

# Influencia del tratamiento térmico con $\text{CdCl}_2$ sobre las características finales de las celdas solares $\text{CdS}/\text{CdTe}$ procesadas por transporte de vapor en espacio cercano

O. Vigil-Galán, G. Santana-Rodríguez<sup>a,b</sup>, J. Vidal-Larramendi<sup>a</sup>, G. Contreras-Puente, R. Mendoza-Perez y M. Hernández-Bojórquez

*Escuela Superior de Física y Matemáticas, Instituto Politécnico Nacional UPA  
López Mateos, Edif. 9, 07738 México, D. F., México,  
e-mail: gerardo@esfm.ipn.mx.*

A. Morales-Acevedo  
*CINVESTAV-IPN, Departamento de Ingeniería Eléctrica,  
Ave. IPN N° 2508, 07360 México, D.F.,  
e-mail: amorales@gasparin.solar.cinvestav.mx*

Recibido el 15 de enero de 2003; aceptado el 10 de febrero de 2003

En este trabajo presentamos un estudio sobre la influencia de tratamientos térmicos con  $\text{CdCl}_2$  sobre las características de las celdas solares de  $\text{CdS}/\text{CdTe}$ . En particular, la corriente de corto-circuito ( $I_{sc}$ ), el factor de llenado (FF) y el voltaje a circuito abierto ( $V_{oc}$ ) son reportados y discutidos en función de dichos tratamientos. Se muestra que el tratamiento térmico mejora apreciablemente el voltaje de circuito abierto y el factor de llenado de las celdas.

*Descriptores:* Celdas solares; tratamientos térmicos.

In this paper we present a study on the influence of  $\text{CdCl}_2$  thermal annealing on the characteristics of  $\text{CdS}/\text{CdTe}$  solar cells. Particularly the short circuit current ( $I_{sc}$ ), the fill factor (FF) and the open circuit voltage ( $V_{oc}$ ) are reported and discussed as a function of the annealing conditions. We show that the annealing improves substantially the open circuit voltage and the fill factor of the cells.

*Keywords:* Solar cells; thermal annealing.

PACS: 84.60.Jt; 07.20.-h; 44.60.+k

## 1. Introducción

Las celdas solares policristalinas del tipo  $\text{CdS}/\text{CdTe}$  han sido estudiadas por más de 30 años, de forma que se han obtenido incrementos continuos de la eficiencia de conversión de estos dispositivos. Teóricamente, para este tipo de celdas solares, en condiciones de iluminación AM1.5, se pueden obtener densidades de corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ) de 27 a 28  $\text{mA}/\text{cm}^2$  y voltajes de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) mayores a 880 mV con eficiencias de más de 19% [1]; sin embargo, en la práctica sólo se han podido llegar hasta el 16.5% de eficiencia a nivel de celdas de laboratorio con sofisticados procesos tecnológicos [2].

En otras palabras, la eficiencia de las celdas solares de  $\text{CdS}/\text{CdTe}$  puede mejorarse, para lo cual varios aspectos deben ser tomados en cuenta: efectos de las fronteras de grano, discontinuidades de las bandas y estados interfaciales en la hetero-unión, resistencia serie debida a la resistividad de las películas constituyentes del dispositivo y de los contactos, interdifusión de S en el  $\text{CdTe}$  y de Te en el  $\text{CdS}$  durante el depósito del  $\text{CdTe}$  sobre el  $\text{CdS}$ , causando la formación del compuesto ternario  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ , difusión de impurezas desde el vidrio conductor y desde los contactos hacia la unión, morfología de las superficies, etc.

En particular, las características de las celdas solares  $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$ , con capas de  $\text{CdS}$  y de  $\text{CdTe}$  depositadas por

varias técnicas tales como depósito por baño químico (CBD), transporte de vapor en espacio cercano (CSVT), electrodepósito, rocío químico, evaporación térmica en vacío y Pulverización catódica reactiva (*Sputtering*) han sido ampliamente estudiadas y discutidas en la literatura [3,4]. También se ha mostrado que los tratamientos térmicos con  $\text{CdCl}_2$  mejoran las propiedades físicas de los materiales ventana ( $\text{CdS}$ ) y absorbente ( $\text{CdTe}$ ), en dependencia del tipo de tratamiento y del método de crecimiento utilizado [5].

En el caso particular de tratamientos térmicos con  $\text{CdCl}_2$  se produce un recrecimiento de los cristallitos, lo cual conlleva a una redistribución del tamaño y número de los mismos, así como a la pasivación de las fronteras de grano, y a un efecto de *gettering* de impurezas producido por la presencia del cloro. El efecto combinado del tratamiento térmico en  $\text{CdCl}_2$  y la iluminación en la celda produce una disminución de las barreras de potencial intragranos que se refleja en la disminución de la resistividad de las películas [6, 7]. Este efecto en las fronteras de grano de las películas que conforman el dispositivo, determinan cambios importantes en los parámetros macroscópicos de las celdas solares fabricados con dichas capas.

En un trabajo precedente se reportó por nuestro grupo una eficiencia del 8% en celdas solares procesadas completamente por la técnica de HW-CSVT [8]. En este trabajo estudiamos la influencia de los tratamientos térmicos de  $\text{CdCl}_2$  en

las propiedades de películas delgadas de CdS crecidas por CSVT y su influencia en las propiedades de las celdas solares del tipo CdS/CdTe fabricadas mediante el depósito del CdS y el CdTe por la técnica de CSVT.

## 2. Desarrollo experimental

La estructura de las celdas solares desarrolladas en este trabajo se muestra en la Fig. 1. Estas celdas fueron procesadas por la técnica CSVT para el depósito tanto de las capas de CdS como de CdTe. Los substratos empleados consistieron en vidrios conductores soda-lima del tipo LOF (*Libbey Owens Ford*) de 3 mm de espesor y 8 ohms/cuadro (vidrio-SnO<sub>2</sub>:F), los cuales son sometidos a una limpieza química antes del depósito del CdS, consistente en un lavado en agua caliente con detergente y un desengrase con acetona y alcohol isopropílico.

La estructura del equipo para el depósito de las películas consiste en dos bloques de grafito (substrato y fuente) que se encuentran separados a una distancia de 3 mm, las muestras tienen dimensiones de 2.5×2.5 cm. Para el sensado de la temperatura de los bloques de grafito se utilizaron termopares Chromel-Alumel tipo k y medidores marca Celsius Mod. THP48. El depósito de las películas de CdS y CdTe por CSVT se realizaron bajo las siguientes condiciones:

- Para CdS: temperatura de la fuente, 725°C; temperatura del substrato, 500°C.
- Para CdTe: temperatura de la fuente, 650°C; temperatura del substrato, 500°C.

En ambos casos se utilizaron polvos de 99.999 % de pureza. La presión base fue de  $8 \times 10^{-6}$  Torr y la presión parcial del gas en la cámara de 100 mTorr para ambos depósitos. En el caso de CdS el gas portador fue Ar. En el caso del CdTe los crecimientos se realizaron en atmósfera de O<sub>2</sub> con una

presión parcial de 50 mTorr y Ar con una presión parcial de 50 mTorr. Otros detalles experimentales aparecen descritos en anteriores publicaciones [6,7]

Sobre las películas de CdS obtenidas y antes del crecimiento del material absorbente, en unas se depositó una película de CdCl<sub>2</sub> de 200 nm también por CSVT y en otras no se depositó CdCl<sub>2</sub>, dándoles posteriormente un tratamiento térmico de 400°C por 30 minutos en aire a todas con y sin capa de CdCl<sub>2</sub>. La morfología de las películas fue estudiada usando un microscopio de fuerza atómica (AFM) del tipo Auto Probe Model CP Park Scientific. La transmisión óptica en las películas delgadas de CdS fue obtenida usando un espectrofotómetro de doble haz del tipo UV-VIS Shimadzu 3101 PC. Los espesores fueron medidos por perfilometría utilizando un perfilómetro modelo Dektak-IIA. Posteriormente de analizar las propiedades de las películas de CdS depositadas y previa limpieza en agua caliente e isopropílico, se siguió con el depósito de CdTe por CSVT, el cual fue sometido a un tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub> similar al descrito para el CdS. Finalmente se procedió al depósito de los contactos metálicos. Los contactos sobre el CdTe fueron hechos evaporando Cu (50Å) y Au (300Å) con un tratamiento térmico de 200 °C durante 15 minutos en argón.

Las celdas solares fueron estudiadas a través de las características I-V en oscuridad, bajo iluminación (100 mW/cm<sup>2</sup>) y se les midió la respuesta espectral.

## 3. Resultados y discusión

En la Fig. 2 se muestra el efecto del tratamiento térmico con y sin CdCl<sub>2</sub> sobre la morfología de las películas de CdS crecidas por la técnica de CSVT. Como se aprecia en esta figura, este tratamiento térmico influye en el tamaño, forma y distribución de los cúmulos de granos, con una tendencia al crecimiento de unos a expensas de la desaparición de otros. En las aplicaciones fotovoltaicas es de vital importancia la disminución de la porosidad (regiones negras en ambas fotografías AFM) de las películas. Estos poros determinan la posibilidad de difusión de elementos metálicos desde los contactos posteriores hacia el vidrio conductor, lo que genera microcortocircuitos que degradan el voltaje a circuito abierto y el factor de llenado. En la literatura especializada suele hablarse en términos del aumento del tamaño de grano como un elemento de mejoramiento morfológico de las películas. En nuestra opinión, además de este aspecto, es necesario tener en cuenta el área efectiva ocupada por la película granulada sobre el substrato en el cual crece, factor que podemos definir como el área ocupada por los granos o cúmulos respecto al área total disponible. A partir de las fotografías de AFM es posible medir este parámetro en las películas analizadas. Para las películas estudiadas de CdS, el área ocupada aumenta del 65 al 79 % después de recibir el tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub>.

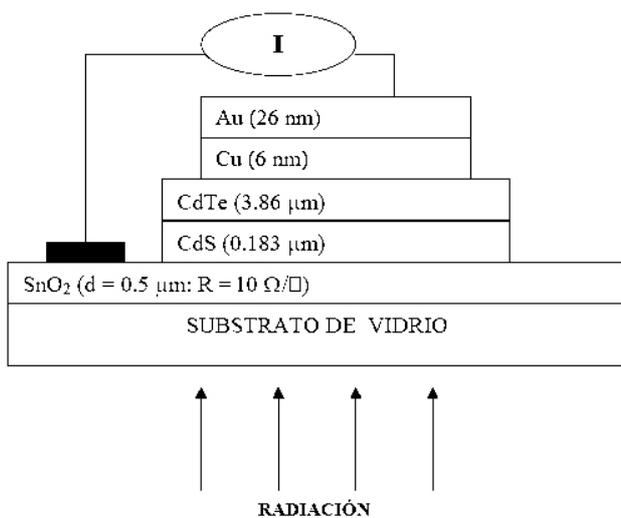


FIGURA 1. Esquema que muestra la estructura típica de la superestructura del tipo CdS/CdTe.

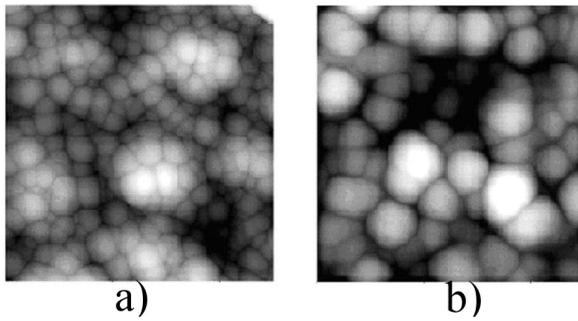


FIGURA 2. Fotografías de AFM de capas de CdS crecidas por CSVT: a) Muestra sin tratamiento con  $\text{CdCl}_2$ , b) Muestra tratada térmicamente con  $\text{CdCl}_2$ .

La densidad óptica, obtenida a partir de los espectros de transmisión de las películas sin tratar y tratadas con  $\text{CdCl}_2$ , se muestran en la Fig. 3. En esta figura también se muestra la derivada de la densidad óptica respecto a la energía de los fotones incidentes. El valor de la banda prohibida experimenta un ligero cambio en su valor, pasando de 2.45 eV en la muestra no tratada a 2.46 eV en la muestra tratada, lo cual nos dice que el ancho de banda prohibida del CdS no es afectado por este tipo de tratamiento. También se observa un segundo pico a 2.544 eV, que representa el desdoblamiento espín-órbita en la banda de valencia. Este desdoblamiento es característico de la interacción con el potencial cristalino de baja simetría asociado a la fase hexagonal del CdS en comparación con una fase cúbica de alta simetría [9].

Una curva típica de la característica I-V bajo iluminación de nuestras celdas tratadas y sin tratar con  $\text{CdCl}_2$  se muestran en la Fig. 4, donde se pueden apreciar las diferencias en el  $V_{oc}$  y factor de llenado de los dispositivos. En la Tabla I se comparan los parámetros de las celdas solares fabricadas con películas delgadas de CdS, sin y con tratamiento de  $\text{CdCl}_2$  (ST Y TT respectivamente). Como se puede apreciar en la Tabla I, ocurren cambios apreciables en todos los parámetros macroscópicos de la celda solar, los más importantes son el  $V_{oc}$  y el FF. El incremento en  $V_{oc}$  es del orden de 18 % mientras que en el FF es de cerca del 20 %, sin un cambio apreciable de la corriente de corto circuito (5 %), para las celdas

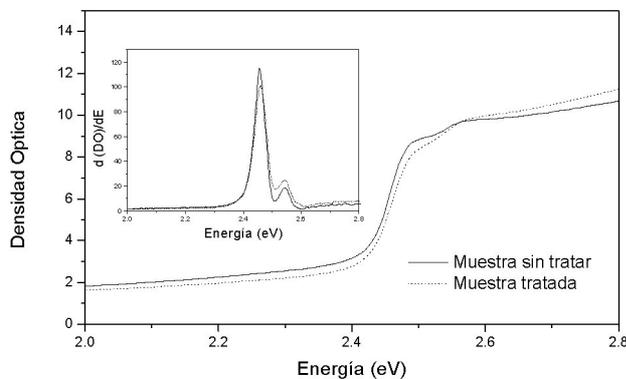


FIGURA 3. Espectro de la densidad óptica de las películas de CdS tratadas y sin tratamiento térmico con  $\text{CdCl}_2$ .

TABLE I. TComparación de los parámetros medidos bajo iluminación en las celdas solares con y sin tratamiento térmico de la capa de CdS en  $\text{CdCl}_2$ .

	Esesor (nm) CdS	Esesor ( $\mu\text{m}$ ) CdTe	Voc (mV)	Isc ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	FF (%)
ST	103	2.92	618	23.04	55.3
TT	100	2.92	713	24.12	70.3

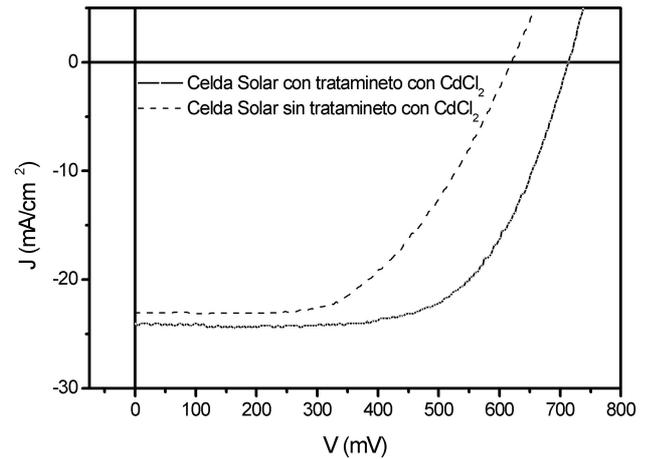


FIGURA 4. Característica I-V de las celda con y sin tratamiento con  $\text{CdCl}_2$  fabricada sin capa antireflejante ( $T = 300 \text{ K}$ , intensidad luminosa =  $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ )

solares con tratamiento respecto de aquellas sin el mismo. Esto, a su vez, implica que gracias al TT en  $\text{CdCl}_2$  se disminuyen la corriente de saturación y la resistencia serie del dispositivo, al mismo tiempo que aumenta la resistencia paralelo gracias a la compactación de la película, lo que evita la creación de microcortocircuitos.

Nótese que el tratamiento en  $\text{CdCl}_2$  puede favorecer la interdifusión en la heterounión con la formación del compuesto ternario  $\text{Cd}_x\text{Te}_{1-x}$ , el cual podría causar la disminución de la discontinuidad en la banda de conducción con la correspondiente disminución del ancho y altura de la barrera que se forma, producto del desacople reticular entre el CdS y Cd-Te. Esto puede ayudar a un aumento en la corriente de corto circuito y al aumento en el voltaje de circuito abierto. Este resultado se debe a que cuando la película es tratada térmicamente con  $\text{CdCl}_2$  el CdS, además de presentar menos poros, aumentar el tamaño de los granos con la consecuente disminución de sus fronteras, queda más enriquecido en azufre que las películas de CdS que son tratadas directamente al aire. Esto último favorece más la formación del ternario en las tratadas con  $\text{CdCl}_2$  que en las no tratadas, con la correspondiente implicación en los parámetros macroscópicos de los dispositivos. Sin embargo, esto es algo que tendrá que estudiarse con cuidado en el futuro.

Otros parámetros de interés en las propiedades de una celda solar son los relacionados con las propiedades del diodo, es decir los valores de la corriente de saturación inversa y el llamado factor de idealidad del diodo.

Para una unión ideal iluminada, la relación I-V es del tipo

$$I = I_0 \left( e^{\frac{qV_f}{nkT}} - 1 \right) - I_{SC}$$

$$\Rightarrow I_{SC} = I_0 \left( e^{\frac{qV_{OC}}{nkT}} - 1 \right). \tag{1}$$

O sea que la relación entre  $I_{SC}$  y  $V_{OC}$  bajo iluminación, idealmente es la misma que la relación entre I y V en oscuridad. Así, a partir de la Ec. (1) se obtiene

$$\ln(I_{SC}) = \ln(I_0) + qV_{OC}/(nkT). \tag{2}$$

A partir de la expresión (2) observamos que un gráfico de  $\ln(I_{SC})$  en función de  $V_{OC}$  es una línea recta de pendiente  $q/(nkT)$  e intercepción  $\ln(I_0)$ ; es decir que pueden ser determinados el factor de idealidad del diodo  $n$  y la corriente de saturación inversa  $I_0$ . Estos valores correspondieron para nuestra mejor celda a  $8.4 \times 10^{-9} A$  y 1.9 para  $I_0$  y  $n$ , respectivamente. Un valor de  $n$  cercano a 2 puede indicar que el transporte en oscuridad está limitado por la recombinación en la región de carga espacial, pero un estudio más detallado de I-V a varias temperaturas es necesario para establecer esto con más precisión.

Para concluir este trabajo, presentamos en la Fig. 5 la respuesta espectral relativa de las celdas con y sin tratamiento con  $CdCl_2$ . La respuesta espectral en el ultravioleta y parte del visible del espectro corresponden a la contribución del material ventana, en este caso la película del CdS. Esta región es afectada directamente por el espesor del CdS. La región intermedia entre los 500 y los 750 nm, donde la respuesta es prácticamente plana, corresponde principalmente a la absorción en la zona de carga espacial del dispositivo, dado que la eficiencia cuántica interna es máxima en esa región donde existe el campo eléctrico de la unión. Finalmente, la región entre 750 y 950 nm corresponde a la absorción en el CdTe. Como se puede observar, la respuesta en las longitudes de onda corta es mejor en el caso de las celdas tratadas con  $CdCl_2$ , debido fundamentalmente a su influencia en la formación del ternario y por consiguiente a una mayor zona de carga espacial.

A partir del inverso de la respuesta espectral en función del inverso del coeficiente de absorción del CdTe en la región del infrarrojo (750 y 950 nm), se puede estimar el valor de la longitud de difusión efectiva de los portadores minoritarios en la base del dispositivo, como se ilustra en la Fig. 5b. El valor de este parámetro en nuestro caso resultó:  $L_n = 0.49 \mu m$ . Este valor es típico para materiales crecidos por la técnica de CSVT [8].

#### 4. Conclusiones

Hemos mostrado que el tratamiento térmico en  $CdCl_2$  de celdas solares del tipo CdS/CdTe construidas por la técnica de

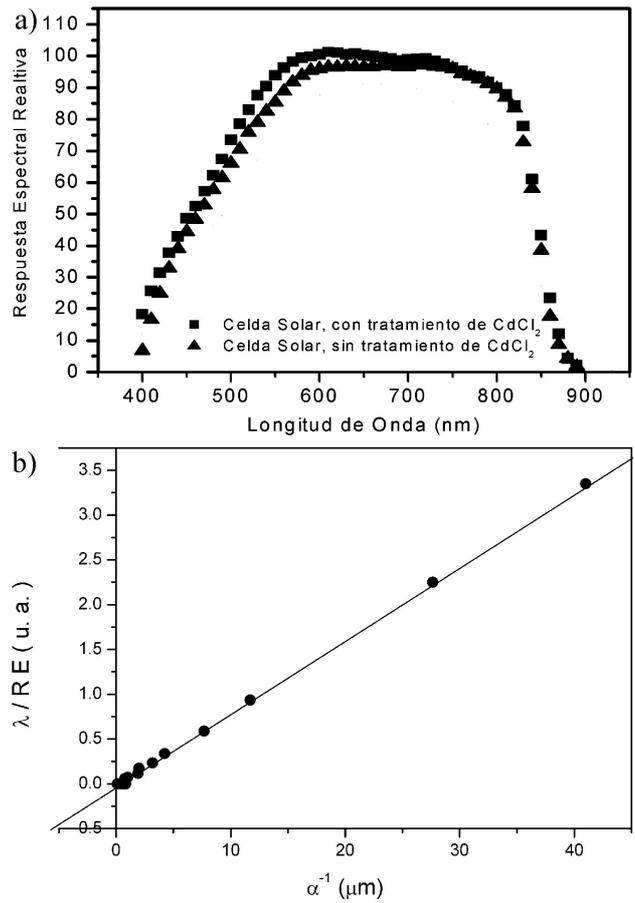


FIGURA 5. a) Curva típica de la eficiencia cuántica espectral para las celdas con y sin tratamiento con  $CdCl_2$ . (b) Inverso de la Respuesta Espectral relativa en función del inverso del coeficiente de absorción del CdTe.

HW-CSVT es beneficioso en el mejoramiento de los parámetros eléctricos de las celdas. En particular este tratamiento produce cambios en los parámetros microscópicos de las películas de CdS y CdTe, tales como tamaño de grano y cubrimiento, los cuales se reflejan directamente en los parámetros macroscópicos de las celdas solares. En particular hemos mostrado que se mejora apreciablemente el voltaje de circuito abierto y el factor de llenado, debido a la reducción de la corriente de saturación y de la resistencia serie, así como un incremento de la resistencia de fuga (paralelo). Igualmente se ha determinado que en celdas solares tratadas térmicamente en  $CdCl_2$  aumentan su respuesta espectral para el rango de las longitudes de ondas cortas y se determinó el valor de la longitud de difusión efectiva de los electrones en la base es de  $0.49 \mu m$ , el cual se considera un buen valor para el caso de películas policristalinas de CdTe crecidas por CSVT.

#### Agradecimientos

Este proyecto ha sido parcialmente financiado por CONACYT, y 2 de los autores agradecen a COFAA-IPN y al CLAF en México por el financiamiento parcial de sus estancias en el IPN.

- 
- <sup>a</sup>. Instituto de Investigación en Materiales, UNAM, Apartado postal 70-360, 04510, México D.F., México.
- <sup>b</sup>. Dirección permanente: Facultad de Física e IMRE, Universidad de la Habana, San Lázaro y L, Vedado, Ciudad de la Habana, C.P.10400, Cuba.
1. C. Menezes, C. Fortmann y S. Casey, *J. Electrochem Soc.* **132** (1985) 706.
  2. X. Wu *et al.*, *Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Munich, Germany, October 22–26, 2001, p. 995.
  3. M.S. Shur *et al.*, *Solid-State Electron* **46** (2002) 1417.
  4. H. Oumous y H. Hadiri, *Thin Solid Films* **386** (2001) 87.
  5. H.R. Moutinho *et al.*, *Thin Solid Films* **436** (2003) 175.
  6. G. Contreras-Puente *et al.*, *Thin Solid Films* **387** (2001) 50.
  7. O. Vigil-Galan *et al.*, *J. Appl. Phys.* **90** (2001) 3427.
  8. M. Tufiño-Velázquez *et al.*, *Rev. Mex. Fís.* **44** (1998) 589.
  9. J. Britt y C. Ferekides, *Appl. Phys. Lett.* **62** (1992) 2851.