

Fabricación de películas delgadas de Cu_2S mediante una reacción de sustitución iónica

Se formaron películas delgadas de sulfuro cuproso (Cu_2S) topotaxialmente sobre películas delgadas de sulfuro de cadmio (CdS) mediante una reacción de intercambio de iones de Cu (I) provenientes de una solución de CuCl con iones de Cd (II) de la red de sulfuro de cadmio. Dos tipos diferentes de soluciones de CuCl fueron investigados y los resultados experimentales se evaluaron por medio de medidas de la característica corriente- voltaje (I-V) de las celdas solares de $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ obtenidas. Eficiencias de conversión de 4.5% se lograron con dichas celdas solares.

GERARDO GORDILLO GUZMAN
Físico, Dr. ren. nat.
Profesor, Departamento de Física
Universidad Nacional Bogotá-Colombia

ERASMO PULIDO
Ingeniero Químico. Universidad Nacional

INTRODUCCION

Los criterios para fabricar el Cu_2S que conduzca a resultados óptimos en la fabricación de celdas solares de $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ son¹:

- Producción de la fase calcocita (Cu_2S) ortorrómbica, ya que esta fase muestra muy buenas propiedades fotovoltaicas.
- Baja densidad de defectos estructurales, con el propósito de lograr una longitud de difusión grande.
- Formación de la juntura $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ con un mínimo de defectos cristalográficos en la interfase, con el objeto de minimizar las pérdidas de portadores de carga fotogenerados, por recombinación en la interfase.

La formación del sulfuro cuproso sobre CdS que cumpla los criterios antes mencionados, se puede lograr utilizando el llamado *Proceso Clevite*, que es un proceso de sustitución de iones de Cd (II) por iones Cu (I) provenientes de una solución de CuCl , como se muestra en la figura I.

El proceso de sustitución iónica induce una reacción entre el Cu y átomos de la red del S , que da lugar a la formación de una capa delgada de sulfuro de cobre, que crece con la misma estructura de la capa superior del CdS (crecimiento topotaxial).

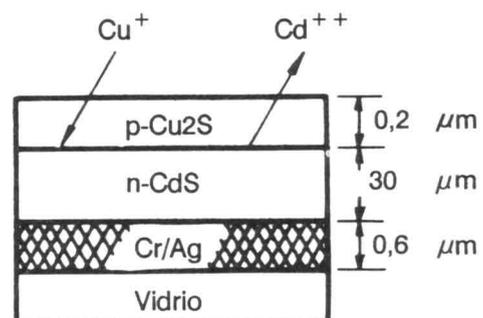


FIGURA I. Proceso de sustitución de iones de Cd^{++} por iones de Cu durante la formación topotaxial de $\text{P-Cu}_2\text{S}$ sobre N-CdS . (Proceso Clevite)

La película de sulfuro de cobre formada, presenta una densidad de vacancias de Cu del orden de 10^{18} cm^{-3} . Por tanto, el sulfuro de cobre formado (Cu_{2-x}S) presenta una conductividad tipo P.

La formación del Cu_2S mediante el Proceso Clevite es generalmente descrita como:

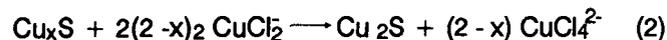


El sulfuro cuproso con la composición Cu_2S (calcocita), generalmente no se puede lograr y la estequiometría de la fase Cu_xS , que realmente se obtiene, depende de las condiciones de fabricación del CdS, así como de las condiciones de preparación de la solución de CuCl y del control de los parámetros de formación del sulfuro de cobre.²

La desviación de la estequiometría $\delta = 2-x$ determinada por algunos investigadores, mediante reducción coulombométrica³, muestra que esta depende del espesor de la capa de Cu_2S . La formación de sulfuro de cobre se explica mediante un modelo⁴, que asume que el crecimiento de éste ocurre en dos etapas, como se muestra en la figura 2.

a. Durante la primera etapa, cloruro de cobre no estequiométrico se forma en la interfase CdS/solución.

b. Durante la segunda etapa, el Cu_xS es transformado en Cu_2S , mediante la llamada reacción de equilibrio:



que corresponde al desplazamiento de iones de cobre presentes en la capa de sulfuro no estequiométrica por iones cuprosos de la solución. La formación de la capa de Cu_xS y Cu_2S es posible debido a la existencia de canales en el sulfuro cuproso⁵ causada por la diferencia entre el volumen molar del CdS (29.98 cm^3) y del Cu_2S (28.46 cm^3).

Varias causas para la formación del Cu_xS han sido propuestas⁶:

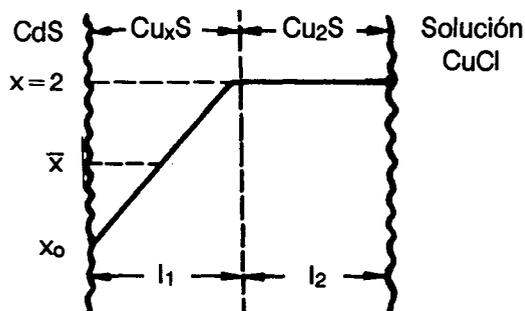
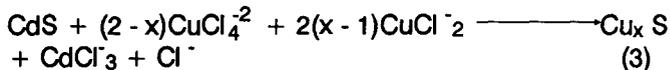
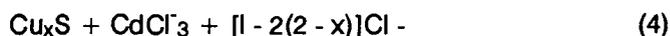
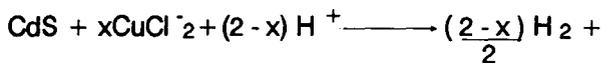


FIGURA 2. Modelo para la formación de una capa de Cu_2S (Proceso Clevite).

- Introducción de iones Cu^{2+} presentes en la solución de sustitución iónica:



- Oxidación por el solvente:



DETALLES EXPERIMENTALES

Las películas delgadas de CdS fueron depositadas por evaporación en alto vacío en un sustrato de vidrio, sobre el cual se evaporó previamente un contacto de Cr/Ag. Las películas de CdS que condujeron a buenos resultados, fueron fabricadas utilizando los siguientes parámetros:

- Presión base $2 \times 10^{-6} \text{ Torr}$
- Temperatura del sustrato $200 \text{ }^\circ\text{C}$
- Temperatura de evaporación $1000 \text{ }^\circ\text{C}$
- Rata de deposición $1 \text{ } \mu\text{m}/\text{minuto}$
- Espesor $30 \text{ } \mu\text{m}$
- Resistividad $5 - 20 \text{ } \Omega\text{cm}$

Fue construido un sistema especial para la evaporación del sulfuro de cadmio, el cual se describe detalladamente en la referencia⁷.

Formación topotaxial del sulfuro de cobre

El sulfuro de cobre se formó topotaxialmente sobre el sulfuro de cadmio, utilizando el método Clevite; para ello el sustrato de sulfuro de cadmio se introdujo en una solución de iones de Cu(I), donde ocurre la reacción de sustitución iónica indicada en la ecuación (1).

Las soluciones de Cu (I) utilizadas en la formación topotaxial del Cu_xS , se componen básicamente de:

- Cloruro cuproso: debido a su oxidación durante el almacenamiento, parte de éste se convierte en cloruro cúprico.
- Agente reductor, para evitar el paso de iones Cu(I) a iones Cu(II) y a su vez reducir los iones Cu(II) presentes en la solución.
- Acido clorhídrico, para disolver el CuCl y acidular la solución

- Agentes que formen complejos con el CuCl.
- Atmósfera inerte de nitrógeno, para evitar la presencia de oxígeno durante la reacción de intercambio iónico.

Películas delgadas de Cu₂S que condujeron a buenos resultados en la fabricación de celdas solares de Cu₂S/CdS, se fabricaron según las siguientes etapas:

- Inmersión de la película de CdS en agua destilada a 90^o C.
- Inmersión de la película de CdS durante 5 segundos en una solución de HCl al 60% en volumen a 60^oC, para remover el material de la superficie del CdS que presenta una densidad alta de defectos estructurales y una concentración alta de átomos extraños, tales como oxígeno, absorbidos químicamente. Con esto se consigue un mejor acoplamiento mecánico entre las redes del Cu₂ S y CdS, que conduce a una disminución de la densidad de estados de interfase y, con ello, de las pérdidas por recombinación. Adicionalmente, la superficie del CdS se vuelve rugosa y aumenta con esto la densidad de fotones absorbidos.
- Inmersión de la película de CdS en agua destilada a 90^oC, para remover las trazas de HCl y llevar el sustrato de CdS a 90^oC, que es la temperatura óptima para que ocurra la reacción de sustitución iónica . A temperaturas inferiores a 85^oC, la estequiometría del Cu₂S presenta una razón estequiométrica $x < 1.95$ que se aparta demasiado de la estequiometría óptima ($x = 1.995$). A temperaturas superiores a 95^o C., la reacción de sustitución iónica ocurre demasiado rápidamente, de tal forma que el control de la capa de Cu₂S se hace más difícil.
- Inmersión de la película de CdS, durante 5 ó 10 segundos, en la solución de CuCl a 90^oC, donde ocurre la reacción de sustitución iónica que da lugar a la formación del Cu₂S.
- Remoción de las trazas de solución del sistema Cu₂ S /CdS, con agua destilada a 90^oC.
- Remoción de las trazas de agua con metanol .
- Secado mediante un flujo de nitrógeno.

Las películas de Cu_xS fabricadas, mostraron buenos resultados cuando el pH de la solución de CuCl se mantenía entre 2.5 y 3.5, para una concentración de CuCl de 7 g/l

Soluciones de CuCl utilizadas

Durante la preparación de las soluciones de CuCl se mantiene la temperatura a 90^oC. y simultáneamente se

burbujea con nitrógeno y se agita (utilizando agitador magnético) para lograr una buena homogeneidad.

Las películas de Cu_xS fueron fabricadas utilizando dos soluciones de CuCl:

Solución I:

- 500 ml de agua destilada y desionizada a 90^o C.
- 50 gr de NH₄Cl.
- 2.5 g de diclorato de hidrazina.
- 10 ml de HCl concentrado.
- 5 ml de hidróxido de sodio, para ajustar el pH a 3.0
- 3.5 g de CuCl

Solución II:

- 500 de agua destilada y desionizada a 90^o C.
- 50 g de NH₄ Cl.
- 10 ml de HCl concentrado.
- 5 ml de hidrato de hidrazina para ajustar el pH a 3.0
- 3.5 g de CuCl.

Los mejores resultados se obtienen utilizando la solución I. Después del proceso de inmersión de la película de CdS en la solución de CuCl, las heterojunturas Cu₂S/CdS presentaron baja eficiencia de conversión, debido a la mala estequiometría del sulfuro de cobre y a las altas pérdidas de fotocorriente por recombinación superficial.

Sin embargo, sometiendo las celdas solares al llamado postratamiento Bogus⁸, se puede mejorar notablemente la eficiencia y estabilidad de las celdas.

RESULTADOS Y DISCUSION

Con este trabajo se pretendía fundamentalmente preparar una solución de iones de Cu(I), donde se utilizara un agente reductor diferente al hidrato de hidrazina (sustancia utilizada por la mayoría de los grupos que fabrican celdas solares de Cu₂S/CdS), por cuanto es altamente tóxico y explosivo. El sulfuro de cobre se obtuvo utilizando una solución de Cu(I) preparada por primera vez en nuestro laboratorio (Solución I) y una solución de CuCl *standard* (Solución II). Con el objeto de comparar los resultados obtenidos de ambas soluciones de CuCl, se utilizaron películas de CdS idénticas. Para ello se evaporó el CdS en sustratos de 40 cm² de área y éstos se dividieron en 8 partes, cada uno de aproximadamente 4 cm² de área . Posteriormente, se

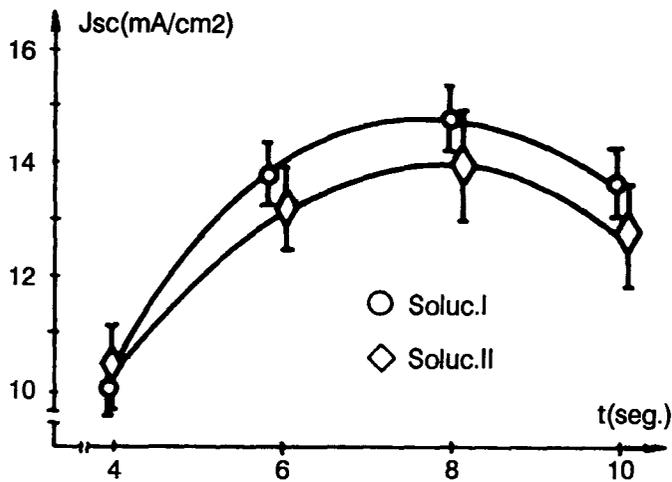


FIGURA 3. Variación de Jsc en función de tiempo de inmersión.

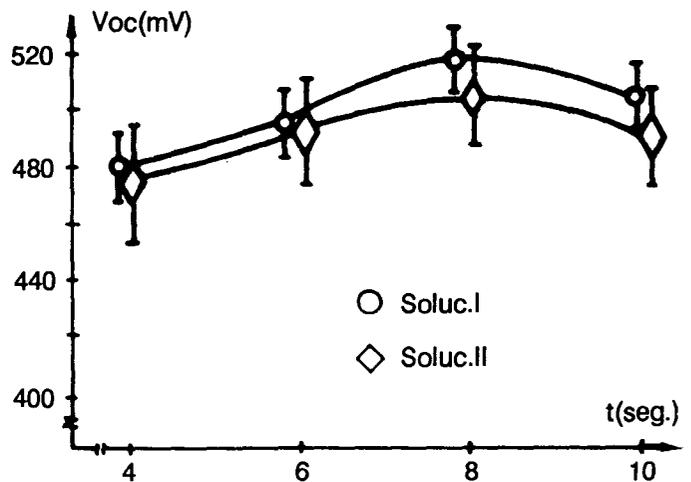


FIGURA 4. Variación del Voc, para celdas solares de Cu S/CdS en función del tiempo de inmersión.

utilizaron 4 sustratos de CdS para fabricar celdas solares con la solución I y los 4 restantes se utilizaron en la fabricación de celdas solares con la solución II.

A cada una de las celdas solares fabricadas se le trazó la característica corriente - voltaje, utilizando una lámpara halógena para simular una iluminación AMI (100mw/cm^2) y como contacto superior se utilizó una rejilla con una transparencia del 70%.

Las figuras 3 y 4 muestran comparativamente la variación de la densidad de corriente de corto circuito Jsc y el voltaje de circuitoabierto Voc de las celdas solares de $\text{Cu}_2\text{S/CdS}$ (sometidas a postratamientos) fabricadas utilizando las dos soluciones de CuCl, en función del tiempo de inmersión en la solución de CuCl. (Espesor de la capa de Cu_2S).

Las gráficas muestran que la solución I conduce a los

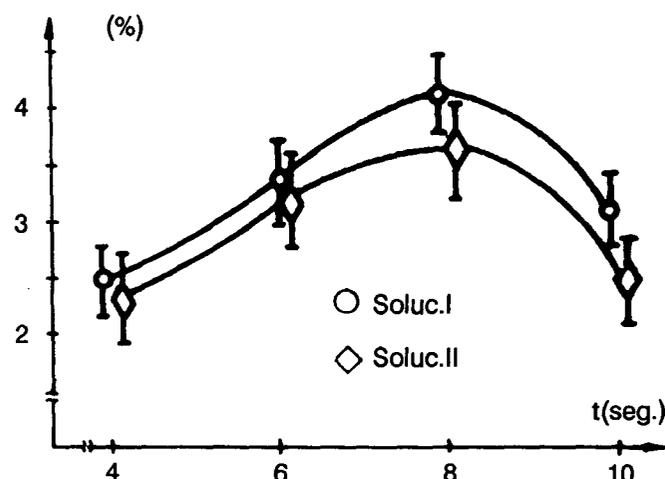


FIGURA 5. Variación de la eficiencia de conversión de las celdas solares de Cu S/CdS en función del tiempo de inmersión.

mejores resultados, posiblemente debido a que con esta solución la estequiometría del cloruro de cobre formado se desvía menos del valor óptimo que el obtenido con la solución II, lo cual permite un mayor grado de optimización de la estequiometría del cloruro de cobre, así como también del Cu_2O , con el postratamiento.

La figura 5 muestra la eficiencia de conversión de las celdas solares de $\text{Cu}_2\text{S/CdS}$ (sometidas a postratamiento) en función del tiempo de inmersión en la solución de CuCl.

La figura 5 también muestra que tiempos de inmersión de 6 a 8 segundos, tanto en la solución I como en la solución II, conducen a mayores eficiencias de conversión de las celdas solares de $\text{Cu}_2\text{S/CdS}$. Para tiempos de inmersión muy cortos, el espesor de las películas de cloruro de cobre es muy pequeño y, con ello, la corriente de corto circuito es muy baja, debido a que sólo una porción pequeña de la luz incidente es absorbida. Para tiempos de inmersión muy grandes, el espesor de la capa de sulfuro de cobre se hace mayor que la longitud de difusión de los electrones. De esta forma, sólo una porción pequeña de los electrones fotogenerados en el Cu_2S son colectados, dando como resultado una corriente de corto circuito baja.

CONCLUSIONES

Se ha logrado un notable avance en la fabricación de películas delgadas de sulfuro de cobre, para la construcción de celdas solares de $\text{Cu}_2\text{S/CdS}$, ya que por primera vez en Colombia se han fabricado celdas solares con eficiencias de conversión mayores del 4%, sin utilizar contacto superior optimizado.

Un hecho para resaltar, es la obtención original en

nuestro laboratorio, de una solución de iones de Cu(I) que dio un excelente resultado en la fabricación topotaxial de sulfuro cuproso, sobre películas delgadas de Cds. ($J_{sc} = 16 \text{ m A/cm}^2$, $V_{oc} = 530 \text{ m V}$, $n = 4.5\%$). Esta solución utiliza reactivos de más bajo costo y fácil utilización, ya que se evitó el uso de hidrato de hidrazina, altamente tóxico y explosivo.

Será necesario un estudio minucioso de los parámetros de fabricación de sulfuro de cobre y un mejor control del proceso de fabricación, para mejorar las propiedades de transporte eléctrico en el Cu_2S y, con ello, la eficiencia de las celdas.

BIBLIOGRAFIA

1. W.H. Bloss and H.W. Shock, Workshop: H. Sinchu, Taiwan, R.O.C., 1983.
2. J. Vedel, Thin Solid Films, marzo (1984), 121 - 127.
3. J. Vedel and M. Soubeyrand and J. Electrochem. Soc., 127 (1980) 1730.
4. B. Thiebant and J. Vedel, Int. J. Sol. Energy, 1 (1983) 361.
5. W. Palz, G. Cohen, J. Vedel, J. Freymy and J. Valerio, 7th Photov. Spec. Conf., Pasadena, 1968, p. 54.
6. J. Vedel, Seminare sur les Cellules Solaires Cu S/CdS, Montpellier, 1983.
7. E. E. Pulido, Tesis de grado en Ing. Química, Universidad Nacional, Bogotá, 1986.
8. K. Bogus and S. Mattes, Conf. Rec. 9th IEEE Photov. Spec., Silver Spring, 1972, p. 106.