



## Primeras etapas en el crecimiento de películas delgadas de telururo de cadmio (CdTe) por sublimación en espacio cerrado

JOSÉ A. FLORES LIVAS\*, J. L. PEÑA\*\*\*, E. MARTÍNEZ GUERRA\*\*\*\*, E. PÉREZ TIJERINA\*\*

En los últimos años, la investigación desarrollada alrededor de temas que involucren energías renovables se ha convertido en un tema prioritario y fundamental para los centros de investigación, laboratorios, universidades y empresas privadas, debido a la importancia que ésta tiene en la vida cotidiana, y por su profundo impacto en el medio ambiente y la sociedad. La energía solar, una fuente de energía renovable y una opción atractiva desde su descubrimiento, representa una oportunidad tecnológica para países en vías de desarrollo que, como México, cuentan con periodos prolongados de exposición solar, debido a su localización geográfica y extenso territorio. La energía fotovoltaica proviene del proceso de convertir la energía solar directamente en eléctrica mediante una celda solar. La celda solar, un dispositivo encargado de esta transformación, se basa en el fenómeno físico llamado efecto fotovoltaico.<sup>1,3</sup>

La evolución de la tecnología en el tema de energía renovable ha experimentado importantes avances en los últimos diez años. Con ello han surgido nuevos dispositivos y generaciones de celdas solares para la transformación de energía solar en energía eléctrica. Por nombrar algu-

nas, podemos citar las bien conocidas celdas de silicio amorfo y altamente cristalino, generación de películas delgadas, de celdas químicas, y recientemente las nuevas generaciones "nano", que basan sus propiedades en la escala, etc.<sup>4,6</sup>

Las celdas solares con base en películas delgadas CdS/CdTe, desde su invención, mostraron su viabilidad y potencial aplicación en la vida cotidiana. En los últimos años, las celdas solares basadas en CdS/CdTe han sido muy estudiadas, debido a su versatilidad, escalabilidad, bajos costos y casi nula emisión de contaminantes.<sup>7</sup>

En este trabajo reportamos un completo estudio acerca de las primeras etapas en el crecimiento de películas delgadas de CdTe, presentamos resultados de estructura cristalográfica, morfología relacionada con los efectos de temperatura del sustrato y su efecto posterior en la celda solar.

\*Centro de Investigación en Ciencias Físico-Matemáticas (CICFM), FCFM-UANL, San Nicolás de los Garza, N.L., 66450, México.

\*\* Centro de Investigación y Desarrollo de Ingeniería y Tecnología (CIDIT), UANL, Apodaca, N.L., 66600, México.

\*\*\* Departamento de Física Aplicada CINVESTAV I.P.N, Unidad Mérida, Km. 6 Antigua Carretera a Progreso.

\*\*\*\* Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. (CIMA), Unidad Monterrey.

Las celdas solares de CdS/CdTe son heteroestructuras constituidas por varias películas delgadas depositadas sobre una matriz, la configuración típica se muestra en la figura 1.<sup>7</sup> A continuación se describen cada una de las partes que constituyen la celda:

A) Un sustrato de borosilicato que sirve como soporte para el crecimiento de las películas delgadas que forman la celda solar, éste se utiliza debido a su transparencia, mínima absorción y bajo costo.

B) Una película delgada de óxido conductor transparente (TCO: *transparent conducting oxide*, por sus siglas en inglés) con una transmitancia mayor a 85% en la región óptica de interés (400-600 nm). Este óxido debe poseer, además, una baja resistividad, del orden de  $2 \times 10^4 \Omega \text{cm}$ , una resistencia laminar menor de 10 ohms, y estabilidad química a altas temperaturas para admitir los depósitos subsecuentes. Las películas de óxido de indio, dopadas con estaño ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ) conocidas como ITO, son las más utilizadas y las que mayor eficiencia óptica han presentado.

C) Una película de sulfuro de cadmio (CdS) también llamada "capa ventana" en la que los espesores típicos oscilan entre los 80 nm a 150 nm. La principal función de esta película es dejar pasar la luz a longitudes de onda mayores que 520nm, de tal forma que la mayor cantidad de luz sea absorbida por la capa siguiente. El CdS se deposita por diversas técnicas como pulverización catódica, rocío químico, depósito por vapor químico, depósito por baño químico (CBD) y sublimación en espacio reducido. La técnica reportada con mayor eficiencia para películas de sulfuro de cadmio es la de CBD.<sup>8,9</sup>

D) La película de telururo de cadmio (CdTe), obtenida en nuestro caso por la técnica de sublimación en espacio cerrado, actúa como capa absorbente. Ésta es la región tipo "p" de la heterojuntura p-n de la celda solar. El CdTe es un semiconductor compuesto de la familia II-IV, con un gap directo de 1.5 eV que hace más eficiente la absorción solar. El CdTe posee un alto coeficiente

de absorción que permite que 99% de los fotones con energías mayores que la energía del gap sean absorbidos con sólo 2 micras de material.<sup>10,11</sup>

E) El contacto superior es un metal a través del cual se cierra el circuito, se utiliza la formación de un *pseudo*-contacto óhmico, disminuyendo la altura de la barrera de Schottky formada por el metal y el semiconductor. Esto se obtiene por la introducción de impurezas en la interfaz del semiconductor CdTe. Con este fin, una pequeña cantidad de cobre (Cu) se deposita para "dopar" la superficie del CdTe. El espesor de esta película varía de 60 nm a 80 nm.<sup>12</sup>

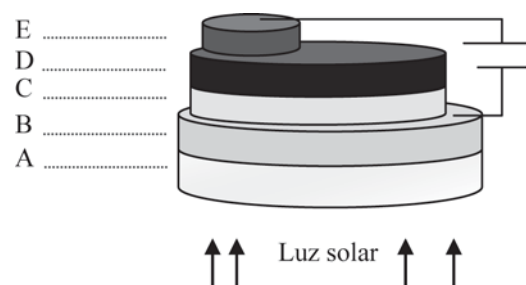


Fig. 1. Esquema de una celda solar basada en la tecnología de películas delgadas: CdS/CdTe.

## Desarrollo experimental

La evaporación térmica controlada en espacio cerrado ha reportado mejores resultados.<sup>9,12</sup> Esto ha motivado el estudio detallado de las etapas tempranas en el crecimiento del CdTe. Esta técnica de evaporación es atractiva ya que ofrece tasas de depósito elevadas, control de la estequiometría y un tamaño de grano que puede ser controlado, además de ser reescalable para procesos de manufactura industrial.<sup>13</sup> El trabajo experimental comprendió el análisis de las primeras etapas de crecimiento de películas delgadas de CdTe depositadas para diferentes temperaturas de sustrato bajo condiciones controladas de temperatura de sublimación (CdTe), presión, flujo de argón y distancia de evaporación.

Las películas delgadas se sintetizaron con el método de sublimación en espacio cerrado, utilizando lámparas de halógeno de 500 W para calentar bloques de grafito. Éstos se utilizaron por su facilidad para ser moldeados y su capacidad para distribuir uniformemente la temperatura en las regiones (I) y (II), como se representa en la figura 2. Se utilizó una atmósfera de gas argón del orden de  $\sim 0.3$  a  $0.1$  Torr, y el material evaporado fue CdTe (99.999%) presentación en polvo manufacturado por CERAC®. Se mantuvo una temperatura de evaporación de  $700^{\circ}\text{C}$  en todos los depósitos, y la temperatura del sustrato varió de  $400$  a  $540^{\circ}\text{C}$ . Se utilizaron sustratos de borosilicato *coming* (2947) limpiados químicamente antes del depósito.

La distancia entre el bloque de evaporación (II) y el sustrato (I) fue de  $3.22$  mm en la configuración descrita en la figura 2. La morfología superficial de las películas de CdTe obtenidas se estudió con la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés) con el equipo de Veeco Instruments Auto-Probe modelo CP II, en modo de contacto, con puntas de silicio. La composición química y el tamaño de grano se determinaron por (EDS) espectroscopía de energía dispersiva y microscopía electrónica de barrido, respectivamente (Philips SEM model XL30).

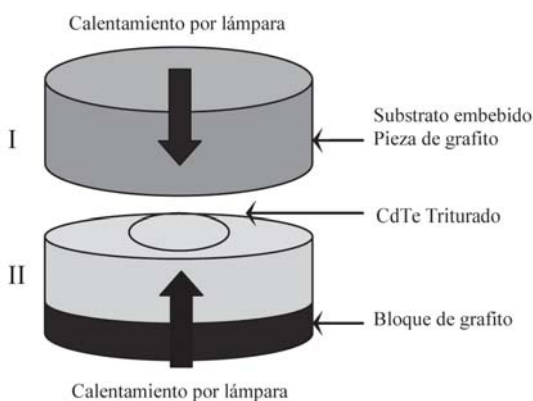


Fig. 2. Esquema de la técnica empleada para llevar a cabo los depósitos de CdTe mediante sublimación en espacio cerrado.

Las características cristalográficas de las películas de CdTe se obtuvieron mediante difracción de rayos X (Bruker AXS MODEL D8 Advanced). El espesor de las películas fue medido con un perfilómetro Veeco Dektak modelo V200SL.

## Resultados y discusión

### Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de las películas de CdTe depositadas a diferentes temperaturas se muestran en la figura 3. En cada caso es evidente el carácter monofásico y policristalino del CdTe, además del predominio de la reflexión (111) a temperaturas de sustrato de  $400$  a  $480^{\circ}\text{C}$ . A medida que la temperatura del sustrato excede los  $400^{\circ}\text{C}$ , la intensidad de las reflexiones (220) y (311) aumenta y la (111) disminuye progresivamente (figura 3).

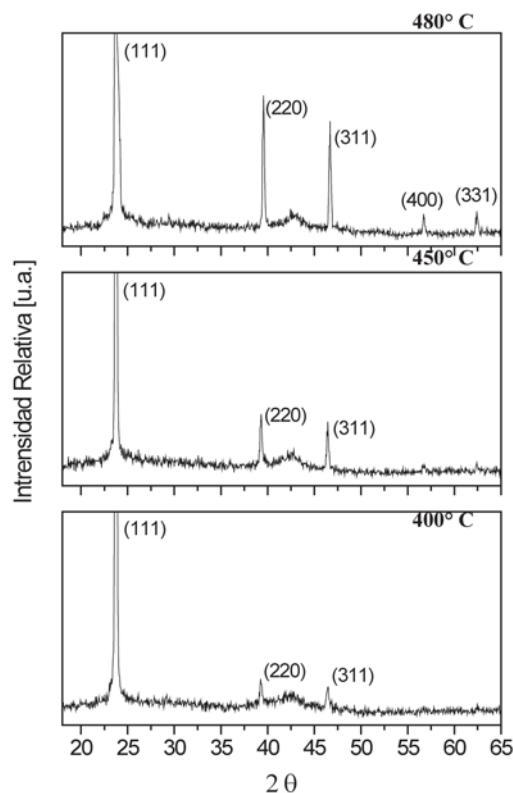


Fig. 3. Patrones de difracción de las películas delgadas para varias temperaturas seleccionadas.

La estructura en esta temperatura es característica de la fase hexagonal revelada por la presencia de las reflexiones (400) y (331). Esta recristalización a altas temperaturas ( $< 450^{\circ}\text{C}$ ) se explica en términos del estrés inducido en la estructura por el incremento de la temperatura en el sustrato y la posible reevaporación del material en esta etapa. Para complementar la información obtenida del patrón de difracción de rayos X se calculó el coeficiente de textura (TC)<sup>14-17</sup> en cada una de las muestras. Este coeficiente nos permite cuantificar la textura en una película policristalina a través de la ecuación:

$$TC(hkl) = \left[ \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{1/N \sum_N [I(hkl)/I_0(hkl)]} \right]$$

Donde  $TC(hkl)$  es el coeficiente de textura de un plano particular a estudiar ( $hkl$ ),  $I(hkl)$  es la intensidad medida para dicho pico,  $I_0$  es el valor de intensidad de un pico genérico de una muestra tomado de la base de datos (JCPDS), y  $N$  el número de reflexiones consideradas para el análisis.<sup>17,18</sup> En la figura 4 se grafica el coeficiente de textura obtenido para el plano (111) de las películas de CdTe. En ésta se indica en color rojo el ajuste de curva para las tres reflexiones consideradas. Apreciamos cómo se logra una disminu-

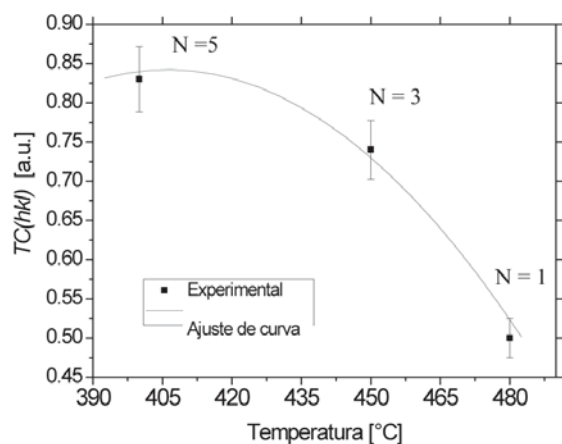


Fig. 4. Coeficiente de textura para los planos (111) de las películas delgadas de CdTe.

ción porcentual del coeficiente de textura con la temperatura, e indica que a mayor temperatura la textura de las películas de CdTe se incrementa un caso deseado en las celdas solares en base a películas delgadas.

### Microscopía de fuerza atómica y perfilometría

Los espesores obtenidos para los depósitos a diferentes temperaturas se representan en la figura 5. Las curvas muestran el espesor promedio como función de la temperatura, medido directamente de las películas delgadas mediante un perfilómetro. Con los datos experimentales se encontró un comportamiento lineal entre la tasa de depósito y el espesor de la película para cada una de las temperaturas, tal y como se representa en la figura 6. Acorde a lo obtenido por otros autores (ver referencia 19).

Las imágenes topográficas obtenidas para las películas de CdTe exhiben características particulares para cada una de las temperaturas, por tal motivo se profundizó en el análisis de morfología y se aplicaron técnicas de análisis superficial, como transformada rápida de Fourier y filtrado de valores en la altura.<sup>20,21</sup>

En la figura 7 se muestran imágenes de topografía seleccionadas, así como los valores de rugosidad  $R_{ms}$ . A  $400^{\circ}\text{C}$  se puede distinguir una

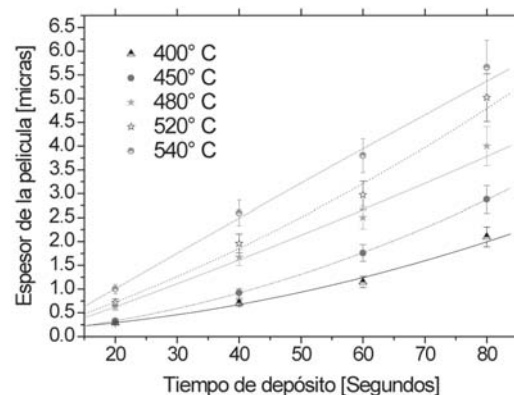


Fig. 5. Espesores promedio de las películas obtenidas para diferentes temperaturas de sustrato como función del tiempo de depósito.

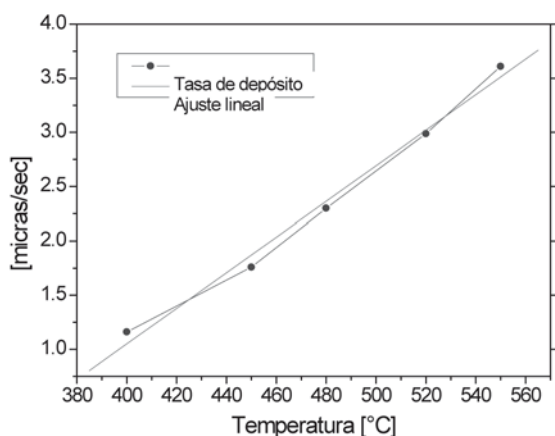


Fig. 6. Tasa de depósito para la fuente del CdTe por la técnica de sublimación en espacio cerrado.

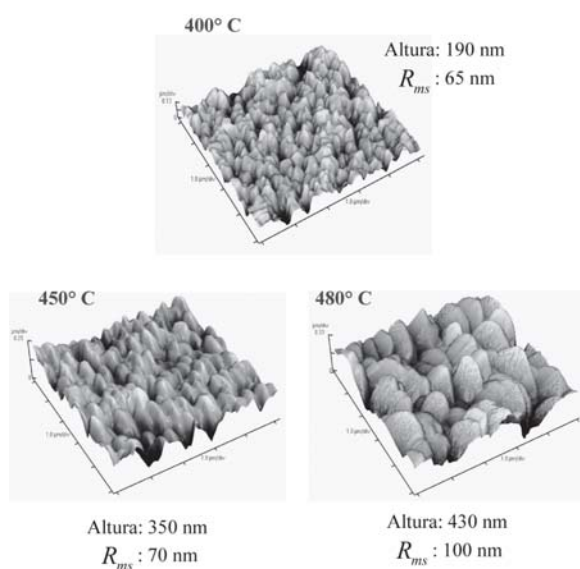


Fig. 7. Imágenes de topografía obtenidas por microscopía de fuerza atómica para películas delgadas de CdTe.

distribución de granos compacta y una rugosidad de 65 nm, en tanto que a 480°C y con más de 80 segundos de depósito, la rugosidad aumenta y las fronteras entre los granos se vuelven marcadas. Se observan también regiones de partículas grandes rodeadas de pequeños granos que corresponden a la fase hexagonal observada por difracción de rayos X.

## Microscopía electrónica de barrido y EDS

El estudio morfológico fue complementado con microscopía electrónica de barrido. En la figura 8-C se observa el tipo de grano característico del CdTe con forma de cubos y facetas cristalográficas bien definidas, distintivas de la estructura cúbica con tamaños de  $\sim 1.5$  micras rodeados de pequeñas estructuras hexagonales de  $\sim 500$  nm, que pueden pertenecer a la segunda fase revelada en el análisis de difracción de rayos X y el análisis topográfico por microscopía de fuerza atómica. En la micrografía (8-B) se observa un promedio en el tamaño de partícula de 120 nm, distancias de fronteras pequeñas, un crecimiento uniforme y muy compacto, característica deseable para prevenir "cortos" y la posible difusión del contacto óhmico. En la micrografía (8-A) se observa una película uniforme, y con una distribución de tamaños similar a la de las películas obtenidas a 450°C, pero con discontinuidades entre los 100 nm y 500 nm.

El análisis químico de las películas delgadas de CdTe se realizó mediante un mapeo químico de espectroscopía de energía dispersiva (EDS) de área de  $10 \mu\text{m}$  y análisis puntual (unos cuantos nm) para diferentes muestras, todas bajo las mismas condiciones de análisis. La composición química de las películas se determinó como función de la concentración atómica, y coincidió con la estequiometría esperada para el telururo de cadmio (CdTe: 50/50).

## Conclusiones

En el presente trabajo se estudió el efecto de temperatura sobre el sustrato para depósitos de CdTe, utilizando la técnica de sublimación en espacio cerrado. Los resultados indicaron que la temperatura tiene un fuerte efecto en la orientación cristalográfica. Para temperaturas por debajo de 450°C, la orientación preferencial fue la del plano (111), y a medida que se aumenta la temperatura de depósito se promueve la forma-



ción de una fase hexagonal. A través de los depósitos cortos se analizó la morfología y el tipo de crecimiento ocurrido en las etapas tempranas de crecimiento. Las distribuciones en el tamaño de grano, el espesor y los valores de rugosidad promedio se determinaron para cada temperatura. La cuantificación de la textura obtenida a través del plano (111) se compara a la reportada en la bibliografía.<sup>17,18</sup> El cambio en el coeficiente de textura revela un cambio en la cristalinidad de las películas con el aumento de temperatura, corroborado con las observaciones por microscopía de fuerza atómica y microscopía electrónica de barrido.

## Resumen

Se realizaron depósitos de películas delgadas de telururo de cadmio (CdTe) policristalinas, sobre substratos (borosilicato) para diferentes temperaturas, estudiando sus efectos sobre la morfología y propiedades estructurales. Los experimentos se llevaron a cabo con una tasa de depósito constante y con un estricto tiempo en el depósito (20-80 segundos). Las muestras se analizaron mediante difracción de rayos X. La morfología se estudió por microscopía de fuerza atómica y microscopía electrónica de barrido. La composición química fue analizada por espectroscopía de energía dispersiva. Los resultados obtenidos indican que el plano cristalino (111) aparece debido a la estructura cúbica. Sin embargo, la aparición de los planos (200) y (311) en función de la temperatura muestran evidencia de la formación de la fase hexagonal.

**Palabras clave:** Películas delgadas de CdTe, Sublimación en espacio cerrado, Coeficiente de textura.

## Abstract

This work reports deposits of polycrystalline cadmium telluride (CdTe) thin films on substrates

(borosilicate) at different temperatures and its effects on morphology and structural properties. The experiments were carried out in order to study the first stages in thin film depositions. The samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD). Morphology was studied by atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM). Additionally, the chemical composition was analyzed by energy dispersive spectroscopy (EDS). The experimental results indicated strong dependence on the substrate temperatures. Moreover, our study keeping constant gas pressure, rate of evaporation, and strictly the time of deposition (20-80 seconds) demonstrate that the changes in the grain boundaries and size distribution can be related to the temperature; below temperatures of 420° C shows a preferential crystallographic orientation on the (111) direction due to the cubic phase. However, the apparition of the (200) and (311) planes as the temperature increase are related to the hexagonal phase.

**Keywords:** Thin films, Close space sublimation (CSS), Texture coefficient.

## Referencias

1. Nobel Prize 1921, Albert Einstein, [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates](http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates)
2. D.C. Reynolds, G. Leies, L.L. Antes, and R.E. Marburger Phys. Rev. 96, 533 - 534 (1954).
3. "Photovoltaic energy systems". Buresch, M. McGraw-Hill, 1983.
4. Brian O'Regan, Michel Grätzel, Nature 353, 737 - 740 (24 October 1991); doi:10.1038/353737a0.
5. Xudong Wang, Jinhui Song, Jin Liu, Zhong Lin ang Science 6 April 2007: Vol. 316. no. 5821, pp.102-105 DOI: 10.1126/science.1139366.
6. Wu X, Keane J.C, Dhery R.G., et al, Proc. 17th European PVSEC, Munich, (2001).
7. Romeo N., Workshop on "Physics for

- renewable Energy". October 17-29, 2005.
8. "Efecto de dos métodos de depósito de CdS y la eficiencia de celdas solares CdS/CdTe" Durán Arjona Marco R. UADY, Mérida 2007.
  9. Chang Y. Munsee C.L. *et al.* "Surface and interface analysis. Growth characterization and application of CdS thin films deposited by chemical bath deposition". Surface and Interface Analysis (2005).
  10. Bonnet Dieter, "Manufacturing of CSS CdTe solar cells". Thin solid films (2000).
  11. Gupta Akhlesh and Compaan Alvin, "All-sputtered 14% CdS/CdTe thin film solar cell with ZnO:Al transparent conducting oxide" appl. Phys letters (2004) pp. 684-686.
  12. Moutinho H.R., Dhare R.G., *et al.*, "Alternative procedure for the fabrication of close spaced sublimated CdTe solar cells". American Vacuum Society. (2000).
  13. Ferekides C.S, Balasubramanian U. *et al.*, "CdTe thin films solar cells: devices and technology issues". solar Energy (2004).
  14. Moutinho H.R., Al-jassim M.M. *et al.*, "Effects of CdCl<sub>2</sub> treatment on the recrystallization and electro-optical properties of CdTe thin films". J. Vac. Sci. Technol. (1998).
  15. Tsuji Miwa, Aramato Tetsuya *et al.* "Characterization of CdS Thin-Film in High Efficient CdS/CdTe Solar Cells". Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000).
  16. Lee Jae-Hyung, textscLee Ho-yeol *et al.*, "Effects of the annealing temperature and CdCl<sub>2</sub> treatment on the photovoltaic properties of the CdS/CdTe solar cell". Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998).
  17. Pei Jui-Hsiang, Lin C.M. *et al.* "Characterization of CdTe Films Si (111) Substrate Grown on a Si(111) substrate". Chinese journal of physics (1998).
  18. Chakrabarti R., Ghosh S., *et al.*, "Rapid thermal processing for the preparation of CdTe film". J. Phys. D: Appl. Phys (1999).
  19. Pinherio W. Anacleto, Falcao Vivienne Denise *et al.*, "Comparative study of CdTe sources used for deposition of CdTe thin films by close spaced sublimation technique". Materials Research Vol. 9 (2006).
  20. Rattunde Oliver, Moseler M., *et al.*, "Surface smoothing by energetic cluster impact". J. Appl. Phys. Vol. 90, No. 7 (2001).
  21. José A. Flores Livas. Tesis de licenciatura, "Estudio morfológico de nanopartículas de AuPd variando su temperatura en vuelo". FCFM/UANL (2008).

Recibido: 20 de julio de 2009

Aceptado: 4 de noviembre de 2010