

# MEDICIONES DE DLTS EN CELDAS SOLARES POLICRISTALINAS A CAPAS DELGADAS DE CdTe/CdS

DLTS MEASUREMENTS ON CdTe/CdS POLYCRYSTALLINE THIN FILMS SOLAR CELLS

O. ALMORA<sup>a,b</sup>, L. VAILLANT-ROCA<sup>b†</sup>, J. C. RIMADA<sup>b</sup> Y A. BOSIO<sup>c</sup>

a) Departamento de Física, ISPJAE, La Habana, Cuba; oalmora89@gmail.com

b) División ENERMAT, IMRE y Facultad de Física, Universidad de la Habana, La Habana, Cuba; vaillant@fisica.uh.cu

c) INFN-Departamento de Física, Universidad de Parma, Parma, Italia; alessio.bosio@unipr.it

† autor para la correspondencia

PACS: Thin films electrical properties of, 73.61.Ga; Thin film III-V and II-VI solar cells, 88.40.jm; Deep energy levels, 71.55.-l; Defect levels bulk matter, 71.55.-l.

El CdTe es un semiconductor tipo II-VI que presenta gap directo cuyo valor ha sido reportado entre 1.44-1.56 eV ( $\lambda = 861-795 \text{ nm}$ ) [1-3]. Aprovechando estas características se diseñaron las celdas de CdTe/CdS, cuya estructura consiste en la superposición de una secuencia de capas finas sobre un sustrato. En esta secuencia la juntura p-n se forma entre una película de CdS tipo-n y la capa absorbente de CdTe tipo-p. Pero independientemente de los muchos factores que influyen en el funcionamiento de estas celdas, para la obtención de dispositivos de alta eficiencia hay un paso tecnológico que se hace imprescindible: el tratamiento térmico (TT) en presencia de Cl.

En este trabajo se presenta un estudio sobre celdas de CdTe cuyo TT (ver [4-6]) se desarrolla íntegramente en fase vapor. La metodología para tal TT consiste en el calentamiento de la estructura en presencia del gas HCF<sub>2</sub>Cl durante períodos en el orden de los minutos. Para reevaporar posibles restos de CdCl<sub>2</sub> se aplica vacío, dejando la superficie del CdTe lista para el crecimiento de la capa del contacto posterior. Un estudio de niveles profundos en celdas fabricadas con este tratamiento térmico no ha sido realizado con anterioridad.

Las celdas fabricadas con este TT son caracterizadas por Espectroscopia de Transientes de Niveles Profundos (DLTS) para observar los niveles de trampa presentes en el CdTe. Esta técnica en esencia consiste en aplicar una secuencia de pulsos cuadrados a la muestra tipo diodo y medir los transientes de capacidad resultantes en función de la temperatura (ver en detalles en [7, 8]). Estos cambios de capacidad son el efecto del cambio de densidad de carga espacial y, por lo tanto, del ancho W de la zona de empobrecimiento. Midiendo la capacidad en tiempos  $t_1$  y  $t_2$  a partir de que se aplica el voltaje en inversa VR en una rampa de temperatura, obtenemos una señal  $S(T) = C(t_2) - C(t_1)$ , que es la señal DLTS

deseada. Para ciertos valores de temperatura  $T_{S_{max}}$  la señal  $S(T_{S_{max}})$  tiene un máximo característico de un nivel de trampa cuya constante de emisión de electrones (huecos) es  $e_n$  ( $e_p$ ). A la  $T_{S_{max}}$  del pico de  $S(T)$ ,  $e_n(T_{S_{max}})$  ( $e_p(T_{S_{max}})$ ) se iguala a  $e_{rw}$  (ratewindow) que viene dada por la ecuación 1. Para cada selección de los tiempos  $t_1$  y  $t_2$  que definen una  $e_{rw}$  habrá una  $T_{S_{max}}$  correspondiente.

$$e_{rw} = \frac{\ln(t_2/t_1)}{t_2 - t_1} \quad (1)$$

Evaluando  $e_n$  ( $e_p$ ) en  $T_{S_{max}}$ , igualando a  $e_{rw}$ , haciendo las transformaciones correctas y adimensionalizando, se puede graficar  $\ln(e_{rw}/T_{S_{max}}^2)$  en función de  $1/kT_{S_{max}}$  para distintos pares ( $e_{rw}$ ,  $T_{S_{max}}$ ) y realizar un ajuste lineal. La pendiente y el intercepto del ajuste permiten el cálculo de la profundidad de la trampa  $E_T$  y la sección eficaz de captura  $\sigma_n$  ( $\sigma_p$ ) respectivamente.

Por otro lado, a partir de la altura de los picos  $S_{max}$  de la señal DLTS se puede calcular la concentración de trampas  $N_T$  según la expresión 2.

$$N_T = \frac{2S_{max}}{C(0)} N_e \quad (2)$$

Aquí  $C(0)$  es la capacidad de la juntura bajo la polarización en inversa VR en estado de equilibrio y  $N_e$  es la densidad de portadores mayoritarios. Esta concentración  $N_e$  efectiva fue evaluada a partir del cálculo de la concentración aparente de portadores por caracterización capacidad-voltaje (C-V) (ver [3, 9 -11]). Las mediciones de DLTS en celdas de CdTe/CdS han sido ampliamente extendidas bajo la consideración de que la región de carga espacial está contenida solo dentro de la película de CdTe [12-15]. De esta manera los defectos del

CdTe han sido caracterizados atendiendo a las tres magnitudes que se obtienen por la DLTS:  $E_T$ ,  $\sigma$  y  $N_T$ .

Las celdas estudiadas fueron fabricadas sobre vidrios tipo soda-lime de 2.5 cm<sup>2</sup>. La secuencia de películas depositadas fue ITO/ZnO/CdS/CdTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Mo. Para el TT, la estructura fue ubicada en la cámara del horno antes de crecer el contacto posterior, y la temperatura se estabilizó en torno a los 400°C. Luego se introdujo la composición de HCF<sub>2</sub>Cl con 20-100 mbar. Después de entre 2 y 10 minutos de TT, se practicó vacío durante 10 minutos. Las celdas obtenidas reportaron eficiencias de 10.6 - 13.3% con áreas activas de 1.57-1.74 cm y espesores de 10-15 μm.

La caracterización experimental por DLTS fue hecha con un Polaron S4600 Modular DLTS System, que cuenta con un capacitómetro Boonton 72B. Complementando el sistema se utilizaron un ISM 110 de la Gantner Instruments, un multímetro Keithley 2001 y se desarrolló un software de automatización con LabView 7.1. Las rampas de temperatura se hicieron enfriando a velocidades de 0.05 K/s entre 325 K y 100 K (más sobre el proceso de caracterización, ver [9]).

Las curvas de señal DLTS ( $S(T)$ ) obtenidas y el correspondiente gráfico Arrhenius de  $\ln(e_{rw}/T_{Smax}^2)$  en función de  $1/kT_{Smax}$  se muestran en las figuras 1 y 2 respectivamente para una celda estudiada. El máximo reportado sugiere la presencia de una trampa de huecos (a las bajas temperaturas) y el mínimo otra de electrones (a las altas temperaturas), aunque la forma ensanchada de estos picos podría significar que los máximos responden a un conjunto de niveles estrechamente separados entre sí.

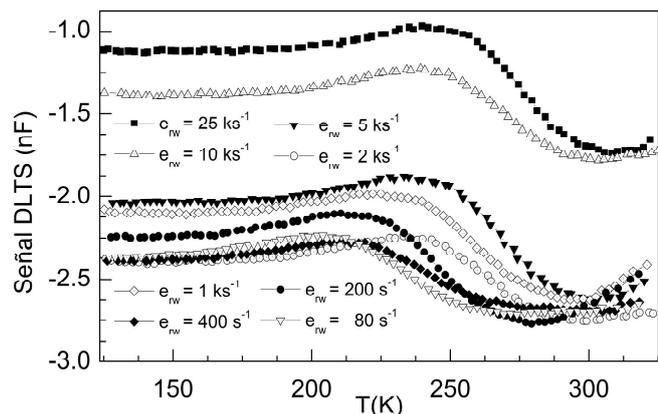


Figura 1. Mediciones de DLTS para una celda estudiada.

Los resultados del cálculo de  $E_T$  y  $\sigma$  se muestran también en la figura 2. La trampa del nivel aceptor pudiera asociarse con la presencia de vacancias de Cd doblemente ionizadas ( $V_{Cd}^{2-}$ ) [15 - 17]. Este tipo de defecto es típico y predominante en el CdTe; la concentración de  $V_{Cd}$  define la conductividad del CdTe y por lo tanto el funcionamiento del dispositivo. Por otro lado, la trampa de electrones pudiera asociarse con las vacancias de Te simplemente ionizadas ( $V_{Te}^+$ ) [15, 18]. Este tipo de nivel

donor cuando se presenta tan profundo ha sido considerado de importante efecto para la reducción de la vida media de los portadores minoritarios [19, 20].

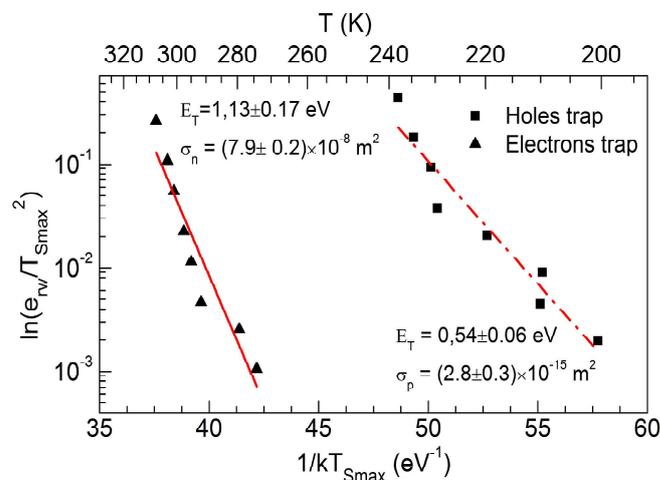


Figura 2. Gráfico Arrhenius de la constante de emisión en función de la temperatura.

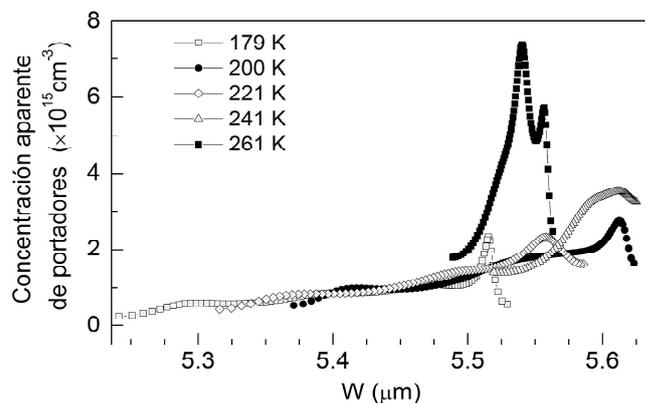


Figura 3. Gráfico de concentración de portadores en función del ancho de la zona de empobrecimiento medido respecto a la junta de CdTe/CdS.

En el CdTe las  $V_{Cd}$  y  $V_{Te}$  son propensas a manifestarse como superficies de grano con ausencia de Cd y Te [21]. Esto durante el crecimiento y el TT favorece la formación del ternario  $CdS_xTe_{1-x}$  en la interfaz principal que mejora las propiedades de transporte en la heterojuntura. Por otro lado, es de esperar que gradualmente en las regiones de la capa de CdTe más alejadas de la junta las  $V_{Te}$  sean ocupadas por átomos de Cl ( $Cl_{Te}$ ) durante el TT. Este defecto extrínseco con la  $V_{Cd}$  tiende a formar el complejo raso (shallow) aceptor  $V_{Cd}-Cl_{Te}$  que hace más tipo-p el CdTe [19] optimizando el contacto posterior. La no detección de este complejo pese a la presencia de  $V_{Cd}$  y  $V_{Te}$  puede estar asociada a la diferencia entre los espesores de las capas de CdTe (10-15 μm) y sus regiones de empobrecimiento (4.0-5.5 μm).

En la figura 3 se muestran las curvas de concentración aparente de portadores en función del ancho de la región de carga espacial  $W$  calculadas a partir de las características C-V de la celda. Los valores calculados arrojan un orden de magnitud de las concentraciones de trampas de  $10^{15}$  cm<sup>-3</sup> con una tendencia al aumento con la temperatura.

El estudio presentado arrojó la presencia de dos niveles de trampa para celdas de CdTe/CdS fabricadas con TT en fase vapor: uno asociado en buena aproximación a  $V_{Cd}$  y otro a  $V_{Te}$ . La presencia de estas vacancias puede significar que el TT utilizado es susceptible a mayor optimización. El objetivo en este sentido sería garantizar el aumento de la pasivación de ambos defectos en función de la formación del ternario  $CdS_xTe_{1-x}$ , en la interfaz, y de los complejos aceptores  $V_{Cd}-Cl_{Te}$ , principalmente en la región próxima al contacto posterior.

---

[1] P. Lemasson, Solid State Communications Elsevier, 43(8), 627 (1982).  
 [2] R. H. Bube, Photovoltaic Materials (Imperial College Press, London, 1998), pp. 135-183.  
 [3] J. Poortmans & V. Arkhipov, Thin Film Solar Cells Fabrication, Characterization and Applications (John Wiley & Sons Ltd, England, 2006) pp. 277-324.  
 [4] N. Romeo et al., 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1857, 2006.  
 [5] L. Vaillant et al., Thin Solid Films, 516, 7075 (2008).

[6] L. Vaillant, "Sobre las propiedades optoelectrónicas de celdas solares de CdTe/CdS", Tesis de Doctorado, Universidad de la Habana, Cuba, 2008.  
 [7] C. T. Sah et al., Solid-State Electronics, 13, 759 (1970).  
 [8] D. V. Lang, Journal of Applied Physics, 45(7), 3023 (1974).  
 [9] O. Almora, "Caracterizaciones eléctricas de celdas fotovoltaicas de CdTe/CdS", Tesis de Diploma, Universidad de la Habana, Cuba, 2013.  
 [10] S. M. Sze & Kwok K. Ng, Physics of semiconductor devices, 3rd Ed. (John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2007), pp. 96-98.  
 [11] S. H. Demtsu & J. R. Sites, Thin Solid Films, 510, 320 (2006).  
 [12] S. A. Ringel et al., J. Appl. Phys. 70(2), 881-889 (1991).  
 [13] V. Komin et al., IEEE, 0-7903-5772-8 676-679 (2000).  
 [14] A. Balcioglu et al., J. Appl. Phys., 88(12), 7175 (2000).  
 [15] V. Komin et al., IEEE, 0-7803-7471-1 736-739 (2002).  
 [16] A. E. Rakhshani & Y. Makdisi, Physics State Solid (a), 179, 159 (2000).  
 [17] X. Mathew, Solar Energy Materials & Solar Cells, 76, 225 (2003).  
 [18] D. M. Hofman et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 380, 117 (1996).  
 [19] T. A. Gessert et al., Thin Solid Films 535, 237 (2013).  
 [20] S. H. Wei & S. B. Zhang, Phys. Rev. B 66, 155211 (2002). [21] J. Wang et al., Surf. Interface Anal., 44, 434 (2012).