

Transporte físico de vapor para la preparación de materiales fotovoltaicos

Autor principal

Oswaldo de Melo Pereira¹.

Otros autores

Guillermo Santana-Rodríguez², Gerardo Contreras-Puente³, Patricia Gutiérrez Zayas Bazán¹, Claudia de Melo Sánchez¹.

Colaboradores

A Cantarero, J. M. Recio, E. Hernandez-Cruz, F. de Moure Flores, R. Mendoza-Perez, J. Aguilar-Hernandez, M. López-López, L. Zamora, B. M. Monroy, A. Escamilla-Esquivel, L. A. Hernández, S. Larramendi, V. Torres- Costa, J. Santoyo-Salazar, M. Behar, J. Ferraz Dias, J. B. Rojas-Trigos, A. Mejía-Montero, Y.L.Casallas-Moreno, M. Ramírez-López, J. Esau Romero-Ibarra, L. C.Hernandez, M.Tamargo, J. C.Gonzalez, O. Vázquez, A. Domínguez, S. Gallardo-Hernández, A. Escobosa, R. Paniago, S. de Roux.

Entidades ejecutoras principales

¹Facultad de Física, Universidad de La Habana.

Entidades participantes

²Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México.

³Escuela Superior de Física y Matemáticas, Instituto Politécnico Nacional, México.

Autor para correspondencia

Dr. Oswaldo de Melo Pereira

Facultad de Física, Universidad de La Habana.

San Lázaro y L, Vedado. La Habana 10400.

Teléfono: 878 8950 ext. 209; Fax: 8783471

email: omelo@fisica.uh.cu

Resumen

En esta propuesta a premio se reúne un conjunto de trabajos en lo que se ha utilizado el transporte físico de vapor para sintetizar estructuras novedosas de materiales fotovoltaicos. Primero, el uso por primera vez de una técnica sencilla como lo es el transporte de vapor en espacio cerrado (close space vapor transport, CSVT en inglés) para el crecimiento de nitruro de galio (GaN) como una opción de ventana para celdas solares basadas en InGaN. En segundo lugar la puesta a punto de una técnica para crecer nanohilos de CdS, que pueden ser usados en una variante de tercera generación de la celda de CdTe/CdS de junta distribuida. En tercer lugar el desarrollo un procedimiento novedoso, basado en la vaporización isotérmica en espacio cerrado, para el crecimiento de capas de CdZnTe de composición variable para ser usadas como absorbentes en celdas solares. Y en cuarto lugar, la infiltración del silicio poroso y el estudio de las modificaciones de sus propiedades ópticas. Los trabajos aquí propuestos han sido publicados en tres memorias de congresos internacionales, 2 revistas nacionales, y 5 revistas de impacto internacional. Además dieron lugar a dos tesis de maestría y una de licenciatura.

Comunicación corta

1. Introducción

En esta propuesta se presentan trabajos originales para la preparación de materiales fotovoltaicos usando diferentes variaciones del transporte físico de fase vapor. Como resultado, en los últimos tres años se presentaron cinco artículos a revistas del web of Science (Materials Letters, Materials, Solar Energy Materials and Solar Cells, Materials Science and Applications and Microporous and Mesoporous Materials); tres artículos en las memorias de lo que se puede considerar el congreso fotovoltaico más importante del mundo (Photovoltaic Specialist Conference) correspondientes a las ediciones 2012 (Austin), 2013 (Tampa) y 2014 (Denver) y dos artículos en la Revista Cubana de Física. Además se presentaron varios trabajos en congresos nacionales e internacionales entre los que destacan dos conferencias invitadas del autor principal en el VI International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, September 23 -27, 2013 en Mérida, Yucatán y VII Encontro Sul-Americano de Colisões Inelásticas na Matéria (VII ESCIM), Gramado (RS), Brasil, 27 a 30 de outubro de 2014. Además, estos trabajos involucraron dos tesis de maestría que se defendieron en 2015. Para la obtención de estos resultados fueron utilizados los apoyos y financiamientos de dos proyectos internacionales.

Se realizan varios abordajes novedosos en relación con los materiales fotovoltaicos. Primero, el uso de una técnica sencilla como lo es el transporte de vapor en espacio cerrado (close space vapor transport, CSVT en inglés) para el crecimiento del GaN como una opción de ventana para celdas solares basadas en InGaN. En segundo lugar se puso a punto una técnica para crecer nanohilos de CdS, un elemento que puede ser usado en la variante de tercera generación de la celda de CdTe/CdS. En tercer lugar se desarrolló un procedimiento novedoso para el crecimiento de capas de CdZnTe de composición variable para ser usadas como absorbentes en celdas solares. Y en cuarto lugar se realizó la infiltración del silicio poroso con vistas a modificar sus propiedades ópticas.

El centro de este trabajo es la preparación de estos materiales con técnicas de bajo costo. Para lograr poner a punto los diferentes procedimientos se utilizaron variadas técnicas de caracterización que incluyen la difracción de rayos x (DRX) Estructura fina de la Absorción extendida de rayos x (EXAFS), espectroscopía de masa de iones secundarios (SIMS), espectroscopía de fotoelectrones (XPS), espectrometría de retrodispersión de Rutherford (RBS), Espectroscopía Raman, Microscopía de Barrido, Microscopía de Transmisión y fotoluminiscencia en función de la temperatura. Fundamentalmente con el objetivo de realizar estas caracterizaciones se incluyen en este trabajo un total de 26 colaboradores.

2. GaN por transporte de vapor en espacio cerrado

El GaN y la aleación ternaria $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ son materiales muy atractivos para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos como diodos emisores de luz láseres y transistores. Estos nitruros semiconductores (III-N) han sido considerados también, recientemente, como candidatos para la fabricación de celdas solares de tipo tandem debido al amplio rango de variación del ancho de la banda prohibida (de 0.64 a 6.14 eV a 300 K) que cubre todo el rango visible y una buena parte del espectro del sol. Tienen buena estabilidad a altas temperaturas y excelentes conductividades eléctrica y térmica. Para la obtención de este material se ha utilizado la epitaxia de haces moleculares (MBE) y el transporte químico de fase vapor con compuestos metalorgánicos (MOCVD) a partir de diferentes precursores: amoníaco, fuentes de radicales de nitrógeno, hidruro de galio, etc. Sin embargo para aplicaciones en celdas solares se hace importante encontrar técnicas de bajo costo. Con esta idea enfrentamos este trabajo, pues el transporte de vapor en espacio cerrado es una técnica de costo muy moderado que ha sido muy usada para la fabricación de celdas solares de CdTe/CdS.

El problema sin embargo presenta una gran complejidad que proviene del hecho de que el GaN se disocia a temperaturas superiores a $900\text{ }^\circ\text{C}^1$ siendo la presión de vapor

del Ga unos 12 órdenes de magnitud menor que aquella del N_2 .² O sea, la sublimación es extremadamente no congruente y por esto la composición de la fuente cambia fuertemente con la sublimación y pasa a estar formada de un líquido de GaN rico en Ga; eventualmente la fuente se puede agotar de N. La única forma de evitarlo es tener en el sistema la presión de equilibrio del N_2 , pero esta presión es del orden de los GPa.

El Ga tiene muy poca presión de vapor y además debe difundirse a través del vapor a la altísima presión en la cámara. Por otra parte, la adsorción del N_2 catalizada por el Ga tiene una barrera muy elevada de unos 4.8 eV.³ Esta energía es tan alta que cálculos sencillos demuestran que a pesar de la alta presión de vapor de N_2 harían falta 100 s para crecer una sola monocapa. Para contrarrestar estos problemas se diseñó una parrilla de calentamiento especial y un bote de grafito semicerrado con rosca donde se colocó el polvo de GaN de partida junto con el sustrato.⁴ En condiciones adecuadas se obtuvo el crecimiento de GaN sobre sustratos de zafiro y de silicio lo cual fue verificado por medio de difracción de rayos x y fotoluminiscencia.^{4,5} Otro aspecto de este trabajo fue la identificación del mecanismo según el cual el GaN puede crecer por CSVT. A partir de una propuesta teórica anterior⁶ se propuso que la sublimación del GaN no ocurre como generalmente se supone según la reacción $2GaN(s) \rightarrow 2Ga(g) + N_2(g)$ sino que ocurre la reacción $0.75GaN(s) \rightarrow 0.75Ga(g) + 0.25N_2(g) + 0.25N(g)$, siendo el N atómico muy inestable. En CSVT la distancia fuente sustrato es muy pequeña por lo que el N atómico puede llegar al sustrato antes de recombinar.

3. Nanohilos de CdS

Nuestro grupo en La Habana ha estado trabajando desde hace algunos años en materiales fotovoltaicos desde hace algunos años. En particular en 2011 se fabricó una celda solar a base de CdTe y CdS⁷ y luego de este resultado hemos trabajado en la introducción de elementos novedosos en las celdas. En los últimos años la obtención de nanoestructuras semiconductoras unidimensionales (1D) ha sido investigada intensamente debido a la gran cantidad de aplicaciones que poseen en la optoelectrónica y en las celdas solares de tercera generación. Por otra parte, el CdS es

¹ M. Bockowski, High pressure direct synthesis of III-V nitrides, *Physica B* 265 (1999) 1-5

² J. Unlanda, B. Onderka, A. Davydov, R. Schmid-Fetzer, *Journal of Crystal Growth* 256 (2003) 33–51, Thermodynamics and Phase Stability in the Ga–N System

³ I. Grzegory*, M. Bolckowski, B. Łuczniak, S. Krukowski, Z. Romanowski, M. Wroblewski, S. Porowski, Mechanisms of crystallization of bulk GaN from the solution under high N_2 pressure, *Journal of Crystal Growth* 246 (2002) 177–186

⁴ **G. Santana-Rodríguez, O. de Melo**, J. Aguilar-Hernández, R. Mendoza-Pérez, B. M. Monroy, A. Escamilla-Esquivel, M. López-López, F. de Moure, L. A. Hernández, **G. Contreras-Puente**, CLOSE SPACE VAPOR TRANSPORT OF GALLIUM NITRIDE IN VACUUM, *Materials Letters* 96 (2013),

⁵ **G. Santana-Rodríguez, G. Contreras-Puente, O. de Melo**, J. Aguilar-Hernández, R. Mendoza-Pérez, B.M. Monroy, A. Escamilla-Esquivel, M. López-López, F. de Moure, L.A. Hernández, PHOTOLUMINESCENCE STUDY OF GALLIUM NITRIDE THIN FILMS OBTAINED BY INFRARED CLOSE SPACE VAPOR TRANSPORT, *Materials* **2013**, 6, 1050-1060; doi:10.3390/ma6031050 (I.F. 2.651)

⁶ B. V. L'vov, *Thermochimica Acta* 360, 85-91 (2000).

⁷ P. G. Zayas-Bazán, G. Contreras-Puente, G. Santana-Rodríguez, E. Hernández, O. Calzadilla, K. Gutiérrez Zayas-Bazán, J. Sastre-Hernández y O. de Melo, CDTE DEPOSITADO POR SUBLIMACIÓN ISOTÉRMICA E CORTA DISTANCIA EN CELDAS SOLARES CDS/CDTE, *Rev. Cub. Fis.* 28 (2011) 39-44

un semiconductor II-VI, tipo-n, típicamente usado como material ventana en celdas solares a capas delgadas.^{8,9} Una celda solar basada en nanohilos de CdS como material ventana pudiera elevar grandemente el área superficial del material absorbente. Además las pérdidas por reflexión y el recorrido de los portadores fotogenerados hacia la juntura pudieran disminuir incrementándose así la eficiencia de la celda. En este trabajo se presenta la preparación, el estudio morfológico y la fotoluminiscencia de nanohilos de CdS utilizando nanopartículas de Au como metal catalizador. Los mecanismos de crecimiento fundamentales que intervienen en la formación de los nanohilos son el vapor-sólido (VS)¹⁰ y el vapor-líquido-sólido (VLS).¹¹ Se montó un sistema para el crecimiento de los nanohilos sobre diferentes sustratos. Un aspecto importante es la identificación de un nuevo tipo de estructura en forma de nanotubo y la relación encontrada entre las propiedades luminiscentes y la morfología de los nanohilos. Este trabajo constituyó la tesis de maestría de uno de los autores de esta propuesta.

4. $Cd_xZn_{1-x}Te$ en perfiles de composición variable

Las estructuras semiconductoras a base de capas delgadas con composición variable (CV) presentan variación espacial de varias propiedades físicas, como por ejemplo el índice de refracción, el ancho de la banda prohibida, la masa efectiva, el coeficiente de absorción de la luz, etc. Este hecho ha motivado varias aplicaciones en dispositivos prácticos. Los perfiles de índice de refracción variables han sido usados en filtros ópticos que presentan mayor rendimiento que los filtros multicapas convencionales, en capas antirreflejantes, reflectores omnidireccionales, diodos emisores de luz, etc. Asimismo, diferentes perfiles de composición de $Cd_xZn_{1-x}Te$ y $Cu(In_xGa_{1-x})Se_2$ han sido propuestos como "absorbentes" para mejorar la eficiencia de las celdas solares de capas delgadas de CdTe y $CuInGaSe_2$ ^{12,13}[6,7], introduciéndose una variación espacial en la "banda prohibida" que trae consigo un aumento del voltaje de circuito abierto y de la densidad de corriente de corto-circuito. En estos casos, esta variación produce un cuasi-campo eléctrico que aumenta la longitud de difusión de los portadores minoritarios y además modifica la velocidad de recombinación en la superficie posterior. En este trabajo se demuestra que usando la Vaporización Isotérmica en Espacio Cerrado se pueden obtener películas delgadas de $Cd_xZn_{1-x}Te$ con composición variable a partir de sucesiones de capas delgadas de CdTe y ZnTe con espesores convenientemente escogidos. En el caso de las muestras estudiadas, las capas presentan un perfil de composición relativamente monótono dado por la interdifusión durante el crecimiento. Se obtuvieron perfiles de composición mediante RBS, XPS y

⁸ N. Romeo, A. Bosio, V. Canevari and A. Podestá, *Solar Energy* 77, 795 (2004).

⁹ P. G. Zayas-Bazán, G. Contreras-Puente, G. SantanaRodríguez, E. Hernández, O. Calzadilla, K. Gutiérrez Z-B, J. Sastre-Hernández y O. de Melo, *Rev. Cub. Fis.* 28, 39 (2011)

¹⁰ C. Ye, G. Meng, Y. Wang, Z. Jiang and L. Zhang, *J. Phys. Chem. B* 106, 10338 (2002).

¹¹ Y. Wang, G. Meng, L. Zhang, C. Liang, J. Zhang, *Chem. Mater.* 14, 1773 (2002)

¹² Arturo Morales-Acevedo, "Variable band-gap semiconductors as the basis of new solar cells," *Solar Energy*, vol. 83, pp. 1466-1471, Mayo 2009

¹³ G. Hanna, U. Rau, H.W. Schock T. Dullweber, "A new approach to high-efficiency solar cells by band gap grading $Cu(In,Ga)Se_2$ chalcopyrite semiconductors," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 67, pp. 145-150, 2001

SIMS. Por otra parte, el ajuste de los difractogramas de rayos X de las muestras permitió calcular el perfil de composición de cada una.

5. Infiltración de silicio poroso

En este trabajo se presentan los resultados de la utilización de la técnica vaporización isotérmica en espacio cerrado (VIEC) para la infiltración de semiconductores II-VI (ZnTe, CdTe y ZnO) en silicio poroso (SP). Esto es de gran importancia debido a que la infiltración del silicio poroso es una vía para realizar juntas en toda la superficie interior de los poros y no solo en la superficie exterior de la película. Por otra parte, la infiltración puede modificar, como se demuestra en este trabajo, las propiedades ópticas, en particular el índice de refracción y las propiedades luminiscentes. La estructura de los materiales infiltrados se determinó a través de la difracción de rayos x, que permitió verificar la presencia de estos compuestos en el SP. Además se realizaron micrografías de las muestras con el microscopio electrónico de transmisión y el microscopio electrónico de barrido que permiten determinar la dimensión de los poros del SP y de los granos de ZnTe y CdTe crecidos sobre la superficie interna del mismo. Se realizan mediciones directas del perfil de composición a través de la espectrometría de retrodispersión de Rutherford (RBS, por sus siglas en inglés) que junto con los mapeos de composición realizados a las muestras demuestran la viabilidad de la técnica para incorporar los semiconductores II-VI en el interior de los poros mesoscópicos del SP. Además se estudió la evolución de la porosidad de las muestras de SP infiltradas con ZnTe a partir de los espectros de reflectancia realizados a las mismas. Se demuestra que la infiltración del SP con los semiconductores II-VI permite realizar cambios en el índice de refracción y en las propiedades luminiscentes del SP que pasa de mostrar una emisión roja en el SP virgen a una emisión más intensa y de color blanco cuando el mismo es infiltrado con los semiconductores ZnTe y CdTe. En este trabajo se discuten las posibles causas de esta emisión en todo el rango visible. Este trabajo constituyó la tesis de maestría de uno de los autores de esta propuesta.

6. Conclusiones

En este conjunto de trabajos se demostró por primera vez el crecimiento de GaN por CSVT luego de superar las dificultades relacionadas con los parámetros termodinámicos de este material. Así mismo, se propuso la existencia de una fracción de nitrógeno atómico en la descomposición del GaN. Por otra parte se utilizó un procedimiento novedoso para crecer capas de composición variable de CdZnTe a partir del crecimiento de capas alternadas de CdTe y ZnTe de diferentes espesores. Se puso a punto una técnica de crecimiento de nanohilos de CdS por el método catalítico usando nanopartículas de oro y se evidenció la dependencia de las propiedades luminiscentes con la morfología de los nanohilos. Por último se realizó la infiltración del silicio poroso por primera vez con una técnica de transporte físico de vapor y se estudiaron las modificaciones de las propiedades ópticas del composite obtenido.

Los experimentos de crecimiento de GaN fueron realizados en los laboratorios de Física Avanzada de la Escuela Superior de Física y Matemáticas del Instituto Politécnico Nacional de México, mientras que el resto de los materiales fueron preparados en los laboratorios de la Facultad de Física de la Universidad de La Habana.