

Influencia del gradiente de temperatura en las propiedades físicas de las películas delgadas de CdSe

L. A. Esquivel-Mendez¹, M.L. Albor-Aguilera^{1*}, M. A. González-Trujillo², R. C. Ruiz-Ortega¹, Y. Matsumoto-Kuwahara³, M. Tufiño-Velazquez¹, C. Hernandez-Vasquez²

¹ Instituto Politécnico Nacional-ESFM. Departamento de Física, U.P.A.L.M., CDMX, 07738, México.

² Instituto Politécnico Nacional-ESCOM. Departamento de Ciencias Básicas, U.P.A.L.M., CDMX, 07738, México.

³ Instituto Politécnico Nacional-CINVESTAV. San Pedro Zacatenco, México CDMX., 07360, México.

Teléfono (55) 5729-6000 Ext. 55054

*e-mail: mlalbor@ipn.mx

Resumen — El Selenuro de Cadmio (CdSe) es un compuesto semiconductor del grupo II-VI muy promisorio por sus propiedades físicas adecuadas para ser empleado en dispositivos optoelectrónicos como celdas solares. CdSe es altamente fotosensible, con brecha de energía directa adecuada de ~1.7 eV que coincide con el máximo de radiación en el rango visible del espectro solar. En este trabajo, se llevó a cabo el depósito de películas delgadas de CdSe utilizando el sistema CSVT (Close Space Vapour Transport) por sus siglas en inglés, empleando gradientes de temperatura de 100°C y 400°C en una atmósfera de Oxígeno y Argón con una presión de 100mTorr. Así mismo se llevó a cabo la caracterización morfológica, óptica y estructural de las películas delgadas de CdSe obtenidas.

Palabras Clave – CdSe, celdas solares, películas delgadas.

Abstract — Cadmium Selenide (CdSe) is a very promising group II-VI compound semiconductor due to its physical properties suitable for use in optoelectronic devices such as solar cells. CdSe is highly photosensitive, with a suitable direct energy gap of ~1.7 eV that coincides with the radiation maximum in the visible range of the solar spectrum. In this work, the deposition of CdSe thin films was carried out using the CSVT (Close Space Vapor Transport) system, using temperature gradients of 100°C and 400°C in Oxygen and Argon atmosphere with a pressure of 100mTorr. On the other hand, the morphological, optical and structural characterization of CdSe thin films was analyzed.

Keywords — CdSe, solar cells, thin films.

I. INTRODUCCIÓN

En la tecnología de las celdas solares del tipo CdS/CdTe, ha sido un reto mejorar el desempeño fotovoltaico de los dispositivos, la eficiencia record hasta el momento es de 22.1% a nivel laboratorio, por First Solar [1].

Se han estudiado, diversos problemas en la interfase de la heterounión CdS/CdTe, lo que produce un proceso de interdifusión lo que promueve la formación de compuestos ternarios como es el CdS_{1-y}Te_y en la región del material ventana que es altamente defectuoso y fotoinactivo, provocando una región parasita en el rango de los 300 a los 525 nm en la región ultravioleta-visible del espectro

electromagnético; limitando el Factor de Llenado debido a una carente colección de voltaje a circuito abierto [2].

Una alternativa a este problema es la incorporación de Selenio en la heterounión CdS/CdTe. Se ha reportado que, incorporando Selenio a las estructuras de las celdas solares de película delgada, se observa una mejora en la respuesta eléctrica de estos dispositivos fotovoltaicos, debido a que el Selenio presenta un menor desajuste en la red con el Teluro que con el azufre, logrando que el selenio se difunda en el CdTe. Una forma segura de introducir Se es utilizando una película delgada de Selenuro de Cadmio (CdSe) ya que al ser un compuesto es menos tóxico y peligroso que utilizar vapores de Selenio o ácidos de selenio, como lo hacen diferentes investigadores en las celdas solares de CIS, CIGS, CZTS. Esto sugiere que la capa absorbente de CdTe logre mejoras vía selenización [3].

Paudel et al. [4] reportaron que utilizar la película de CdSe como material ventana y combinando la bi-capa CdS/CdSe logran obtener un Voc alto de 806 mV, sin disminuir el valor de la densidad de corriente en corto circuito (Jsc) de 27.2 mA/cm².

Así mismo, Tom Baines et al. [5] reportaron la incorporación de la película de CdSe en las celdas solares de CdTe en donde la estructura CdS/CdSe presenta severas limitaciones en su desempeño, debido a la interdifusión de la capa de CdSe con la de CdS formando una fase CdS_(1-x)Se_x. La mezcla de la fase S-Se no tiene absorción lo que provoca una región parasita. Por lo tanto, removieron la capa de CdS en la estructura reemplazándola con una capa de SnO₂ similar a una capa buffer o una capa altamente resistiva (HRT), sin embargo, aunque se obtuvo un incremento en la densidad de corriente, las pérdidas del voltaje a circuito abierto siguen siendo problemáticas.

Poplawsky et al. [6] desarrollaron 4 celdas solares de 50 nm, 100nm, 200nm y 400 nm de espesor en donde se observa la dependencia del contenido de Selenio en las propiedades de la capa del compuesto ternario fotoactivo CdTe_xSe_{1-x}, el cual es altamente dependiente de la estructura cristalina (cúbica ó hexagonal) y a su vez dependiente de las concentraciones de Selenio y Teluro.

En este trabajo se llevó a cabo la síntesis de películas delgadas de CdSe, utilizando técnicas de evaporación térmica

empleando el sistema CSVT (Close Space Vapour Transport), así como la caracterización morfológica, óptica y estructural de las películas obtenidas.

II. METODOLOGÍA

Las películas delgadas de CdSe, fueron depositadas sobre sustratos de vidrio comercial TEC-15™ con un óxido conductor transparente (FTO por sus siglas en inglés) SnO₂:F. Se utilizó la técnica de evaporación térmica, con un sistema CSVT (Close Space Vapour Transport) por sus siglas en inglés, para llevar a cabo el depósito de las películas delgadas de CdSe, como se observa en la figura 1. El cual consta de un a) sistema de vacío, b) sistema de medición y control y c) cámara de crecimiento (ver figura 2), se colocó en la chalupa de grafito (ver figura 3), polvo de CdSe Sigma-Aldrich del 99.99% de pureza; los gradientes de temperatura utilizados fueron de 100°C y 400°C, con una atmósfera controlada de Ar (50%) y O₂ (50%) a una presión de 100 mTorr con un tiempo de depósito de 3 minutos.

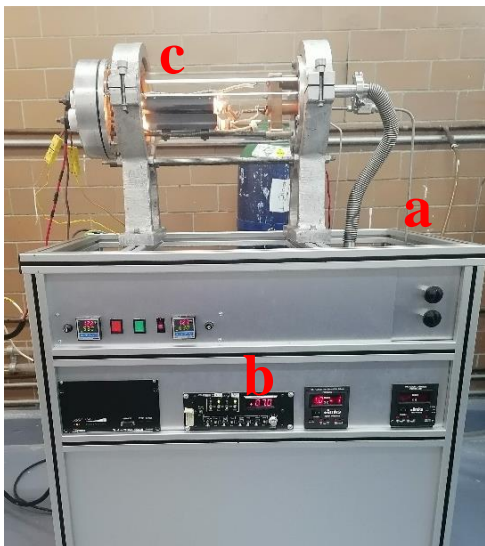


Figura 1. Imagen del sistema CSVT.

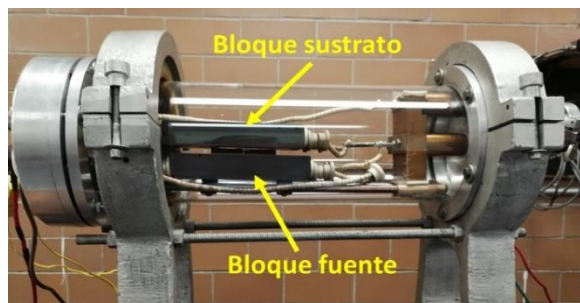


Figura 2. Cámara de crecimiento.

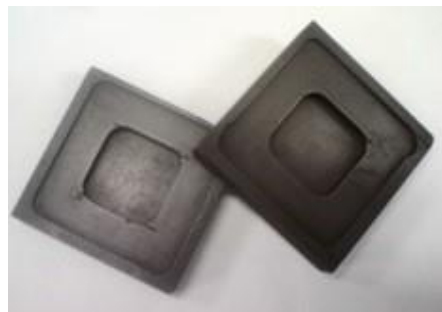


Figura 3. Chalupas de grafito.

La estructura de las películas policristalinas de CdSe se obtuvieron, utilizando un difractómetro Bruker D8-Advance usando la línea Cu-K α 1. Por otra parte, el análisis elemental EDS y las imágenes de SEM fueron tomadas utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-6300. El espesor fue medido con un perfilómetro Ambios XP-100 (± 10 nm de resolución). El valor de la brecha prohibida la determinamos utilizando la técnica de espectroscopía UV-Visible, con un espectrofotómetro Perkin-Elmer λ 25, en un rango de medición de los 350 nm a los 1100 nm, en el rango visible del espectro electromagnético.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1.1 Propiedades morfológicas de las películas de CdSe sometidas a los tratamientos térmicos.

En la figura 4, se presentan imágenes de SEM las cuales fueron tomadas usando un voltaje de aceleración de 5KV, con una distancia de trabajo WD de 10 mm y magnificaciones de x25000 y x100,000 aumentos.

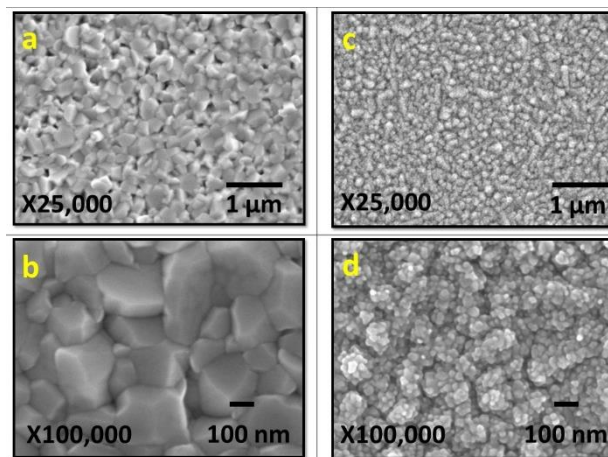


Figura 4. Imágenes de MEB a) y b) CdSe microestructurado, c) y d) CdSe nanoestructurado.

En la figura 4a y 4b, se observa un crecimiento tipo granular, con fronteras de grano bien definidas y tamaños de granos de 50nm a 220 nm, como se muestra en el histograma de la figura 5. Esta muestra para su identificación será nombrada como “CdSe microestructurado”, por el tipo de morfología

que presenta. Por otra parte, las figuras 4c y 4d, muestran un crecimiento de la película en forma de conglomerados, es decir en forma de cúmulos de pequeñas nanoestructuras con una distribución uniforme cubriendo todo el sustrato, sin observación de huecos o cavernas. Los tamaños de conglomerado oscilan de 50 a 400 nm, como se presenta en el histograma de la figura 6, está muestra se identifica como “CdSe nanoestructurado” debido al tipo de crecimiento, lo cual puede ser atribuido a la diferencia de gradientes de temperatura empleados en el depósito de las películas delgadas obtenidas.

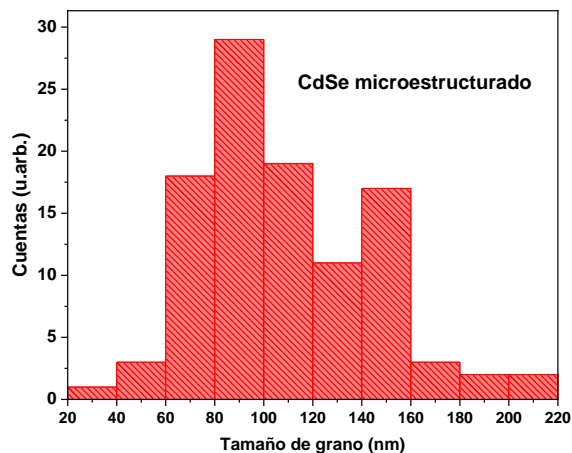


Figura 5. Histograma de la película delgada de CdSe microestructurado.

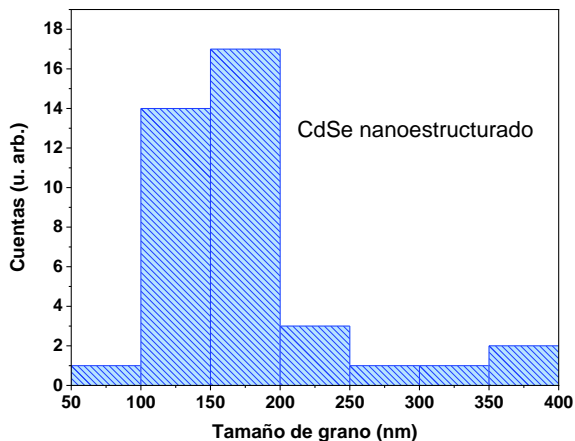


Figura 6. Histograma de la película delgada de CdSe nanoestructurado.

Los histogramas de las figuras 5 y 6, fueron obtenidos de un cálculo aleatorio del tamaño de grano o bien de cumulo, según corresponda, utilizando el programa image J y Origin Pro 8.1, tomando un muestreo de 50 mediciones.

El análisis semicuatitativo de las películas obtenidas, fue determinada por la técnica EDXS. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla I. En donde se puede observar que, en ambos casos son películas ricas en Selenio.

Tabla I.
Semicuantificación Química de elementos de a) CdSe microestructurado y b) CdSe nanoestructurado.

| | %Cd ±6 | %Se ±7 |
|---|--------|--------|
| a | 48 | 52 |
| b | 46.1 | 53.1 |

La estructura cristalina de las películas, fue determinada con la técnica de Difracción de Rayos X con configuración de haz rasante con un ángulo de inclinación de 0.5°, con un rango de barrido de 20° a 80° en la posición 2θ.

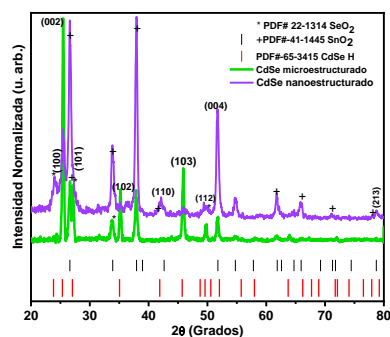


Figura 7. Patrón de difracción de las películas delgadas de CdSe.

Las cartas cristalográficas utilizadas en las modelaciones son las siguientes: para el SnO₂ la carta PDF #41-1445 con calidad experimental y para el CdSe se utilizó la carta PDF #65-3415 calidad experimental correspondiente con la fase hexagonal.

En la figura 4.9. se observan los patrones de difracción de rayos X con naturaleza policristalina correspondientes a las películas de CdSe micro y nanoestructurado, con picos o máximos de difracción indizados en las orientaciones (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (004), (203), (210), (312), las cuales son correspondientes a la fase hexagonal del CdSe.

En el difractograma de la película de CdSe microestructurado (línea verde) se observa con textura cristalográfica u orientación preferencial en el plano (002), respecto a las demás orientaciones cristalográficas; este aspecto podría ser atribuido a los parámetros de depósito. Por otra parte, el patrón de difracción de rayos x correspondiente a la película de CdSe nanoestructurado (línea morada), se observa con un crecimiento anisotrópico, es decir, con un depósito de los granos de forma aleatoria y también se observa una gran contribución del SnO₂ que presenta fase tetragonal, debido al espesor de la película de ~100 nm.

Las propiedades ópticas, fueron medidas con la técnica de espectroscopía ultravioleta-visible, la cual está basada en el proceso de absorción de la radiación ultravioleta-visible. La absorción de esta radiación causa la promoción de un electrón a un estado excitado.

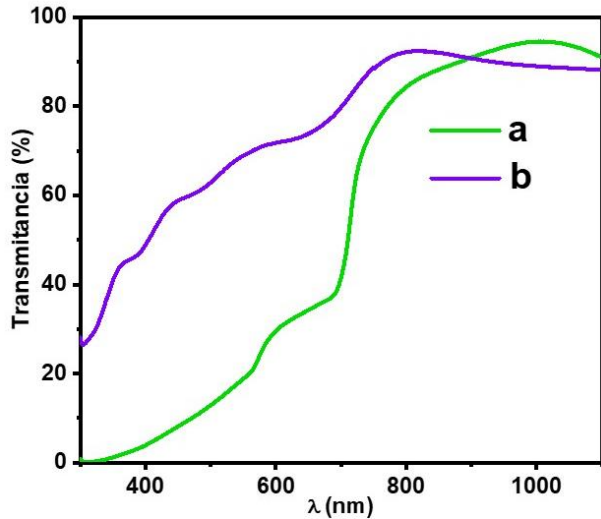


Figura 8. Espectro de transmitancia de las películas de a) CdSe microestructurado y b) CdSe microestructurado.

En la figura 8, se presentan los espectros de transmitancia para ambas películas delgadas, las cuales presentan un valor de la transmitancia promedio del 85% a una longitud de onda cercana a los 700 nm en la región visible. En la película de CdSe microestructurado, se puede observar un borde de absorción más definido, presentando menos defectos que el CdSe nanoestructurado, en donde se observa una cola de defectos en la región de los 650 a los 350 nm; que nos habla de la deficiencia de la calidad cristalina de la película, lo cual puede ser atribuido al crecimiento en forma de conglomerados como ya se había mencionado en las propiedades morfológicas y también puede ser atribuido a los defectos presentes en las películas.

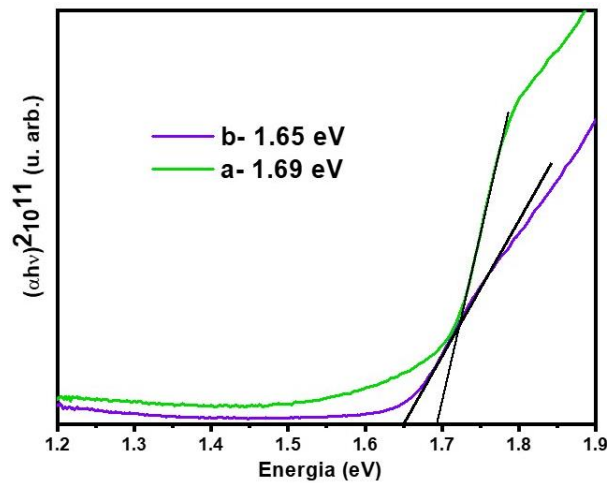


Figura 9. Gráfico de coeficiente de absorción de las películas obtenidas.

Uno de los métodos empíricos estándar para obtener el valor de la brecha de energía es el método Tauc.

El coeficiente de absorción α se calcula a partir de la ecuación,

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{1-R(\lambda)^2}{T(\lambda)} \right] \quad \text{ec. 1}$$

Donde $T(\lambda)$ es la transmitancia espectral, $R(\lambda)$ la reflectancia espectral y d el espesor de la película. A su vez, el valor de la brecha de energía E_g fue obtenido usando la siguiente relación.

$$(\alpha h\nu)^n = A (E_g - h\nu) \quad \text{ec. 2}$$

Donde α , es el coeficiente de absorción, A es una constante, E_g es la brecha de energía y $n=1/2$ para materiales de transición de banda directa. La brecha de energía (E_g) se determina mediante la extrapolación de la parte lineal del gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$. Los valores estimados de la brecha de energía para la película de CdSe microestructurado es de ~ 1.69 eV y para la película de CdSe nanoestructurado se obtuvo un valor de ~ 1.65 eV, como se observa en la figura 9.

IV. CONCLUSIONES

Se obtuvieron películas delgadas de CdSe, utilizando técnicas térmicas con el sistema CSVT.

Se logró observar como la influencia del gradiente de temperatura modifica las propiedades físicas de la película, principalmente las propiedades morfológicas en donde por un lado se obtiene una morfología granular con el gradiente de 100°C y con el gradiente de 400°C se obtiene un crecimiento en forma de cúmulos. Así mismo se observa una variación de la estimación de la brecha de energía en donde se obtuvieron valores de 1.65 eV y 1.69 eV.

Ambas películas de CdSe presentan una estructura cristalina del tipo hexagonal, identificadas con la carta cristalográfica carta PDF #65-3415 de calidad experimental.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo está patrocinado en parte por la Secretaría de Investigación y Posgrado del IPN, proyecto SIP-20221619, SIP-20221737, SIP-20221732, SIP 20221743 y CONACYT.

REFERENCIAS

- [1] Garabedian R. (2016). Technology Update, First Solar INC. <https://investor.firstsolar.com/static-files/41164351-05e1-4819-84bd-f3605ce57cla/>
- [2] Mía M.D., et-al. (2018). Electrical and Optical characterization of CdTe solar cells with CdS and CdSe buffers- A comparative study, Journal of Vacuum Science & Technology B 36, 052904.
- [3] Paudel N. R., et-al.(2014). Enhancing the photo-currents of CdTe thin film solar cells in both short and long wavelength regions, Appl. Phys. Lett 105, p. 183510.
- [4] Poplwasky J. D., et-al. (2016). Structural and compositional dependence of the CdTexSe1-x alloy layer photoactivity in CdTe-based solar cells, Nat Commun, 7, p. 12537.
- [5] Lingg M., et-al., (2018). Structural and electronic properties of CdTe1-xSex films and their application in solar cells, Sci. Technol. Adv. Mater. 19, p. 684.