

MODELO PARA LA EXPLICACIÓN DE CARACTERÍSTICAS C-V ANÓMALAS EN CELDAS DE CdS/CdTe

G. Meyer * y S. Schujman**

Departamento. Investigación Aplicada Centro Atómico Bariloche, (8400) San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina.

Mediciones de la característica C-V de celdas solares del tipo $SnO_2/CdS/CdTe/grafito$ mostraron una dependencia anómala de la capacidad en función de la tensión de polarización inversa del dispositivo. Esencialmente se observó un aumento de C con V que no puede ser explicado por el comportamiento de la unión CdS/CdTe únicamente. Basado en el diagrama de bandas asociado a la celda, proponemos una explicación que considera la existencia de una capacidad asociada a la barrera que existe entre el absorbente y su contacto. Consecuentemente, la dependencia de la capacidad resultante con la polarización del dispositivo es un compromiso entre los comportamientos opuestos de las barreras CdS/CdTe y CdTe/grafito. Efectuamos ajustes de la característica C-V utilizando las densidades de portadores, el área de unión efectiva y el potencial de difusión de la unión CdTe/grafito como variables, repitiendo satisfactoriamente el comportamiento observado. El modelo presentado predice elevadas concentraciones de portadores en la cercanía a ambas interfaces, siendo mayores en la de generación fotovoltaica.

I. INTRODUCCIÓN

La medición de características capacidad-tensión (C-V) en juntas semiconductoras (homo y heteroestructuras, barreras tipo Schottky) es una técnica valiosa para la determinación de propiedades de la unión, principalmente densidades de dopajes y diferencias entre niveles de Fermi a cada lado de la interfase.

La capacidad asociada a una junta proviene de la existencia de una zona vacía de cargas libres a cada lado de la unión metalúrgica de los materiales, necesaria para crear una diferencia de potencial que iguale los niveles de Fermi (o cuasi-niveles bajo excitación: polarización, iluminación, etc.) a cada lado de la interfase. Al aumentar la tensión de polarización inversa V, la diferencia se acrecienta y una zona de mayor espesor es necesaria para igualar los niveles mencionados. Consecuentemente, la capacidad asociada a la junta disminuirá al aumentar la polarización inversa, pudiéndose mantener constante sólo si una condición de contorno apropiada impide el aumento del espesor de la zona (por ej.: la zona de deplección ocupando todo el espesor del material). La dependencia de la capacidad con la tensión aplicada se encontrará en directa relación con la densidad de portadores barridos de la zona de deplección; en la literatura se pueden encontrar soluciones exactas a los casos más comunes que se

pueden esquematizar: densidades constantes o con variaciones de tratamiento analítico simple (exponenciales, lineales, etc.) a cada lado de la interfase¹.

Recientemente², un estudio de características C-V efectuado en celdas solares de películas delgadas $n-CdS/p-CdTe$, presentaron un comportamiento creciente de la capacidad con el aumento de la tensión de polarización inversa que no puede ser explicado mediante el análisis simple arriba enunciado. Entender la razón de la característica anómala observada permitiría conocer propiedades de los materiales que conforman el dispositivo y su influencia en el comportamiento de generación fotovoltaica.

El objetivo de este trabajo es presentar un modelo que permita reproducir las características C-V observadas y sugerir los experimentos que pudieran dilucidar la veracidad del mismo.

II. EL MODELO

Una celda solar no sólo se compone de los materiales de su interfase foto-generadora, en éste caso CdS y CdTe, sino también de los contactos a cada uno de ellos que permitan la colección de los portadores. Las celdas estudiadas consisten en una serie de películas depositadas en la secuencia que se indica a continuación utilizando un sustrato de vi-

* Investigador C.N.E.A.

** Becaria CONICET



Fig. 1: Fotografía SEM de un corte transversal de la celda estudiada (longitud de las barras: 1 μm)

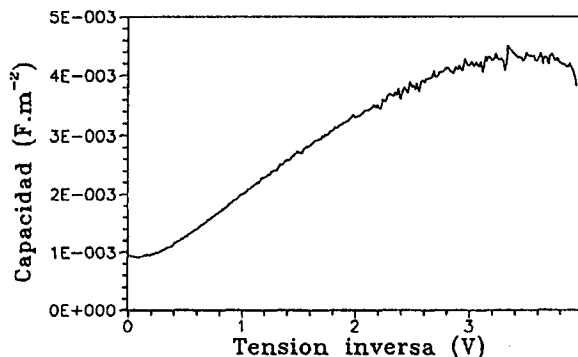


Fig. 2: Característica C-V de una celda (de la Tesis de S. Schujman²).

drio de soda como base:

- $n + - SnO_2:Sb$: depositado por pulverización pirolítica². El contacto al $SnO_2:Sb$ se efectúa con In.
- $n - dS$ depositado por pulverización pirolítica².
- $n - CdS$: colocado por la técnica de CVD³⁻⁴
- $p - CdTe$: depositado por la técnica de ICSVT³⁻⁵⁻⁶.
- grafito dopado con Cu 100 ppm: pintado sobre el $CdTe$, cumple la función de contacto al mismo. La obtención de un contacto óhmico al $p - CdTe$ es un problema aún no resuelto debido a su elevada función trabajo; hasta el presente, el contacto de grafito con agregado de cobre es el que resulta más fácil de implementar con resultados relativamente buenos.

Estudios detallados de las técnicas de preparación y propiedades de las películas individuales y las celdas han sido presentados oportunamente²⁻⁶.

La Fig. 1 presenta una vista en corte de una celda, obtenida con microscopía de barrido de electrones (SEM).

La Fig. 2 es la característica C-V Ref.(2) medida en estas celdas con una señal alterna de baja frecuencia (2080 Hz) para permitir la liberación de portadores de los centros de atrapamiento de reacción lenta.

La Fig. 3 muestra el diagrama de bandas asociado a la celda solar. La zona previa a la película de CdS depositada por CVD ha sido obviada en el esquema ya que no presenta variaciones relevantes en la curvatura de las bandas debido al elevado dopaje de los materiales³. Debido a que las densida-

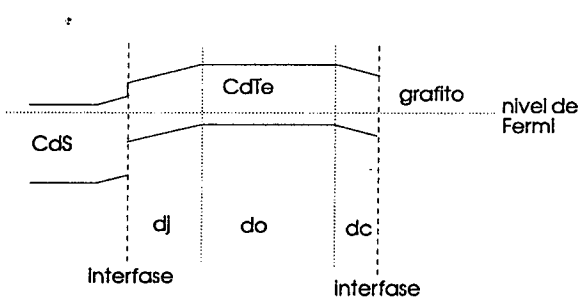


Fig. 3: Esquema de bandas de la región correspondiente al absorbente.

des de portadores, tanto en el CdS como en el grafito, son superiores a la del $CdTe$, las zonas de depleción de cada juntura se desarrollarán preferentemente dentro del absorbente.

El modelo que se presenta tiene en cuenta la generación de una barrera en la interfase absorbente-contacto ($CdTe/grafito$) debido a la diferencia entre las funciones trabajo que existe entre ellos. La incógnita asociada a la exacta posición del nivel de Fermi en el contacto proviene del desconocimiento de la estructura con la que se encuentra luego de su colocación en forma de solución coloidal, la influencia de los tratamientos térmicos que se efectúan y la presencia del dopante (Cu) y los aditivos (Cl , alcoholes varios) necesarios para llevar a cabo el proceso de deposición.

La Fig. 4 presenta el circuito equivalente propuesto asociado a la disposición de los materiales en la celda. Esencialmente consiste en dos capacidades, C_j y C_c , asociadas a cada una de las barreras (j : unión $CdS/CdTe$, c : $CdTe/grafito$) con con-

ductancias, G_j y G_c , en paralelo que permiten la circulación de la corriente presente durante la polarización del dispositivo y una resistencia R_s en serie proveniente de la zona no vaciada de cargas del $CdTe$ y el resto de la celda. Todos los elementos del circuito equivalente tienen valores dependientes de la tensión de polarización aplicada. Para efectuar la resolución rigurosa del problema es necesario conocer las propiedades de dopaje de las películas y su geometría:

- Distribución de tamaños de granos de $CdTe$ y movilidad de portadores en él. Por ser el absorbente el material menos dopado la resistencia en serie del dispositivo se deberá principalmente a la movilidad de los portadores y a la longitud de la zona, no depleteada y normal a las interfaces, que deben recorrer los mismos.
- Distribución de impurezas y/o defectos ionizables en función del espesor en el $CdTe$.
- Valor de la relación entre el área real de cada una de las interfaces y la aparente (superficie del dispositivo). En general, debido a la textura desarrollada en la unión, este cociente resulta significativamente superior a la unidad y dependiente de la tensión de polarización aplicada.
- Potenciales de difusión en la juntura y en el contacto, dado por la diferencia de los quasiniveles de Fermi a cada lado de las interfaces.
- Dependencia de las conductancias con la tensión de polarización aplicada a cada unión.

Lamentablemente, las técnicas experimentales disponibles, no permiten obtener los valores necesarios de la mayoría de los interrogantes planteados. Es imprescindible en consecuencia efectuar aproximaciones basadas en el conocimiento general del sistema y en las escasas propiedades estudiadas de las películas individuales y la celda.

Teniendo en cuenta el circuito equivalente de la Fig. 4 y que las mediciones de capacidades se efectúan superponiendo una tensión alterna de frecuencia f , debe notarse que la presencia de las conductancias en paralelo y la resistencia en serie conducen a medir valores de capacidades C_m que difieren de las reales C de acuerdo a¹:

$$C_m = \frac{C}{(1 + G_m \cdot R_s) + (2 \cdot \pi \cdot f \cdot R_s \cdot C)^2} \quad (1)$$

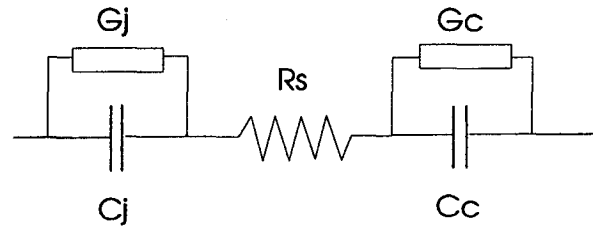


Fig. 4: Circuito equivalente propuesto basado en el diagrama de la Fig. 3.

Los valores conocidos ($f = 2080 \text{ Hz}$, $R_s < 500 \Omega$) y estimados ($G_j, G_c < 10^{-5} \Omega^{-1}$, $C_j, C_c \approx 10^{-7} \text{ F}$) determinan que los valores corregidos de las capacidades involucradas no difieren de los medidos². A los efectos de simplificar la notación y el análisis no consideraremos diferencias entre los valores medidos y corregidos en el presente trabajo.

La capacidad total del circuito equivalente se obtiene como:

$$C_{eq} = \frac{C_j C_c}{C_j + C_c} \quad (2)$$

La explicación de la característica $C-V$ observada (Fig. 2) proviene de contar con dos uniones que se encuentran en oposición de polarización parcial: cuando la polarización externa es tal que la barrera $CdS/CdTe$ se encuentra polarizada inversamente (en ese caso decimos que la celda se encuentra con esa polarización), la unión $CdTe/\text{grafito}$ se encuentra polarizada en forma directa. Consecuentemente, al aumentar la tensión de medición estamos aumentando la polarización negativa en la primera y C_j disminuye, mientras que la zona de deplección de la segunda disminuye y C_c aumenta. Podemos escribir C_{eq} en términos de los anchos de las zonas vacías de carga en cada unión:

$$C_{eq} = \frac{e A}{d_j + d_c} \quad (3)$$

con A el área efectiva de la celda, d_j y d_c los anchos de las zonas de deplección en las uniones $CdS/CdTe$

y *CdTe/grafito* respectivamente, ambos dependientes de la tensión de polarización externa aplicada.

Las condiciones de polarización parcial de cada unión llevan a tener una dependencia con la tensión de polarización negativa externa V de la forma:

$$\frac{\partial d_j}{\partial V} > 0, \quad \frac{\partial d_c}{\partial V} < 0 \quad (4)$$

Consecuentemente observaremos un comportamiento creciente de C_{eq} con V si

$$\left| \frac{\partial d_c}{\partial V} \right| > \left| \frac{\partial d_j}{\partial V} \right| \quad (5)$$

Es importante notar que V es la tensión de polarización total de la celda, y que su relación con las caídas de potenciales V_j y V_c en cada unión se obtiene de

$$V = V_j + V_c + V_{R_s} \quad (6)$$

donde V_{R_s} es la caída de tensión en la resistencia en serie del circuito equivalente. Si suponemos que R_s se debe principalmente a la porción de grano de *CdTe* no ocupado por las zonas vacías de cargas, V_{R_s} dependerá de dicha longitud d_o que deberá cumplir:

$$d_j + d_o + d_c = d \quad (7)$$

donde d es el tamaño del grano analizado. La existencia de una distribución en los tamaños de grano del *CdTe* requiere la evaluación de las propiedades para cada valor de d . El resultado de una simulación deberá tener en cuenta los resultados parciales, pesados por su frecuencia de aparición.

La consistencia en la búsqueda de las soluciones se completa exigiendo igualdad en la corriente circulante en todo tramo del circuito y la igualdad de cargas en las placas de los capacitores asociados a las juntas, es decir:

$$C_j V_j = C_c V_c \quad (8)$$

Teniendo en cuenta las expresiones (3), (6), (7) y (8), efectuamos un ajuste a la característica medida utilizando como variables de ajuste las densidades de portadores en el *CdTe*, el área efectiva de la celda y el potencial de difusión en la unión *CdTe/grafito*. Es muy probable que exista una marcada diferencia en las concentraciones de portadores en el absorbente a lo largo de los granos columnares que existen entre el *CdS* y el grafito. Ello es debido a la interdifusión y evaporación de los elementos formantes de los compuestos y aditivos utilizados, ocurridas durante las diferentes etapas de deposición de las películas. Para simplificar el análisis consideraremos uniformes e independientes las densidades de portadores en la cercanía de cada una de las interfaces y la hipótesis plausible²⁻³ de suponer la densidad de portadores en el *CdTe* mucho menor a las del *CdS* y grafito. En lugar de la distribución de tamaños de granos utilizamos el valor medio de los mismos (2 μm) estimado por microscopía electrónica de barrido (*SEM*).

La Fig. 5 presenta la optimización del ajuste y los valores de las variables con que ha sido conseguida. Para efectuar la aproximación utilizamos 24 puntos de la curva medida, ajustándolos mediante el método de simulación de templado⁷.

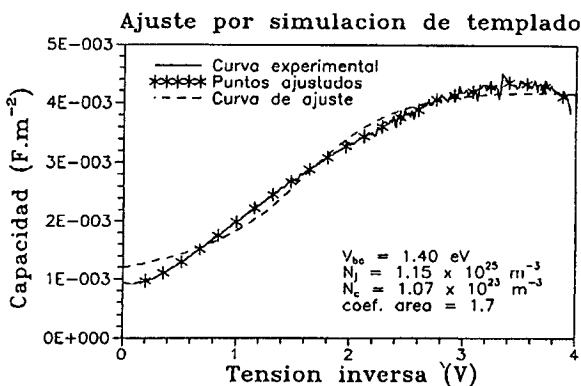


Fig. 5: Ajuste a la característica C-V de la Fig. 2 utilizando el modelo propuesto.

III. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Debido al desconocimiento de la distribución exacta de las densidades de portadores en el interior de los granos de *CdTe*, el resultado de la Fig. 5 debe analizarse con cuidado. Las apreciaciones más importantes que se derivan del análisis presentado, se encuentran relacionadas con las densidades de portadores en cada una de las barreras:

— Mayor densidad de portadores en la unión

CdS/CdTe: ello es necesario para que se cumpla la desigualdad (5) y se observe un comportamiento creciente de C_{eq} con la polarización inversa.

— Elevada concentración en la cercanía de ambas interfaces, para que los anchos de las zonas vacías de cargas sean pequeños y la capacidad asociada sea elevada, tal como se observa experimentalmente. Una zona delgada de campo eléctrico en la unión de generación fotovoltaica limitaría el rendimiento de la celda, a pesar de sus excelentes propiedades microestructurales que favorecen el transporte de los portadores fotogenerados (contacto frontal: $SnO_2:Sb$, granos columnares: *CdS* (CVD) y *CdTe* (ICSVT)).

Para comprobar la veracidad del modelo presentado es imprescindible contar con la posibilidad de colocar contactos al *CdTe* que no desarrollen barreras, en particular existen evidencias de contac-

tos de *p-ZnTe* que presentaron propiedades óptimas para la conducción. Un contacto con tales características permitiría estudiar el comportamiento de ambas uniones por separado.

REFERENCIAS

1. Chopra, K. L. y Das, S. R., "Thin Film Solar Cells", Plenum Press, Nueva York (1983).
2. Schujman S., "Celdas solares de capas delgadas: *n-CdS/p-CdTe*", Tesis doctoral presentada al Instituto Balseiro (1993).
3. Meyer G., "Celdas Solares de *CdS/CdTe*", Tesis doctoral presentada en el Instituto Balseiro (1992).
4. Meyer G. y Saura J. J. Mater. Sci. 28, 5335 (1993).
5. Vaccaro P., Meyer G. y Saura J. J. Phys. D, Appl. Phys. 24, 1886 (1991).
6. Meyer G. Measurement Sci. and Technol 4 (aceptado para su publicación) (1993).
7. Meyer G. Anales de la AFA 3, 33 (1992).

