

**ESTUDIO DE PROPIEDADES ÓPTICAS Y CRISTALOGRÁFICAS DE
PELÍCULAS DELGADAS DE CdS DEPOSITADAS SOBRE SUSTRATOS
DE SnO₂ Y VIDRIO.**

L. M. Caicedo, L. C. Moreno*, G. Cediell y G. Gordillo.
Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia
*Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia
Fax: 57-1-3165135, e-mail: ggordill@ciencias.unal.edu.co

RESUMEN.

Se presentan resultados de los estudios de las propiedades ópticas y cristalográficas de películas delgadas de CdS, depositadas por los métodos de evaporación y CBD (Chemical Bath Deposition) sobre sustratos de vidrio y de SnO₂, (depositado por el método de atomización pirolítica) con propiedades adecuadas para ser utilizadas como capa buffer en celdas solares basadas en CdTe.

Adicionalmente se determinaron las constantes ópticas (coeficiente de absorción, índice de refracción y gap óptico) del CdS y del SnO₂ a partir de las medidas de transmitancia espectral y de un modelo teórico que tiene en cuenta efectos de interferencia observados en los espectros de transmitancia como consecuencia de la superposición de las señales reflejadas en las interfaces del sistema sustrato/ película delgada.

Los resultados revelaron que el sistema SnO₂/CdS presenta características adecuadas para utilizarlo como ventana óptica de celdas solares.

INTRODUCCIÓN

Celdas solares de alta eficiencia han sido fabricadas usando una estructura SnO₂:F/CdS/CdTe [1]. En estos dispositivos una capa ultra delgada de CdS (60 nm) depositada por el método CBD es usada como capa de acople mecánico [2] y una capa altamente transparente y conductora de SnO₂:F depositada por el método de atomización pirolítica es usada como contacto transparente. [3]

Para poder dimensionar óptimamente las celdas solares es indispensable conocer las constantes ópticas y la estructura y constantes de red de los materiales que conforman el dispositivo, por esta razón en este trabajo se hace énfasis en el estudio tanto de propiedades ópticas como de las cristalográficas del SnO₂:F y de películas delgadas de CdS depositadas por los métodos CBD y evaporación. Estos estudios permitieron determinar las constantes ópticas, estructura cristalina y parámetros de red tanto para el CdS como del SnO₂:F.

ASPECTOS EXPERIMENTALES

DEPOSICIÓN DE LA CAPA SnO₂:F

Las películas delgadas de SnO₂:F fueron depositadas sobre sustratos de vidrio soda-lime por el método de atomización pirolítica, usando una solución de SnCl₄ (0.5M) como solución

precursora con HF (0.35M) como fuente de iones F^- y N_2 como gas de transporte. La deposición se realizó manteniendo la temperatura del sustrato en $400^\circ C$.

Estas películas de $SnO_2:F$ presentan resistividades del orden de $5 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ y transmitancias alrededor del 80%, lo cual es bastante favorable pues este material debe ser altamente transparente y conductor para poder usarlo como contacto eléctrico transparente de la celda solar. En la referencia [4] se dan detalles de la preparación del $SnO_2:F$.

PREPARACIÓN DE LA CAPA CDS.

Las películas delgadas de CdS estudiadas en este trabajo se depositaron por los métodos de evaporación y CBD. Nuestro interés es preparar este material con propiedades adecuadas para ser usado como capa de acople mecánico (capa buffer) en celdas solares, por consiguiente esta capa debe ser altamente resistiva y transparente. Como en general el CdS tiene un coeficiente de absorción α alto ($\cong 10^4 \text{ cm}^{-1}$), para que la capa de CdS sea transparente se requiere que ésta sea ultra delgada ($<100 \text{ nm}$ de espesor). Por ambos métodos se puede obtener películas delgadas de CdS con características adecuadas para ser usadas como capas buffer, sin embargo los mejores resultados se han obtenido con películas de CdS depositadas por CBD.

Para la deposición de la capa de CdS por el método CBD se usó una solución de $CdCl_2$ (0.05M) y Tiourea (0.2M) como fuentes de iones Cd^{++} y S^{2-} respectivamente y NH_4Cl (0.1M) y NH_4OH como agentes complejantes y reguladores del pH, el cual se mantuvo en 10. La temperatura de la solución durante la deposición fue de $60^\circ C$. La capa de CdS fue crecida sobre un sustrato de vidrio soda-lime mediante inmersión de éste en la solución. Con estos parámetros se consiguen tasas de deposición de alrededor de $10^{-3} \mu\text{m}/\text{min}$. Detalles del proceso de preparación por este método se dan en la referencia [5].

La deposición de las capas de CdS por el método de evaporación se realizó mediante sublimación del compuesto CdS desde un crisol de grafito calentado por la radiación proveniente de una resistencia de grafito por la cual se hace pasar una corriente de 120 A. Los parámetros de deposición que típicamente se utilizan son: temperaturas de evaporación de $1000^\circ C$ y temperatura de sustrato de $200^\circ C$. Con estos parámetros se obtienen tasas de deposición del orden de $0.5 \mu\text{m} / \text{min}$.

Las propiedades ópticas fueron estudiadas a través de medidas transmitancia espectral realizadas (en un rango comprendido entre 350 y 1000 nm) realizadas con un espectrofotómetro Oriel. La caracterización estructural fue realizada a través de medidas de difracción de rayos x con un difractómetro Phillips (PW 1820) usando la radiación K_α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) de un tubo de cobre.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

PROPIEDADES ÓPTICAS.

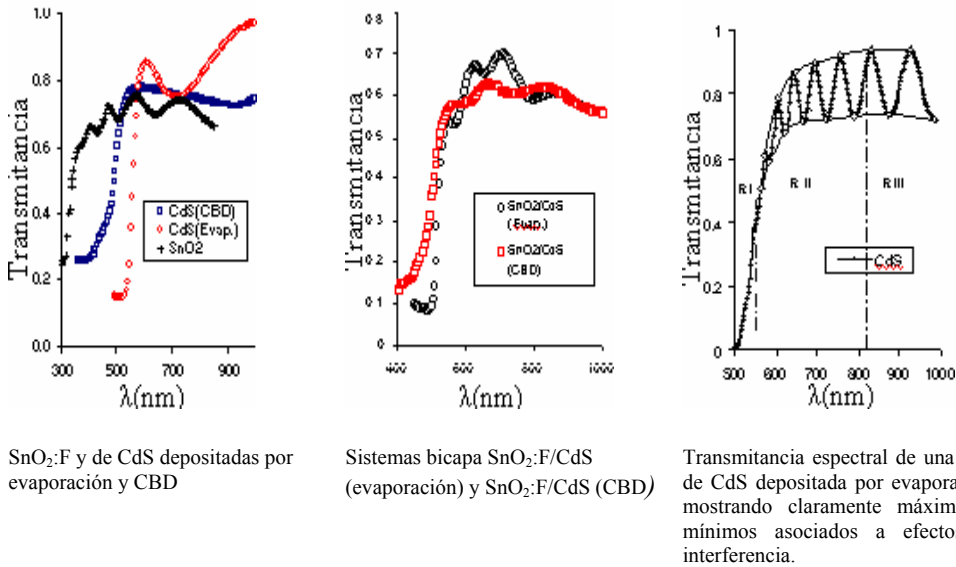


Fig 1. Curvas de transmitancia de películas delgadas

Una de las características que deben cumplir las capas de SnO₂:F y CdS y por lo tanto la bicapa SnO₂:F/CdS, es que permitan una alta transmitancia con el objeto de que un gran porcentaje de la radiación incidente sea absorbido en la capa de CdTe, para lograr un incremento significativo en la eficiencia de las celdas solares.

En la figura 1 se muestran curvas de transmitancia tanto de las películas individuales de SnO₂:F y CdS como de las respectivas bicapas SnO₂:F/CdS. Estos resultados muestran que la transmitancia final del sistema SnO₂:F/CdS está limitada por la transmitancia de la capa buffer de CdS, sin embargo la transmitancia de ambas bicapas es razonablemente alta para aplicaciones en celdas solares.

A partir de las medidas de transmitancia se pueden calcular las constantes ópticas (índice de refracción n , coeficiente de absorción α , y gap óptico E_g) de las películas delgadas de SnO₂:F y CdS utilizando un procedimiento desarrollado por Swanepoel [6]. Como para determinar las constantes ópticas por el método de Swanepoel se necesitan que las curvas de transmitancia presenten máximos y mínimos causados por efectos de interferencia constructiva y destructiva y las capas buffer de CdS no los presentan debido a que son muy delgadas, se seleccionó una película de CdS de 1.5 μ m de espesor depositada por evaporación

para determinar las constantes ópticas de este compuesto. En la figura 1 c) se muestra el espectro de transmitancia de dicha película de CdS. R I, R II son las regiones de alta y media absorción respectivamente y R III la región donde el coeficiente de absorción $\alpha = 0$. En la referencia [7] se dan detalles del procedimiento usado para calcular las constantes ópticas (n , α , E_g).

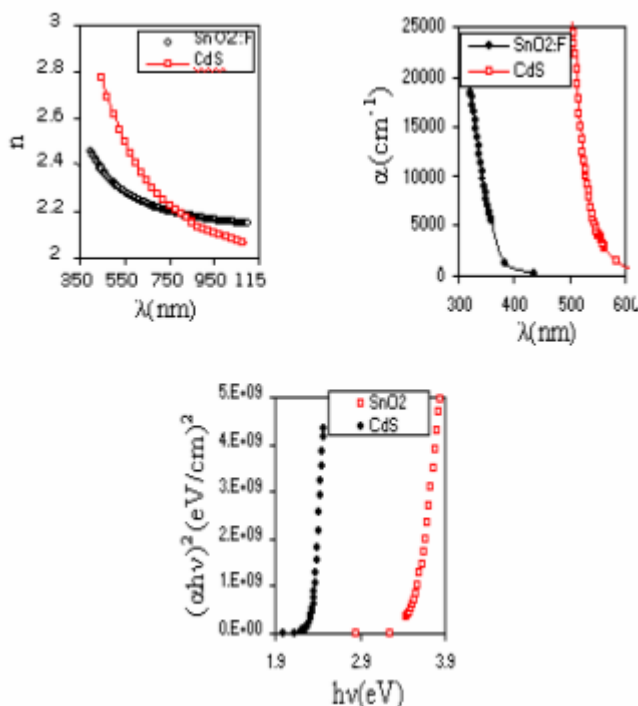


Fig 2 .Curvas de n vs λ , α vs λ , y $(\alpha h\nu)^2$ vs $(h\nu)$ correspondientes a películas delgadas de SnO₂:F y CdS depositadas por atomización pirolítica y evaporación respectivamente.

En la figura 2 se comparan curvas de n vs λ , α vs λ , y $(\alpha h\nu)^2$ vs $(h\nu)$ correspondientes a películas delgadas de SnO₂:F y CdS .De los resultados de la figura 2 se destacan los siguientes hechos:

Tanto las películas de SnO₂ como las de CdS presentan un gap directo con valores de E_g de 3.5 y 2.4 eV respectivamente.

Las curvas de n vs λ tanto del SnO₂ como del CdS obedecen a la ley de Cauchy indicando que la dispersión de fotones en estos materiales es de tipo normal.

El índice de refracción del CdS crece más rápidamente que el del SnO₂ al disminuir λ al parecer debido a que el CdS es mejor fotoconductor que el SnO₂, ya que el índice de refracción es proporcional a la conductividad eléctrica.

MEDIDAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).

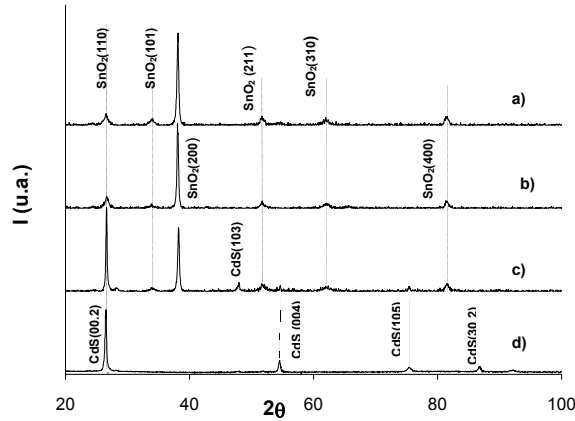


Fig. 3. Espectros de difracción de rayos x de: a) SnO₂:F depositado por atomización pirolítica, b) SnO₂:F/CdS(CBD), c) SnO₂:F/CdS(evaporación) y d) CdS depositado por evaporación

Las películas delgadas de SnO₂ y CdS y sus respectivas bicapas fueron caracterizadas a través de medidas de difracción de rayos x para determinar su estructura y sus parámetros de red. En la figura 3 se presentan los correspondientes espectros y en la tabla 1 se dan los datos de la estructura cristalina y las constantes de red. El SnO₂ crece en la fase tetragonal, preferencialmente en la dirección [200]. La película de CdS depositada por evaporación crece en la fase hexagonal independientemente del tipo de sustrato. Las películas de CdS depositadas por el método de CBD no presentan reflexiones indicando que este material crece con estructura amorfa cuando su espesor es muy delgado.

Tabla 1. Estructura cristalina y valores de la constante de red correspondientes a películas delgadas de SnO₂:F y CdS depositadas sobre sustratos de vidrio y sobre SnO₂ por evaporación y CBD.

Muestra	Método	Estructura	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
vidrio/SnO ₂	Spray	Tetragonal	4.724 ± 0.005	3.21 ± 0.03	71.6 ± 0.7
SnO ₂ /CdS	spray/CBD	Tetragonal (SnO ₂)	4.724 ± 0.002	3.23 ± 0.02	72.1 ± 0.4
		Tetragonal (SnO ₂)	4.715 ± 0.005	3.19 ± 0.04	70.9 ± 0.9
SnO ₂ /CdS	Spray/evap	Hexagonal (CdS)	4.141 ± 0.009	6.717 ± 0.006	99.8 ± 0.3
vidrio / CdS	evaporación	Hexagonal	4.123 ± 0.002	6.7296 ± 0.0009	99.07 ± 0.07

Los resultados mostraron que el tipo de sustrato sobre el cual se crece el CdS no afecta el valor de las constantes de red. Para ello se utilizó el criterio [8] siguiente: cuando un parámetro X varía de $X_1 \pm \Delta X_1$ a $X_2 \pm \Delta X_2$ se dice que ha sufrido un cambio significativo si $\Delta X > \sqrt{\Delta X_1^2 + \Delta X_2^2}$, donde ΔX es el valor absoluto de la diferencia $X_1 - X_2$.

CONCLUSIONES

Se fabricaron bicapas de SnO₂/CdS con una transmitancia espectral apropiada para ser usadas como ventanas ópticas en celdas solares de películas delgadas. La película de CdS limita la transmitancia a fotones con longitud de onda mayor de 450 nm. Las películas de CdS y SnO₂ presentan gaps directos de que 2.4 eV y 3.5 eV respectivamente. Los materiales preparados presentan dispersión normal.

Por medio de las mediciones de difracción de rayos x se encontró que la capa de CdS depositada por el método de CBD sobre sustrato de SnO₂ no presenta de picos de difracción de rayos x indicando que crece con estructura amorfa y que el CdS depositado por evaporación crece con estructura hexagonal.

RECONOCIMIENTOS: Este trabajo fue realizado con apoyo económico de la Universidad Nacional de Colombia (Cont. Dinain DI00C276 y DI00C1180) y COLCIENCIAS (Cont. · 405-2000).

REFERENCIAS

- [1]. C.S. Ferekides, D. Mariskiy, B. Tesali, D. Oman and D.L. Morel, 25th IEEE PVSC, Whashington, D.C. (1996) 751
- [2]. D. Lincot, R. Ortega, and J. Vedel. Pro. 11 th E.C. PVSEC, Montreux (1992) 988
- [3]. H. Ohyama, T. Aramoto, H. Higuchi, S. Shibusani, T. Nishio, M. Tsuji, T. Hibino, K. Okamura and M. Murozono, Proc. 26th IEEE PVSC, Anaheim, CA (1997) 343
- [4]. G Gordillo. L.C. Moreno, W. de la Cruz, P. Teheran. Thin Solid Films 252 (1994) 61.
- [5]. L.C. Moreno, J.W. Sandino, N. Hernandez and G. Gordillo. Phys. Stat.Sol. **220**, 289, (2000)
- [6]. R. Swanenpoel, J. Phys. E: Sci. Instrum., **6**(1983)1214-1222
- [7]. G. Cediel, F. Rojas, H.L. Infante, G. Gordillo. XIX Congreso Nacional de Física, Manizales (2001)
- [8]. Dening, W. E Statical adjusment of data. Wiley. N. Y 1953 p 38-40