

OBTENCIÓN DE HETEROJUNTURAS A CAPAS DELGADAS PARA CELDAS SOLARES

O. Vigil

A. Fornés

LIEES Facultad Física-Matemática
Universidad de La Habana

ABSTRACT

After an introduction about the more important physical parameters to be taken in account in the selection of the materials to be used in heterojunction devices construction we describe the two methods employed in our laboratory to obtain thin films: thermal evaporation in vacuum and chemical spray.

We report some of the initial outcomings of our work and the perspectives which thin film solar cells offer, based on the results obtained by other authors.

RESUMEN

Después de una introducción acerca de los parámetros físicos más importantes a tener en cuenta en la selección de los materiales a utilizar en la fabricación de dispositivos a heterojunturas, se describen los dos métodos usados en nuestro laboratorio en la obtención de capas delgadas: la evaporación térmica al vacío y el método de pulverización química reactiva (spray).

Se presentan algunos resultados preliminares de los trabajos realizados en nuestro laboratorio, así como las perspectivas que ofrecen las celdas solares construidas a capas delgadas, de acuerdo con los resultados obtenidos por otros investigadores.

INTRODUCCIÓN

La posibilidad de utilizar las celdas solares en la conversión de energía solar en eléctrica para fines terrestres, requiere como es conocido, la solución de dos aspectos fundamentales: la obtención de dispositivos con una eficiencia no menor del 10% y con un costo de producción por debajo de 0,5\$/Watt. En este sentido las celdas solares construidas a capas delgadas a bajo costo constituyen una de las tenden-

cias más investigadas en la actualidad [1,2]

Las celdas solares a capas delgadas se basan fundamentalmente en la preparación de una heterojuntura; dispositivo que consta de dos materiales semiconductores diferentes, de los cuales uno de ellos debe tener una banda prohibida en el entorno de 1,4 eV, valor para el cual se obtiene la máxima eficiencia en la conversión fotovoltaica.

Este material debe ser de transición directa (de esta forma la longitud de absorción $1/\alpha$ es relativamente pequeña garantizándose una mayor absorción de la luz en la capa), debe ser preferentemente tipo p (ya que al ser los electrones los portadores minoritarios se garantiza una mayor longitud de difusión) y además debe tener una resistividad del orden de $1 \Omega\text{-cm}$ o menor, para evitar efectos de resistencia en serie en el dispositivo). Debido a que los procesos de absorción de la luz ocurren fundamentalmente en este material, el mismo es frecuentemente denominado "absorbente".

El segundo material debe poseer un valor de la banda prohibida igual o mayor a 2,4 eV, debe ser también de transición directa, su resistividad debe estar por debajo de $1 \Omega\text{-cm}$ y por supuesto debe ser de conductividad tipo n. Además, debe poseer una alta transparencia para energías luminosas por debajo del valor de su banda prohibida. Esta última característica justifica la denominación dada a este material de "ventana".

Conjuntamente a estas condiciones particulares, el absorbente y la ventana deben poseer las siguientes características generales: desacople reticular no mayor del 1%, (para evitar un aumento excesivo en la concentración de estados en la "interfase"); coeficientes de expansión térmica similares (ya que una diferencia notable en este parámetro introduce defectos estructurales en la celda, así como tensiones en los materiales), la afinidad electrónica del material absorbente debe ser menor o igual a la del material ventana y la función trabajo del material tipo p debe ser mayor o igual que la del tipo n (estas condiciones se relacionan directamente con la existencia de discontinuidades en las bandas de conducción de los dos materiales, que afectan los procesos de difusión de los electrones).

Una capa delgada construida para fines de conversión fotovoltaica debe tener un espesor no muy superior a los cinco micrómetros de manera que con este espesor y con un coeficiente de absorción relativamente grande pueda lograrse una absorción del 90% de la luz incidente. Estos requisitos reducen el número de materiales potencialmente utilizables como absorbentes y ventanas; los materiales que puedan cumplir los requerimientos de materiales absorbentes son: Cu_2S , GaAs , CdTe , Si (amorfo), Zn_3P_2 , Cu_2Te , CuInSe_2 , CuInS_2 , $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$.

Como materiales ventanas se destacan el CdS y el $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$.

Otros factores a tener en cuenta en el dispositivo final son:

Contactos transparentes: El contacto debe tener una transparencia óptica del 90% y tener las características eléctricas necesarias para minimizar la resistencia en serie del dispositivo.

Los materiales más utilizados son el SnO_2 el ITO (óxido de estaño-indio) y los llamados contactos abiertos en forma de rejilla.

Encapsulados. El objetivo fundamental del encapsulado es la protección de la celda solar del medio ambiente. Este material debe ser ópticamente transparente y capaz de minimizar las pérdidas por reflexión.

Las técnicas de obtención de capas delgadas son variadas, pudiendo ser obtenidas éstas por métodos químicos y físicos [3]. En este trabajo presentamos los resultados preliminares en la obtención de capas delgadas por los métodos de evaporación térmica al vacío y pulverización química reactiva, así como los resultados más sobresalientes en la fabricación de celdas solares o capa delgada obtenidos por otros autores.

CRECIMIENTO DE CAPAS DELGADAS

Los métodos de obtención de capas delgadas por deposición al vacío de basan en las siguientes técnicas: evaporación simple del compuesto con o sin "dopante" [4] , evaporación con fuentes múltiples [5,6] y evaporación rápida [7,8] .

En la figura 1 se muestra un diagrama esquemático de un equipo típico de evaporación.

Los elementos básicos a tener en cuenta en un proceso de evaporación son los siguientes: Textura y temperatura del sustrato, velocidad de evaporación, relación entre las velocidades de evaporación de los elementos separados (en el caso de fuentes múltiples) y temperatura de la fuente.

Estos parámetros determinan entre otros aspectos, el número de nucleaciones y la distribución estadística de su orientación y por lo tanto las dimensiones del grano de la capa, así como su orientación cristalográfica.

El método de "spray" se basa en la pulverización, sobre un sustrato caliente de una solución, generalmente acuosa, que contiene sales solubles de las sustancias que se quieren obtener. La pulverización se produce empleando como gas portador del líquido, O_2 , CO_2 , Ar, N_2 o simplemente aire en dependencia del resultado esperado [9,10] .

La calidad de la capa obtenida depende fundamentalmente de los siguientes factores: temperatura del sustrato, velo-

cidad de vaporización del líquido, tamaño de las gotas vaporizadas y distancia entre el vaporizador y el sustrato caliente.

Un esquema del montaje experimental típico, se muestra en la figura 2.

Características de las capas obtenidas por ambos métodos:

CdS: La estructura de la capa es hexagonal con el eje C orientado perpendicularmente al sustrato crecido. En el caso del método de evaporación al vacío, estas capas se obtienen con temperaturas del sustrato entre 200 y 250°C.

En nuestro laboratorio se han obtenido capas delgadas de CdS mediante las técnicas de evaporación simple (con y sin dopante) y evaporación rápida (con dopante). En la tabla I se resume los resultados obtenidos por ambos métodos y en la figura 3 se muestra el espectro de transmisión de las capas obtenidas por los dos métodos con espesores de 1 μ m aproximadamente. Aunque estas técnicas ofrecen resultados satisfactorios, el método de múltiples fuentes (Cd, S e In) asegura resultados más repetibles, obteniéndose capas con resistividades del orden de $10^{-3} \Omega$ -cm y transparencias superior al 90% [11] .

En las figuras 4 y 5 se muestran los resultados de las curvas de transmitancia y absorción óptica en capas de CdS obtenidas por nosotros mediante el método de pulverización qui

mica reactiva para un espesor de aproximadamente 9 μm , con una temperatura del sustrato de 422°C . De estas figuras se concluye que los resultados obtenidos son satisfactorios.

$\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$: Aunque nosotros no hemos trabajado con este material, el mismo ha sido obtenido con buenos resultados por ambos métodos. Mediante el método de múltiples fuentes (Zn , Cd , S , In) han sido obtenidas capas delgadas con resistividad de $2 \Omega\text{-cm}$ y movilidad de $20 \text{ cm}^2\text{-V}^{-1}\text{-seg}^{-1}$ para $X = 0,3$ [12], mientras que capas delgadas del compuesto partiendo de la evaporación por fuentes separadas de Zn , S y CdS , han sido obtenidas con una resistividad de $15 \Omega\text{-cm}$ para $X = 0,15$ [13] .

Por el método de "spray" han sido obtenidas capas delgadas de $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ con resistividad de $6,9 \Omega\text{-cm}$ para $X = 0,19$ mediante un proceso de tratamiento térmico en atmósfera de H_2 [14] .

CdTe : Entre los materiales absorbentes más utilizados sobre sale el CdTe . Este material es particularmente interesante debido a que su banda prohibida es $1,45 \text{ eV}$, valor muy cercano al óptimo para la conversión fotovoltaica. Este material puede ser de conductividad p y n.

En la tabla II se muestran los resultados obtenidos en nuestro laboratorio para las capas CdTe crecidas por evaporación rápida y simple, comparados con los resultados obtenidos por el método de múltiples fuentes [15]

Para todos los métodos empleados, como se muestra en la tabla II, se hace necesario el adecuado control del "dopage" para mejorar las características de las capas.

Con un ulterior control de los parámetros de crecimiento, el método de evaporación rápida ofrece una mayor repetibilidad, lo cual justifica el hecho de que haya sido este el método más aplicado en la obtención de capas delgadas de este compuesto [1] .

Los materiales del tipo $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ se caracterizan por tener un gap variable entre $1,1$ y $1,7 \text{ eV}$, obteniéndose con conductividad tipo p con baja resistividad, lo cual garantiza el empleo de los mismos como absorbentes. Las técnicas más utilizadas en la obtención de capas delgadas por evaporación térmica al vacío son la coevaporación y la evaporación rápida. Capas de CuInSe_2 ($X = 1$) han sido obtenidas mediante la coevaporación de Se y el compuesto desde fuentes independientes [16] , con resistividades en el rango de $100\text{-}500 \Omega\text{-cm}$, movilidades entre $1\text{-}8 \text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ - seg}^{-1}$ y dimensiones de grano de aproximadamente $0,5\text{-}0,6 \mu\text{m}$.

Nosotros hemos empleado el método de evaporación rápida para la obtención de capas delgadas de CuInSe_2 con resistividades en el rango de $0,4\text{-}10 \Omega\text{-cm}$ y movilidades del orden de $10 \text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ - seg}^{-1}$. En la figura 6 se muestra la dependencia de la conductividad en la temperatura, la cual corresponde a una función del tipo $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_g/kT)$ característica de un mecanismo de dispersión por frontera de

grano en capas delgadas policristalinas. El valor de E_g correspondió a 0,23 eV. Estos resultados concuerdan con los reportados por Kazmerski en capas delgadas de CuInSe_2 obtenidas por coevaporación [17], evidenciándose que este mecanismo es típico de las capas delgadas independientemente del método de obtención [18].

Capas delgadas de $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ (con $x = 0,5$ y $0,7$) han sido obtenidas por nosotros utilizando técnicas de evaporación rápida [7,8]. Los mejores resultados se obtuvieron para temperaturas del sustrato entre 200 y 250°C. El valor de la banda prohibida para las dos composiciones correspondió a la de los monocristales respectivos ($E_g = 1,29$ eV para $x = 0,5$ y $E_g = 1,36$ eV para $x = 0,7$), como se muestra en la figura 7.

Todas las capas fueron de conductividad tipo p con valores de resistividad entre 1 y 100 $\Omega\text{-cm}$ y movilidades entre 1-2 $\text{cm}^2\text{-V}^{-1}\text{-seg}^{-1}$. Estos resultados indican que el método de evaporación rápida se hace aconsejable para la obtención de compuestos del tipo $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$.

Recientemente ha sido desarrollado un método de gran perspectiva para la obtención de capas delgadas con dimensiones de grano mayor a 1 μm [19,20], el cual consiste en la deposición de materiales semiconductores sobre una capa delgada metálica, la cual se mantiene a una temperatura ligeramente por debajo de su punto de fusión. Esta técnica per-

mite la utilización de sustratos amorfos de bajo costo y la obtención al mismo tiempo de capas delgadas con dimensiones de grano grande.

El método ha sido empleado por N. Romeo en capas de CdS , CdTe , Zn_3P_2 , $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ y $\text{CuGaSe}_x\text{Te}_{1-x}$; obteniéndose dimensiones de grano del orden de 6,4 y 2 μm respectivamente.

Capas delgadas de CuInSe_2 , CuInSe_2 y $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ han sido obtenidas por el método de spray con resultados preliminares satisfactorios, lo cual demuestra la validez de este método en la obtención de diversos materiales utilizables en la conversión fotovoltaica [21,22].

PERSPECTIVAS DE LAS CELDAS SOLARES A CAPAS DELGADAS

Como hemos señalado en la introducción, la posibilidad de obtener celdas solares a bajo costo y eficiencia razonables es uno de los aspectos de mayor importancia en la utilización masiva de las celdas solares. En este sentido las celdas solares construidas a capas delgadas constituyen una interesantísima alternativa.

Uno de los mayores esfuerzos a realizar es la obtención de celdas solares a capas delgadas con alta eficiencia. En la tabla III se presentan los mejores resultados obtenidos hasta el momento, utilizando capas delgadas.

En la tabla IV se presentaron los costos proyectados para estos tipos de sistemas, de acuerdo con un análisis de pre-

cio para los materiales usados en la fabricación de celdas solares a capas delgadas [29] .

CONCLUSIONES

Hemos presentado de una manera muy sucinta las propiedades más generales de los sistemas fotovoltaicos a capas delgadas. Una valoración real de cuales de estos sistemas podrán establecerse definitivamente como una tecnología alternativa en la conversión de energía solar en eléctrica, puede ser en estos momentos precipitada; no obstante esto, no existe la menor duda de que las celdas solares a capas delgadas tendrán un sitio destacado en este esfuerzo colectivo. Se hace necesario resolver en algunos casos problemas relativos a la degradación, en otros a la abundancia relativa de los materiales y, en general, evaluar las tecnologías que puedan ser utilizadas en la fabricación masiva de estos dispositivos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] F.A. Shirland and P. Rai Choudhury, Rep. Prog. Phys 41 (1978) 1839.
- [2] O. Vigil y D. Sauret. Primer Simposio de la Sociedad Cubana de Física (1981). "Conversión de energía solar en eléctrica para uso terrestre".
- [3] L. Tarricone "Technique Fisiche di crescita del film sottili. Instituto de Física. Parma (Italy) (1976) (Reporte interno).
- [4] A.L. Fahrenbruch, J. of Cryst. Growth, 31 (1977), 74.
- [5] N. Romeo, G. Sberveglieri and L. Tarricone, Thin Solid Films 43 (1977) L 15.
- [6] L. L. Kazmerski, M. S. Ayyagari and G. A. Samborn, J. Appl. Phys. 46 (1975) 4865.
- [7] A. Nur Salad, N. Romeo, G. Sberveglieri, O. Vigil and L. Zanotti, Mat. Chem. 4 (1979) 121.
- [8] N. Romeo, V. Canevari, G. Sterveglieri, O. Vigil and L. Zanotti, Solar Energy Materials 3 (1980) 367.
- [9] J. C. Mamfacier and L. Szepessy, Mat. Res. Buel 14 (1979) 109.
- [10] J. Aranovich, A. Ortiz, R. Bube, J. Vac. Sci. Technol 16 (1979) 994
- [11] N. Romeo, Materials Chemistry 4 (1979) 571
- [12] N. Romeo, G. Sterveglieri and L. Tarricone, App. Phys. Lett. 32 (1978), 807

- [13] T. L. Hench and R. B. Hall, 2o European Community Solar Energy Conference Berlin (1979) Editado por Van Overstraeten and W. Palz (D. Reidel, Dordrecht, Holland, 1979), pag. 379
- [14] T. A. Chynoweth and R. H. Bube, J. Appl. Phys, 51 (1980) 1844
- [15] N. Romeo, G. Sterveglieri, L. Tarricone and J. Vidal, Thin Solid Films 64 (1979) 1
- [16] L. L. Kazmerski, F. R. White, M. S Ayagari, Y. J. Juang and R.P. Patterson, J. Vacuum Sci. Technol 14 (1977) 65
- [17] L. L. Kazmerski, M. S. Aryagari, F.W. White and G-A Sanborn, J. Vac. Sci. Technol. 13 (1976) 139.
- [18] R. L. Petritz, Phy. Rev. 104 (1956) 1508
- [19] N. Romeo. International Conference Solar Energy. Milano (1979) Italy
- [20] N. Romeo. Comunicación Privada
- [21] B. R. Pamplin Prog. Crystal Growth Charact. 1 (1979) 395
- [22] A. M. Barnett, J. A. Bragagnolo, R. R. Hall, J. E. Phillips and J. D Meakin, 13o. Photovoltaic Specialists Conference (1978) 419
- [23] M. Uda, H. Taniguchi, M. Yoshida and T. Yamashita, Jap. J. App. Phys. 17 (1978) 585
- [24] S. Y. Yin, A. L. Fahrenbruch and R. H. Bube, J. Appl.

- Phys. 49 (1978) 1294
- [25] T. L. Hench and R. B. Hall, Photovoltaic Solar Energy Conference (1979)
- [26] L. L. Kazmerski Ternary Coumpounds, Inst. Phys. Conference, Series 35 (1977) 217
- [27] J. L. Shay, S. Wagner, M. Bettini, K. Bachman and E. Buehler, IEEE Transations on Electron Devices Ed-24 (1977) 483
- [28] J. Lebrun, 8o Photovoltaic Specialists Conference (1970) 33
- [29] A. M. Barnett, Photovoltaic Solar Energy Conference (1979)
- [30] F. Heng, G. Fishman, Appl. Phys Dettters 35 (1979) 3

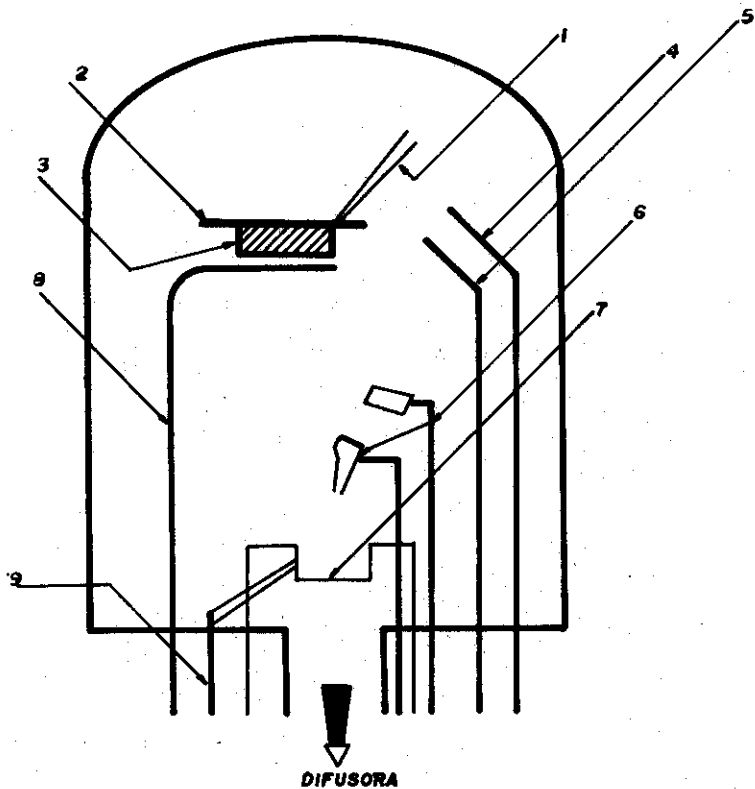


FIG. 1 Equipo de vacío utilizado en la deposición de capas delgadas semiconductoras (representación esquemática)

1. Termopar (Control temp. del sustrato)
2. Calentador del sustrato
3. Sustrato
4. Cuarzo (medidor velocidad de evaporación)
5. Obturador
6. Contenedores de granos (flash)
7. Fuentes de evaporación
8. Obturador
9. Termopares (temp. de las fuentes)

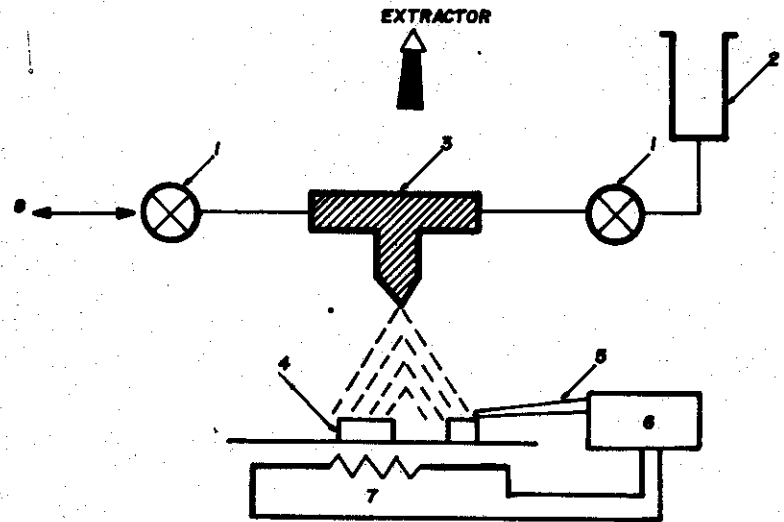


FIG. 2 Representación esquemática del equipo de pulverización química reactiva.

1. Válvulas
2. Recipiente con la solución
3. Pulverizador
4. Sustratos
5. Termopar
6. Control de temperatura
7. Horno
8. Gases

FIG. 3 Espectro de tramitancia de las capas delgadas de CdS
 a) Evaporación simple
 b) Evaporación rápida (flash)

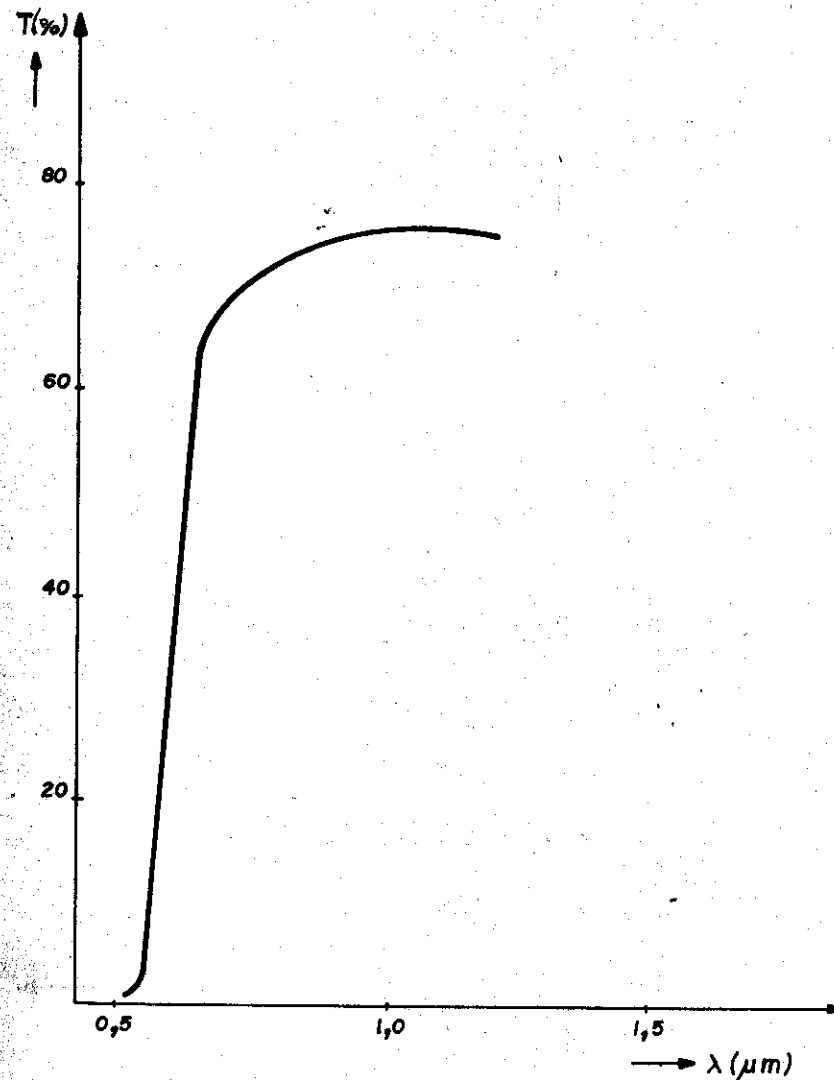
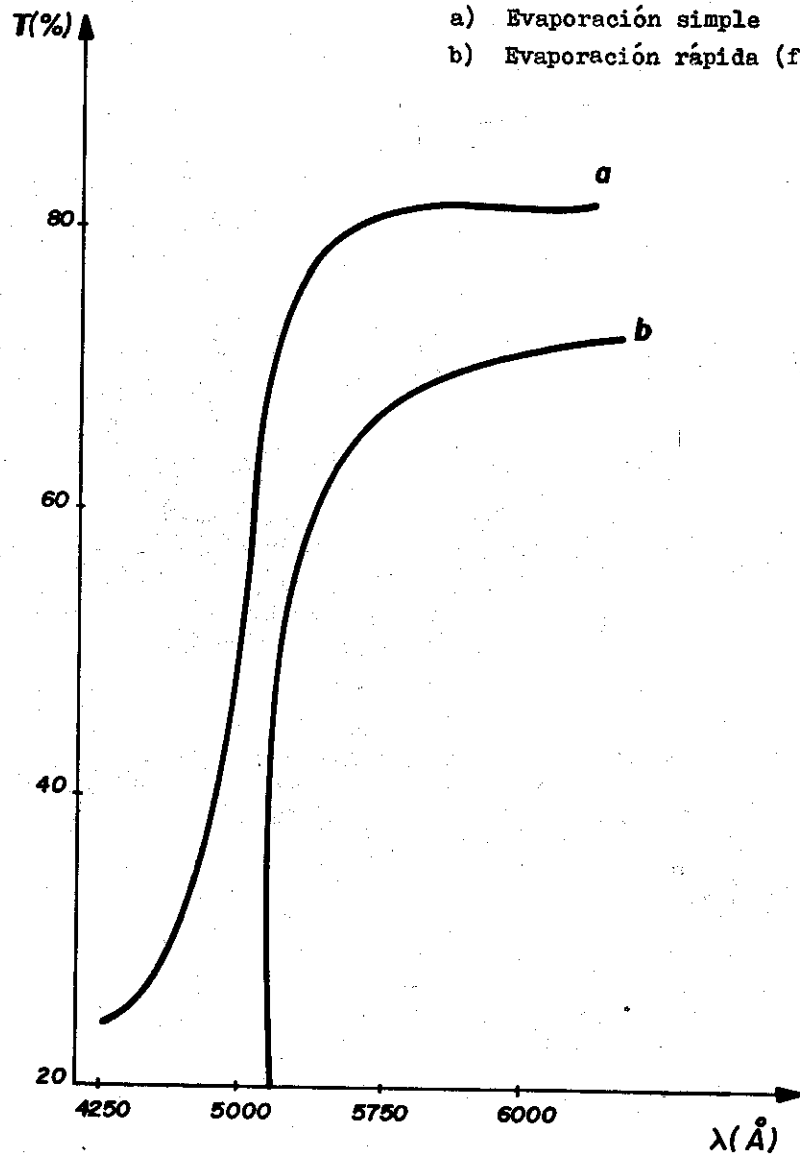


FIG. 4 Curva de tramitancia de una capa delgada de CdS obtenida por el método de pulverización química reactiva.

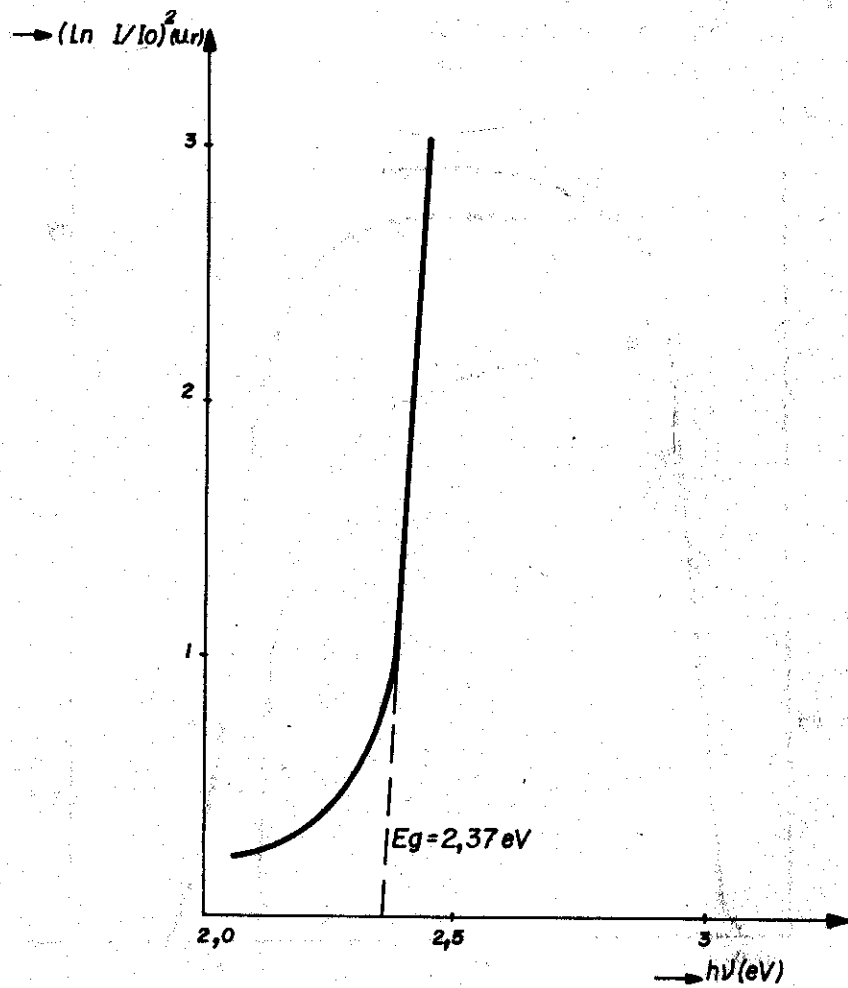


FIG. 5 Espectro de absorción en capas de CdS obtenidas por pulverización química reactiva.

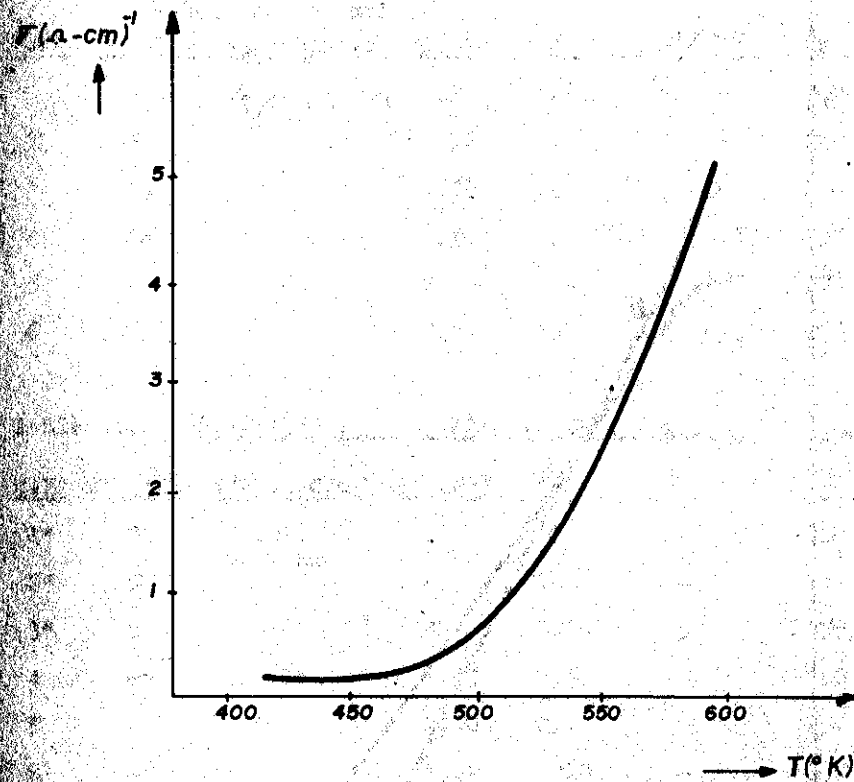


FIG. 6 Variación de α con la temperatura para una capa de CuInSe₂.

$(\ln I/I_0) (u.r)$

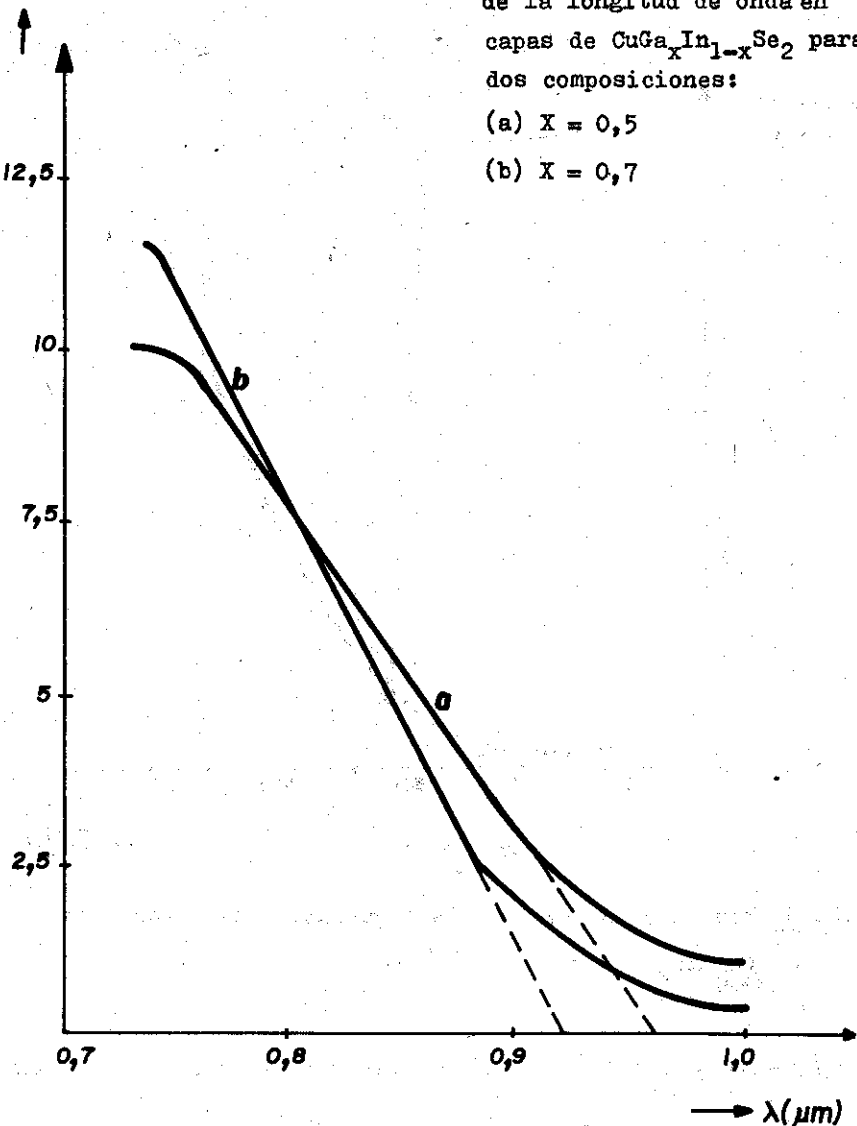


FIG. 7 Absorción óptica en función de la longitud de onda en capas de $CuGa_xIn_{1-x}Se_2$ para dos composiciones:

(a) $X = 0,5$

(b) $X = 0,7$

TABLA I. PROPIEDADES DE LAS CAPAS DE CdS OBTENIDAS EN NUESTRO LABORATORIO.

CAPA	DOPANTE	EVAPORACIÓN	$E_g (eV)$	$\rho (\Omega-cm)$	$\mu (cm^2-v^{-1}-s^{-1})$	T_S
1	-	Simple	2,39	1,9	-	200
2	-	"	2,50	20	-	200
3	In	"	2,40	$1,3 \cdot 10^{-2}$	-	220
4	In	"	2,47	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,12	200
5	In	Rápida	2,39	-	-	250
6	In	"	2,40	10^{-2}	0,3	250

TABLA II. PROPIEDADES DE LAS CAPAS DE CdTe (tipo p)

CAPA	DOPANTE	EVAPORACIÓN	$E_g (eV)$	ρ	μ	T_S
1*	Sb	Múltiple fuentes	-	10^4	-	250
2*	Sb	"	-	0,3	-	250
3*	Sb	"	-	$3 \cdot 10^{-2}$	3	250
4	-	Simple	1,42	0,5	-	230
5	-	"	1,40	0,75	-	230
6	-	Rápida	1,42	10	-	230
7	-	"	1,42	7	-	230

* REFERENCIA 15

TABLA III. RESULTADOS OBTENIDOS MEDIANTE LA UTILIZACIÓN DE CAPAS DELGADAS EN LA CONSTRUCCIÓN DE CELDAS SOLARES.

<u>CELDA</u>	<u>V_{ca}</u> <u>(volts)</u>	<u>J_{cc}</u> <u>(mA/cm²)</u>	<u>FACTOR</u> <u>DE</u> <u>LLENADO</u>	<u>η</u> <u>(%)</u>	<u>REFE-</u> <u>REN-</u> <u>CIA</u>	<u>ILUMI-</u> <u>NACION</u> <u>(m W/cm²)</u>
Cu ₂ S/CdS	0,52	21,8	0,71	9,15	23	88
CdTe/CdS	0,75	14	0,58	8,7	24	70
CdTe/ZnCdS	0,79	12,7	0,64	8	25	82
Cu ₂ S/NnCdS	0,58	15,6	0,72	7,81	26	83
CuInSe ₂ /CdS	0,49	25	0,54	6,6	27	100
InP/CdS	0,46	13,5	0,68	5,7	28	74
Cu ₂ Te/CdTe	0,59	13	0,63	4,8	29	100
Sn O ₂ /Si	0,62	29,1	0,69	12,6	30	100

TABLA IV. COSTO ESTIMADO DE LAS CELDAS SOLARES A CAPAS DELGADAS [29]

<u>CELDA</u>	<u>ESPESOR (μm)</u>	<u>COSTO DE MATERIA-</u> <u>LES (\$/Watt)</u>	<u>COSTO DE</u> <u>CONSTRUC-</u> <u>CIÓN(\$/Watt)</u>
Cu ₂ S/CdS	5	0,01	0,20
Cu ₂ S/ZnCdS	5	0,01	0,20
CdTe/CdS	5	0,03	0,22
Cu ₂ Te/CdTe	5	0,03	0,22
CuInSe ₂ /CdS	5	0,20	0,39
InP/CdS	5	0,30	0,49