

CARACTERIZACIÓN FRACTAL DE PELÍCULAS DELGADAS DE CdTe Y CdS POR EL MÉTODO DE VARIOGRAMAS MÚLTIPLES

A.M. Gulisano¹ y N.O. Fuentes²

¹Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - Universidad de Buenos Aires
e-mail: iguana@chalten.ce.fcen.uba.ar

²Departamento Materiales., Comisión Nacional de Energía Atómica - CAC
Casilla de correo N° 32, Sucursal 64 B, Código Postal :1464, Capital Federal
e-mail: fuentes@cnea.gov.ar

En este trabajo se presentan los primeros resultados de la caracterización fractal de cada una de las múltiples capas que componen una celda fotovoltaica de CdS/CdTe, empleando el método de variogramas múltiples.

In this paper the firsts results of fractal characterization of each layer of a CdS/CdTe fotovoltaic cell, using multiple image variography, are presented.

I. INTRODUCCIÓN

Una celda fotovoltaica de películas delgadas de CdTe está constituida por la heterojuntura CdS/CdTe donde el CdS es un semiconductor tipo n y el CdTe de tipo p. Esta clase de celdas se construyen sobre sustrato de vidrio.⁽¹⁾ La primera capa es un óxido conductor transparente (SnO₂:F) y las siguientes son CdS y CdTe y por último un depósito posterior metálico como se observa en la Fig. 1.

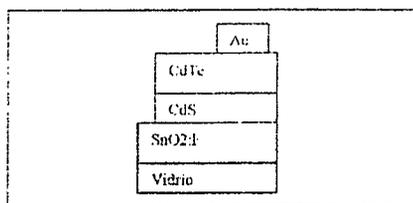


Figura 1 - Esquema de una celda solar de película delgada de CdTe.

A fin de obtener una correlación entre las características de cada una de las distintas capas de la celda y las propiedades finales del conjunto se ha encarado el estudio de la superficie obtenida con cada proceso. Para ello se emplea el método de variogramas múltiples^(2,3) y el cálculo de la dimensión fractal. Mediante el empleo de esta técnica se han podido distinguir distintos regímenes fractales para las superficies analizadas.

II. PROCESOS

Cada una de las capas fue depositada mediante los siguientes procesos:

Proceso I) SnO₂:F

Esta capa fue realizada mediante la técnica de "spray pyrolysis" que consiste en rociar en forma de

"spray" o niebla una solución a base de tetracloruro de estaño pentahidratado y fluoruro de amonio sobre un sustrato de vidrio a 400 °C durante aproximadamente 15 minutos, obteniéndose una película transparente y conductora.

Proceso II) SnO₂:F/CdS

Sobre la capa anterior se depositó CdS mediante la técnica de evaporación en vacío sobre sustrato caliente, se utilizó un crisol cerámico con CdS en polvo y se colocó un filamento de tungsteno que calentó el CdS haciéndolo sublimar y depositarse sobre las muestras mantenidas a temperatura de 350 °C por un calefactor, todo el sistema tenía un vacío del orden de 10⁻⁵ torr. Obteniéndose una capa policristalina, adherente y uniforme.

Proceso III) SnO₂:F/CdS/CdTe

Sobre las capas anteriores se hizo crecer CdTe mediante la técnica de electrodeposición catódica en cuba de doble ánodo en una solución en continua agitación a 90 °C por 8 horas, luego de obtenida se las ejuagó con agua deionizada y se las colocó en campana de vacío, posteriormente se la sometió a un tratamiento térmico en aire a 450 °C (10 minutos en forma lenta) para formar juntura entre ambos sustratos.

Proceso IV)

Es idéntico al proceso III) pero previa a la formación de la juntura se realizó un "dipping" (inmersión rápida de 1 ó 2 segundos) en CdCl₂ saturado en metanol con el fin de aumentar el tamaño de grano del CdTe durante el tratamiento térmico.

Caracterización Fractal

La variación de los valores convencionales de rugosidad debida a las pocas mediciones que se realizan en diferentes posiciones de la muestra hacen difícil garantizar un valor específico de rugosidad en toda la superficie. El interés en la aproximación fractal⁽⁴⁾ reside en el hecho que brinda en una forma más concisa toda la información básica que de otra manera debería ser provista por numerosos parámetros obtenidos mediante diversos criterios.

La geometría fractal describe la topografía de una superficie de una manera usualmente estocástica pero exhibe autosemejanza estadística sobre un rango de escalas. Las direcciones normal y paralela a la superficie son físicamente diferentes y por lo tanto no responderán en la misma forma: esto es una superficie autoafín.

Varias series de datos tridimensionales σ^2 para muestras de lado L , fueron grabados en posiciones aleatorias sobre la superficie. A partir de ellos se calcula la dimensión fractal D de acuerdo con ec. (1):

$$\sigma^2 \propto (L^2)^{[3-D]} \quad (1)$$

Gráficoando el logaritmo de la varianza topográfica total versus el logaritmo de L^2 de la imagen obtenida por el AFM ("atomic force microscope") y empleando el método de variogramas múltiples^(2,3) se obtiene a partir de la pendiente de las curvas la dimensión fractal y se determinan sus distintos regímenes: Figs. 2,3,4 y 5. También se reconstruyó la topografía superficial de las distintas capas: Figs. 6,7,8 y 9.

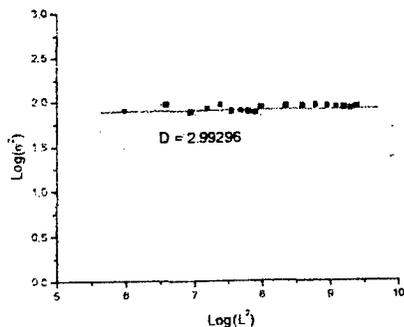


Figura 2. Gráfico de $\text{Log}(\sigma^2)$ vs $\text{Log}(L^2)$ para la superficie de $\text{SnO}_2:F$.

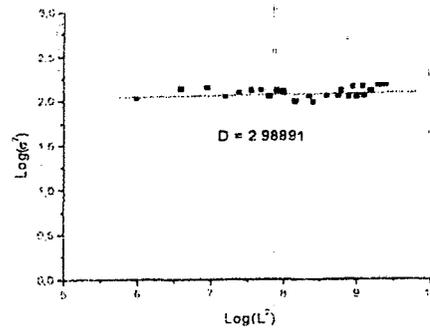


Figura 3. Gráfico de $\text{Log}(\sigma^2)$ vs $\text{Log}(L^2)$ para la superficie de CdS.

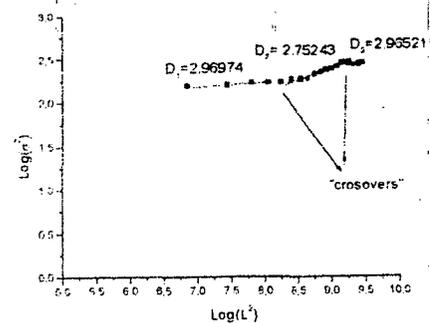


Figura 4. Gráfico de $\text{Log}(\sigma^2)$ vs $\text{Log}(L^2)$ para la superficie de CdTe sin tratamiento CdCl_2 -Metanol.

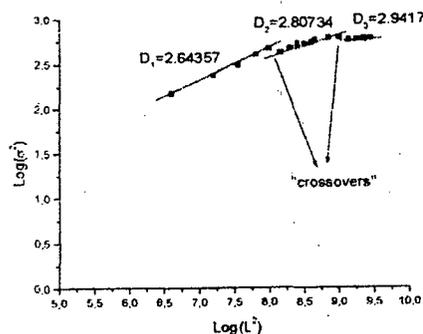


Figura 5. Gráfico de $\text{Log}(\sigma^2)$ vs $\text{Log}(L^2)$ para la superficie de CdTe con tratamiento CdCl_2 -Metanol.

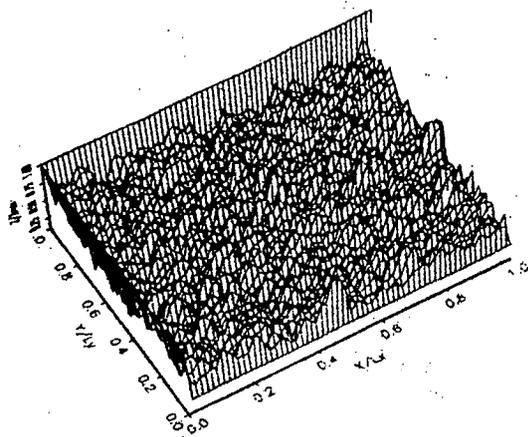


Figura 6. Reconstrucción de la topografía superficial de la capa de SnO₂:F.

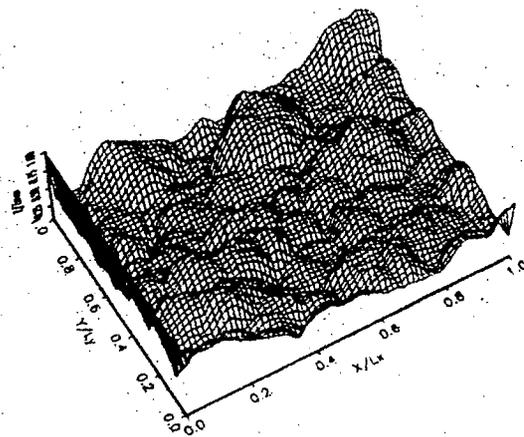


Figura 9. Reconstrucción de la topografía superficial de la capa de CdTe con tratamiento CdCl₂-Metanol.

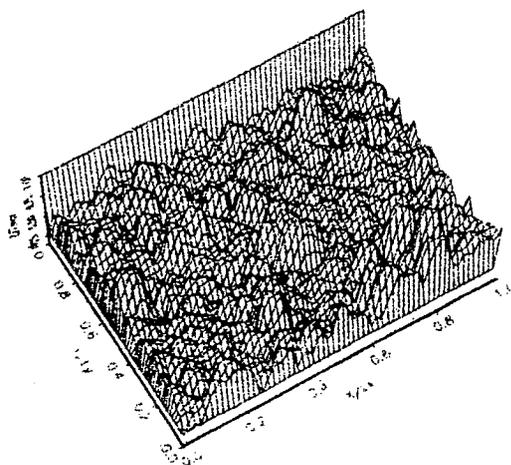


Figura 7. Reconstrucción de la topografía superficial de la capa de CdS.

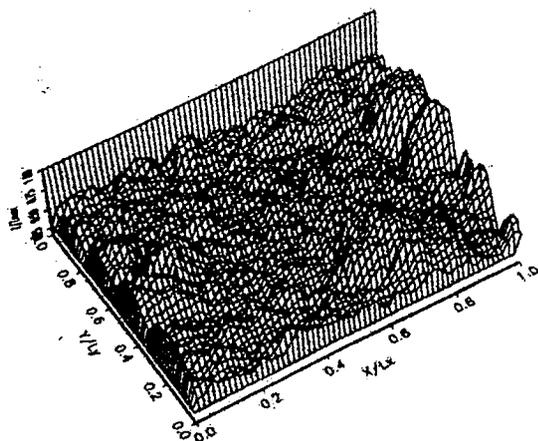


Figura 8. Reconstrucción de la topografía superficial de la capa de CdTe sin tratamiento CdCl₂-Metanol.

Discusión de Resultados

En los dos primeros procesos, capas de SnO₂:F y CdS no se observa más que un único régimen con dimensiones $D = 2.99296$ y $D = 2.98891$, respectivamente.

Por el contrario, para el CdTe sin tratamiento CdCl₂-Metanol, comienza a distinguirse tres regímenes fractales caracterizados por las longitudes de "crossover" $L_1 = 1.2 \mu\text{m}$ y $L_2 = 3.9 \mu\text{m}$; cada uno de los regímenes tiene una dimensión $D_1 = 2.96974$, $D_2 = 2.75243$ y $D_3 = 2.96521$. Al efectuarse el tratamiento con CdCl₂-Metanol se mantienen aproximadamente iguales a las longitudes de "crossover" ya observadas, $L_1 = 1.1 \mu\text{m}$ y $L_2 = 3.4 \mu\text{m}$ pero ahora las dimensiones fractales de cada zona resultan: $D_1 = 2.64357$, $D_2 = 2.80734$ y $D_3 = 2.94174$.

Estos resultados revelan una diferencia notoria entre las características de las dos primeras capas de la celda y la de CdTe, ya sea con o sin el tratamiento CdCl₂-Metanol. Puede apreciarse, además, que el tratamiento modifica la dimensión fractal del primer régimen, conservando las otras dos dimensiones y las respectivas longitudes de "crossover".

Trabajos previos realizados con microscopía electrónica de transmisión,⁽⁵⁾ han demostrado que el tratamiento térmico produce un crecimiento de grano en CdTe que varía desde $0.1 \mu\text{m}$, al depositarse, hasta un máximo de $1.5 \mu\text{m}$. En tal sentido, las longitudes de "crossover" obtenidas mediante la caracterización fractal corresponden, precisamente, al valor máximo de grano alcanzado para las películas analizadas, $1.1 - 1.2 \mu\text{m}$, y a conglomerados con un tamaño equivalente al triple de ese valor: $3.4 - 3.9 \mu\text{m}$.

La diferencia entre las películas con y sin tratamiento CdCl₂-Metanol se aprecia

fundamentalmente en el primero de los regímenes fractales que se muestran en las Figs. 4 y 5. Es decir, para escalas inferiores al valor máximo de grano. Puede apreciarse en el caso sin tratamiento, Fig. 8, que si bien existen granos que alcanzan el tamaño máximo, la densidad de los mismos es pequeña y ello hace que mayoritariamente resulte una superficie poco rugosa ($D \rightarrow 3.0$). Por el contrario, el efecto del "dipping" realizado se manifiesta en el aumento de la densidad de granos con tamaño máximo y en consecuencia una topografía superficial mucho más rugosa ($D \rightarrow 2.0$).

Para concluir podemos afirmar que la caracterización presentada en este trabajo permite obtener no sólo datos de la estructura de la celda obtenida, los cuales son coincidentes con los resultados de otras técnicas más convencionales, sino además, establece una vinculación clara entre la rugosidad superficial de la celda y sus propiedades desde el punto de vista fotovoltaico. Ello es así ya que al aumentar la rugosidad del primer régimen fractal mejoran las propiedades eléctricas del conjunto, aumentando desde una densidad de corriente de $J_{sc} = 5 \text{ mA/cm}^2$ y una tensión $V_{oc} = 490 \text{ mV}$, hasta valores de $J_{sc} = 18 \text{ mA/cm}^2$ y $V_{oc} = 600 \text{ mV}$ después del tratamiento con CdCl_2 -Metanol.

Agradecimientos

Los autores agradecen muy especialmente la colaboración del Lic. Nicolás Di Lalla del Laboratorio de Materiales para la Conversión de Energía del Departamento Materiales, CAC - CNEA, y al INQUIMAE (CONICET - FCEN - UBA) por permitir el uso del AFM.

Referencias

1. A.M. Gulisano, M.F. Vignolo, "Estudio del contacto eléctrico posterior en celdas solares de películas delgadas". Informe final de Laboratorio 6 y 7, 1-55 (1997).
2. J.M. Williams and T.P. Beebe Jr., J. Phys. Chem., **97**, 6249-6254 (1993).
3. J.M. Williams and T.P. Beebe Jr., J. Phys. Chem., **97**, 6255-6260 (1993).
4. Albert-László Barabási and H. Eugene Stanley, in "Fractal Concepts in Surface Growth", Cambridge University Press, New York (1995).
5. M.E. Ozsan, J.M. Woodcock, A.K. Turner and J.G. Summers, Proc. 12th European Solar Energy Conf., Amsterdam, The Netherlands (1994).