo de aire fue de ~ 14 $\frac{\text{litros}}{\text{mint.}}$ y la velocidad de deposición aproximadamente $0.1 \mu\text{m}/\text{mint.}$

- Se hicieron pruebas con flujo de aire continuo y con flujo intermitente. Los mejores resultados se obtuvieron con flujo intermitente.

- Se hizo la deposición intermitente de 2cm^3 de solución por vez, con un tiempo de espera de 10 seg entre cada in

tervalo. Se obtuvo buenos resultados con 30 cm³ de solución.

- El rango de temperatura del substrato variaba de 250°C a 350°C. fuera de este rango se obtenían películas con resistencias excesivamente altas.

- En la Tabla 3 se muestra 5 medidas experimentales típicas de la conductividad, para distintos espesores Δx .

TABLA 3

Espesor Δx (mts.)	Conductividad σ ($\frac{1}{\Omega \cdot \text{mt}}$)
0.7 x 10 ⁻⁶	3.0 x 10 ⁴
0.7 x 10 ⁻⁶	2.5 x 10 ⁴
0.8 x 10 ⁻⁶	1.4 x 10 ⁴
0.6 x 10 ⁻⁶	1.8 x 10 ⁴
0.4 x 10 ⁻⁶	2.5 x 10 ⁴

- Δx se determinó por diferencia de peso (ΔW):

$$\Delta x = \frac{\Delta W}{\delta A L} \quad , \quad \delta = 6.25 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

- Los valores de σ se han deducido, asumiendo que las películas tienen espesor uniforme. Entonces $\sigma = \frac{L}{(\Delta X)(A)R}$

En la figura 19, se ha representado las dimensiones $L = 7.60\text{cm}$ y $A = 2.54\text{cm}$ del substrato. R es la resistencia entre 1 y 2.

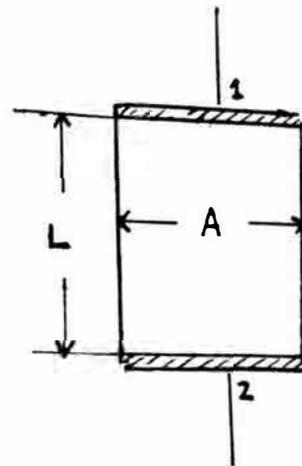


FIGURA 19

- Entonces podemos decir que la capa semiconductor de SnO_2 obtenida tiene una conductividad promedio

$$\sigma = (2.2 \pm 0.3) \times 10^4 \text{ } \Omega\text{-cm}^{-1} \quad (12\% \text{ de error})$$

- La resistencia por cuadrado es aproximadamente:

$$100 \frac{\Omega}{\square}$$

- Los resultados arrojaron un claro carácter de semiconductor tipo -n.

- La figura 20, muestra una curva típica de V_H versus B , obtenida usando la sonda Hall, obteniéndose de la pendiente de esta curva la constante de Hall, R_H . Hemos obtenido un R_H promedio de:

$$R_H = -(1.7 \pm 0.2) \times 10^{-7} \frac{\text{V-m}}{\text{Amp} \times \text{T}} \quad (10\% \text{ de error})$$

- Usando $R_H = \frac{1}{ne}$ obtenemos una concentración de portadores promedio de $n \cong 4 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$.

- La movilidad sería:

$$\mu = \frac{\sigma}{ne} \cong 3 \times 10^{-3} \frac{\text{m}^2}{\text{V}\cdot\text{s}}$$

- Todas las medidas se obtuvieron para $T = 23^\circ\text{C}$ y luz normal del Laboratorio

- La figura 21 muestra la curva de transmisión óptica. En ella se puede observar que hay prácticamente más del 60% de transmisión para $\lambda > 0.42 \mu\text{m}$. El $\lambda_{\text{gap}} \approx 3500\text{\AA}$, lo que da un $E_{\text{gap}} \approx 3.5 \text{ eV}$ ^{(4),(8)}. No se pudo medir en el rango del infrarrojo, porque sale fuera de escala de nuestro equipo, de manera que no se pudo saber a partir de que λ empieza prácticamente sólo haber reflexión atenuando ostensiblemente la transmisión hasta finalmente decaer. Ya que el rango útil del espectro solar va desde 0.4 a $1.1 \mu\text{m}$, creemos que nuestra película posee una aceptable transparencia óptica.

b) Caracterización del CdS obtenido por Spray Pyro--
lisis

ANTECEDENTES

El Sulfuro de Cadmio es un compuesto binario que cristaliza en dos formas alotrópicas :estructura de Blenda y estructura Wurtzita ⁽¹⁰⁾ . La estructura de Blenda puede ser considerada como la interpenetración de dos redes cúbicas de caras centradas desplazados por una distancia de $a\sqrt{3}/4$,estando los vecinos mas cercanos en las esquinas de un tetrahedro regular, ver la figura 22. La estructura Wurtzita está compuesto por la interpenetración de dos redes hexagonales compactas , desplazados uno del otro por una distancia de $3C/8$ a lo largo del eje C. La distancia entre vecinos más cercanos es $3C/8$ y los parámetros de red son:

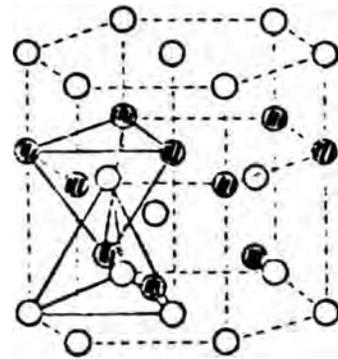
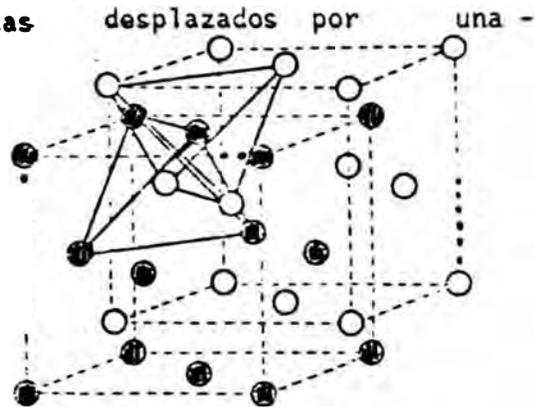


FIGURA 22

$$a=4.1368 \text{ \AA}$$

$$C=6.716 \text{ \AA}$$

El Sulfuro de Cadmio es un semiconductor de banda directa. Los experimentos sobre transmisión y reflexión óptica dan la siguiente expresión del gap ⁽¹⁰⁾ en función de la temperatura

$$E_G = 2.58 - (5.2 \times 10^{-4}) T \quad \text{eV}$$

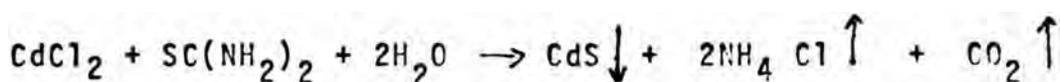
para $T=300 \text{ K}$ esta expresión da un valor de 2.42 eV

La literatura muestra ^{(5),(10)} que la estructura Wurtzita, por sus propiedades eléctricas y ópticas es superior desde un punto de vista fotovoltaico a la estructura de blenda. Se presume que se obtiene buenas propiedades eléctricas y ópticas de la estructura Wurtzita cuando la deposición se realiza a una temperatura $T \cong 380^\circ\text{C}$.

PROCEDIMIENTO Y RESULTADOS

- Se preparó 2 litros de solución mezclando: 11.400 grs. de tiourea, $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, disuelto en 1 litro de H_2O y 34.260 grs. de CdCl_2 disuelto en 1 litro de H_2O .

- Resumiendo la figura 17, podemos decir que la reacción química que se produciría para $T \cong 380^\circ\text{C}$ sería:



- El esquema del dispositivo se muestra en la figura 23.

La distancia del substrato a la salida del pulverizador fue de 30 cm; el flujo de aire fue de $13 \frac{\text{lt}}{\text{mint.}}$ y la velocidad de deposición fue de $0.02 \mu\text{m}/\text{mint.}$ a $0.03 \mu\text{m}/\text{minut.}$

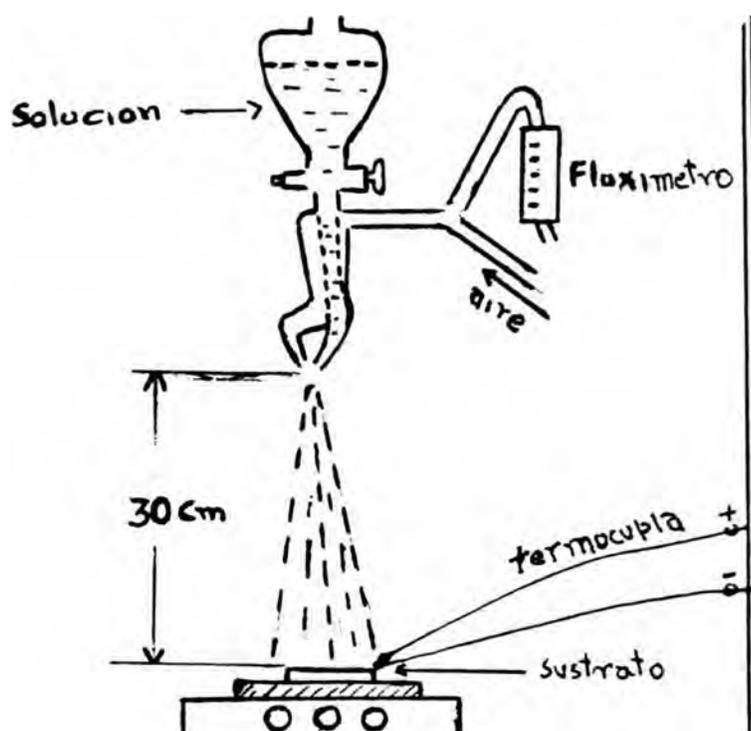


FIGURA 23

- El rango de temperatura del sustrato variaba de 350°C a 400°C. Por debajo de este rango la película perdía su brillo característico tornándose excesivamente opaco. Por encima de este rango había muy poca adherencia sobre el sustrato.

- Las pruebas se hicieron con flujo continuo.

- Los resultados mostraron un claro carácter tipo-n de este semiconductor.

- En la Tabla 4 se muestra cinco medidas experimentales típicas de las conductividades obtenidas para distintos -

valores de Δx . La figura 24 muestra la dependencia de la conductividad con respecto al espesor ⁽¹⁰⁾

TABLA 4

Espesor $\Delta x(\text{mts})$	Conductividad $\sigma \left(\frac{1}{\Omega\text{-mts}} \right)$
2.0×10^{-6}	0.245
2.2×10^{-6}	0.533
2.6×10^{-6}	0.665
3.2×10^{-6}	0.926
4.0×10^{-6}	1.528

- El procedimiento para obtener estos datos es similar al que se describió para el SnO_2 . Se usó un valor de la densidad de $\rho = 4.82 \frac{\text{gvs}}{\text{cc}}$. Las medidas de la conductividad se hicieron con un error máximo del 10%.

La figura 25 muestra una curva típica, V_H versus B ,

obtenida de la sonda Hall. A partir de esta curva se obtiene la constante de Hall, R_H .

Se ha obtenido un R_H promedio para el CdS de:

$$R_H = -2.8 \times 10^{-4} \frac{V \cdot m}{A \cdot T} \quad (8\% \text{ de error})$$

-Obteniendo el carácter fundamentalmente tipo-n la concentración de portadores mayoritarios, $n = R_H e$, sería del orden de $n \approx 2 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$.

- La movilidad, $\mu = \frac{\sigma}{ne}$, sería: $\mu \approx 0.5 \frac{\text{m}^2}{V \cdot s}$.

- Se logró un aumento de hasta 20 veces en la conductividad, haciendo un tratamiento térmico adicional, en vacío (10^{-4} Torr), a una temperatura de 200°C por espacio de 30 minutos aproximadamente. Presumiblemente por la eliminación de residuos de cloro presentes en la muestra. Esto aumentó la movilidad hasta un valor de $\sim 1 \frac{\text{m}^2}{V \cdot s}$.

- La figura 26 muestra la curva de transmisión óptica típica de una de nuestras películas semiconductoras. Después del tratamiento térmico dado no se apreció variación significativa de la transmisión óptica. Se puede observar que $\lambda_{\text{gap}} = 5050 \text{ \AA}$, lo que nos arroja un $E_{\text{gap}} \approx 2.4 \text{ eV}$; los va

lores máximos de transmisión se obtienen aproximadamente a partir de 5600 Å.

- Todas las medidas fueron hechas para $T = 23^{\circ}\text{C}$ y luz normal del ambiente del Laboratorio

c) Eficiencia de una celda solar de CdS-Cu_xS, por el método de pulverización

ANTECEDENTES

Para aplicaciones terrestres las celdas solares de CdS-Cu_xS tienen una gran posibilidad de convertirse en un serio competidor de la celda solar de Silicio. Si bien ambas son ofertadas comercialmente, las de Silicio son las únicas - que están firmemente establecidas en el mercado.

La eficiencia máxima obtenida para las celdas de CdS-Cu_xS es del 5%, usando el método de pulverización, para una irradiancia $1 \frac{\text{kw}}{\text{m}^2}$.

Para el desarrollo de las celdas de CdS-Cu_xS es necesario investigar la forma de la juntura p-n el cual principalmente está determinado por la estructura cristalina de la película de CdS. Las películas de CdS consisten de pequeños

cristalitos con el eje-c orientado perpendicularmente al substrato⁽⁹⁾

Cuando se sumerge en la solución de Cloruro de Cobre, el ión cobre reacciona principalmente a lo largo de los bordes de grano. Entonces se producirá una estructura semejante a la figura 27, vista a través de la sección transversal de la juntura p-n.

Por consiguiente, como ya se ha mencionado, estas células son fabricadas generalmente formando una capa absorbente de Cu_2S sobre el CdS por una reacción de intercambio iónico entre el CuCl y CdS , donde el Cd es reemplazado por dos iones Cu y el S queda prácticamente intacto. El producto de la reacción CdCl_2 se disuelve en la solución y una capa de Cu_2S se deposita sobre CdS , formándose la heterojuntura p- $\text{Cu}_2\text{S}/\text{nCdS}$.

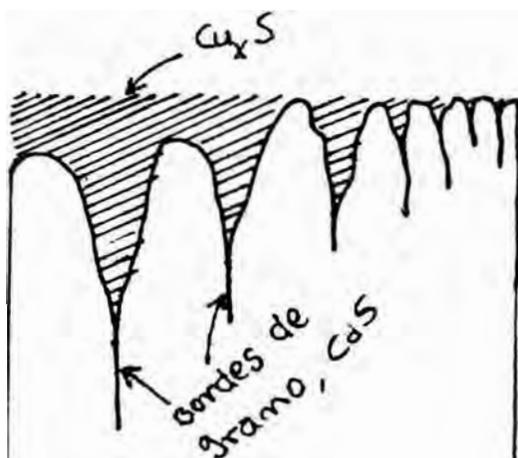


fig 27

A pesar de su bajo costo su utilización práctica se ha visto frustrada debido a dos factores importantes: uno,

las eficiencias de conversión son bajas, y dos, el Cu_2S es un material muy inestable, existiendo varias fases estequiométricas de Cu_xS . Estas diversas fases estequiométricas de Cu_xS producen drásticas variaciones en las eficiencias de conversión, presumiéndose que la composición óptima es $x = 1.995$.

La protección de la celda solar de $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ del ambiente externo han dado celdas con altas eficiencias, (8%), y con tiempos de vida mayor de 20 años.

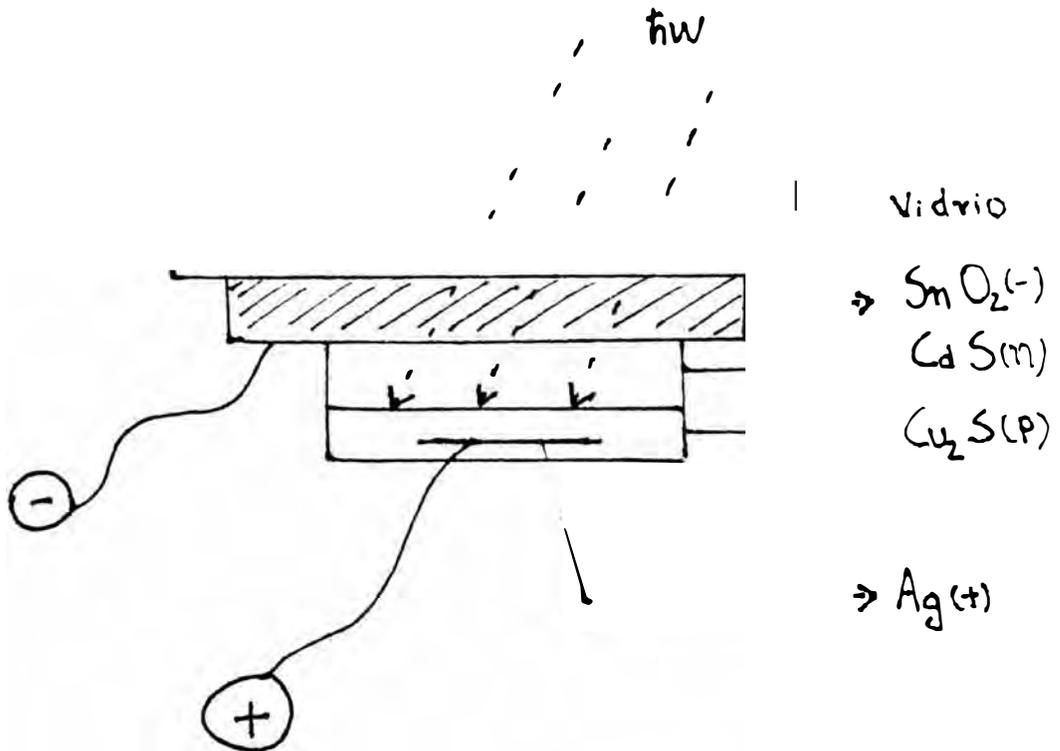
PROCEDIMIENTO Y RESULTADOS

- Una vez obtenido el substrato con las películas de SnO_2 y CdS , se prepara una solución de Cloruro de Cobre del modo siguiente: a unos 20 cm^3 de agua se introduce una porción de alambre de cobre ($\sim 30 \text{ cm}$). Después de echar una o dos gotas de HCl se añade unos 30 mgrs. de CuCl .

- Se hierve la solución hasta 90°C , y se sumerge el substrato por 15 seg. Se hace un aislamiento previo en los bordes del substrato para evitar el corto circuito.

Se le hace un tratamiento térmico de unos 15 minutos a un temperatura de 140°C .

- Se hacen los contactos usando una pasta de plata. La figura 28 muestra esquemáticamente una celda.



Esquema que representa una celda cuya capa de CdS fue obtenida por el método de pulverización.

FIGURA 28

- La gráfica que muestra la figura 29 es una curva característica típica de una celda obtenida. La corriente de corto circuito medida fue de $I_{SC} = \frac{10 \mu A}{C_{m^2}}$ y el voltaje de cortocircuito $V_{OC} = 18 \frac{mV}{C_{m^2}}$.

$$\eta = \frac{I_m V_m}{P_{in}} \cdot 100$$

$$I_m = 42 \mu A \quad V_m = 100 \text{ mV} \quad P_{inc} = 260 \text{ m}^2$$

$$\text{Area} = 8.24 \text{ cm}^2$$

$$\eta = 0.002 \%$$

- Se observa una brusca disminución de I_{SC} y V_{OC} , (por consiguiente de η), a medida que pasa el tiempo. A veces llega hasta un 60% de disminución en 24 hs.

VI) EQUIPOS USADOS

- medidor de transmitancia (Bausch & Lomb), rango óptico.
- bomba para vacío, (VACUUM GAUGE TYPE RG-31X, VEECO).
- multímetros digitales, (191 KEITHLEY).
- balanza, (METTLER, TYPE H15), décimas de miligramo de sensibilidad
- foco simulador de radiación solar (500w).
- hornilla eléctrica para tratamiento térmico (IKA COMBINAG RCH).
- Equipos fabricados en los Laboratorios de la UNI:
 - * equipo para spray.
 - * sonda Hall.
 - * probador de tipo de semiconductor.
- magneto 3,000 gauss, VARIAN ASSOCIATES (parte del equipo de RPM)

VII) CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Es unánimamente aceptado que las celdas económicamente rentables para un futuro cercano tienen que ser heterojunturas de delgadas películas semiconductoras. Para los problemas de bajas eficiencias que actualmente poseen se ha presentado una alternativa que parece va a solucionar enormemente este problema. Esta alternativa constituye los llamados sistemas Tandem. Aunque aún están en una fase fundamentalmente teórica, ya algunos grupos de investigación están obteniendo resultados experimentales ⁽¹⁾, que hacen suponer que dentro de poco tiempo ya se tengan celdas Tandem difundidas ampliamente.

- Dentro del esquema de una celda Tandem juega un rol importante el semiconductor ventana. A pesar de que el CdS no tiene el gap de energía que requiere un "semiconductor ventana ideal" para un sistema Tandem, es uno de los que más se acerca y por consiguiente uno de los candidatos firmes a ser empleado en un sistema de celdas Tandem en el futuro. - Por consiguiente es un buen paso inicial lograr su caracterización, si tenemos la perspectiva de hacer investigación en el campo fotovoltaico.

- Dentro de este primer trabajo se ha logrado el objetivo más importante: la reproducibilidad de fabricación,

de las películas semiconductoras. Esto nos permite la caracterización de los mismos y a la vez el punto de partida para una posible futura tecnología de fabricación.

- Los valores obtenidos no están todavía en el rango que indica la literatura existente para que las películas puedan usarse como elementos constitutivos de una celda solar de $\text{CdS-Cu}_x\text{S}$. Es notorio en el SnO_2 haber obtenido resultados claramente exitosos, teniendo en cuenta no haber usado aún elementos dopantes para incrementar sus propiedades eléctricas. (Ver Referencias 4 y 8).

En cuanto al CdS la transmisión óptica es semejante a la que se da en la literatura. (Ver Referencia 7 y 10). Su conductividad y movilidad es ligeramente menor al mínimo recomendable, pero con el tratamiento térmico realizado ya estamos dentro del rango. (Ver Referencia 10).

- Aún estamos a eficiencias muy bajas de conversión fotovoltaica. A pesar de que el objetivo no fue obtener buenas eficiencias sino caracterizar los elementos que constituyen una celda, se ha logrado obtener elementos de juicio para superar estas bajas eficiencias. En ese sentido se darán algunas sugerencias para que en una etapa posterior se mejoren

las eficiencias, superando el 0.002% actual:

* Ensayar el precalentamiento de la solución que va a producir el CdS. Un proceso simple consiste en colocar un horno pequeño a la salida del spray. Esto permite cambios menos bruscos de temperatura que constantemente ocurren en el substrato y por consiguiente más estabilizadas.

* Lograr una temperatura más uniforme del substrato. Se están dando los primeros pasos usando estaño fundido sobre el cual se coloca el substrato.

* Se ha verificado un aumento hasta en 20 veces la conductividad del CdS después de un tratamiento térmico. De la literatura se observa que se puede lograr un incremento de la conductividad de 100 a 1000 veces, presumiblemente por la eliminación de residuos de cloro del substrato. Por consiguiente se debe insistir en un adecuado tratamiento térmico del CdS, para lograr incrementar la eficiencia de la celda.

* Se debe ensayar el uso de elementos dopantes para mejorar las características eléctricas del SnO_2 . Según la literatura (4), (7), (8), el F aumenta la conductividad y movilidad, sin afectar significativamente la transmisión óptica.

* Encapsular la celda para evitar la progresiva degradación de la pila, por la tendencia a reaccionar el Cobre

con el oxígeno del ambiente, extendiéndose progresivamente el óxido de cobre, que si no se toman las precauciones, destruyen la celda.

REFERENCIAS

- 1) Joseph Loferski, pp 167-198.- Photovoltaic and Photoelectrochemical Solar Energy Conversion, Edited by F. Cordon, W.P. Gomes and W. De Keyser, Published by the NATO Scientific Affairs Division and Plenum Press (1981).
- 2) M.P. Vecchi, Acta Científica Venezolana 300: pp 337-345, 1979.
- 3) M.S. Tomar and F.J. Garcia, Prog. Crystal Growth Charact. 1981, Vol 4, pp 221-248.
- 4) Chambouleyron and E. Saucedo, Solar Energy Materials 1 (1979) 299-311.
- 5) K.W. Boer, Phys. Stat. Sol. (a) 49, 455 (1978).
- 6) S.M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, John Wiley Sons, 1981, pp 790-839.
- 7) F.J. Garcia and Tomar, Spray Chemical Pyrolysis in Photovoltaic Solar Cells for Terrestrial Applications, VSB/81/05.
- 8) F. Simonis, M. Vander Leij and C.J. Hoo Gendoorm, Solar Energy Materiales 1 (1979) 221-231.
- 9) J.Besson,T.Nguyen Duy A.Gauthiet C.Martin :Photovoltaic Spec.Conf.Rec. 11 th (IEEE. New York 1975) pp 468-476
- 10) G.Stanley :Cadmium Sulfide Solar Cells . Applied Solid State Science 5.ed by R.Wolfe (Academic Press New York 1975) pp 251-366