



UNIVERSIDAD
NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

0750741

1
29

UNIDAD ACADÉMICA DE LOS CICLOS PROFESIONAL Y DE POSGRADO

ESTRUCTURAS FOTOVOLTAICAS BASADAS EN CdTe Y
CuInSe₂ POR ELECTRODEPÓSITO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN ENERGÍA SOLAR
(OPCIÓN FOTOVOLTAICA)

PRESENTA

SERGIO ALBERTO GAMBOA SÁNCHEZ

DIRECTOR DE TESIS : DR. SEBASTIAN JOSEPH P.

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA
MARZO DE 1998

259913

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

...Cuando el oído está atento a escuchar,
entonces llegan los labios que han de llenarlos
con sabiduría.

∴ Principio hermético

AGRADECIMIENTOS

A nuestra Alma Mater, con mi más profundo agradecimiento.

Quiero agradecer sinceramente:

- A toda mi familia por el apoyo obtenido de ella, pero especialmente a Paty Cruz, por toda su paciencia y comprensión.
- Al Dr. Sebastian y a toda su familia por la ayuda recibida a lo largo de mi estancia en el CIE.
- Al **CONACyT**, por el apoyo económico recibido para realizar mis estudios en este posgrado.

A los integrantes del comité tutorial y jurado en mi examen de grado:

Dra. Julia Tagüeña Parga.

Dr. Yasuhiro Matsumoto.

Dr. Sebastian Joseph Pathiyamattom.

Dr. Arturo Fernández Madrigal.

M. en C. Aarón Sánchez Juárez.

Les agradezco todos los comentarios y sugerencias que enriquecieron este trabajo.

Quiero agradecer también, a todo el personal del Centro de Investigación en Energía (personal académico y administrativo), pero muy especialmente al Dr. Roberto Best y a la Sra. Eréndira Degante por la enorme ayuda que recibí de ellos en todo momento.

La obtención y análisis de los resultados presentados en esta tesis, no pudo haber sido posible sin el apoyo prestado por las siguientes personas, a quienes deseo agradecerles de forma escrita:

Dr. Pierre Chartier (U.L.P.), Dr. H. Nguyen-Cong (U.L.P), Dr. Omar Solorza (CINVESTAV-IPN), Dr. Ramiro Pérez (IF-UNAM), M. en C. Leticia Baños (IIM-UNAM), M. en C. Aarón Sánchez J. (CIE-UNAM), Ing. Oscar Gomezdaza A. (CIE-UNAM), Ing. Carlos Ángeles (ININ), Ing. José Guzmán (IIM-UNAM), Ing. Rubén Rivera (CINVESTAV-IPN), Gabriela Merino (TEC-ZACATEPEC).

Como todo trabajo de investigación posee un sustento bibliográfico, agradezco a la Lic. Ana María Ramírez (CIE-UNAM), todo el apoyo prestado para la realización de esta tesis.

Quiero agradecer al personal del Departamento de Materiales Solares y a mis amigos de la coordinación Solar-H₂-Celdas de Combustible por todo el apoyo y facilidades otorgadas para la realización de este trabajo.

Gracias al proyecto DGAPA - 1N500795, con lo que se pudo complementar los estudios experimentales de esta tesis.

INDICE GENERAL

Tema	Página
INTRODUCCIÓN	i
CAPÍTULO 1.	
GENERALIDADES	
1.1.- Antecedentes generales	1
1.2.- Semiconductores	4
1.2.1.- Conducción eléctrica en un semiconductor	5
1.3.- Semiconductores policristalinos de película delgada	8
1.4.- Propiedades eléctricas y ópticas de las películas delgadas	9
1.5.- Celdas solares de película delgada policristalina	10
1.6.- Celdas solares de barrera Schottky	12
1.6.1.- Contacto metal-semiconductor	15
1.6.2.- Rectificación en el contacto metal-semiconductor	19
CAPÍTULO 2.	
PROCESOS EXPERIMENTALES PARA LA OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DE p-CdTe Y p-CIS POR ELECTRODEPÓSITO	
2.1.- Electrodepósito	24
2.2.- Calcogenización y tratamiento post-depósito	26
2.3.- Operación del CVTG	27
2.4.- Técnica de preparación y obtención de p-CdTe electrodepositado	28
2.5.- Técnica de preparación y obtención de p-CIS electrodepositado	28
2.6.- Técnica para la obtención del polímero poli(3-metilthiofeno)	29
2.7.- Técnica de difracción de rayos-X	30
2.8.- Microscopía electrónica de barrido	32
2.9.- Caracterización fotoelectroquímica	32
2.10.- Caracterización Capacitancia-Voltaje	33
2.11.- Caracterización óptica	35
2.12.- Microanálisis de prueba electrónica	35
2.13.- Eficiencia de la Celda Solar	35
CAPÍTULO 3.	
RESULTADOS EXPERIMENTALES	
3.1.- Resultados de la difracción de rayos-X del CdTe obtenido por electrodepósito	39
3.2.- Caracterización fotoelectroquímica para las películas de CdTe	44
3.3.- Resultados morfológicos	45
3.4.- Composición química de las películas de CdTe	46

3.5.- Caracterización energética (Capacitancia-Voltaje) del p-CdTe	49
3.6.- Resultados de la difracción de rayos-X para CIS obtenido por electrodeposición	52
3.7.- Caracterización fotoelectroquímica para las películas de CIS	54
3.8.- Resultados morfológicos del CIS	55
3.9.- Composición química de las películas p-CIS	57
3.10.- Caracterización energética (C-V) de las películas de CIS	60
3.11.- Estimación de la brecha de banda para el p-CIS	61
3.12.- Estructura fotovoltaica Mo/p-CdTe/PMeT/Au	63
3.13.- Estructura fotovoltaica Mo/p-CIS/PMeT/Au	65
CONCLUSIONES	68
BIBLIOGRAFIA	70

INTRODUCCIÓN

El trabajo experimental reportado en esta tesis es una pequeña contribución al desarrollo de las fuentes alternativas de energía, especialmente las que utilizan la conversión fotovoltaica.

Las necesidades energéticas a nivel mundial se han incrementado, pero también la contaminación ambiental por el uso de los combustibles fósiles. Es por ello que ahora resulta sumamente importante el desarrollo de las energías alternativas no contaminantes, como un medio para satisfacer las demandas energéticas globales, favoreciendo al medio ambiente.

La energía solar es una fuente energética viable para obtener directamente electricidad; sin embargo, hoy en día, es una forma de energía cara, porque los materiales semiconductores monocristalinos que comúnmente se utilizan, tales como el Si o el GaAs requieren de sistemas sofisticados para su obtención. Los módulos fotovoltaicos construidos con estos materiales alcanzan un precio de 10 dólares por watt-pico producidos, siendo ésta la principal desventaja que ocasiona la baja demanda que existe para utilizar este tipo de tecnología alternativa (Fahrenbruch, 1983).

Los módulos fotovoltaicos fabricados con semiconductores policristalinos, entre los que podemos mencionar al CuInSe_2 (CIS) y el CdTe, podrían resultar más económicos que los módulos convencionales basados en semiconductores monocristalinos (Noufi, 1997). Esto se debe, a que la obtención de las películas policristalinas puede lograrse utilizando técnicas de preparación económicas, resaltando entre ellas el electrodeposición (Catalano, 1994).

El electrodeposición de los semiconductores policristalinos en área grande, permite realizar celdas solares policristalinas que, aunque presentan menores eficiencias fotovoltaicas comparadas con las celdas solares monocristalinas, incrementan el área de captación de la energía solar sobre la celda.

La utilización de estructuras *metal-semiconductor* (MS) en aplicaciones de celdas solares ha resultado muy atractiva debido a la simplicidad con la que funcionan estos sistemas (Nguyen-Cong et al, 1993). Otra ventaja importante que presentan estas estructuras es que son bastante económicas porque la tecnología de fabricación que requieren no es muy compleja, comparada con la que se emplea en las celdas solares convencionales. Además, es factible obtener tales estructuras utilizando materiales semiconductores policristalinos de película delgada (Chartier et al, 1996).

Un material utilizado en las estructuras MS es el polímero PMeT, que se obtiene por depósito electroquímico (electropolimerización), donde sus propiedades eléctricas pueden ser fácilmente controlables (Nguyen-Cong et al, 1993), obteniendo así el PMeT con un comportamiento dieléctrico o metálico según convenga (Frank et al, 1989).

En esta tesis se reporta la formación de estructuras fotovoltaicas de barrera Schottky. Se utilizan dos semiconductores policristalinos obtenidos por electrodeposición, con conductividad tipo-p ($p\text{-CdTe}$ y $p\text{-CuInSe}_2$) y desarrollados completamente en el departamento de sistemas fotovoltaicos del CIE-UNAM, en unión con un polímero altamente conductivo, que resulta ser muy estable térmicamente, el PMeT (Chartier et al, 1996), desarrollado en la Universidad Louis Pasteur en Francia. Las eficiencias de conversión fotovoltaica que se obtienen con estas estructuras son del orden del 1% (Gamboa et al, 1998).

En esta tesis, se discuten las diversas caracterizaciones realizadas a los materiales semiconductores ($p\text{-CdTe}$ y $p\text{-CuInSe}_2$), así como también la eficiencia obtenida de las estructuras fotovoltaicas de barrera Schottky. Toda esta información se encuentra agrupada en tres capítulos.

En el primer capítulo se hace una revisión de los conceptos teóricos más sobresalientes que permiten entender el funcionamiento de las estructuras de barrera Schottky y de los semiconductores policristalinos de película delgada. El segundo capítulo menciona las técnicas que se utilizaron para la obtención de cada uno de los materiales que integran la celda solar polímero/semiconductor. En ese mismo capítulo, se explican los principios básicos de las diversas caracterizaciones (ópticas, morfológicas y estructurales) utilizadas en este trabajo. En el tercer capítulo, se discuten los resultados obtenidos de los diversos estudios realizados con los materiales semiconductores electrodepositados. Se muestran además, las curvas características (I-V), que indican la eficiencia obtenida por las estructuras fotovoltaicas desarrolladas. Las conclusiones generales se encuentran al final de esta tesis.

Capítulo 1

Generalidades.

En este capítulo se expondrán los conceptos básicos utilizados en el análisis de las celdas solares de barrera Schottky a partir de semiconductores desarrollados por electrodeposición y que forman unión rectificante con metales; o bien, con materiales que presentan un comportamiento metálico.

1.1.- Antecedentes generales.

Las celdas solares de película delgada han tomado a últimas fechas un enorme auge debido a que se les considera con un enorme potencial para encabezar una nueva tecnología fotovoltaica, por las características que ellas presentan (Fahrenbruch, 1983).

Las investigaciones que se han llevado a cabo en fechas recientes van encaminadas a la obtención de materiales semiconductores capaces de poderse utilizar en las celdas solares de película delgada, mediante técnicas de depósito que resulten económicas tales como el rocío pirolítico, baño químico, serigrafía y electrodeposición principalmente (Acevedo, 1996).

La unión entre un metal y un semiconductor puede producir un contacto óhmico; o bien rectificante, según sean las condiciones que prevalecieron en el momento de la unión. Se establece un campo eléctrico en la región de contacto MS, ocasionado por la acumulación de una determinada carga volumétrica en la unión (región de precontacto o de agotamiento) y provocando que el borde de la banda de conducción (E_c) y de valencia (E_v) del semiconductor cambien su posición original, respecto al nivel de Fermi (E_f) en la región de precontacto con el metal. En una unión rectificante se forma lo que se denomina una barrera Schottky. Lo anterior se muestra esquemáticamente en la figura 1.1.

En las celdas solares de barrera Schottky (estructuras de unión metal-semiconductor), las eficiencias fotovoltaicas observadas son mucho menores que las obtenidas en los dispositivos fotovoltaicos de unión p-n, basados en semiconductores tales como el Si y GaAs (Sze, 1981). Ello está relacionado con el bajo valor en el voltaje a circuito abierto V_{oc} que presentan las celdas solares de barrera Schottky. Esto es debido al mecanismo de transporte eléctrico de los portadores mayoritarios de carga, así como también de los pequeños valores en la altura de la barrera (eU_c), donde e es la magnitud de la carga eléctrica de los portadores mayoritarios (1.602×10^{-19} C) y U_c es el potencial eléctrico de contacto MS que permite un flujo grande en magnitud de la densidad de corriente de saturación a través de la unión del dispositivo.

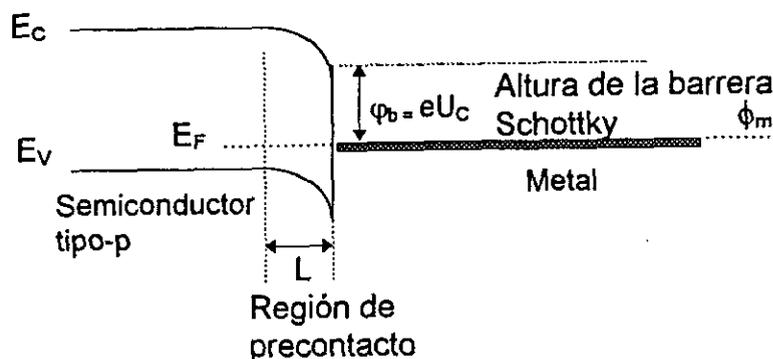


Fig. 1.1. Unión metal - semiconductor.

La altura de la barrera de potencial (ϕ_b) en una estructura de barrera Schottky está controlada por las características propias de los materiales que la integran entre las que se encuentran la función de trabajo del metal (ϕ_m) y el nivel de Fermi del semiconductor que forman la unión.

Los mecanismos de transporte que predominan en un dispositivo de barrera Schottky pueden englobarse en (Sze, 1981) :

- 1.- Emisión termiónica de electrones de un material al otro (del semiconductor al metal si se trata de un semiconductor tipo-n, o del metal al semiconductor si éste es tipo-p).
- 2.- Recombinación en la región de precontacto.
- 3.- Efecto túnel a través de la barrera de potencial.
- 4.- Inyección y difusión de portadores minoritarios (huecos en el caso del material tipo-n, electrones si es un semiconductor tipo-p).

Todos los mecanismos de transporte antes mencionados pueden llevarse a cabo al mismo tiempo. Estos sistemas poseen velocidades de recombinación mucho más pequeñas que cualquier estructura formada por unión p-n con semiconductores (Gerischer, 1979).

En años recientes, han sido investigadas las uniones de barrera Schottky de estado sólido entre algunos semiconductores tipo-n, tales como el sulfuro de cadmio (CdS) (Frank et al, 1989), o el selenuro de cadmio (CdSe) (Nguyen-Cong et al, 1993) y un polímero altamente conductor, obtenido electrolíticamente, el poli(3-metiltofeno), o simplemente nombrado PMeT.

La unión PMeT/semiconductor produce un dispositivo fotovoltaico que pertenece a las celdas solares de película delgada de barrera Schottky, donde sus características dependen en gran medida de las propiedades ópticas y eléctricas del semiconductor utilizado y de las condiciones establecidas para la preparación del polímero (Sun et al, 1991, Frank et al, 1989).

Cuando se usan semiconductores semitransparentes con brecha de banda por encima de 1.5 eV para formar la estructura polímero/semiconductor, existe la posibilidad de iluminar la unión desde el lado del semiconductor, logrando que la luz se absorba en el PMeT (150 nm de espesor), actuando éste como la capa activa (Nguyen-Cong et al, 1993). Sin embargo, para el caso que se presenta en esta tesis, donde se utilizan dos materiales semiconductores policristalinos, el CdTe y CuInSe₂, con brecha de banda teórica de 1.05 eV y 1.45 eV respectivamente (Catalano, 1994) y que forman estructuras fotovoltaicas con el PMeT, la iluminación es aplicada por el lado del polímero de 100 nm de espesor, consiguiendo que la capa activa de la celda solar sea el semiconductor (Gamboa et al, 1997).

Hoy en día, una de las técnicas de mayor interés para la preparación de materiales semiconductores de película delgada policristalina, es el electrodeposición. Con ella se han elaborado módulos solares basados en precursores de CuInSe₂ (ISET) y CdTe (BP Solar), mostrando eficiencias de conversión de 11 y 12% respectivamente; cuando estos materiales son utilizados como el área activa en celdas solares de heterounión (Catalano, 1994). Se ha tratado de encontrar las condiciones más favorables para la obtención de estos dos materiales importantes por electrodeposición, el CuInSe₂ (Bhattacharya et al, 1986) y el CdTe (Woodcock et al, 1993).

El interés despertado por el CuInSe₂ se remonta a los trabajos realizados por Wagner (1974), quién demostró una eficiencia de conversión del 12%, empleando este material en su forma monocristalina. El alto coeficiente de absorción que presenta, hace que se le considere un material capaz de utilizarse en dispositivos solares, aunque su brecha de banda de 1.05 eV limita el valor de su eficiencias de conversión fotovoltaica teórica (Loferski, 1956).

Por otra parte, el CdTe ha resultado ser un material atractivo para su aplicación en celdas solares, debido a que posee una brecha de banda de 1.45 eV, muy cercana a la óptima estimada (Loferski, 1956). Este material puede ser obtenido con cualquiera de las dos conductividades posibles, tipo-n o tipo-p dependiendo de las condiciones de preparación. El CdTe ha mostrado ser un material estable ante la degradación debida a condiciones ambientales (Catalano, 1994).

La primera celda solar de película delgada basada en CdTe fue reportada por Cusano (1963) a partir del transporte químico empleando CdCl₂. La celda solar más ampliamente desarrollada con el CdTe es la estructura CdTe/CdS, utilizando el electrodeposición como el proceso para obtener el material activo. Las eficiencias logradas con tal estructura solar se encuentran por encima del 10%. Se ha realizado mucha investigación para la obtención de CdTe por electrodeposición, buscando mejorar la cristalinidad y aumentar la eficiencia de conversión fotovoltaica al disminuir las pérdidas por fronteras de grano y por recombinación

superficial. También se han buscado materiales conductores con los que el CdTe realice contactos óhmicos (Meyers, 1989).

1.2.- Semiconductores.

Las sustancias que existen en la naturaleza poseen propiedades eléctricas que permiten clasificarlas en tres grandes grupos: metales, semiconductores y dieléctricos (McKelvey, 1983). La más simple de las clasificaciones es por su resistividad. En los metales esta magnitud oscila entre 10^{-6} y 10^{-4} ohm-cm. El grupo de sustancias de resistividad comprendida entre 10^{-4} y 10^{10} ohm-cm pertenece a los semiconductores y son éstos los que presentan conductividad activada térmicamente, como se discutirá más adelante. Por último, las sustancias con resistividad mayor a 10^{10} ohm-cm corresponden al grupo de los dieléctricos (Shalimova, 1977).

Son semiconductores los elementos simples del grupo IV del sistema periódico de Mendeleev (C, Si, Ti, Ge, etc.), así como muchos compuestos químicos complejos tales como: ZnS, ZnSe, CdS, CdSe, GaAs, CdTe, CuInSe₂, entre otros.

Al clasificar las sustancias por la magnitud de la resistividad, es difícil establecer un límite entre un metal y un semiconductor. Sin embargo, al obtener las relaciones de temperatura con la resistividad para cada una de estas sustancias, la diferencia se manifiesta claramente. Con el aumento de la temperatura, la resistividad ρ de los metales (químicamente puros) es proporcional a la temperatura absoluta (T) en grados Kelvin, es decir:

$$\rho = \rho_0 (1 + \alpha T), \quad (1.1)$$

donde ρ_0 es la resistividad del metal y α es el coeficiente de temperatura expresado como $1/T_0$ ($T_0=273$). Para los metales, a mayor temperatura, mayor será la resistividad.

En los semiconductores, la relación de temperatura con la resistividad y la conductividad ($\sigma = \rho^{-1}$) es distinta y se encuentra expresada por:

$$\rho = \rho_0 \exp(\beta/T); \quad (1.2)$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\beta/T), \quad (1.3)$$

donde ρ_0 , σ_0 son constantes positivas, β es el coeficiente de temperatura. La ecuación (1.3) establece un coeficiente de temperatura positivo; a mayor temperatura es mas grande la conductividad del semiconductor.

Para establecer un criterio más amplio respecto a la diferencia que existe entre un metal y un semiconductor, se debe analizar el comportamiento de las sustancias a través de la oposición que ofrecen al paso de una corriente eléctrica en un rango determinado de temperaturas (por ejemplo de 300 a 1200 K). De la expresión (1.1), para la resistividad del metal, se observa que ésta disminuye a medida que baja la temperatura. Esto es posible ya que independientemente de la

temperatura, en el metal siempre existen portadores de carga libres; es decir, electrones, para cuya formación no se requiere energía adicional. Por otra parte, en los semiconductores, la conductividad (ec. 1.3) disminuye al reducirse la temperatura y cuando la temperatura se aproxima al cero absoluto, los semiconductores tienden a comportarse como dieléctricos (Sze, 1981). Para poder generar en los semiconductores, portadores de carga libres, se debe administrar una determinada energía. En este caso, al aumentar la temperatura de operación del semiconductor, crece el número de portadores de carga.

El semiconductor es una sustancia que tiene una estructura de bandas de energía (fig. 1.2) en la que la banda de valencia se encuentra completamente llena a la temperatura de cero Kelvin y la banda de conducción se encuentra completamente vacía (fig. 1.2a). Las bandas se encuentran separadas una cantidad de energía prohibida, denominada brecha de banda (E_G). A esta temperatura, el semiconductor es un aislante perfecto, ya que no posee electrones (e^-) o huecos (e^+) libres. A temperaturas más altas (fig. 1.2b), algunos electrones de la banda de valencia del semiconductor, pueden adquirir la suficiente energía térmica para romper el enlace que se encuentran formando y superar la brecha de banda hasta alcanzar la banda de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia. Este proceso se eleva a medida que se incrementa la temperatura, por lo que la conductividad eléctrica de los semiconductores aumenta con la temperatura (Mckelvey, 1983).

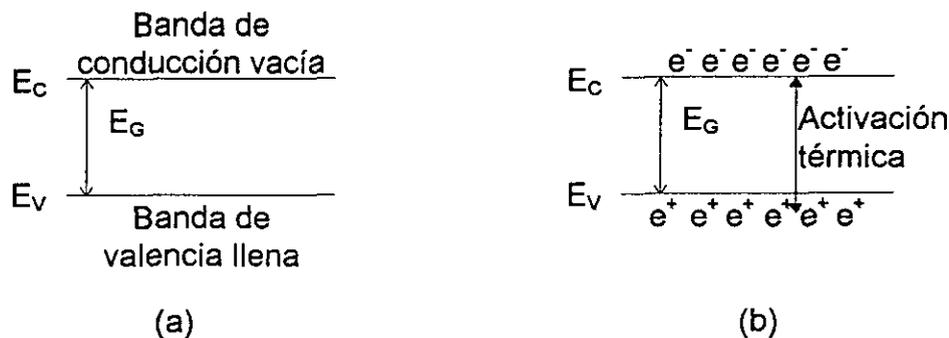


Figura 1.2. Diagrama de bandas de energía para un semiconductor. (a) Semiconductor a 0 K, (b) semiconductor a temperatura ambiente (300 K).

Para crear portadores de carga libres en un determinado semiconductor, existen varias formas de proporcionarles esa energía, como puede ser por calentamiento del material o cualquier otra forma de radiación (luz, radiación nuclear, etc.), así como intensos campos eléctricos y magnéticos.

1.2.1.- Conducción eléctrica en un semiconductor.

El transporte eléctrico en un semiconductor está determinado por los mecanismos asociados al movimiento de los electrones en la banda de conducción

(corriente por electrones), o bien por el de los electrones acoplados en los enlaces de valencia, conocido como : corriente por huecos (Sze, 1981).

La conducción eléctrica puede ser cuantificada a través de la carga transferida por unidad de tiempo sobre el área transversal (Boylestad, 1989), a lo que se le denomina densidad de corriente (j). La densidad de corriente está determinada por la concentración de portadores de carga libres n (electrones o huecos), la velocidad de deriva promedio $\langle v \rangle$ y la magnitud de la carga e , es decir:

$$j = en \langle v \rangle. \quad (1.4)$$

La velocidad de deriva se determina considerando a los portadores de carga libres en equilibrio térmico, por lo que el tiempo del recorrido libre medio (τ) tiene un carácter probabilístico. Si se considera que dt/τ es la probabilidad de que un portador de carga libre experimente una dispersión en el tiempo dt , dicha probabilidad no depende del tiempo transcurrido desde su última dispersión, esto implica que τ posee una magnitud constante. En tal caso, la probabilidad de que colisionen n partículas en el tiempo dt corresponde a ndt/τ . Por lo tanto, en el tiempo dt , el número de portadores que se mueven en una dirección determinada disminuye debido a la dispersión que sufren, de la forma (Shalimova, 1977):

$$-dn = n dt/\tau. \quad (1.5)$$

Resolviendo la ecuación (1.5) respecto a n , se obtiene la cantidad de electrones que se dispersan en el instante t :

$$n(t) = n_0 \exp(-t/\tau). \quad (1.6)$$

De la expresión (1.6) se encuentra que la cantidad de portadores que se mueven en una dirección dada se reduce en forma exponencial, debido a las colisiones que sufren en una constante de tiempo τ .

Para poder determinar esa constante de tiempo τ , se supone que en el instante $t = 0$, todos los electrones han experimentado colisiones. Después de ello, debido a la deriva, hasta la siguiente colisión, cada portador de carga ha recorrido en la dirección x la distancia x_1, x_2, x_3, \dots , respectivamente durante un tiempo de recorrido libre t_1, t_2, t_3, \dots ; por lo que en el tiempo $T = t_1 + t_2 + t_3 + \dots$, los portadores de carga recorren una distancia total de $X = x_1 + x_2 + x_3 + \dots$. En este caso, la velocidad media de deriva de los portadores es:

$$\langle v \rangle = X/T. \quad (1.7)$$

Si n_0 es el número de portadores tienen un tiempo de recorrido libre medio $\langle t \rangle$, se tiene que

$$T = n_0 \langle t \rangle. \quad (1.8)$$

Por otra parte, si se considera a la ecuación (1.5) para el tiempo total T que integra a todos los tiempos de recorrido libre tendremos

$$T = \int_0^{\infty} \frac{t n dt}{\tau} \quad (1.9)$$

Utilizando las ecuaciones (1.6), (1.8), y (1.9) se obtiene

$$\langle t \rangle = \frac{1}{n_0} \int_0^{\infty} \frac{t n dt}{\tau} = \frac{1}{n_0} \int_0^{\infty} n_0 \tau \exp(-t/\tau) \frac{dt}{\tau} = \tau. \quad (1.10)$$

La ec. (1.10) manifiesta que la magnitud τ es el tiempo de recorrido libre medio de los portadores de carga. Para el tiempo de recorrido libre medio, la partícula de masa m , se mueve acelerado por el campo eléctrico de intensidad E , adquiriendo una velocidad de deriva igual a

$$v = \frac{eE}{m} t, \quad (1.11)$$

recorriendo el camino

$$x = \frac{eE}{2m} t^2. \quad (1.12)$$

La distancia total que recorren todos los portadores en la dirección x , coincide con la dirección del campo eléctrico externo, y su magnitud vale:

$$X = x_1 + x_2 + \dots = \int_0^{\infty} x n \frac{dt}{\tau} = \frac{en_0 \tau^2 E}{2m} \int_0^{\infty} \left(\frac{t}{\tau}\right)^2 e^{-\frac{t}{\tau}} \frac{dt}{\tau} = \frac{en_0 \tau^2 E}{m}. \quad (1.13)$$

De la expresión (1.13), la velocidad media del movimiento de deriva es entonces

$$\langle v \rangle = \frac{X}{T} = \frac{e\tau}{m} E, \quad (1.14)$$

lo que implica que ella es proporcional a la intensidad del campo eléctrico y al tiempo de recorrido libre.

A la magnitud resultante de la velocidad de deriva entre el campo eléctrico se le denomina movilidad y se encuentra expresada como :

$$\mu = \frac{\langle v \rangle}{E} = \frac{e\tau}{m}. \quad (1.15)$$

De la ecuación (1.15), la expresión (1.4) para la densidad de corriente toma la forma:

$$j = en \langle v \rangle = en \mu E. \quad (1.16)$$

Utilizando la ley de Ohm, la conductividad eléctrica puede ser expresada como :

$$\sigma = \frac{j}{E} = en \mu = \frac{e^2 n \tau}{m}. \quad (1.17)$$

Los portadores de carga poseen un comportamiento dinámico, es decir, los electrones y huecos libres, se mueven a través del material en función del campo eléctrico, dando como resultado un flujo de corriente eléctrica que atraviesa el material (Mckelvey, 1983).

1-3.- Semiconductores policristalinos de película delgada.

En un cristal los átomos que integran el material se encuentran ligados de forma periódica en una red con la que es posible formar planos completos de una sola estructura (Kittel, 1993). Dentro de los materiales cristalinos podemos encontrar semiconductores monocristalinos y policristalinos.

Un semiconductor policristalino se encuentra formado por pequeños cristales con un crecimiento preferencial orientado, a los que comúnmente se les denomina granos (Fahrenbruch, 1983). La separación de un grano respecto a otro forma lo que se denomina fronteras de grano. Estas fronteras ocasionan problemas para el transporte eléctrico dentro del material (Maissel et al, 1987).

Existen varias teorías acerca del crecimiento de las películas delgadas, entre ellas la de Langmuir-Frenkel (Ohring, 1992) y la de la capilaridad (Chopra, 1980). En general, tales teorías abordan los siguientes procedimientos: una primera etapa de formación de la película que comienza con la nucleación. Esto sucede cuando los átomos de vapor del material se posicionan sobre la superficie del sustrato y son prácticamente adsorbidos por el material. El átomo adsorbido presenta un tiempo de existencia finito sobre la superficie, durante el cual puede interactuar con otros átomos adsorbidos, formando de esta forma un arreglo estable que pueda ser absorbido químicamente por la superficie, liberando calor de condensación. En el caso de que los átomos no sean absorbidos, éstos tienden a evaporarse mediante la condensación. Este último proceso, resulta ser el estado de equilibrio entre los procesos de adsorción y reevaporación.

Posteriormente cuando ya se ha establecido el proceso de nucleación, prosigue el crecimiento de la película, sólo que ahora en forma de pequeñas islas, quienes incrementan su tamaño a medida que las condiciones del depósito así lo establecen. A la disminución de la densidad de islas presentes en la película que se está creciendo se le denomina coalescencia, e involucra una transferencia de masa por difusión a través de las islas formadas. Se estima que cuando la distribución de las islas alcanza un estado crítico, se produce una coalescencia a gran escala entre ellas, lo que da como resultado la formación de una capa completa que cubre la superficie del sustrato. Es aquí cuando se obtiene la etapa final del crecimiento de la película y se requiere de una gran cantidad de material de depósito. Muchas características de las películas tales como los fenómenos de recristalización, el tamaño de grano, cambios en la orientación preferencial del

crecimiento de la película e incorporación de defectos, son una consecuencia de la coalescencia (Chopra, 1980).

1.4.- Propiedades eléctricas y ópticas de las películas delgadas.

Las propiedades eléctricas de una película delgada están relacionadas con los fenómenos de transporte eléctrico que ocurren en el material. El transporte eléctrico en una película policristalina está limitado por el tamaño de los granos que la forman, las fronteras que éstas poseen, la razón de recombinación que esté presente, así como cambios en la movilidad y la concentración de portadores (Leamy et al, 1982).

La movilidad de los portadores de carga en un material, proporciona información para entender la naturaleza de las propiedades eléctrica de un material policristalino.

El tiempo de relajación de los portadores de carga libres (τ), está representado por :

$$1/\tau = 1/\tau_s + 1/\tau_B, \quad (1.18)$$

donde τ_s es el tiempo de dispersión superficial y τ_B es el tiempo de dispersión volumétrica.

Una aproximación para τ_s puede hacerse considerando la distancia promedio (d) que recorre un portador de carga libre desde la superficie, por unidad de velocidad promedio (V) a lo largo de una dirección determinada :

$$\tau_s \approx d/V. \quad (1.19)$$

Por otra parte, el camino libre medio se encuentra definido por

$$l = \tau_B V; \quad (1.20)$$

además, el factor de proporción de la distancia donde el portador de carga no sufre colisión está expresado como :

$$\delta = d/l. \quad (1.21)$$

Con lo anterior es posible establecer una expresión de la movilidad promedio de los portadores en una película delgada :

$$\mu = \mu_B / (1 + 1/\delta), \quad (1.22)$$

donde μ_B es la movilidad volumétrica de la película.

Por otra parte, las propiedades ópticas de una película semiconductor se establecen a partir de tres propiedades físicas: la absorptividad ($\alpha(\lambda)$), la reflectividad ($\beta(\lambda)$) y la transmitancia ($\delta(\lambda)$); quienes se encuentran relacionadas por (Myers, 1990) :

$$\alpha(\lambda) + \beta(\lambda) + \delta(\lambda) = 1. \quad (1.23)$$

La absorptividad de un material es una característica del mismo; en tanto que el coeficiente de reflectividad en la superficie de un material se establece como la razón de la energía reflejada a partir de la energía incidente en el material. Así también, el coeficiente de transmitancia, está expresado como la parte energética del espectro electromagnético para el cual el material es transparente; es decir, aquellas longitudes de onda que no son reflejadas por la superficie ni tampoco absorbidas por la estructura atómica del material y que consiguen atravesar todo el espesor de la película.

Si un haz de radiación monocromática traspasa una sustancia, su intensidad disminuye, debido a la reflexión y absorción que se llevan a cabo en el material, según la ley de Buger-Lambert de la forma (Shalimova, 1977):

$$I = I_0 \exp(-\alpha(\lambda)\chi), \quad (1.24)$$

donde $\alpha(\lambda)$ es el coeficiente de absorción del material, I_0 es la intensidad de la radiación incidente y χ es la longitud unidireccional de penetración de la radiación a través del espesor del material.

Apoyándose en la ec. (1.24), la brecha de banda del semiconductor electrodepositado puede ser calculada a partir de la gráfica del cuadrado del coeficiente de absorción (α^2) contra energía ($h\nu$).

Para obtener α^2 se tiene que (Pankove, 1975):

$$\alpha^2 = (\ln(1/Tr)/d)^2, \quad (1.25)$$

siendo Tr es la transmitancia real expresada como

$$Tr = T/(1-R), \quad (1.26)$$

donde T es la transmitancia medida a través del espectrofotómetro, R es la reflectancia y d es el espesor de la película.

1.5.- Celdas solares de película delgada policristalina.

A medida que el avance tecnológico en el desarrollo de dispositivos convertidores de energía solar a energía eléctrica ha sido más significativo, se ha incrementado el estudio de los materiales policristalinos de película delgada para integrar celdas solares. Aun cuando el tratamiento y la comprensión de las películas delgadas son bastante complejos, tales películas ofrecen las siguientes ventajas sobre las celdas solares cristalinas:

- 1) El espesor de material requerido de la capa activa es del orden de dos a tres veces su longitud de absorción óptica (Fahrenbruch, 1983); es decir, con sólo $2\mu\text{m}$ de espesor (para el CdTe, CuInSe₂, GaAs, etc.) se puede tener una absorción muy grande del espectro energético del Sol (Fernández, 1996).
- 2) Los métodos de preparación de las películas delgadas son susceptibles de emplearse para desarrollar grandes áreas del material en solamente un proceso, el electrodeposito por ejemplo.

El éxito de las celdas solares policristalinas radica en que el crecimiento del material en forma policristalina no depende de la naturaleza del sustrato; es decir, éste puede ser cristalino, policristalino o amorfo. Bajo condiciones específicas y controladas, se obtiene buena calidad de los cristales que integran la película crecida, aunque pueden existir efectos ocasionados por las fronteras de grano.

Las características estructurales, eléctricas y ópticas de los sistemas fotovoltaicos de película delgada están limitadas por :

- 1.- La película delgada utilizada como material absorbedor debe poseer un espesor mínimo (t_a) que garantice la máxima absorción de energía solar. En un sentido práctico, se considera que si el espesor del semiconductor es igual a dos longitudes de absorción ($2/\alpha$) y además, si es mayor al camino libre medio de los portadores de carga, entonces se asegura al menos el 90% de absorción de la energía incidente (Fahrenbruch, 1983).
- 2.- Se presentan pérdidas en el número de los portadores fotogenerados debido a las fronteras de grano. Este comportamiento ya ha sido tratado anteriormente por Rothwarf (1976), Kamins (1972) y Kazmersky (1980). Los resultados experimentales muestran este comportamiento de las películas policristalinas y existen modelos que tratan de explicarlo. Estos modelos tratan desde el caso más simple al considerar infinita la velocidad de recombinación en las fronteras de grano (Rothwarf, 1976), hasta algunos que involucran sistemas complejos de recombinación. Los portadores de carga libres dentro del material están sujetos a dos procesos: unos tienden a difundirse a través de las fronteras de grano, en tanto que otros sufren una recombinación en la interfaz de los granos.
- 3.- Las propiedades de conducción electrónicas para las películas delgadas policristalinas son generalmente anisotrópicas.

Existe una gran diversificación de métodos de crecimiento de películas delgadas, desde el proceso de evaporación en vacío que resulta muy costoso, hasta los métodos económicos como lo son el electrodeposición, la serigrafía y la sedimentación (Maissel et al, 1987). Con los métodos que se encuentran disponibles se pueden establecer aspectos generales acerca de los mecanismos precursores que permiten el crecimiento de una película delgada, éstos son (Chopra, 1979) :

- 1.- El flujo de átomos o moléculas que se impactan sobre la superficie del sustrato.
- 2.- La energía térmica de las especies que alcanzan el sustrato.

La película semiconductor depositada puede contener tamaños de granos grandes (más de $1\mu\text{m}$), granos pequeños; o bien, un aglomerado del material en una fase amorfa. Ello hace necesario someter las películas depositadas a un

tratamiento post-depósito para modificar sus características iniciales (Contreras, 1994).

El recocido o sinterizado permite un incremento en la movilidad de las especies que integran la película depositada. La atmósfera de sinterizado es fundamental para controlar cualquier cambio en la estequiometría (Guillén et al, 1996).

Es posible obtener una recristalización de las películas a partir de un adecuado sinterizado, controlando los agentes que lo rigen, tal como la atmósfera de sinterizado, temperatura y tiempos de recocido requeridos (Gilles et al, 1958). Este es el caso de los materiales que en esta tesis se presentan (CdTe y CuInSe_2), quienes después de obtenerse por electrodeposición, son sinterizados empleando una atmósfera de calcogenuros Te a 300 °C y Se a 550 °C respectivamente.

Una vez que se ha logrado obtener una buena calidad en los granos de un semiconductor policristalino de película delgada, se está en la posibilidad de estudiar las propiedades de transporte eléctrico del material. Es obvio que la teoría para explicar el transporte eléctrico en materiales policristalinos no puede ser tomada directamente de los criterios considerados en una película monocristalina, ya que las características eléctricas de las estructuras policristalinas están asociadas con la adherencia de la película al sustrato, así como también el grado de unión entre los granos y el tamaño de las fronteras de grano (Leamy, et al, 1982).

1.6.- Celdas Solares de Barrera Schottky

Hoy en día, existe un gran interés a nivel mundial por lograr desarrollar estructuras fotovoltaicas (celdas solares) de heterounión y de barrera Schottky, consiguiendo dispositivos de área grande y de bajo costo, lo que implica, el uso de materiales semiconductores policristalinos de película delgada para formar la unión. Estos materiales pueden ser obtenidos mediante técnicas no tan costosas como las que emplean alto vacío, así que el depósito electroquímico (electrodeposición) y el transporte de vapor químico han resultado idóneos para cumplir con tales requerimientos (Sebastian et al, 1996).

Unas de las estructuras fotovoltaicas de barrera Schottky que han empezado a investigarse son las basadas entre el polímero altamente conductor *PMeT/semiconductor*, ya que resulta factible la formación de uniones de estado sólido entre el polímero PMeT obtenido por electropolimerización (Frank et al, 1989) y algunos semiconductores policristalinos tales como el CdS (Nguyen-Cong et al, 1993; Sebastian et al, 1996), CdSe (Chartier et al, 1996), CdTe y CuInSe_2 (Gamboa et al, 1997, 1998); además del GaAs monocristalino (Horowitz et al, 1986).

La conductividad de las películas de PMeT puede controlarse, simplemente, ajustando determinadas condiciones de depósito (Nguyen-Cong et al, 1993), logrando obtener películas delgadas de PMeT altamente impurificadas, quienes presentan un comportamiento metálico (Sun et al, 1991).

La característica más importante del PMeT altamente impurificado, es su capacidad de absorción óptica, en 100 nm. de espesor del material, se absorbe el 80% de la cantidad de fotones incidentes del espectro solar (Frank, 1989).

Las estructuras fotovoltaicas basadas en PMeT/semiconductor han presentado eficiencia de conversión del orden de 1% (Nguyen-Cong et al, 1993) hasta del 3.5% (Horowitz et al, 1986) tanto con CdS como con GaAs respectivamente. Existe una cantidad grande de estudios encaminados a la utilización de CdTe y CuInSe₂ para que puedan ser utilizados junto con el polímero conductor (PMeT), esperando que tales estructuras puedan competir con las eficiencias reportadas de las celdas solares de barrera Schottky mencionadas anteriormente.

Los fenómenos de transporte eléctrico originados en la unión entre el PMeT (comportamiento metálico) y los semiconductores, pueden ser entendidos a partir del contacto metal-semiconductor y de la teoría de las uniones de barrera Schottky:

Los efectos de contacto eléctrico originados por la unión de un semiconductor y un metal están determinados por la acción del campo eléctrico allí establecido. Esto puede ser entendido a partir de las propiedades que presenta un semiconductor en presencia de un campo eléctrico externo. Por ejemplo, considerando que un semiconductor tipo-p es colocado dentro del campo eléctrico homogéneo de un condensador tal como se muestra en la figura 1.3, se tiene que en un principio, al semiconductor no se le está aplicando un voltaje externo, por lo tanto, su carga volumétrica es igual a cero. En presencia de un campo eléctrico externo, en el semiconductor se produce una redistribución de los portadores de carga, debido a ello, aparecen: la carga volumétrica $\rho(r)$ y el campo eléctrico $E(r)$.

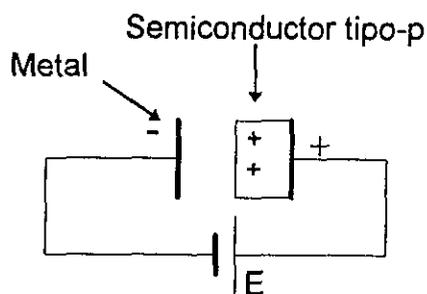


Figura 1.3. Semiconductor tipo-p dentro de un campo eléctrico homogéneo.

La variación de la distribución en la concentración de portadores de carga da lugar a la aparición de la carga volumétrica que ocurre en la región contigua a la superficie del semiconductor. Cuando la fuente de alimentación exterior está conectada como se muestra en la figura 1.3, la región adyacente a la superficie del semiconductor tiene una concentración elevada de huecos (fig. 1.4(a)), y por tanto, surge una carga volumétrica positiva (fig. 1.4(b)). La concentración excedente de huecos, y por consiguiente, también la carga volumétrica disminuyen al aumentar la distancia desde la superficie hacia la profundidad del semiconductor. La carga volumétrica positiva genera un campo eléctrico, cuya intensidad mínima (E_s) estará en la superficie del semiconductor (fig. 1.4(c)). El campo eléctrico altera la energía potencial del hueco en una magnitud igual a

$$U(r) = e\phi(r), \quad (1.27)$$

donde $\phi(r)$ es el potencial de campo (fig. 1.4(d)).

El campo eléctrico provoca la curvatura de la banda de energía del semiconductor en la forma :

$$E_c(r) = U(r) - E_c; \quad (1.28)$$

$$E_v(r) = U(r) - E_v. \quad (1.29)$$

En este caso, el desplazamiento lo sufren todos los niveles de energía, incluso el nivel de impurezas que se encuentra en la banda prohibida. Pero como el semiconductor se encuentra en equilibrio termodinámico, la posición del nivel de Fermi (E_F) es constante, es por ello que la distancia entre el nivel de Fermi y la posición de las bandas de energías se altera. Estas distancias sin presencia de campo eléctrico son $E_c - E_F$ y $E_F - E_v$, en tanto que con la presencia del campo eléctrico se obtiene un valor de $U(r) - E_c - E_F$ y $E_F - U(r) - E_v$ respectivamente.

Entonces, se deduce que la magnitud de la distancia entre E_c y E_F aumenta en la misma medida que disminuye la razón entre E_F y E_v (fig. 1.4(e)). La variación de la distancia entre E_F y el borde de las bandas de energía da lugar a una alteración en la distribución de los portadores de carga en los niveles de energía. Para el caso mostrado en la fig. 1.4(e), en la profundidad del semiconductor, el material es tipo-p no degenerado y en los niveles de impurezas aceptoras existen huecos (el nivel de Fermi se encuentra abajo del nivel de impurezas), en la región próxima a la superficie el semiconductor también es del mismo tipo, pero degenerado; esto quiere decir que el nivel de Fermi se encuentra por debajo de la banda de valencia.

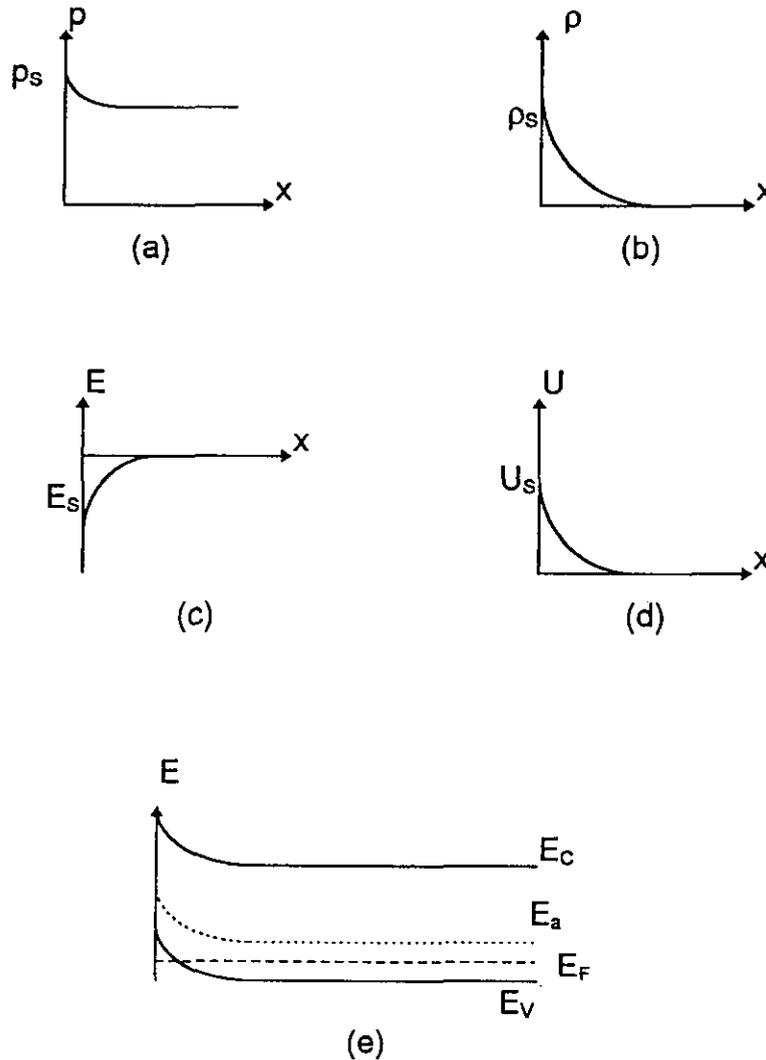


Figura 1.4. (a) Variación de la concentración de portadores de carga en un semiconductor tipo-p para un campo eléctrico externo, (b) carga volumétrica, (c) campo, (d) energía potencial de huecos con respecto a la distancia desde la superficie y (e) curvatura de las bandas.

1.6.1.- Contacto metal-semiconductor.

Las celdas solares de barrera Schottky tienen su principio de operación basado en los procesos que resultan de la unión entre un metal y un semiconductor, dicho contacto puede presentar el efecto fotovoltaico y así lograr una de estas celdas.

Supóngase que se tiene el contacto entre un metal y un semiconductor del tipo-n. Si el nivel de Fermi del metal (F_M) se encuentra por debajo del nivel de Fermi del semiconductor (F_S); es decir $\phi_m > \phi_s$, el flujo de electrones que proviene del semiconductor e inciden en el metal, en los primeros instantes supera a los

electrones del metal. El metal se carga negativamente, en tanto que el semiconductor adquiere una carga positiva, debido a ello, entre los dos materiales se origina la diferencia de potencial de contacto U_c y un campo eléctrico que impide la transición de electrones del semiconductor al metal. El flujo dirigido de electrones continuará en tanto los niveles de Fermi del sistema no se igualen (fig. 1.5(a)), después de ello se establece un equilibrio dinámico, caracterizado por la igualación de las corrientes termoiónicas del metal (j_{Mo}) como del semiconductor (j_{so})

$$j_{Mo} = j_{so}, \quad (1.30)$$

de donde se encuentra que

$$eU_c = \varphi_m - \varphi_s. \quad (1.31)$$

La diferencia de potencial de contacto prácticamente se encuentra por completo en la región de precontacto del semiconductor. La intensidad del campo eléctrico en la capa adyacente a la superficie del semiconductor, ocasionado por la diferencia de potencial de contacto, no es mayor que 10^6 V/cm. Puesto que la intensidad del campo, debido a los iones de la red cristalina es aproximadamente de 10^8 V/cm, la pequeña adición contribuida por la intensidad del campo eléctrico no modifica los niveles de la banda prohibida (Sze, 1981).

En la capa contigua a la superficie se flexionan las bandas en una magnitud eU_c , tal como lo explicado en la sección anterior. Si $\varphi_m > \varphi_s$, las bandas de energía en la región de precontacto se encorvan hacia arriba (fig. 1.5(a) y fig. 1.6(a)), y cuando $\varphi_s > \varphi_m$, lo hacen hacia abajo (fig. 1.5(b) y fig. 1.6(b)). Por lo tanto, si el trabajo de salida de los electrones del metal (φ_m) es mayor que el del semiconductor (φ_s), la región de precontacto del semiconductor se enriquece de huecos.

Cuando $\varphi_s > \varphi_m$ la región de precontacto del semiconductor se enriquece de electrones. El enriquecimiento de la región de precontacto con portadores de carga minoritarios, como por ejemplo, en el semiconductor tipo-n cuando $\varphi_s < \varphi_m$ (fig. 1.5(a)), o en el del tipo-p para $\varphi_s > \varphi_m$ (fig. 1.6(b)), va acompañado por una reducción en la conducción eléctrica del semiconductor. La capa que reduce la conducción es la barrera de potencial. Cuando la región de precontacto se enriquece con portadores mayoritarios, como sucede para el semiconductor tipo-n cuando $\varphi_s > \varphi_m$ (fig. 1.5(b)) o en del tipo-p para $\varphi_s < \varphi_m$ (fig. 1.6(a)), donde la conducción en la región de precontacto aumenta, se denomina antibarrera. Además, se considera que el campo eléctrico penetra en la región de precontacto del semiconductor a cierta profundidad L .

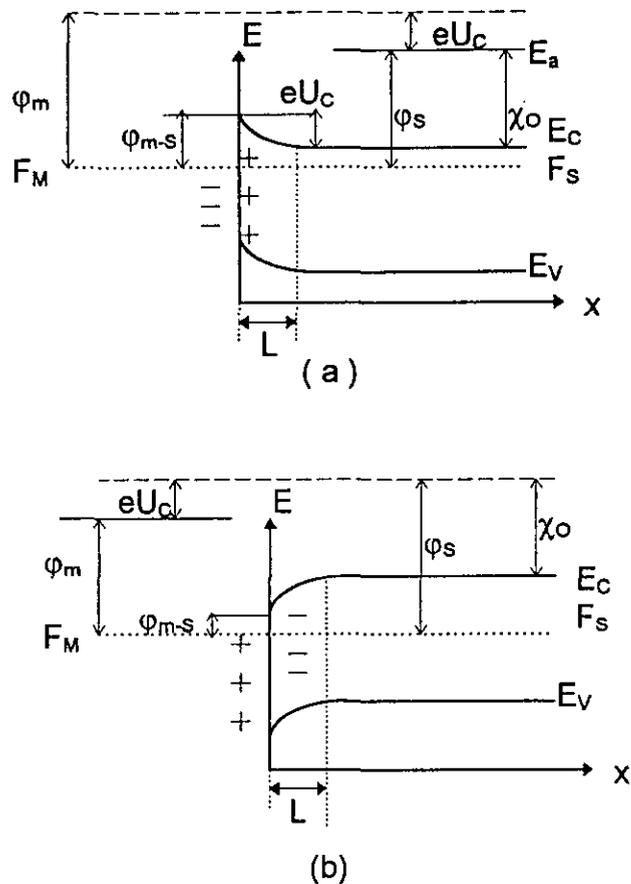


Figura 1.5. Contacto de un metal con un semiconductor tipo-n cuando (a) $\phi_m > \phi_s$ y (b) $\phi_m < \phi_s$.

La expresión (1.31) puede ser escrita del modo siguiente:

$$eU_c = (\phi_m - \chi_o) - (\phi_s - \chi_o) = \phi_{m-s} - \phi_{s-m}. \quad (1.32)$$

Donde χ_o es la afinidad electrónica de los electrones en el semiconductor, mientras que $\phi_{m-s} = \phi_m - \chi_o$ es el trabajo que se debe cumplir para la transferencia del electrón desde el metal directamente al semiconductor; ϕ_{s-m} es la energía que se debe consumir para transferir el electrón desde el semiconductor directamente al metal, en un tiempo posterior al instante de contacto.

La carga volumétrica en la unión MS, está determinada por la expresión (Shalimova, 1977)

$$\rho = en_0 \left(1 - \exp\left(\frac{-eU(x)}{kT}\right) \right). \quad (1.33)$$

Donde n_0 es el número de portadores de carga, $U(x)$ es el potencial eléctrico como función de la distancia de penetración en el semiconductor y k es la constante de Boltzmann. Como toda la diferencia de potencial de contacto cae en la región de precontacto del semiconductor, se puede considerar que $|eU(x)| \gg kT$. Para este caso, la expresión de la densidad de la carga volumétrica se escribe de la forma:

$$\rho = en_0. \quad (1.34)$$

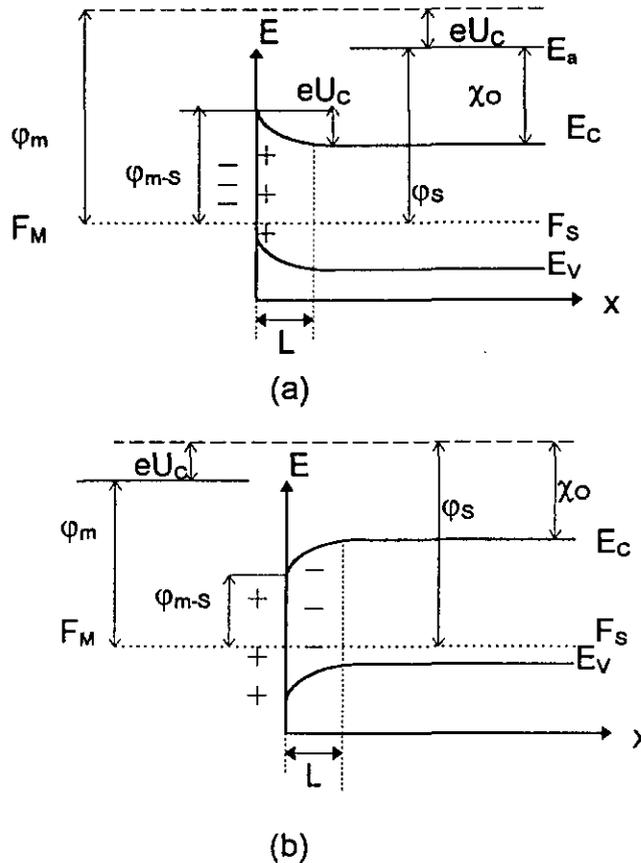


Figura 1.6. Contacto entre un metal y un semiconductor tipo-p cuando (a) $\varphi_m > \varphi_s$ y (b) $\varphi_m < \varphi_s$.

En la profundidad L , donde penetra el campo eléctrico, los portadores de carga libres del semiconductor tipo-p son desalojados por el campo y queda únicamente la carga negativa, determinada por la concentración de iones de impurezas aceptoras (fig. 1.6).

Para la región de la carga volumétrica la ecuación de Poisson, considerando la ec. (1.34), toma la forma:

$$\frac{d^2U(x)}{dx^2} - \frac{en_0}{\epsilon\epsilon_0} = 0. \quad (1.35)$$

Donde ϵ_0 es la constante de permitividad en el espacio libre ($8,85 \times 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$) y ϵ es la permitividad del semiconductor.

La solución general de la expresión (1.35) es

$$U(x) = \frac{en_0}{2\epsilon\epsilon_0} (L-x)^2 + B(L-x) + C, \quad (1.36)$$

donde B y C son magnitudes constantes de la solución.

Puesto que el campo eléctrico penetra en el semiconductor sólo a una profundidad L , entonces la ecuación (1.36) debe satisfacer las condiciones límites:

$$\begin{aligned} U(L) &= 0; \\ -\frac{dU(x)}{dx} \Big|_{x=L} &= 0. \end{aligned} \quad (1.37)$$

El resultado que se obtiene establece que:

$$\begin{aligned} U(L) &= C = 0; \\ \frac{dU(x)}{dx} \Big|_{x=L} &= -B = 0. \end{aligned} \quad (1.38)$$

Por lo tanto, en la región de precontacto el potencial electrostático varía en función de la coordenada x de la forma siguiente:

$$U(x) = \frac{en_0}{2\epsilon\epsilon_0} (L-x)^2. \quad (1.39)$$

Para determinar la magnitud L se requiere la condición límite cuando $x=0$

$$U(0) = U_c = \frac{1}{e} (\phi_m - \phi_s). \quad (1.40)$$

Esta condición permite obtener de la ec. (1.39) el valor de la profundidad de penetración del campo:

$$L = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0 U_c}{en_0}} = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0 (\phi_m - \phi_s)}{e^2 n_0}} \quad (1.41)$$

De la ec. (1.41) se obtiene que mientras más grande sea la diferencia de los trabajos de salida de los electrones del metal y del semiconductor, mayor será la profundidad de penetración del campo eléctrico en el semiconductor, debido a la diferencia de potencial de contacto.

1.6.2.- Rectificación en el contacto metal-semiconductor.

El proceso de rectificación en una unión metal-semiconductor tipo-p se consigue cuando $\phi_s > \phi_m$. En estado de equilibrio, en la región de precontacto las bandas se encorvan y aparece una barrera con una altura determinada, empobrecida de huecos (fig. 1.6(b)). En la profundidad del semiconductor ($x > L$), la concentración de portadores libres es (Shalimova, 1977) :

$$n_0 = N_v \exp[-(E_F - E_v)/kT] = N_v \exp\left(\frac{\xi_0}{kT}\right), \quad (1.42)$$

donde E_v es la posición de la banda de valencia en un punto alejado de la unión metal-semiconductor; o bien, en la profundidad del semiconductor ($x > L$); ξ_0 es la posición del nivel de Fermi, expresado desde el extremo superior de la banda de valencia, N_v es la densidad de estados efectiva en la banda de valencia. Puesto

que debe existir un equilibrio termodinámico, el nivel de Fermi en toda la estructura es el mismo:

$$E_F = \xi_0 - E_V = eU(x) - \xi(x) - E_V, \quad (1.43)$$

donde $\xi(x)$ es el potencial químico a lo largo de todo el semiconductor.

Si se conecta una fuente de tensión a través del contacto metal-semiconductor deberá circular corriente. En este estado, el semiconductor se encuentra en desequilibrio y el flujo de portadores de carga está determinado por el pseudonivel de Fermi, así que la ec. (1.43) se expresa como

$$E_F = \xi_0 - E_V = eU(x) - \xi_1(x) - E_V, \quad (1.44)$$

donde $\xi_1(x)$ es la posición del pseudonivel de Fermi, medido desde la banda de valencia.

La concentración de huecos en la región $0 < x < L$, utilizando la ec. (1.42) puede ser representada de la forma

$$n(x) = N_V \exp\left(\frac{\xi_1(x)}{kT}\right). \quad (1.45)$$

El pseudonivel de Fermi no es constante en todo el semiconductor. Para determinar su variación, se debe calcular la corriente que circula por el semiconductor. La densidad de corriente considerando las componentes de deriva y de difusión es (Sze, 1981):

$$j = en_0\mu_P E - eD_P [dn(x)/dx], \quad (1.46)$$

donde μ_P y D_P son la movilidad y el coeficiente de difusión de los huecos respectivamente.

Por otra parte, si la intensidad del campo eléctrico se expresa en términos del potencial y se utiliza la magnitud de $n(x)$ de la ec. (1.45), se obtiene para la densidad de corriente (j):

$$j = e\mu_P [d(eU(x))/dx] - [en(x)D_P/kT] [d\varepsilon_1(x)/dx]. \quad (1.47)$$

Utilizando la relación de Einstein, la ec. (1.47) toma la forma

$$j = e\mu_P \frac{d(eU(x) - \varepsilon_1(x))}{dx}. \quad (1.48)$$

Observando la ec. (1.44) y la ec. (1.48) se puede escribir:

$$j = e\mu_P \frac{dE_F}{dx}. \quad (1.49)$$

El cálculo que indica la variación del pseudonivel de Fermi entre dos puntos y para los cuales la densidad de corriente es idéntica se expresa como (Shalimova, 1977):

$$\int_1^2 dE_F = \int_1^2 \frac{j dx}{p\mu_P} = ejS \int_1^2 \frac{dx}{ep\mu_P S} = eI \int_1^2 dR, \quad (1.50)$$

donde $dR = dx / \sigma S$ es la resistencia de la porción del semiconductor de longitud dx , con un área de sección transversal S y una conductividad

$$\sigma = en\mu_p. \quad (1.51)$$

Resolviendo la integral de la ec. (1.50) se tiene que

$$\Delta E_F = E_2 - E_1 = eI(R_2 - R_1) = e(V_2 - V_1). \quad (1.52)$$

La ec. (1.52) establece que la variación en el nivel de Fermi dentro del semiconductor tipo-p que se encuentra en contacto con un metal, está determinada por la magnitud en la diferencia de potencial externa aplicada a dicha unión.

La densidad de corriente que circula a través del contacto metal-semiconductor está controlada por el voltaje externo. Si al semiconductor tipo-p que está formando la unión con el metal, se le coloca la terminal positiva de una batería y al metal el polo negativo (polarización directa), y se considera que toda la tensión externa se aplica exactamente en la unión que tiene alta resistencia; entonces, la posición del nivel de Fermi en la profundidad del semiconductor (respecto al nivel E_V) y en el metal no se modifica. Sin embargo, en la región de precontacto del lado del semiconductor, el nivel de Fermi se desplaza una magnitud eV , donde V es la tensión del potencial aplicado. La diferencia de potencial de contacto entre el metal y el semiconductor disminuye y se hace igual a $e(U_C - V)$, tal como se muestra en la figura 1.7(a).

Cuando se tiene una polarización directa, en el lado del metal, la altura de la barrera de potencial no cambia, por eso el flujo de electrones del metal es el mismo que en el estado de equilibrio, por lo tanto:

$$j_1 = AT^2 \exp\left(\frac{-\phi_m}{kT}\right). \quad (1.53)$$

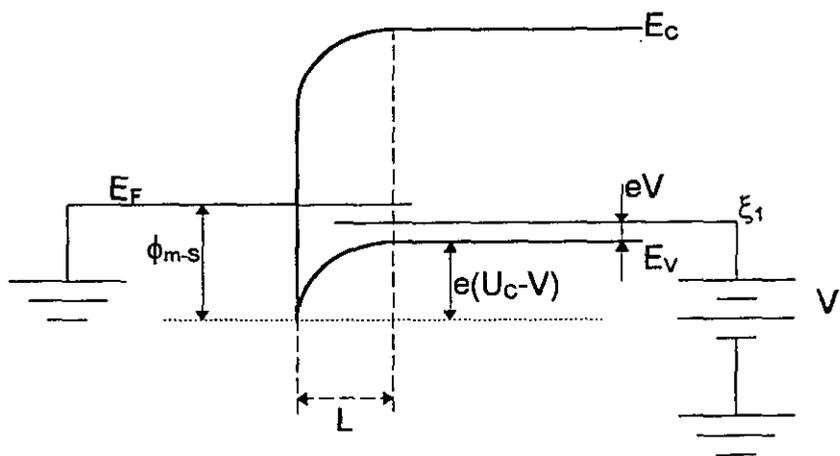
Al mismo tiempo, en el lado del semiconductor, la altura de la barrera alcanza una magnitud $e(U_C - V)$, por lo que la corriente de emisión termoiónica j_2 estará determinada por la expresión

$$j_2 = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_s + eU_C - eV}{kT}\right) = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_m - eV}{kT}\right), \quad (1.54)$$

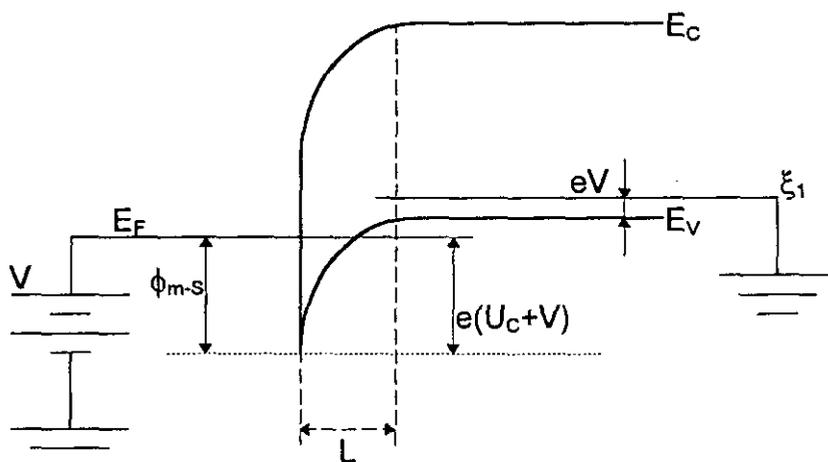
donde A es la constante efectiva de Richardson para la emisión termoiónica.

Debido a los cambios que sufre la barrera de potencial del lado del semiconductor cuando se polariza de forma directa (fig. 7(a)), el equilibrio se altera y circula una densidad de corriente dirigida del semiconductor al metal, expresado como (Sze, 1981):

$$j = j_2 - j_1 \quad (1.55)$$



(a)



(b)

Figura 1.7. (a) Polarización directa, (b) polarización inversa de la unión metal-semiconductor tipo-p, utilizando un potencial externo.

Con lo anterior, la densidad de corriente resultante, que circula por el contacto, será igual a:

$$j = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_m}{kT}\right) \left(\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1\right) = j_s \left(\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1\right), \quad (1.56)$$

donde a la magnitud $j_s = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_m}{kT}\right)$ se le denomina corriente de saturación.

Para el caso de la polarización inversa (fig. 1.7(b)), del lado del semiconductor, la barrera de potencial se incrementa a medida que lo hace el potencial aplicado. La expresión para la densidad de corriente que circula por la unión toma la forma:

$$j = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_s + eU_c + eV}{kT}\right) - AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_m}{kT}\right) = j_s \left(\exp\left(\frac{-eV}{kT}\right) - 1\right) \quad (1.57)$$

Si para la polarización directa de la batería la magnitud V se considera positiva y para la polarización inversa es negativa, entonces las ecs. (1.56) y (1.57) pueden agruparse en una sola expresión de la forma:

$$j = j_s \left(\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right) \quad (1.58)$$

De la ec. (1.58) se establece que para la polarización directa ($V > 0$), la corriente a través del contacto crece de forma exponencial como función del voltaje aplicado. En tanto que, en la polarización inversa ($V < 0$), la corriente tiende a la magnitud j_s . En conclusión, en este caso, el contacto entre un metal y un semiconductor tipo-p tiene la propiedad rectificante.

La región del semiconductor próxima al contacto con el metal (fig. 1.7), en donde se encuentra la distribución de la carga volumétrica y en presencia del potencial aplicado, tiene un espesor (Shalimova, 1977):

$$L = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0(U_c - V)}{en_0}}, \quad (1.59)$$

donde el signo de V depende de la forma como se conecte la batería al dispositivo. Cuando la polarización es directa, el espesor que contiene a la carga volumétrica disminuye, en tanto que para una polarización inversa, éste aumenta.

El contacto metal-semiconductor se comporta como un condensador, que tiene una capacitancia por unidad de superficie igual a

$$C = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{L} = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 en_0}{2(U_c - V)}} \quad (1.60)$$

El valor de la capacitancia en la unión está relacionado con el espesor de la región de carga volumétrica, dependiendo así, de la diferencia de potencial que se le aplique.

Después de haber mencionado la importancia de cada uno de los materiales que integran las celdas solares polímero-semiconductor, así como los fenómenos físicos que ocurren ellas, en el siguiente capítulo, se procederá a explicar la metodología empleada, así como las diversas técnicas de caracterización utilizadas para desarrollar las celdas solares de barrera Schottky PMeT/p-CIS y PMeT/p-CdTe.

Capítulo 2

Procesos experimentales para la obtención de películas de p-CdTe y p-CIS por electrodeposición.

En este capítulo se discutirá la técnica de electrodeposición utilizada para la elaboración de películas semiconductoras policristalinas de CIS y CdTe. Con esta técnica, se pueden obtener semiconductores policristalinos de buena calidad. Se ha utilizado el electrodeposición para preparar materiales precursores de celdas solares de heterounión que han superado el 10% de eficiencia de conversión fotovoltaica (Catalano, 1994).

2.1.- Electrodeposición

El electrodeposición permite depositar un material semiconductor sobre un sustrato conductor de electricidad, mediante la electrólisis, aplicando una densidad de corriente eléctrica entre el sustrato y un electrolito conductivo (Vossen et al, 1978). El electrodeposición requiere de un potencióstato con tres electrodos (electrodo de trabajo, contraelectrodo y electrodo de referencia), además de un electrolito (figura 2.1).

Existen dos tipos de electrodeposición: el galvanostático y el potencióstático. En ambos casos se aplica una diferencia de potencial y se obtiene una densidad de corriente. El electrolito empleado es un medio acuoso, conductivo, conteniendo los iones que, mediante una apropiada reducción electroquímica, formarán la película semiconductor deseada.

Los electrodos utilizados son de algún material conductor de corriente eléctrica capaz de establecer un circuito eléctrico entre la fuente de alimentación y el electrolito. Para el caso que se reporta, el electrodo de trabajo fue una película de molibdeno, el contraelectrodo una malla de platino y un electrodo de cálmel como referencia (0.2682 V).

El potencióstato es un equipo electrónico que puede ser utilizado como una fuente de voltaje (modo potencióstático), o fuente de corriente constante (modo galvanostático).

Cuando se realiza un electrodeposición, es necesario controlar la conductividad eléctrica del electrolito (alcalino o ácido). El pH de la solución indica la cantidad de iones de hidrógeno presentes en el electrolito y favorece a la reducción u oxidación de especies contenidas en el baño (Bagotzky, 1993).

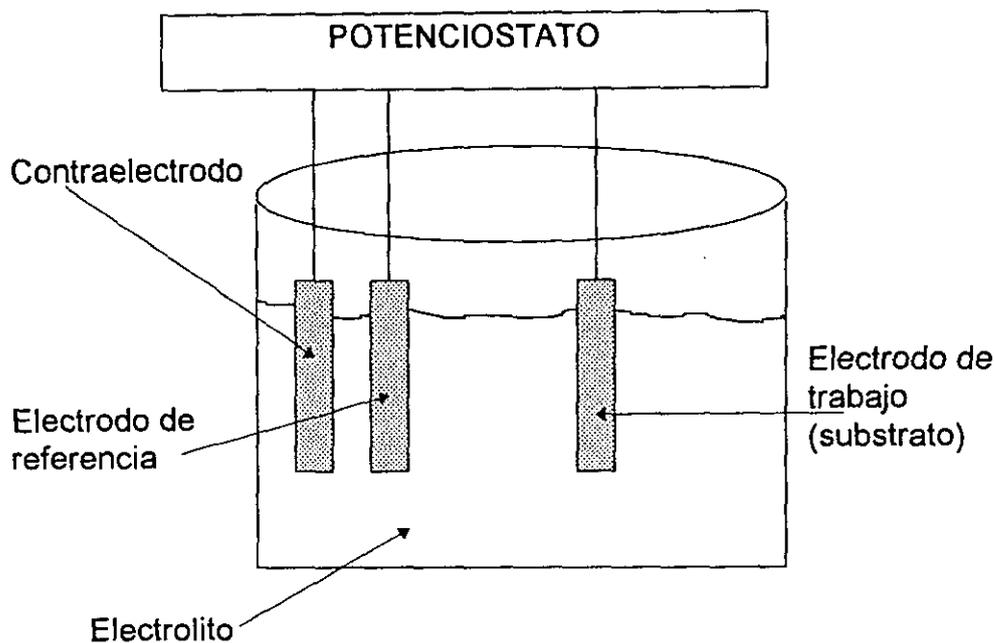


Figura 2.1. Representación esquemática del electrodeposición.

Las condiciones de voltaje y corriente que se requieren para lograr el electrodeposición del semiconductor son ajustadas a través del potencióstato. La realización de una voltametría permite conocer un rango de voltaje y corriente para un determinado electrolito, en donde la reducción de las especies contenidas en él es factible.

Una variable importante que se requiere controlar en un electrodeposición es la temperatura de depósito. Ésta indica la cantidad de energía suministrada a las especies que se estén reduciendo; dicha energía térmica contribuye como un catalizador de reacción, controlando la razón de difusión de los iones, los procesos convectivos en el electrolito y favorece a la estabilidad de los compuestos que se estén formando (Myamlin et al, 1967). En algunos casos, asegura una determinada orientación cristalográfica preferencial al momento del crecimiento de las películas (Calixto et al, 1996).

Se pueden mencionar, además, otras dos variables que también son muy importantes dentro de un electrodeposición, una de ellas es la agitación y la otra es la composición molar del baño. Una agitación adecuada garantiza que exista una uniformidad de concentración de materia en todas las partes del baño, de manera que no se presente aglomeración de alguna especie en un lugar determinado de la solución. Dicha agitación es realizada con algún mecanismo externo al baño o por algún contraelectrodo rotatorio (Fernández et al, 1996). En algunos casos, la agitación no es necesaria.

La composición molar del baño es uno de los factores más importante del electrodepósito ya que de ella depende la proporción en se reducen cada una de las especies contenidas en el baño y que dan lugar al crecimiento de las películas que se obtienen por este medio.

Una vez que todas estas variables han sido controladas es factible obtener los materiales que aquí se reportan (CuInSe_2 y CdTe), utilizando la técnica de electrodepósito.

2.2.- Calcogenización y tratamiento post-depósito.

Las películas obtenidas por electrodepósito presentan cristalinidad pobre, baja calidad en el transporte eléctrico y exceso de material en forma de polvos (Carlos et al, 1996). Es necesario un adecuado tratamiento del material depositado para mejorar sus características morfológicas, ópticas y de transporte eléctrico. La calcogenización ha demostrado ser un mecanismo adecuado para lograr lo anterior (Negami et al, 1994). Este proceso se lleva a cabo cuando las películas electrodepositadas son recocidas o sinterizadas a temperatura controlada, en una atmósfera determinada de un material tal como el telurio, selenio o azufre, quienes tienen propiedades químicas muy similares entre sí y que se denominan calcogenuros.

Para evitar cualquier contaminación de las muestras con sustancias no deseadas al momento de realizar el sinterizado y prevenir la oxidación por efecto de la temperatura; el proceso de calcogenización (selenización para el CuInSe_2 y telurización en el caso del CdTe) es llevado a cabo empleando un reactor químico denominado CVTG (Transporte de Vapor Químico mediante un Gas con siglas en inglés), desarrollado en los primeros años de la década de los noventa (Sánchez-Juarez et al, 1994). Existe una zona dentro del CVTG donde los calcogenuros son sublimados y transportados (utilizando un gas inerte a una presión de trabajo determinada) hacia el lugar donde se encuentren las películas que requieran tratarse térmicamente a una temperatura determinada. La calcogenización favorece dos procesos :

- 1) Que las películas alcancen una buena recristalización (Fahrenbruch, 1983).
- 2) El tratamiento térmico a altas temperaturas produce que las películas electrodepositadas pierdan parte de los calcogenuros que la integran, el selenio en las películas de CuInSe_2 y telurio en las de CdTe (el punto de sublimación del Se y Te son menores a $500\text{ }^\circ\text{C}$ en ambos casos a la presión de trabajo de la calcogenización). Pero también existe la posibilidad de que los vapores del calcogenuro presentes en la atmósfera de recocido, reaccionen con las películas electrodepositadas y se adhieran a ellas, compensando el material que se está perdiendo en el proceso (Fernández et al, 1997).

2.3.- Operación del CVTG

El sistema denominado Transporte de Vapor Químico mediante un Gas, ha sido publicado previamente (Sánchez-Juárez et al, 1994). Ahí se hace mención de los buenos resultados obtenidos para algunas películas semiconductoras y aleaciones (CdS, CdSe, Cu-In) tratadas térmicamente con ese sistema.

El CVTG es un sistema utilizado para tratamientos térmicos, cuyo funcionamiento depende de la existencia de medidores de flujo para el transporte del gas, un sistema de vacío para evacuar el medio a la presión requerida, dispositivos de calentamiento y enfriamiento externos, sensores (k) conectados a un controlador de temperatura, además de un medio para liberar los gases residuales del proceso.

En forma general, el CVTG (fig. 2.2) opera de la siguiente manera :

- 1).- Se utiliza un calcogenuro de alta pureza (Te ó Se en polvo según sea el caso) que será empleado como material fuente dentro del reactor en la posición S.
- 2).- La película semiconductora obtenida por electrodeposición y que será tratada térmicamente, se coloca en la posición de reacción o de destino (T).
- 3).- Encendiendo la bomba de vacío se consigue que la presión dentro del reactor (tubo cilíndrico de cuarzo) alcance 2×10^{-3} mbar.
- 4).- Una vez que se ha conseguido la presión en el reactor, se hace circular un flujo de gas inerte (Argón en este caso) a través del reactor.
- 5).- Utilizando un control de temperatura, se calienta el horno tubular que contiene al reactor, hasta alcanzar la temperatura de sublimación del material fuente. El flujo de Argón transporta los vapores sublimados a través de todo el reactor a una razón de 100 SCCM (Standard Cubic Centimeters per minute), generando una atmósfera del calcogenuro que reacciona con la película semiconductora modificando sus propiedades eléctricas y ópticas (Fernández et al, 1997).

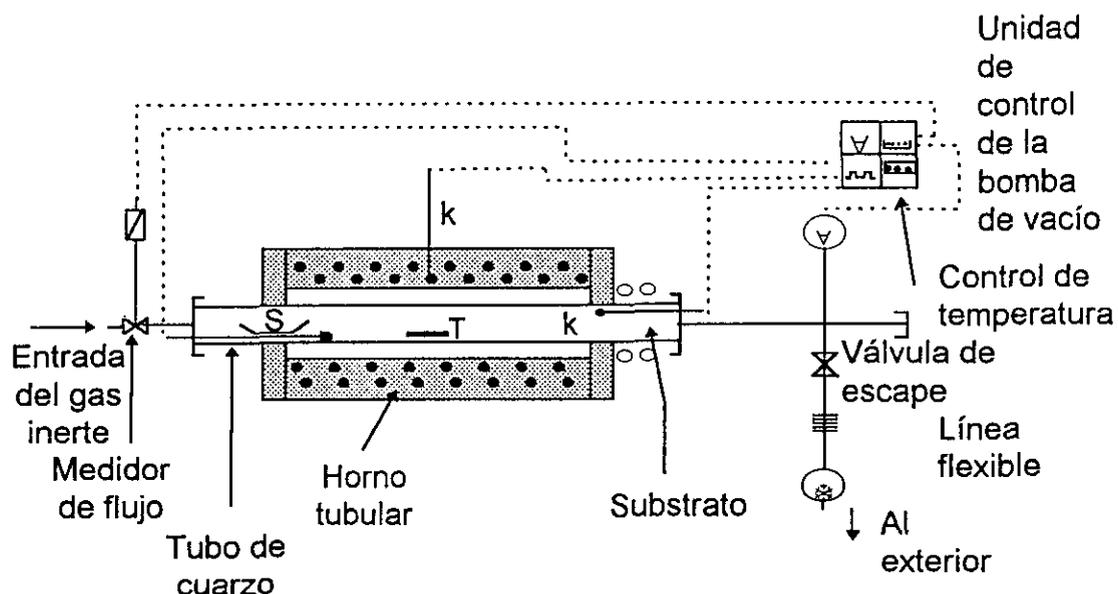


Figura 2.2. Representación esquemática del CVTG (detalles en el texto).

2.4.- Técnica de preparación y obtención de p-CdTe electrodepositado.

La obtención de las películas delgadas de CdTe se consiguió utilizando el electrodepósito en modo galvanostático; es decir, controlando la densidad de corriente que fluye por el electrodo de trabajo (substrato). Tanto las películas depositadas electroquímicamente como posteriormente tratadas térmicamente (telurización), fueron caracterizadas empleando métodos estructurales, optoelectrónicos y fotoelectroquímicos.

Los detalles experimentales referente a la preparación de las películas de p-CdTe (CdTe con una conductividad tipo-p) fueron los siguientes:

El electrodepósito en modo galvanostático de las películas delgadas semiconductoras de CdTe se llevó a cabo sobre el electrodo de trabajo empleando como substrato molibdeno (Mo) de 1 μm de espesor depositado por pulverización sobre vidrio. Una barra de grafito se utilizó como contraelectrodo. El baño electroquímico no acuoso consistió de un electrolito formado por 1M CdCl₂, 10 mM TeCl₄ y 1/3M KI, empleando como solvente el etilen-glicol (C₂H₆O₂). La densidad de corriente se ajustó a 2 mA/cm² y la temperatura del baño se controló a 80 °C. El tiempo de depósito fue de 60 minutos, sin aplicarle agitación a la solución.

Las películas obtenidas por electrodepósito de CdTe se trataron térmicamente en una atmósfera de telurio utilizando el CVTG, con lo que se asegura que las muestras poseen una conductividad tipo-p y se puedan usar como material absorbedor en celdas solares (Gamboa et al, 1997). El tratamiento térmico tuvo una duración de 20 minutos, durante este tiempo, aproximadamente 5 miligramos de telurio de alta pureza (fuente) fueron sublimado. La temperatura en la fuente se controló a 460 °C y la temperatura de reacción fue de 300 °C.

Se prepararon por electrodepósito y telurización, aproximadamente 50 muestras de CdTe, bajo las mismas condiciones de depósito e igualmente caracterizadas. Dentro de ellas se encuentran las 10 muestras que se enviaron a Francia para la formación de las celdas solares de barrera Schottky, en unión con un polímero altamente conductivo. En el tercer capítulo, se muestran los resultados experimentales de algunas películas representativas de todo el proceso.

2.5.- Técnica de preparación y obtención de p-CIS electrodepositado.

El baño utilizado para el electrodepósito de las películas de p-CIS (CuInSe₂ con una conductividad tipo-p, como se verá más adelante) consistió del electrodepósito de Cu-In-Se en medio acuoso que contenía las siguientes concentraciones: 0.012/3M de CuCl₂, 0.025/3M de InCl₃ y 0.025/3M de H₂SeO₃. El pH del baño químico se ajustó a 1.5 utilizando para ello HCl concentrado. La medición del pH fue llevada a cabo empleando un medidor Beckman (ϕ 10-

phMeter). El depósito de las películas se realizó a temperatura ambiente, fijando un potencial de -500 mV respecto al electrodo de referencia.

El electrodeposición de las películas de CIS se realizó en modo potencioestático. Todo el proceso fue controlado mediante un potencioestato manual (PGP201, Potentiostat/Galvanostat, Radiometer-Copenhagen). Los sustratos utilizados fueron de tres tipos: molibdeno sobre vidrio de 1 μm de espesor, obtenido por pulverización (sputtering); placas de molibdeno de igual espesor, y vidrio conductor comercial (SnO_2). Los sustratos fueron limpiados y desengrasados con agua tridestilada y jabón, posteriormente pasados por acetona y finalmente secados con aire. El tiempo de depósito fue de 50 minutos sin agitación y el espesor de las películas fue estimado con un alpha-step 100.

Después de lograr el crecimiento de las películas de CIS mediante electrodeposición, se puede mejorar la cristalinidad y la estequiometría de las películas utilizando la calcogenización, para ello se procedió a recocer las películas a 550 $^{\circ}\text{C}$, durante 20 minutos, aplicando el proceso de selenización mediante CVTG.

Un conjunto mayor que 50 muestras de CIS, fueron preparadas por electrodeposición y selenización en condiciones similares, todas las películas fueron caracterizadas. Un grupo de 10 películas de CIS fueron enviadas a Francia para utilizarlas en la formación de estructuras fotovoltaicas de barrera Schottky. En el tercer capítulo, se muestran los resultados de algunas películas consideradas como representativas de este proceso.

2.6.- Técnica de preparación del polímero Poli(3-metiltiofeno).

La preparación del polímero PMeT altamente impurificado se llevó a cabo empleando electropolimerización del monómero 3-metiltiofeno. Los sustratos utilizados para el depósito del PMeT fueron las películas semiconductoras policristalinas desarrolladas completamente en el CIE-UNAM y mencionadas anteriormente (p-CIS y p-CdTe). La preparación de las películas de PMeT fue realizada por el personal del Laboratorio de Electroquímica y Fisicoquímica de Estado sólido de la Universidad Louis Pasteur en Estrasburgo, Francia. La metodología que ellos emplearon fue la siguiente:

La electropolimerización del monómero 3-metiltiofeno (figura 2.3) fue realizada utilizando como sustrato los semiconductores electrodepositados sobre molibdeno. Los sustratos fueron colocados en una celda electrolítica que contenía un volumen de 15 ml. de electrolito. El depósito del polímero se realizó utilizando un potencioestato en modo galvanostático y una densidad de corriente de 1 mA/cm^2 . El electrolito empleado contenía 0.25M del monómero 3-metiltiofeno, 0.05M de LiBF_4 , con carbonato de propileno como solvente. El espesor del polímero crecido fue controlado a 100 nm, estimado por coulometría (Chartier et al, 1996).

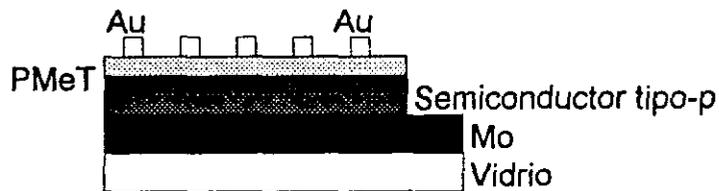


Figura 2.3. Estructura fotovoltaica PMeT/semiconductor.

El rango de conductividad para las películas electropolimerizadas de PMeT está comprendido desde 220 hasta $259 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ para condiciones iguales de depósito (Nguyen-Cong et al, 1993).

La electropolimerización fue llevada a cabo en la oscuridad, a temperatura ambiente y en una atmósfera de argón; un flujo de este gas se mantuvo burbujeando dentro del electrolito para asegurar la ausencia de oxígeno en la solución.

Los contactos metálicos colocados al polímero (PMeT) fueron puntos de oro (Au) de 0.5 mm. de diámetro. Se hicieron además estudios de voltaje contra corriente para garantizar las características óhmicas de dichos contactos (Chartier et al, 1996).

La superficie de unión entre el semiconductor y el polímero fue estimada en 1 cm^2 . La unión se iluminó con una lámpara de tungsteno-halógeno. La potencia de iluminación fue de 50 mW/cm^2 , calculada a través de una termopila Kipp-Zonen CA 1-754-362.

2.7.- Técnica de difracción de rayos-X.

Resulta necesario el conocimiento de la estructura química de una película delgada semiconductor antes y después de realizarle tratamientos post-depósito. Ello permite estimar la característica estructural de la película depositada y su posible estequiometría (Fernández et al, 1996).

El proceso de difracción de rayos-X es una técnica sencilla que nos indica el arreglo cristalino de una película semiconductor policristalina. Las películas analizadas por la técnica de difracción de rayos-X deben poseer propiedades cristalinas y alguna orientación preferencial de crecimiento ya que de lo contrario sería un material amorfo y no se podría analizar su estructura por este método (Kittel, 1993).

La difracción de rayos X posee su principio de operación en la Ley de Bragg (Kittel 1993) :

$$2 d \sin \theta = n\lambda. \quad (2.1)$$

La ecuación (2.1) predice los máximos de difracción de un haz de rayos-X monocromático que incide sobre una muestra cristalina y que origina una serie de haces difractados cuyas direcciones e intensidades dependen de la estructura reticular y la composición química del cristal (Mckelvey, 1983).

La ubicación de los haces máximos de difracción explicada por W.L. Bragg (Bragg, 1912) se basa en un modelo muy simple (fig. 2.4) en el que se considera que la radiación X incidente en el cristal, se refleja especularmente desde los planos sucesivos de los diversos sistemas del cristal (hkl), y en donde los máximos de difracción sólo se encuentran para direcciones de incidencia y reflexión tales que las reflexiones de los planos adyacentes de un sistema interfieran en forma constructiva, con diferencias de fases de $2\pi n$ radianes, en donde n es un entero.

Según lo anterior, la diferencia de las trayectorias para reflexiones sucesivas debe ser igual a un número entero de longitudes de onda de los rayos X. Sin embargo, esta diferencia de trayectoria, de acuerdo con la figura (2.4) es

$$AB + BC = n\lambda; \quad (2.2)$$

y

$$AB = BC = d \sin \theta. \quad (2.3)$$

Donde d es el espaciamiento entre planos atómicos adyacentes, θ es el ángulo de incidencia entre el plano atómico y el haz incidente, y λ es la longitud de onda del haz incidente; además, λ debe ser menor que el espaciamiento entre planos para que pueda llevarse a cabo la condición de Bragg. Con lo anterior, los haces que sean fuertemente difractados deberán propagarse, fuera del cristal, en direcciones para las que se satisfacen la ecuación de Bragg (2.1).

Los rayos-X que se utilizan en la técnica de difracción, pueden ser producidos fácilmente al permitir que electrones de alta energía choquen contra un ánodo metálico que constituye el blanco. Los rayos X producidos de esta forma poseen líneas espectrales características del material utilizado como blanco (Mckelvey, 1983). Estas líneas son originadas debido al paso de electrones de capas internas del átomo a estados de mayor energía, pero que al regresar a su estado basal, los electrones emiten rayos-X, liberando de esa forma la energía excedente.

La existencia de un potencial eléctrico (V) entre el cátodo y el ánodo de un tubo de rayos-X, permite que los electrones adquieran una energía eV al llegar al ánodo, siendo e la magnitud de la carga electrónica. La energía de los rayos-X es aquella cuando $h\nu$ es igual a eV (Mckelvey, 1983), o bien :

$$eV = h\nu = hc/\lambda, \quad (2.4)$$

donde h es la constante de Planck (6.626×10^{-34} j-seg) y C es la velocidad de la luz (3×10^8 m/seg). La longitud de onda más corta de los rayos que se puede producir es

$$\lambda = hc/eV. \quad (2.4)$$

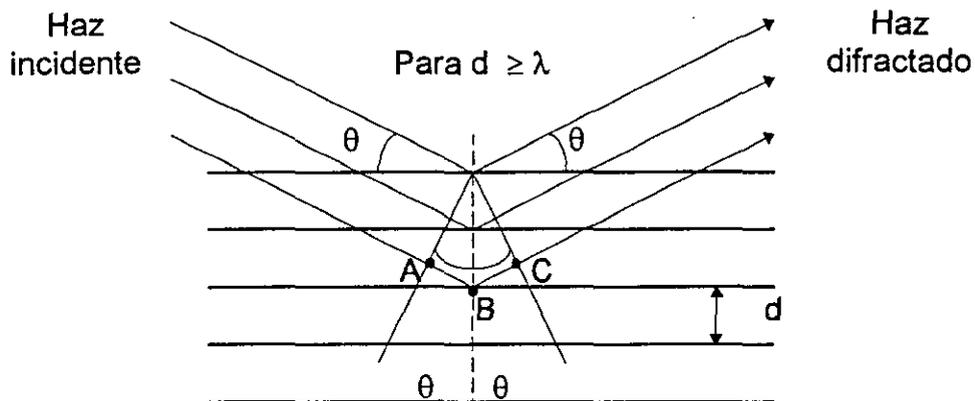


Figura 2.4. Representación esquemática de la difracción de rayos-X, para la expresión de Bragg (ec. 2.1), de acuerdo con reflexiones en fase desde planos sucesivos en un sistema particular (hkl).

2.8.- Microscopía Electrónica de Barrido.

La microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) resulta ser una herramienta importante para conocer la morfología superficial de las películas depositadas; también se puede estimar la posible dependencia del sustrato en el crecimiento de las películas.

El principio de operación de un microscopio electrónico de barrido está relacionado con la densidad de electrones que son producidos en un filamento, mediante emisión termoiónica y que son concentrados en forma de haz en un objetivo controlado por inductores, impactándose sobre la superficie de la muestra que se esté analizando. El haz de electrones puede ser capaz de tener energías desde cientos de electron-volts (eV) hasta los 50 KeV (Maissel, 1983). Los electrones se proyectan sobre la superficie de la película perdiendo velocidad y por consiguiente energía, quien es transferida ya sea a la red cristalina del material o hacia un detector rayos-X, donde se registran todas las dispersiones aleatorias. Estas dispersiones son proporcionales a la superficie del material, obteniendo lo que se conoce como una micrografía por SEM.

2.9.- Caracterización fotoelectroquímica.

Una de las herramientas más importantes que permite complementar un criterio para determinar la calidad de las películas semiconductoras desarrolladas por electrodeposición, es la caracterización fotoelectroquímica. Esta técnica se basa en detectar el flujo la corriente generada por el material como fotorrespuesta ante ciertas condiciones experimentales de polarización eléctrica e iluminación, y con esa información, permite conocer el tipo de conductividad del material en estudio.

El equipo de caracterización consiste de una celda fotoelectroquímica con 0.5M de ácido sulfúrico (H₂SO₄), en donde se encuentran los electrodos conectados a un potencióstato (Solartrón FRA 1250, interfaz modelo 1286). El electrodo de trabajo es la muestra que se desea caracterizar; en este caso las de CdTe y CuInSe₂ desarrolladas por electrodeposición. Como contraelectrodo se utiliza una malla de platino y un electrodo de cádomel como el de referencia. La salida del potencióstato está acoplado a un graficador bidimensional que construye las curvas de fotorrespuesta electroquímica. La fotorrespuesta eléctrica es conseguida a partir de una excitación luminosa (lámpara de Xenón de 1000 W), a través de una superficie iluminada de la muestra de 1 cm². La celda electroquímica está aislada de posibles interferencias luminosas diferentes a las de la lámpara empleada. Cuenta con filtros discriminantes de radiación ultravioleta e infrarroja, de forma que el efecto sea debido a la presencia de luz visible.

2.10.- Caracterización Capacitancia - Voltaje.

El contacto entre un semiconductor y un electrolito establece una interfaz con un cierto valor de potencial de contacto (U_c), análoga a la que se presenta entre un metal y un semiconductor (Myamlin et al, 1967), ello fue explicado en el capítulo uno.

El potencial de contacto entre un electrolito y un semiconductor tipo-p, está formada por iones de signos contrarios que se acumulan a ambos lados de la barrera. Las cargas acumuladas en el lado del electrolito forman una doble capa que tiene una particular estructura dependiendo de la concentración de los portadores de carga (iones) de cada una de las especies que forman el electrolito (Spaarnay, 1972). Es recomendable utilizar electrolitos con alta concentración de iones, del orden de 10²¹ cm⁻³, para minimizar la resistencia interna en la unión (Pleskov, 1973).

La unión entre un semiconductor y un electrolito permite una distribución de cargas dentro del semiconductor que varía dependiendo del voltaje externo aplicado. Este voltaje aplicado también controla la capacitancia diferencial en la unión (ec. 1.62).

Si se considera (de forma ideal) la unión entre un electrolito altamente conductor y un semiconductor tipo-p, en donde se ha establecido un equilibrio de cargas espaciales, las mediciones de capacitancia sólo dependen del potencial aplicado. Las ecuaciones siguientes representan lo anterior (Dewald, 1960) :

$$C_{dif}(\Delta\phi_{ce}) = (\epsilon\epsilon_0qN_a/2)^{1/2}(\Delta\phi_{ce} - kT/q)^{-1/2}; \quad (2.5)$$

$$\Delta\phi_{ce} + \Delta\phi_H = \Delta\phi, \quad (2.6)$$

donde $\Delta\phi_{ce}$ es la caída de potencial en la región de carga espacial, $\Delta\phi_H$ es el potencial de Helmholtz, ϵ es la constante dieléctrica del medio, ϵ_0 es la permitividad en el vacío, q es la carga eléctrica de la partícula, N_a es la

concentración de niveles aceptores en el semiconductor, k es la constante de Boltzmann y T la temperatura en $^{\circ}\text{K}$.

La ecuación (2.5) predice que la gráfica de C^{-2} contra $\Delta\phi$ es una línea recta siempre y cuando $\Delta\phi_H$ permanezca constante (Gerischer, 1979). $\Delta\phi$ no puede ser medida directamente ya que se encuentran involucradas dos fases, una fase sólida (el semiconductor) y otra líquida (el electrolito). El potencial entre los electrodos es medido a través de un electrodo de referencia (MSE, electrodo estándar de mercurio, por sus siglas en inglés), ello significa que el potencial medido es la suma de los potenciales eléctricos involucrados en el sistema. Debido a que la diferencia de potencial entre el electrodo de referencia ($\Delta\phi_{\text{MSE}}$) y el electrolito se mantiene constante, la diferencia de potencial medida (V) corresponde a $\Delta\phi$ más una constante, de la forma :

$$V = \Delta\phi - \Delta\phi_{\text{MSE}}. \quad (2.7)$$

Cuando se usa como electrodo un semiconductor, en el momento en que $\Delta\phi_{\text{ce}} = 0$, desaparece el campo eléctrico dentro del semiconductor y la energía potencial de los electrones es constante en todo el material; determinando así, el potencial de banda plana (V_{bp}). Posteriormente, se utiliza el valor de este potencial para conocer la concentración de portadores de carga presentes en el semiconductor (Gerischer, 1979).

Utilizando las ecuaciones (2.5) y (2.7) se consigue la relación de Mott-Schottky (Gomez, 1982) :

$$C^{-2} = 2(V - V_{\text{bp}} - kT/q)/(q\epsilon\epsilon_0 N_a) \quad (2.8)$$

La caracterización capacitancia-voltaje proporciona información acerca de los niveles energéticos presentes en el material elaborado. Permite además estimar el potencial de banda plana del semiconductor.

La pendiente de la expresión de Mott-Schottky (ec. 2.8), se le conoce una expresión general de la forma (Gomez, 1982):

$$1/C^{-2} = 2(Z_i \Delta V - KT/e)/\epsilon_0 \epsilon e N A^2 \quad (2.8.1)$$

donde Z_i es el signo de la pendiente en la expresión de Mott-Schottky dependiendo de la concentración de portadores, $Z_i = +1$ resulta de la concentración de iones donadores (N_d); $Z_i = -1$ es para la concentración de iones aceptores (N_a), además $\Delta V = V - V_{\text{bp}}$.

Lo anterior está asociado con la forma gráfica de la expresión de Mott-Schottky, donde la pendiente positiva corresponde a un material que posee una conductividad tipo-n; en tanto que la pendiente negativa corresponde a un material tipo-p.

2.11.- Caracterización óptica.

La caracterización óptica en los semiconductores obtenidos por electrodeposición, permite conocer las propiedades ópticas del material tales como la capacidad de absorción de radiación y la brecha de banda del material (Calixto, 1996).

Para realizar esta caracterización, se utilizó un espectrofotómetro (SHIMADZU UV-3101 PC) que proporciona información acerca de cómo se absorbe la energía en las películas semiconductoras y permite determinar la brecha de banda del material analizado.

2.12.- Microanálisis de prueba electrónica.

Existe una gran diversidad de procesos que permite caracterizar películas delgadas semiconductoras tanto cualitativa como cuantitativamente para conocer su composición química (Maissel, 1983); por ejemplo, la difracción de rayos-X, la colorimetría, la polarografía, la fluorescencia de rayos-X, hasta llegar a una de las técnicas más precisas para conocer la composición de una película delgada semiconductoras, que ha sido denominada Microanálisis de Prueba Electrónica o simplemente EPMA (siglas en inglés).

EPMA es una técnica que ha sido muy utilizada y aplicada exitosamente a las películas delgadas. Su principio de operación consiste básicamente en exponer la película a la presencia de un rayo electrónico de alta energía que se proyecta contra la película, causando que ésta emita rayos-X, correspondiendo característicamente a los elementos químicos que se encuentran en el material. Detectores y espectrómetros dispuestos en el equipo empleado, permiten la identificación de cada uno de ellos, así como su concentración relativa. Todos los elementos que existen en la naturaleza y que poseen un número atómico por encima de 5 pueden ser detectados (Maissel, 1983). También es posible determinar por EPMA, concentraciones de impurezas que se encuentren del orden de 0.1% en el material analizado. La única desventaja importante que presenta este sistema es que al igual que los demás métodos cuantitativos que existen, requiere de un patrón estándar con el que se pueda comparar los resultados que se obtienen de las pruebas hechas a las películas en cuestión.

2.13.- Eficiencia de la Celda Solar.

La caracterización de una celda solar requiere del estudio de sus propiedades, así como de los procesos que ocurren en ella: absorción de la radiación luminosa, generación y transporte de los portadores de carga en el semiconductor, separación de los portadores por la unión y la colección de ellos en los contactos del dispositivo (Fahrenbruch, 1983).

La cantidad de portadores de carga fotogenerados en la región activa de la celda solar está determinada por el flujo de radiación incidente y la constante de absorción óptica $\alpha(\lambda)$ del semiconductor. El proceso de transporte eléctrico está controlado por la movilidad de los portadores minoritarios fotogenerados en la región del material tipo-p que integra la celda (Sze, 1981).

La expresión ideal para la corriente que atraviesa la unión de una celda solar en la obscuridad está dada por (Fahrenbruch, 1983):

$$I = I_0[\exp(e(V - IR_s)/kT) - 1] + (V - IR_s)/R_p, \quad (2.12)$$

donde R_s es la resistencia en serie de la celda, R_p es la resistencia en paralelo, k es la constante de Boltzmann, T la temperatura en grados Kelvin, I_0 es la corriente inversa de saturación, A es la constante de idealidad del diodo, e es la carga eléctrica del electrón y V es el potencial aplicado.

Para una celda solar ideal, I_0 y A no son función de la iluminación, en tanto que la resistencia paralela de la unión se considera infinita.

Bajo condiciones de iluminación, la ec. (2.12) se escribe como

$$I = I_0[\exp(q(V - IR_s)/kT) - 1] - I_L, \quad (2.13)$$

donde I_L es la magnitud de la corriente fotogenerada.

Cuando se tiene una celda solar real, la resistencia en serie y en paralelo pueden afectar el transporte eléctrico en la unión de manera que la consideración de $R_p = \infty$ puede ya no ser válida (fig. 2.5). La resistencia en serie involucra la resistencia volumétrica de los materiales que integran la unión, así como también las resistencias de los contactos. La resistencia en paralelo se relaciona con las corrientes en derivación que se manifiestan por efecto túnel en la interfaz de la unión, así como corrientes de fuga a través de la unión debido a imperfecciones en el plano de la unión (Fahrenbruch, 1983).

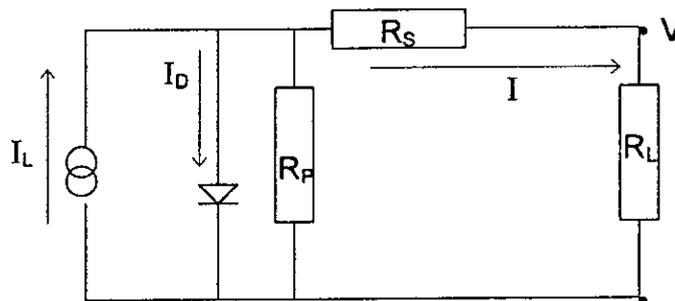


Figura 2.5. Circuito eléctrico equivalente para una celda solar.

La figura (2.6) muestra las gráficas de las ecs. (2.12) y (2.13) para una celda solar ideal, permitiendo establecer las siguientes expresiones utilizadas para describir la eficiencia fotovoltaica.

$$FF = I_M V_M / I_{SC} V_{OC} = P_M / I_{SC} V_{OC} \quad (2.14)$$

y

$$\eta = P_M / P_{INC} = FF I_{SC} V_{OC} / P_{INC}. \quad (2.15)$$

Donde η representa la eficiencia de la celda solar, P_{INC} es la potencia de la intensidad luminosa incidente, V_{OC} es el voltaje a circuito abierto, I_{SC} es la corriente a corto circuito, V_M es el voltaje e I_M es la corriente que originan la potencia máxima (P_M), FF es el factor de llenado y representa la cuadratura de la curva I-V (fig. 2.6) en términos de I_{SC} y V_{OC} .

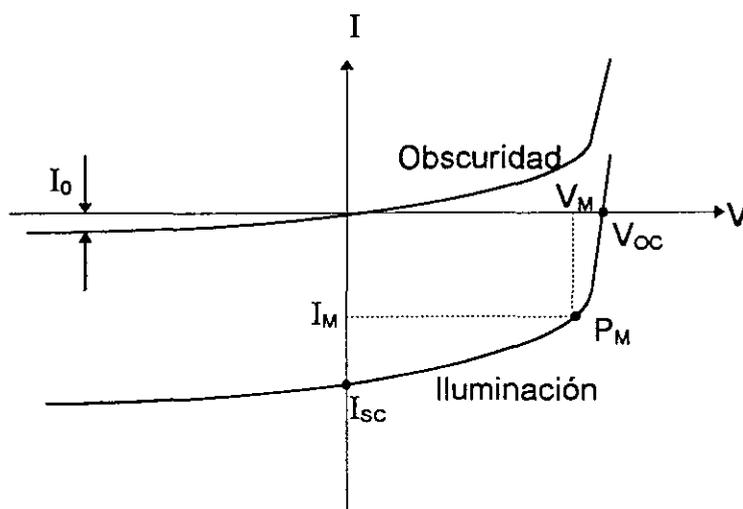


Figura 2.6. Representación esquemática de la variación típica de la corriente como función del voltaje (curva I-V), para una celda solar en la obscuridad y bajo iluminación.

En la figura (2.6) se encuentra representado el traslado que sufre la curva I-V en la obscuridad, hacia abajo, una magnitud igual a la corriente fotogenerada I_L , sin que se presenten cambios en la forma de la curva. Esta característica indica que $I_{SC} = -|I_L|$.

En general, el cálculo de la eficiencia de la celda solar implica el siguiente análisis:

- Cálculo de la corriente total fotogenerada a partir de flujo espectral de fotones, parámetros físicos del semiconductor (constante de absorción óptica $\alpha(\lambda)$, longitud de difusión de los portadores minoritarios L_d , y la velocidad de recombinación superficial), y la geometría del dispositivo.
- Cálculo de la máxima potencia obtenida del dispositivo P_M , usando la relación I-V del diodo y el valor de I_L (ec. 2.13).
- Cálculo de la eficiencia solar (2.15), utilizando la potencia solar incidente P_{INC} .

La eficiencia solar de una celda (η), es la característica más importante de estos dispositivos y se encuentra relacionado con la característica corriente-voltaje (I-V) establecida por la ec. (2.13). El rango de valores de esta ecuación determina la eficiencia solar.

Después de haberse explicado la metodología de preparación y caracterización de los diversos materiales involucrados en la formación de estructuras fotovoltaicas de barrera Schottky presentadas en esta tesis; en el siguiente capítulo se procederá a analizar los resultados obtenidos de los diversos estudios realizados a las películas semiconductoras electrodepositadas, así como al cálculo de la eficiencia solar alcanzada en cada una de las estructuras, utilizando el polímero PMeT en unión con los semiconductores desarrollados.

CAPITULO 3

RESULTADOS EXPERIMENTALES.

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos de las diversas caracterizaciones realizadas a los semiconductores desarrollados por electrodeposición y calcogenización, así como la eficiencia calculada de las celdas solares de barrera Schottky obtenidas a partir de la unión polímero/semiconductor, utilizando el PMeT altamente conductor, quien presenta un comportamiento metálico.

3.1.- Resultados de la difracción de rayos-X del CdTe obtenido por electrodeposición.

El análisis de estos resultados requiere de los patrones de difracción estándares de rayos-X que sirven como referencia para estimar la formación o presencia de algunas fases de CdTe en las películas obtenidas por electrodeposición y telurización. Los patrones utilizados fueron los siguientes: JCPDS 15-770 (CdTe sistema Cúbico), JCPDS 19-192 (CdTe sistema tetragonal) y JCPDS 5-674 (CdTe sistema hexagonal), todos ellos utilizan una radiación de Cu-K α 1 con una longitud de onda de 1.5405 Å. Las películas de CdTe formadas por electrodeposición mostraron una orientación preferencial de crecimiento correspondiente al sistema cúbico, como se discute a continuación.

Los siguientes resultados corresponden a una película típica de CdTe electrodepositada bajo las condiciones expresadas en el capítulo anterior, manteniendo la temperatura del baño a 80 °C y realizando el electrodeposición de la película con una duración de 1 hora. La figura 3.1a, muestra la difracción de rayos-X obtenida para la muestra de CdTe así preparada. Se puede observar únicamente un plano de difracción que corresponde al sustrato, en este caso molibdeno (Mo), sin alcanzarse a percibir ningún plano definido de difracción del material deseado, por lo que pueden realizarse dos conjeturas *a priori* de este resultado, las cuales son (Carlos, 1996):

- a) No existe depósito alguno de material sobre la superficie del sustrato.
- b) El material depositado posee una pobre cristalinidad; es decir, su naturaleza es básicamente amorfa; o bien, la película crecida es muy delgada (del orden de amstrongs).

Para poder explicar lo anterior, se hace necesario presentar la figura 3.1b. Ésta es la misma que la figura 3.1a, únicamente que ahora se muestra el patrón de difracción de rayos-X de la película depositada en unidades arbitrarias más reducidas. De la figura 3.1b se puede observar que además del plano de difracción del sustrato, existe otro con una intensidad mucho menor (111), correspondiente al CdTe, apareciendo a los 23.75° sobre el eje 2 θ y que corresponde a la fase cúbica. Como es el único pico que se puede apreciar, significa que al menos existe una fase cristalina de crecimiento para el CdTe

sobre el sustrato y también, la película puede ser muy delgada. Este resultado concuerda con lo reportado por Robert Birkmire (1994). Lo anterior indica que la aseveración hecha en el inciso b) es la más adecuada.

El patrón de difracción de rayos-X muestra que no existe una buena calidad estructural en la película de CdTe. Es decir, puede ser que lo obtenido del electrodepósito esté basado en una enorme cantidad de material elemental (Cd y Te), depositados sobre el sustrato en forma de aglomeraciones polvosas.

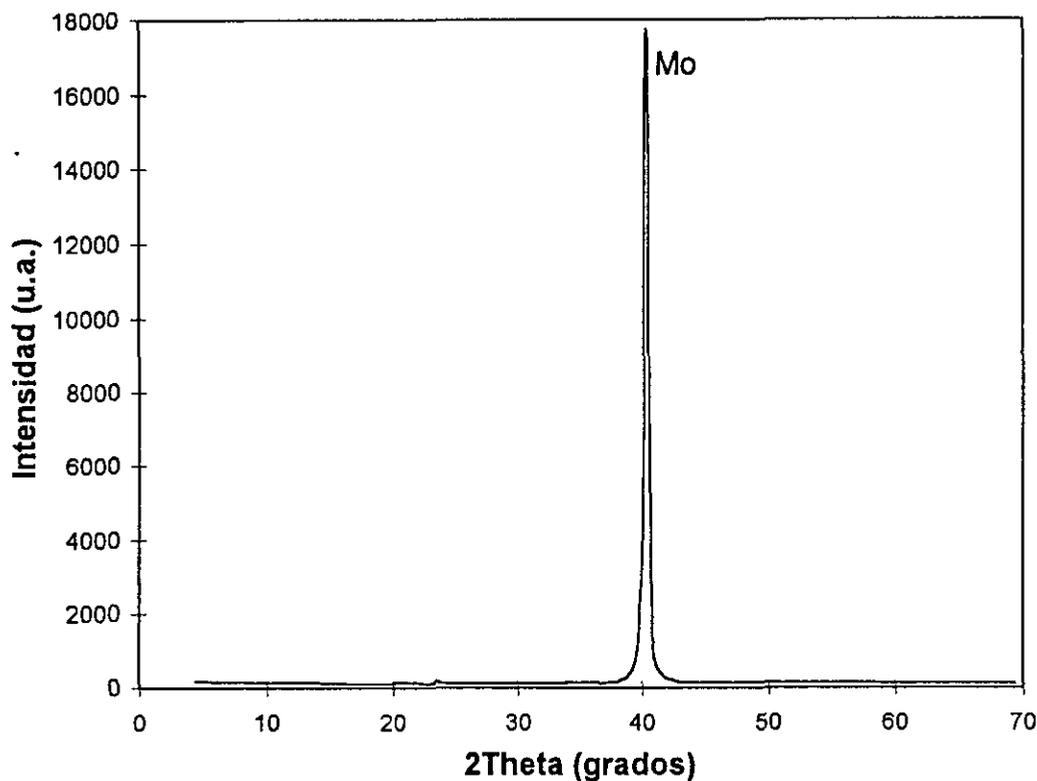


Figura 3.1a. Difracción de rayos-X para el CdTe electrodepositado a 80 °C. Caracterización realizada en el IIM-UNAM.

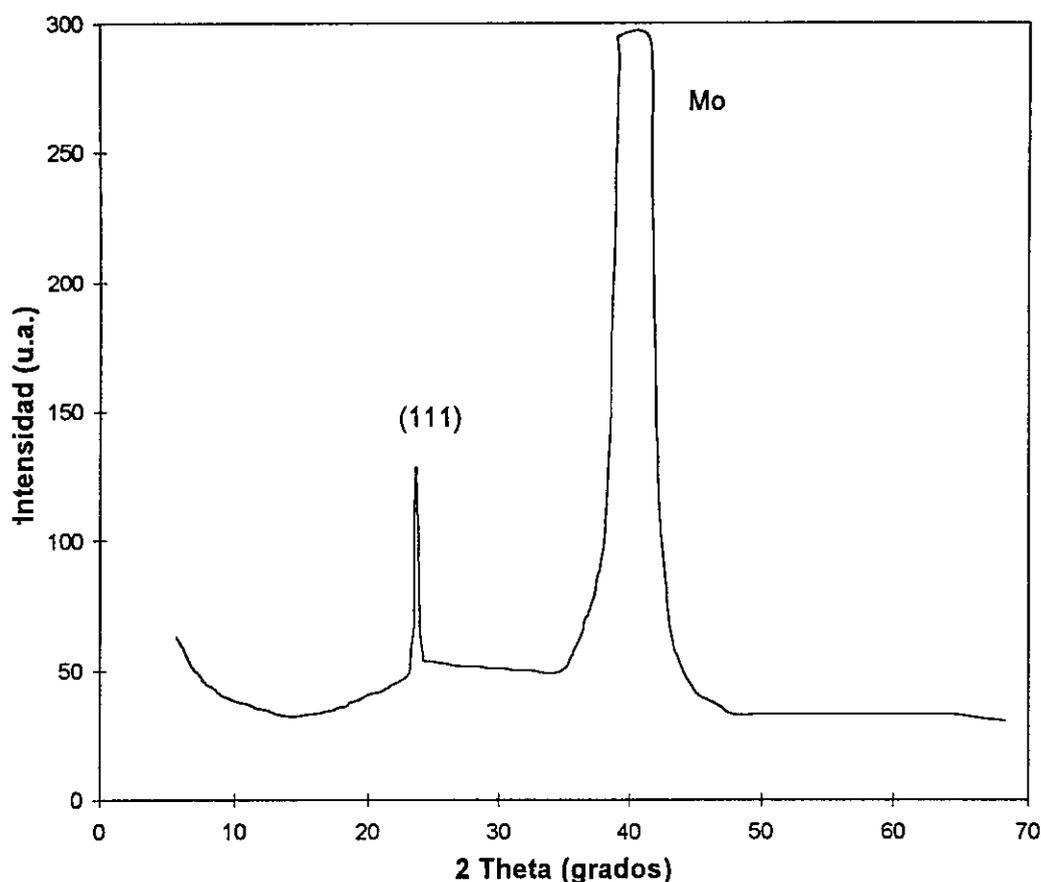


Figura 3.1b. Difracción de rayos-X para el CdTe electrodepositado a 80 °C. Caracterización realizada en el IIM-UNAM.

Los resultados que se muestran en la figura 3.2, pertenecen a la misma película electrodepositada de CdTe, después de tratarla térmicamente durante 20 minutos, mediante una telurización por CVTG.

En la figura 3.2 se pueden observar nuevamente los picos de difracción presentes en la fig. 3.1b. El plano de difracción, correspondiente al CdTe (111) aparece mejor definido y de mayor intensidad que antes de la telurización, apareciendo además, otros planos de difracción del CdTe (JCPDS 15-770), identificados como (220), (311), (400) y (331).

Puede ser que se produzca la reducción individual del material elemental (Cd y Te) en el momento del electrodeposición, quienes se alojan como segregaciones dentro de la matriz del CdTe. Estas segregaciones no alcanzan a participar en el proceso de recristalización debido a que no existe la suficiente energía térmica para que pueda darse una reacción entre ellas.

Por otra parte, se establece una reacción entre las fases del $Cd_{1-x}Te$, quienes alcanzan una recristalización, logrando una mayor compactación del material y la disminución de las fronteras de grano; consiguiendo tamaños de granos más grandes de CdTe. Este resultado está relacionado con los reportes hechos por Takahashi (1985), quien establece que existen procesos de recristalización de CdTe amorfo para formar policristales, cuando estas películas son recocidas a una temperatura de alrededor de 300 °C.

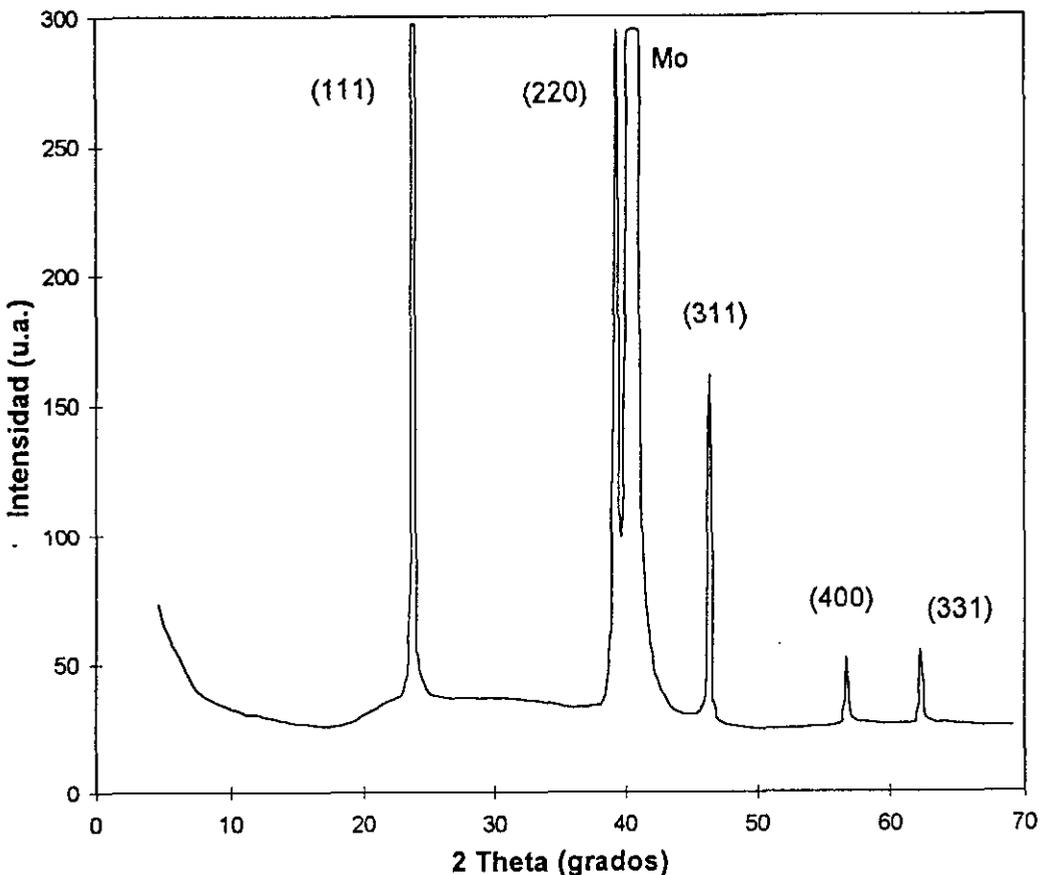


Figura 3.2. Difracción de rayos-X para el CdTe telurizado a 300 °C. Caracterización realizada en el IIM-UNAM.

Una vez que se tuvieron los resultados de ambos procesos: electrodeposición y telurización de la película de CdTe, se procedió a realizar un recocido en aire a 300 °C durante 10 minutos. La intención era tratar de liberar de la película el exceso de material fundamental presente en ella. En la figura 3.3 se muestra la difracción de rayos X de la película recocida en aire.

De la figura 3.3 se pueden observar nuevamente las fases presentes de crecimiento (111), (220) y (311) del CdTe, aunque con una intensidad menor a la obtenida después de telurizarla. Además, los picos de difracción en las direcciones (400), (331) ya no son identificables. De alguna forma se ha perdido

material contenido en la película. La calidad de los granos son perjudicado con este proceso.

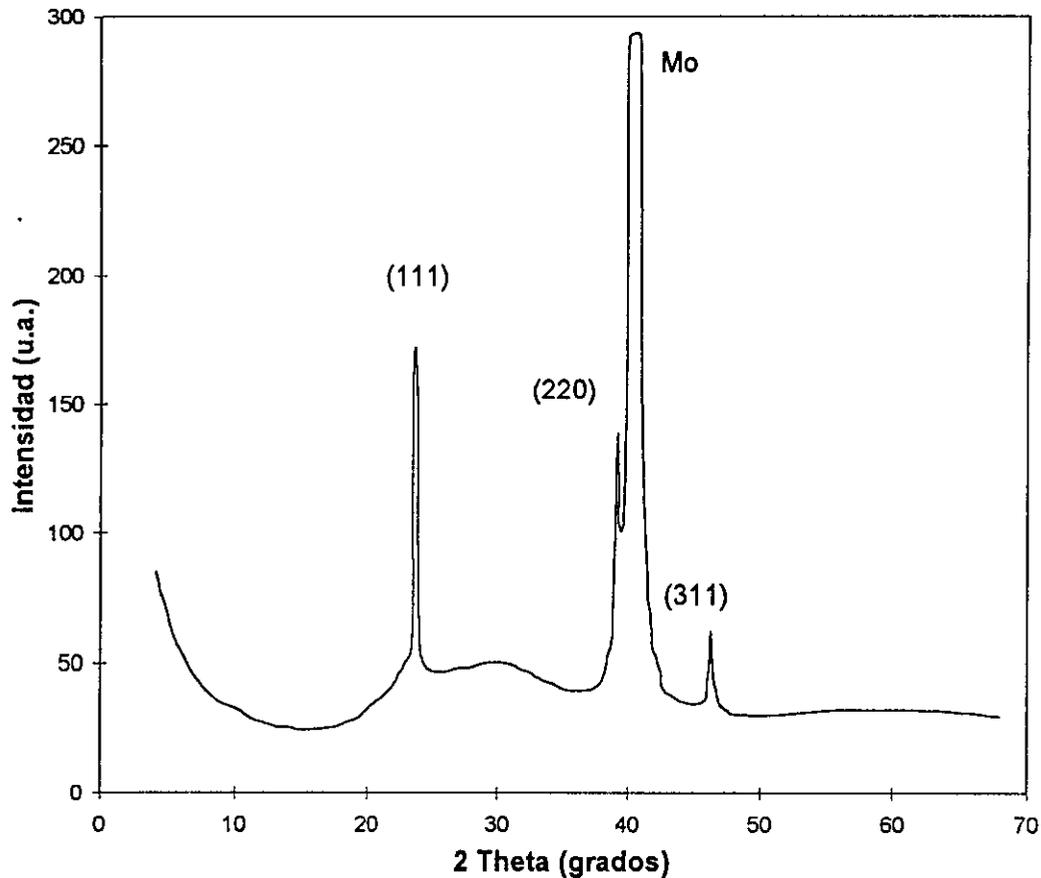


Figura 3.3. Difracción de rayos-X para el CdTe telurizado y recocido en aire a 300°C. Caracterización realizada en el IIM-UNAM.

Los resultados anteriores indican que con el proceso de telurización, se obtiene CdTe con una mayor cristalinidad que la que se consigue con sólo electrodepositarlo. Sin embargo, el proceso de recocer en aire nuevamente las películas telurizadas, influye de manera adversa; ya que en lugar de producir algún efecto que beneficie aún más el crecimiento de los granos de CdTe, hace que éstos se vean disminuidos.

Los tratamientos térmicos convencionales para mejorar la cristalinidad de las películas de CdTe electrodepositadas (Baron et al, 1991), utilizan atmósferas de recocido basadas en CdCl_2 , únicamente que este material es altamente tóxico. Mientras que en esta tesis, se reporta la atmósfera de Te como una alternativa para realizar recocidos del CdTe, obteniendo los resultados anteriores.

3.2.- Caracterización Fotoelectroquímica para las películas de CdTe.

Para poder determinar el tipo de conductividad del semiconductor desarrollado, se caracterizó fotoelectroquímicamente la película telurizada de CdTe, utilizando un medio ácido de 0.5M de H_2SO_4 (mediante la metodología explicada en el capítulo anterior). La figura 3.4 muestra la respuesta fotoelectroquímica (gráfica de la densidad de corriente contra voltaje) de una película típica de CdTe telurizado.

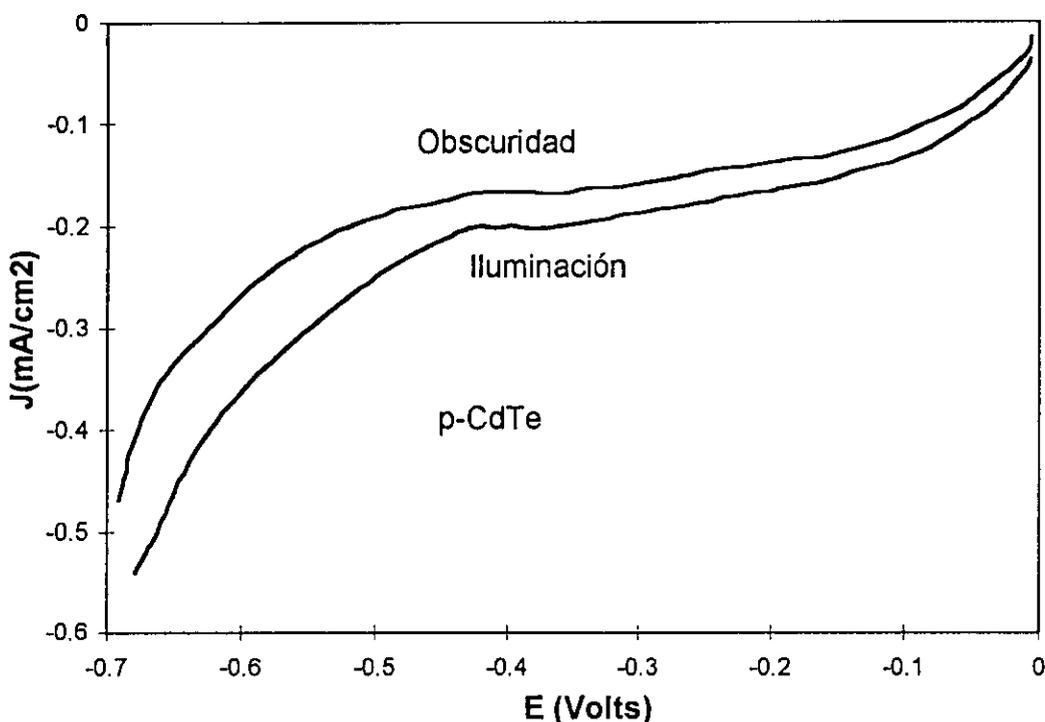


Figura 3.4. Respuesta Fotoelectroquímica para una película telurizada de CdTe. Caracterización realizada en el CINVESTAV-IPN.

La fig. 3.4 muestra dos líneas continuas: una de ellas representa la respuesta de las películas en la obscuridad (sin presencia de excitación por fuente luminosa) y la otra bajo iluminación. Directamente de este resultado se puede conocer el tipo de conductividad que tiene la película semiconductor de CdTe telurizado. Se observa que existe un incremento de fotocorriente en la dirección del potencial catódico, a medida que el barrido de potencial [E(Volts)] se vuelve más negativo. Este es el comportamiento característico de un semiconductor que posee una conductividad **tipo-p** (en este caso, p-CdTe). Sin embargo, la razón de cambio entre la densidad de corriente debida simplemente a la polarización (en la obscuridad) y la densidad de corriente que aparece cuando existe una señal luminosa, es muy pequeña. Es decir, la película exhibe una densidad de corriente muy baja como fotorrespuesta, quien no alcanza un valor de saturación. Este efecto se debe principalmente a que existen muchos centros

de recombinación de los portadores de carga a través de las fronteras de grano en el material (Solorza, 1997).

3.3.- Resultados morfológicos de p-CdTe.

Después de haber determinado que la película telurizada de CdTe posee una conductividad tipo-p, llamada p-CdTe, y continuando con las caracterizaciones de las películas de CdTe, se procedió a realizar un estudio morfológico mediante SEM, a una película electrodepositada (fig. 3.5a) y después de telurizarla (fig. 3.5b).

Se puede observar en las micrografías que las estructuras son bastante homogéneas, compuestas de minúsculos policristales de CdTe, cada uno de ellos mucho menores a $1 \mu\text{m}$ de tamaño. Estos resultados son similares a los discutidos por Levi (1994). Todos los cristales se encuentran dispuestos en forma de capas desde el sustrato y forman el espesor de la película. Para este caso, el espesor de la película fue medido (utilizando el alpha-step 100), encontrando $0.7 \mu\text{m}$ de grosor. Resultó difícil medir el grosor a cada una de las películas obtenidas, debido a la rugosidad de la superficie que mostraban.

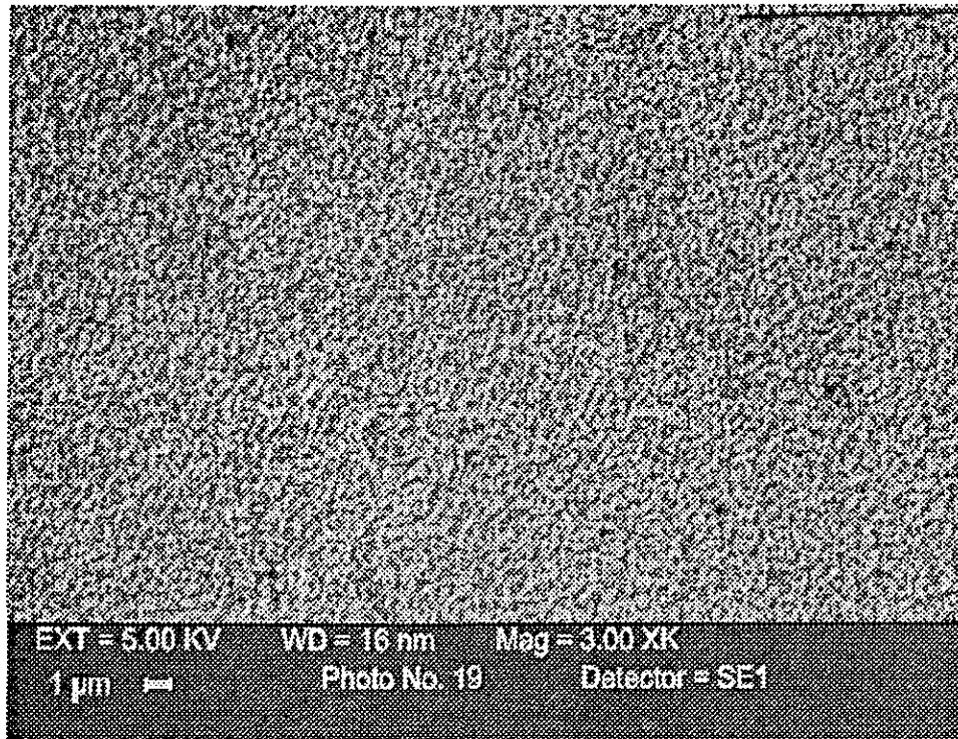


Figura 3.5a. SEM del CdTe electrodepositado. Caracterización realizada en el IIM-UNAM.

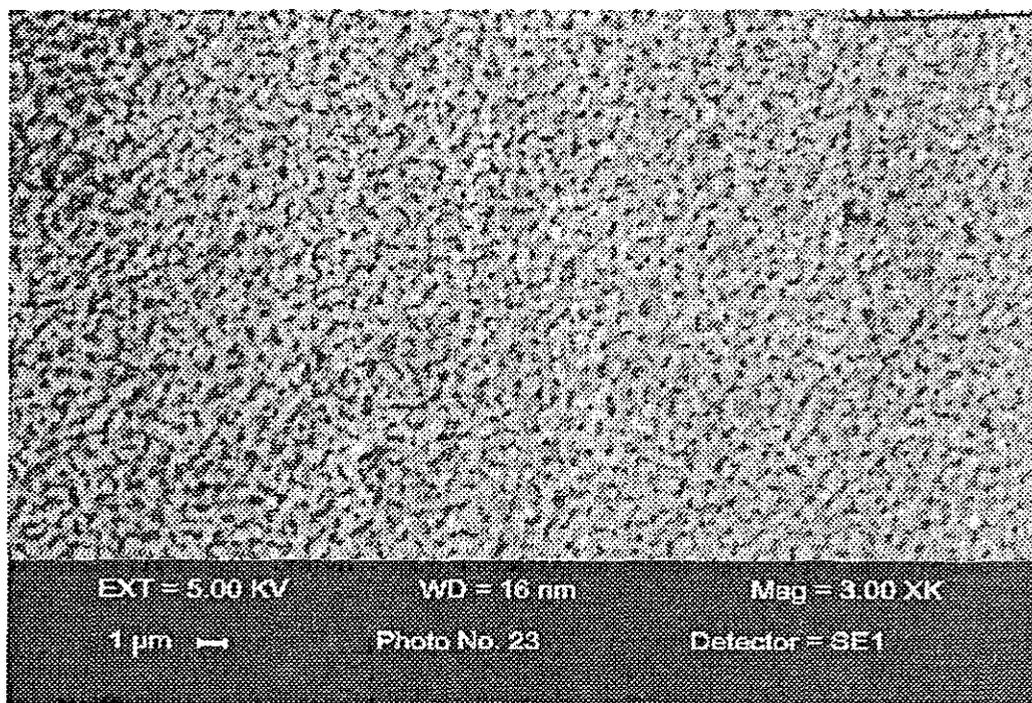


Figura 3.5b. SEM del CdTe telurizado. Caracterización realizada en el IIM-UNAM

Los resultados de SEM muestran un cambio en la morfología de la película, existiendo una mejor definición de los granos del material en la fig. 3.5b, que corresponde al CdTe telurizado, resultando congruente con la tendencia mostrada por los resultados obtenidos de los rayos-X previamente.

3.4.- Composición química de las películas de CdTe.

Se presentan a continuación los resultados del estudio realizado al CdTe para conocer su composición química por elemento, efectuándolo a través de EPMA.

La tabla 1 muestra los resultados de la composición obtenidos para una película típica de CdTe electrodepositado.

	Porcentaje atómico (%)
Cadmio (Cd)	64.75
Telurio (Te)	35.25

Tabla 1. Composición química porcentual para el CdTe electrodepositado.

La tabla 2 muestra los resultados de la composición, para la película de CdTe, después de habersele tratado térmicamente (telurización).

	Porcentaje atómico (%)
Cadmio (Cd)	46.34
Telurio (Te)	53.66

Tabla 2. Composición química porcentual para el CdTe electrodepositado y telurizado.

La tabla 2 indica que las proporciones en que existen los elementos en la película telurizada son bastante similares. Esta relación de composiciones es mucho mejor que la información obtenida de los resultados para la película solamente electrodepositada de CdTe (tabla 1).

La composición de esta película telurizada de CdTe, se encuentra bastante cercana a la estequiometría teórica del CdTe (50% de Cd y 50% de Te), con un ligero exceso del elemento Te respecto al Cd, a lo que se le ha atribuido ser, básicamente, el responsable del tipo de conductividad que presentan las películas. Es decir, si la película obtenida posee un exceso de cadmio (Cd) exhibe una conductividad tipo-n, en caso de que el material excedente sea telurio (Te) la conductividad será tipo-p (Gamboa et al, 1997).

La figura 3.6 presenta los resultados gráficos del análisis de EPMA para la película electrodepositada de CdTe (fig. 3.6a) y posteriormente telurizada (fig. 3.6b). En estas figuras aparecen las razones atómicas de los elementos, mencionadas anteriormente en las tablas 1 y 2.

De los resultados presentados en este capítulo, para el CdTe, se puede considerar que el mecanismo de telurización favorece tres procesos:

- a) Liberación de Cd elemental, excedente en la película y que no puede ser cristalizado como CdTe en presencia de una atmósfera de Te. Con ello se podría controlar el tipo de conductividad de la película; así como también, el cambio de conductividad del semiconductor electrodepositado de tipo-n a tipo-p.
- b) Recristalización del material CdTe.
- c) Difusión en la película del material presente en la atmósfera de recocido.

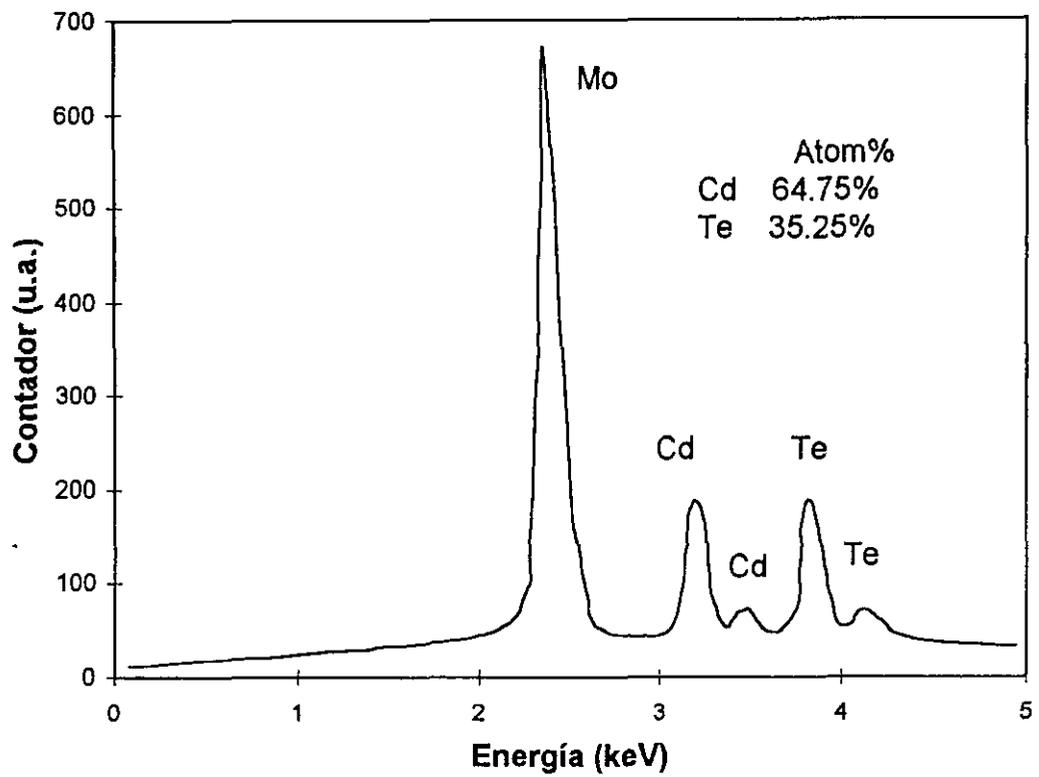


Figura 3.6a, EPMA para el CdTe electrodepositado. Caracterización realizada en el IIM-UNAM.

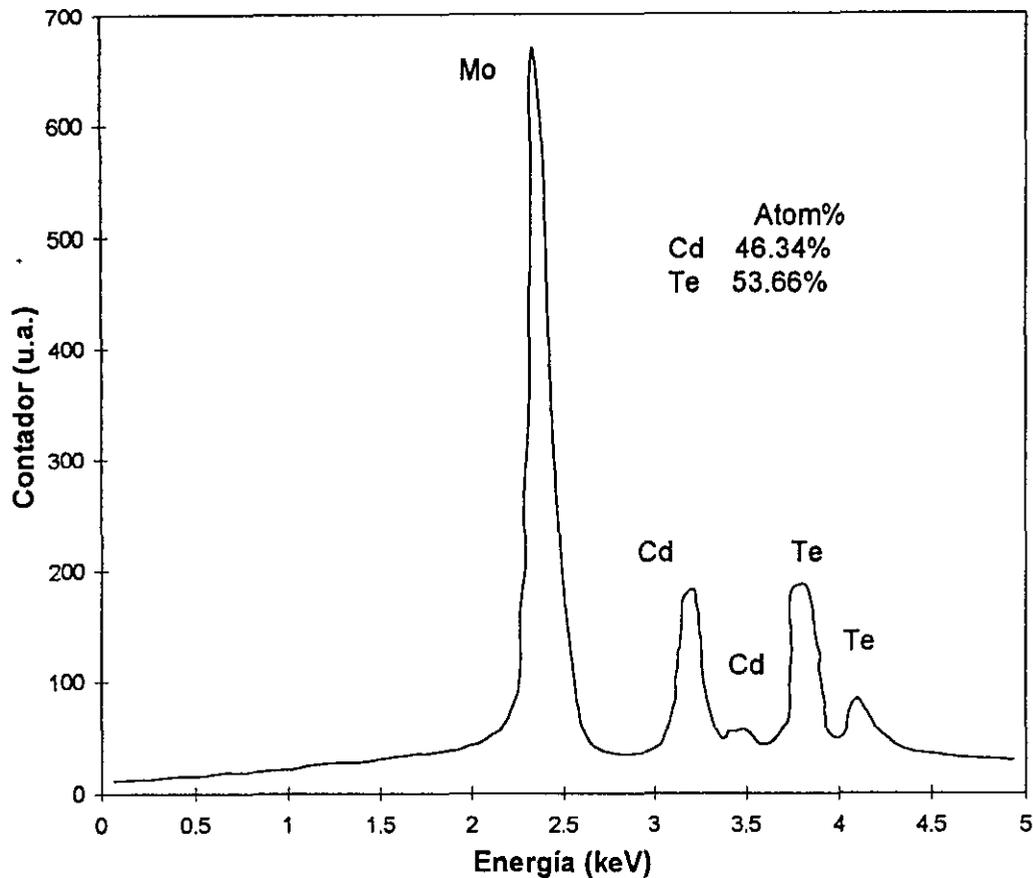


Figura 3.6b. EPMA para el CdTe telurizado. Caracterización realizada en el IIM-UNAM.

3.5.- Caracterización Energética (Capacitancia - Voltaje) del p-CdTe

La caracterización energética permite estimar la densidad de portadores de carga contenida en los semiconductores. La respuesta de la capacitancia diferencial como función del potencial aplicado (ec. 2.8) para una muestra típica de CdTe telurizado, se obtuvo de una celda electrolítica con una solución de 0.5M de H_2SO_4 y utilizando el semiconductor tipo-p como electrodo (1 cm^2).

La figura 3.7 muestra la gráfica de C^{-2} contra el potencial aplicado (C-V) de la película de p-CdTe. En esta figura, la curva representada en una línea continua corresponde a los valores experimentales obtenidos, en tanto que la línea recta punteada está relacionada con el potencial de Helmholtz ϕ_H en equilibrio (ec. 2.6).

Los resultados que se obtienen de este análisis son los siguiente: se determinó el potencial de banda plana, $V_{pb} = 0.29$ Volts referenciado al MSE (electrodo estándar de mercurio) y la densidad de portadores de carga N_a fue

estimada en $1.38E16 \text{ cm}^{-3}$, obtenida de la pendiente de la ecuación de Mott-Schottky. El valor de densidad de portadores de carga se encuentra cercano a la razón de impurificación de un material p-CdTe obtenido en otros procesos (Sze, 1981).

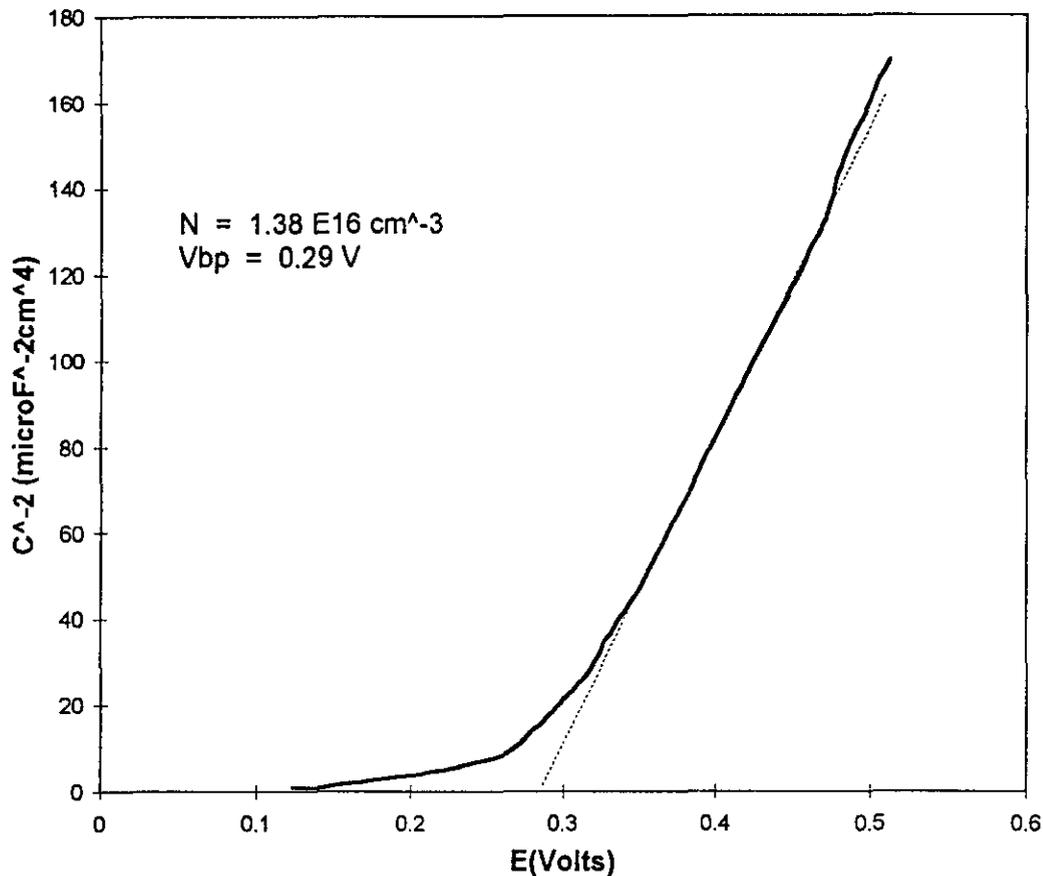


Figura 3.7. Resultado de la característica C-V para el CdTe telurizado. Caracterización realizada en el CINVESTAV-IPN.

La parte lineal de la caracterización C-V (fig. 3.7), representa una pendiente positiva (ec. 2.8.1), lo que indica un tipo de conductividad tipo-n; pero resulta que anteriormente se obtuvo la caracterización electroquímica de la película telurizada de CdTe donde se mostró que su conductividad era tipo-p. Este mismo conjunto de resultados se han observado, de forma análoga, en el CuInSe_2 obtenido por electrodeposición de precursores (Fernández et al, 1996) y por evaporación (Noufi, 1997).

De los resultados anteriores se observa que existen dos tipos de conductividades presentes en el CdTe telurizado; una de ellas es la superficial y otra la volumétrica. El resultado obtenido de la caracterización fotoelectroquímica realizada a las películas de CdTe, se basa principalmente en la respuesta de la

fotocorriente en la dirección catódica producida por el CdTe, ocasionada por la presencia de la luz absorbida sobre todo el volumen del material. El tipo de fotocorriente y de conductividad (tipo-p) que se infiere de ello es la correspondiente al volumen del material.

En cambio, la caracterización energética (mediciones C-V) está relacionada con la región de precontacto que se forma en la superficie del semiconductor al momento que se origina la interfaz electrodo/electrolito y tal como lo expresado por la ecuación de Mott-Schottky (ec. 2.8), se observa una conductividad tipo-n sobre la superficie del CdTe telurizado.

Se debe tener presente que el CdTe fue obtenido mediante un depósito electroquímico en modo galvanostático, y que se encontraba formado por fases poco cristalinas del material. Después de la telurización, mejoró la cristalinidad de la película de CdTe, mostrando un ligero exceso de material elemental Te. El exceso de telurio dentro del volumen de la película puede ocasionar la conductividad tipo-p, dependiendo de la posición que el Te ocupe en la estructura cristalina. Sin embargo, el exceso de telurio sobre la superficie de la película puede ocasionar cúmulos de este material al momento de la telurización, evitando la liberación del cadmio excedente, contribuyendo éste al tipo-n de la conductividad superficial.

3.6.- Resultados de la difracción de rayos-X para el CIS obtenido por electrodeposición.

Se realizaron estudios de difracción de rayos-X para las películas de CIS preparadas por electrodeposición y también cuando éstas fueron selenizadas, con el fin de poder establecer cuál es su cambio estructural.

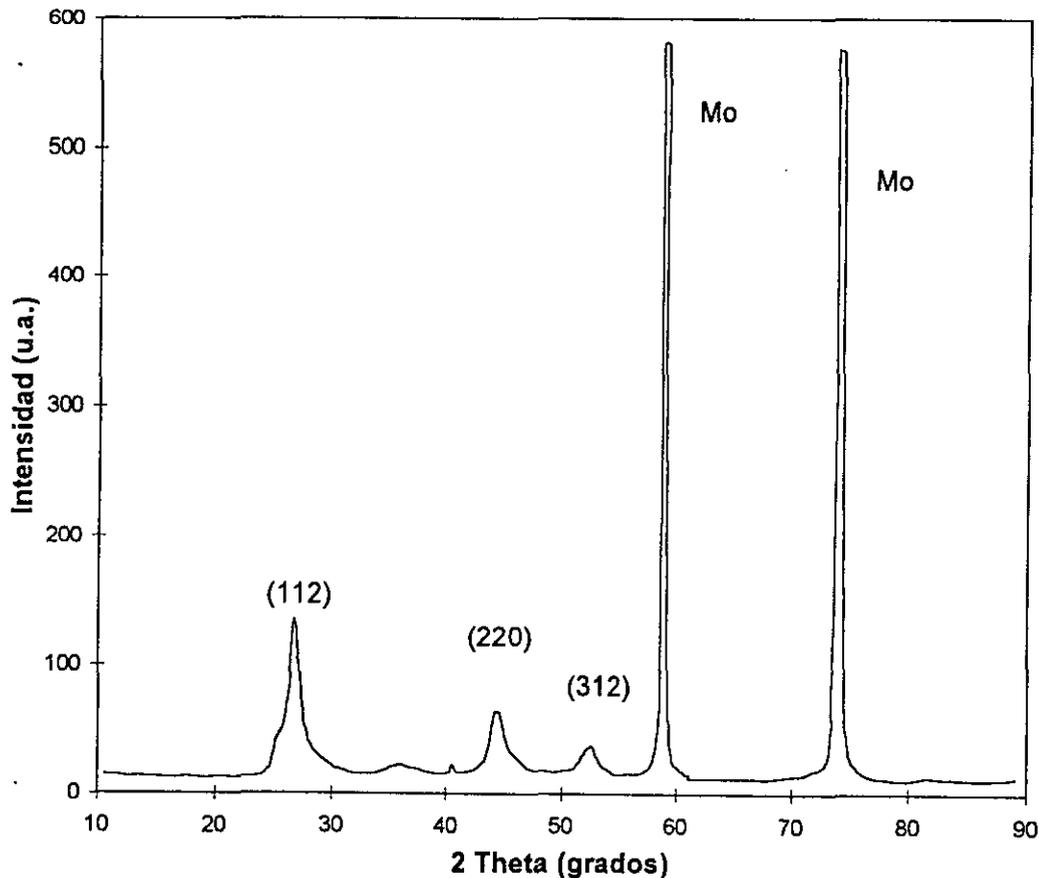


Figura 3.8. Difracción de rayos-X para el CIS electrodepositado. Caracterización realizada en el Instituto de Física - UNAM.

La figura 3.8 muestra el patrón de difracción de rayos-X para una película típica de CIS electrodepositada sobre Mo, bajo las condiciones de depósito previamente mencionadas. En la figura (3.8), se observa que la película de CIS electrodepositado posee un crecimiento preferencial en forma calcopirita (sistema tetragonal), que concuerda con los trabajos reportados para este material, desarrollados bajo condiciones similares de depósito (Calixto, 1996, Fernández et al, 1996, Carlos et al, 1996, Fernández et al, 1997). Pero a diferencia de ellos, no se observa ningún pico de difracción que corresponda al compuesto binario Cu_2Se , que normalmente aparece en los patrones de difracción de rayos-X para las películas de CIS que son elaboradas por el método electroquímico.

Tampoco existe la presencia de algún otro compuesto ya sea binario o segregaciones del compuesto terciario en la película. Todos los picos de difracción que no son del sustrato (Mo), corresponden al CIS. Los picos de difracción correspondientes al CIS tetragonal (JCPDS 23-209), poseen una baja definición, lo que corresponde a una baja cristalinidad de la película y algunos de ellos corresponden a la fase de CIS rica en indio; o sea, CuIn_2Se_3 (JCPDS 35-1349).

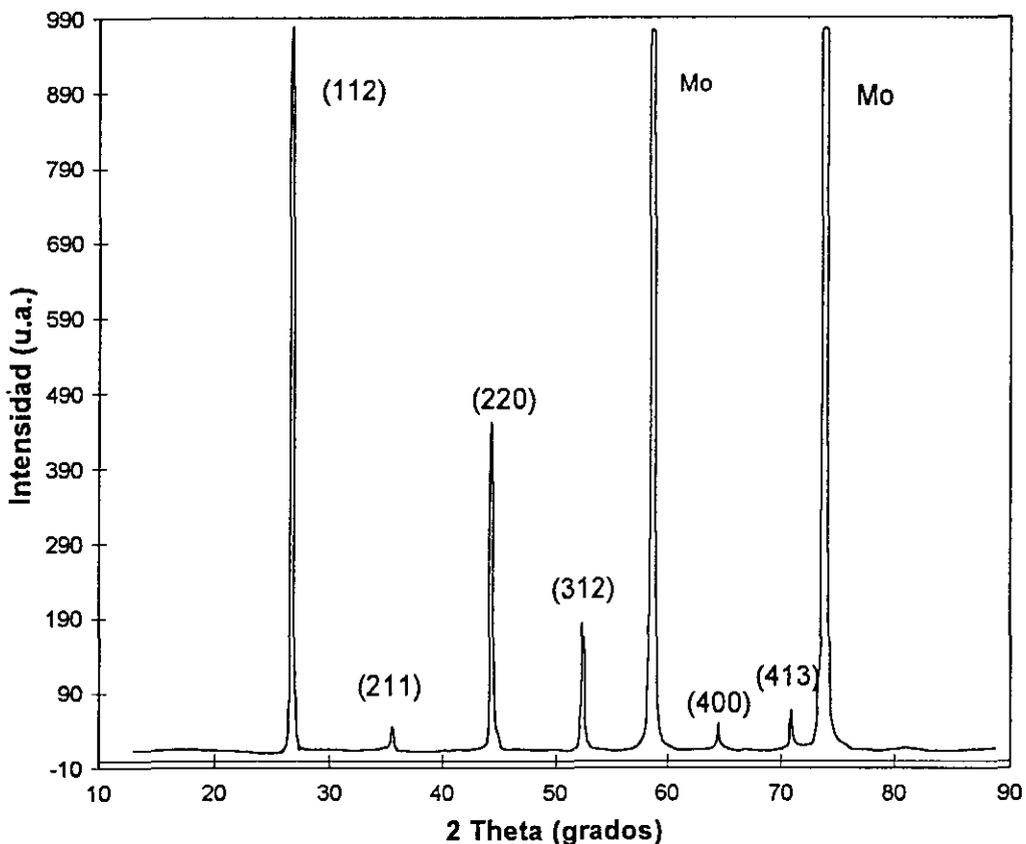


Figura 3.9. Difracción de rayos-X para el CIS selenizado. Caracterización realizada en el Instituto de Física - UNAM.

La figura 3.9 corresponde a la misma película obtenida por electrodeposición de CIS, después de habersele tratado térmicamente en una atmósfera de selenio a $550\text{ }^\circ\text{C}$, empleando la técnica de CVTG. De esta figura se puede observar que se sigue manteniendo la misma correspondencia de fases presentes en la figura 3.8, únicamente que los planos de difracción pertenecientes al CIS se notan más prominentes y mejor definidos, conduciendo a una mayor cristalinidad de la película. La calidad de la película se ve mejorada después de selenizarse.

En ambos casos, la película electrodepositada y posteriormente selenizada, muestran un plano de difracción bien definido (112), que por su intensidad corresponde a una fase del $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$. La presencia de esta fase predominante ha sido observada anteriormente en otros trabajos de CIS electrodepositado (Fernández et al, 1996, 1997).

3.7.- Caracterización fotoelectroquímica para las películas de CIS.

Los resultados de la caracterización fotoelectroquímica para una película típica de CIS son mostrados en la figura 3.10, utilizando un electrolito de 0.5M de ácido sulfúrico. Se observa la presencia de una cantidad grande de corriente en oscuridad circulando a través de la película de CIS, del orden de miliamperes y que se incrementa en dirección catódica, a medida que el barrido de potencial se hace más electronegativo. Cuando a la película se le aplica una señal luminosa, se genera una corriente bajo iluminación, siendo mayor que la corriente en oscuridad y posee la misma tendencia de crecimiento hacia la dirección catódica, aunque sin llegar a un valor de saturación. Esto último, se asocia a procesos de recombinación de portadores de carga en las fronteras de granos presentes en el material.

La forma gráfica de la figura 3.10 indica que el material analizado, en este caso el CIS, posee un conductividad **tipo-p**, o bien llamado p-CIS. De esta forma se comprueba que la película elaborada posee la conductividad deseada.

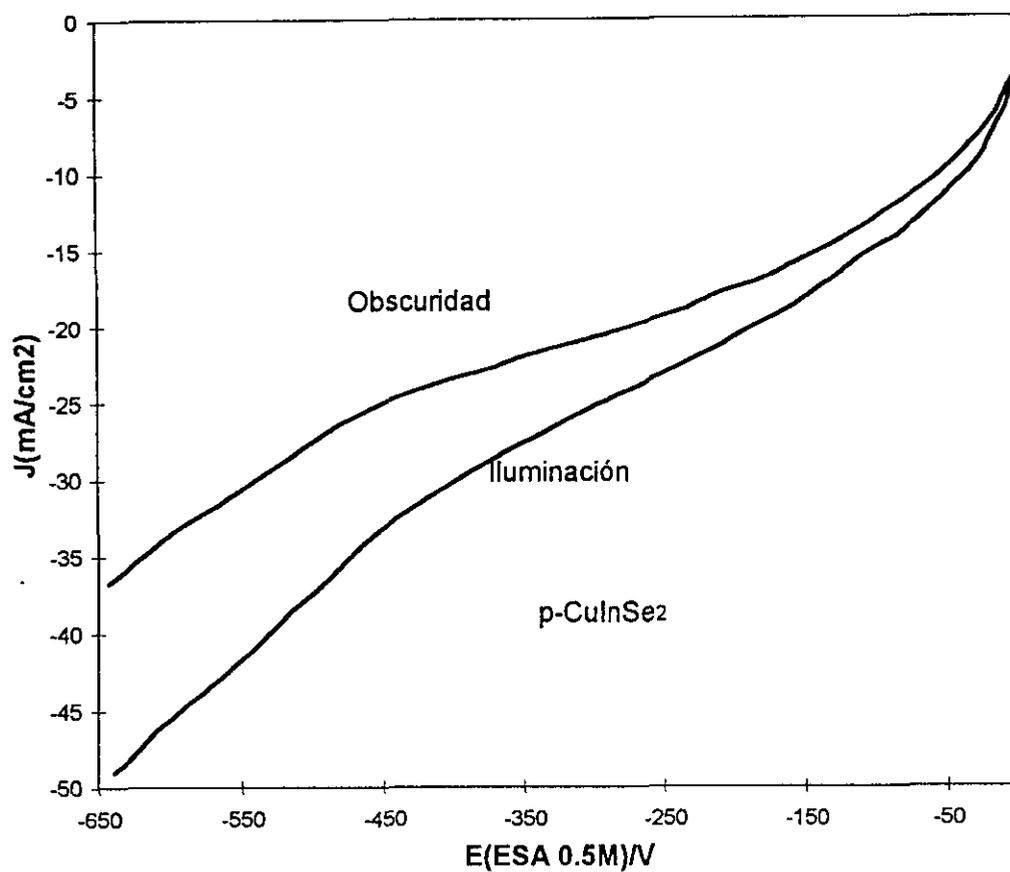


Figura 3.10. Respuesta fotoelectroquímica para el CIS selenizado. Caracterización realizada en el CINVESTAV-IPN.

3.8.- Resultados morfológicos del CIS.

Una película desarrollada de CIS, tanto electrodepositada como ya selenizada fue examinada morfológicamente utilizando SEM. La figura 3.11 muestra los resultados de SEM para la película de CIS electrodepositado, en la que se puede observar las siguientes características: La película muestra una naturaleza compacta, granos bien definidos; estos resultados concuerdan con los reportados por Guillén (1996) para el electrodeposición. Se observa además, la presencia de segregaciones de forma alargada y agudas sobre la superficie del material que son atribuidas a la presencia del CIS rico en indio. Esta afirmación está basada en los resultados presentados por Menezes (1994), donde se muestra por EPMA y SEM, que es posible obtener dos fases estequiométricamente estables en la misma película basada en precursores Cu-In-Se: una en el interior de la película (CuInSe_2) y otra sobre la superficie de la misma ($\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$). Para poder obtener lo anterior, la composición de las películas de CIS debe presentar un exceso de In, ya sea antes o después de tratarlas térmicamente.

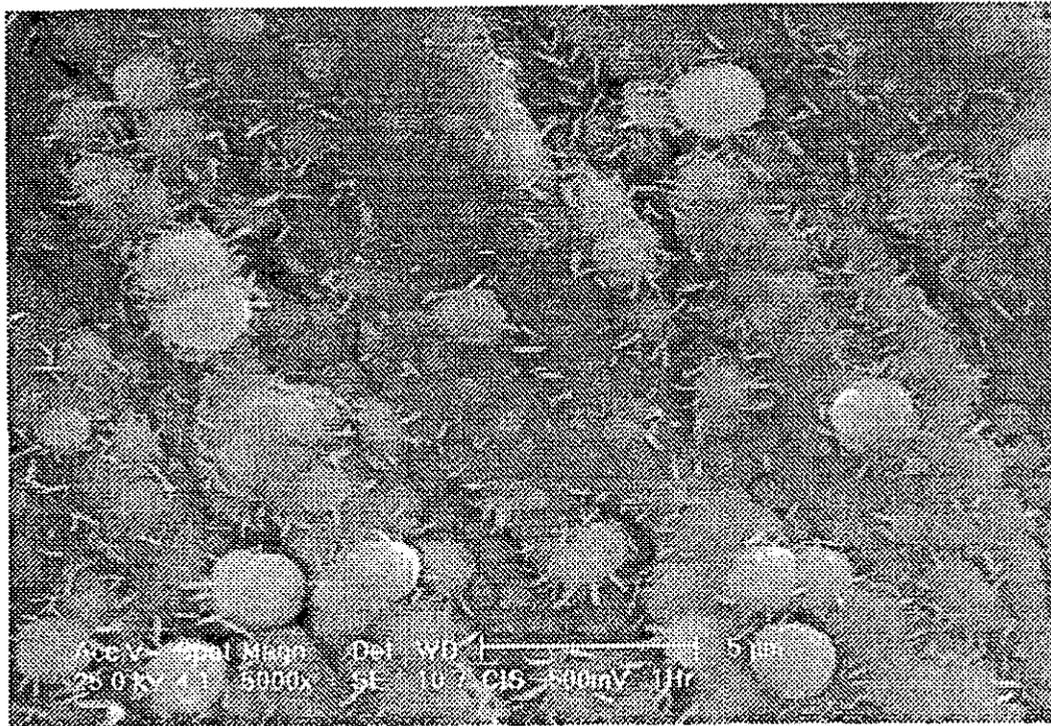


Figura 3.11. SEM del CIS electrodepositado (escala: 5 μm). Caracterización realizada en el Instituto de Física - UNAM.

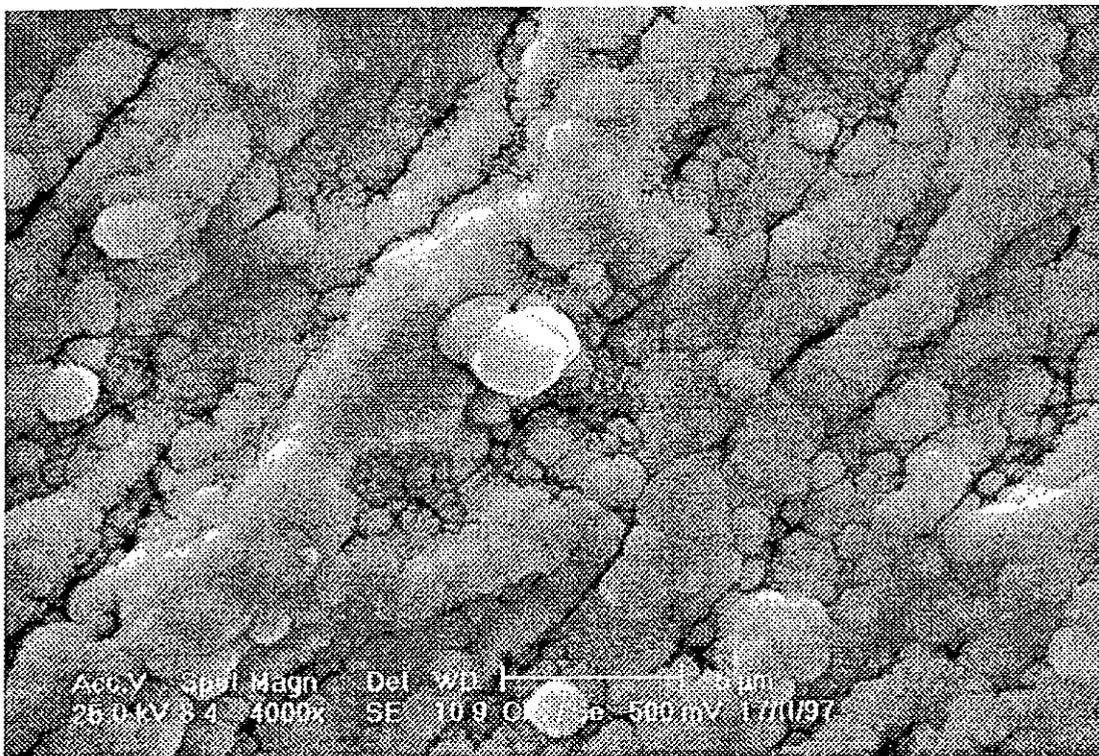


Figura 3.12. SEM del CIS selenizado (escala: 5 μm). Caracterización realizada en el Instituto de Física - UNAM.

La figura 3.12 muestra el resultado obtenidos por SEM para la película de CIS obtenida por electrodeposición y posteriormente selenizada a 550 °C. En esta figura se puede observar que las segregaciones de forma alargada, presentes en la figura 3.11 han desaparecido. A esa temperatura de recocido suceden dos cosas: se tiene un estado líquido del compuesto binario remanente $Cu_{2-x}Se$ y que probablemente se alcanza a difundir entre la matriz de granos que forman la película de CIS, contribuyendo a una mejor recristalización de la película de $CuInSe_2$, disminuyendo la densidad de fronteras de granos presentes en la película (Rockett, 1994). También puede considerarse una reevaporación del material volátil In_2Se quien es factible de encontrarse sobre la superficie de la película delgada y que contribuye a formar la capa de CIS rica en indio (Kessler et al, 1991).

Las figuras 3.11 y 3.12 muestran que los granos presentan una gran compactación entre ellos. Sin embargo, el crecimiento de la película no fue homogéneo, existen estrías que son atribuidas a dos factores principalmente: la superficie del substrato y la baja calidad del agua utilizada para limpiarlo (Noufi, 1997).

3.9.- Composición química de las películas p-CIS.

Al tiempo de tomarle las micrografías, también se midió la composición química de la película de CIS, mediante un dispositivo de EPMA acoplado al SEM. Se piensa que la composición química de las películas electrodepositadas de CIS depende en gran medida de la composición del baño (Thouin, 1993, Fernández et al, 1997); así como también de las condiciones de tratamientos post-depósito a los que se someten (Hwan-Kim et al, 1994, Casteleyn et al, 1992).

La gráfica que se muestra en la figura 3.13 pertenece al resultado de EPMA para la película electrodepositada de $CuInSe_2$. La tabla 3 muestra los resultados de EPMA.

	Porcentaje atómico (%)
Selenio (Se)	58.8
Indio (In)	21.3
Cobre (Cu)	19.9

Tabla 3. Composición química porcentual para el CIS electrodepositado.

Una razón importante que se debe tomar en cuenta en las películas elaboradas de $CuInSe_2$ es la de Cu/In. Ella es importante, independientemente del método de preparación que se utilice para la obtención del material, ya que interviene directamente en la estequiometría y propiedades de las películas de CIS (Menezes et al, 1994).

El resultado anterior (Tabla 3) muestra que la película de CIS obtenida bajo las condiciones de electrodeposición expresadas en el capítulo anterior, posee un exceso de In; o dicho de otro modo, la razón Cu/In es 0.93 (19.9/21.3). Esto último concuerda con los reportes de estudios teóricos hechos por Thouin (1993), en el sentido de que la composición química de una película electrodepositada de CIS depende primero de la composición química del baño electrolítico. Esto es, la razón de concentración J_{Se}/J_{Cu} en el baño químico juega un papel muy importante en la composición química de las películas electrodepositadas, ya que si esta razón es menor que 2, las películas de CIS presentarán un exceso de Cu, y si tal razón (J_{Se}/J_{Cu}) es mayor que 2, se garantiza la formación del CIS rico en In. Lo anterior también se observa en los resultados presentados por Fernández et al (1997), y Calixto (1996).

Para el caso que se está reportando en esta tesis, se tiene que la razón molar de J_{Se}/J_{Cu} es 2.075 (0.0083M/0.004M), con lo que se garantiza la formación de una fase de CIS ligeramente rica en indio

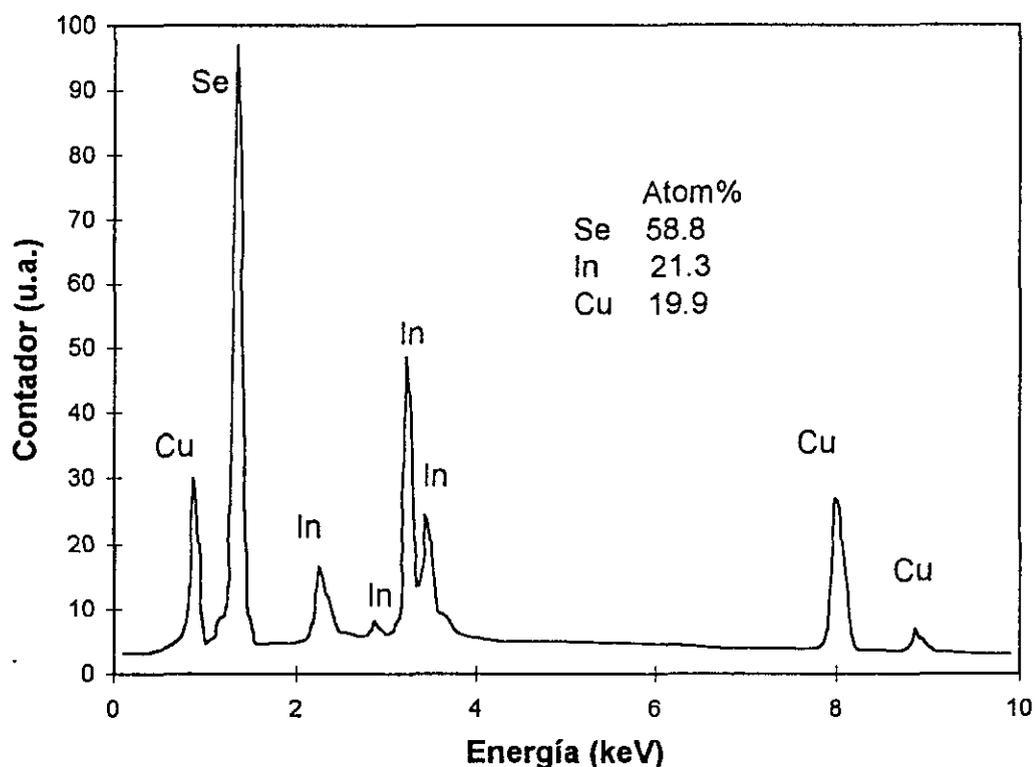


Figura 3.13. EPMA para el CIS electrodepositado. Caracterización realizada en el Instituto de Física - UNAM.

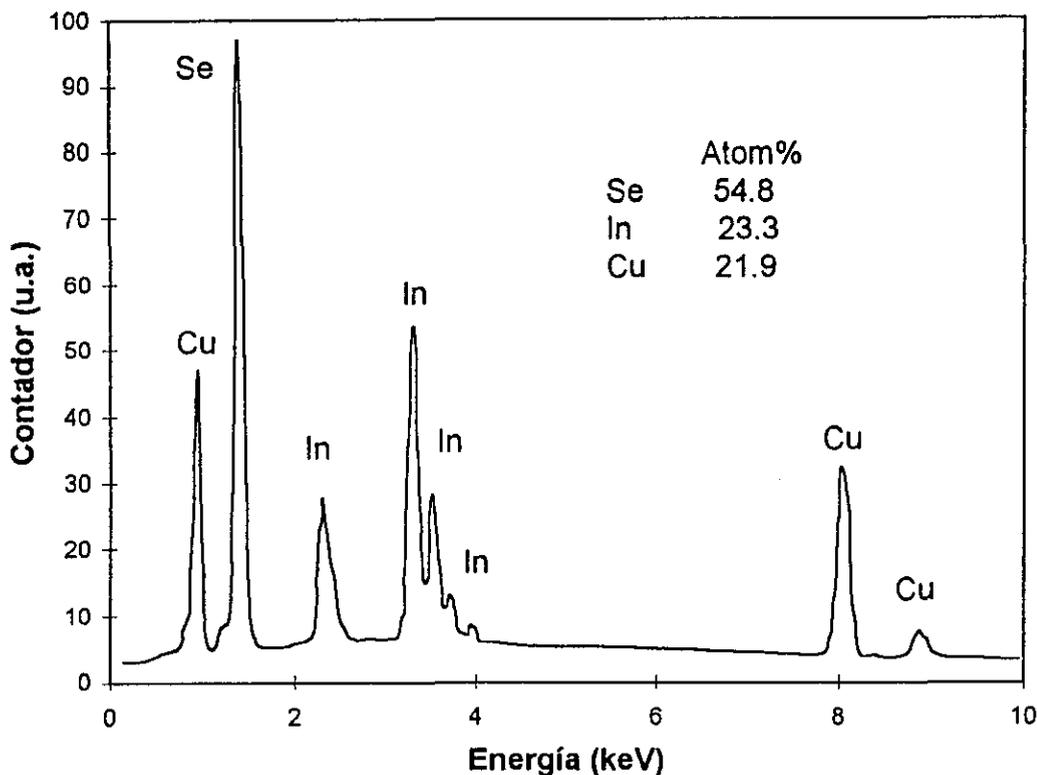


Figura 3.14. EPMA para el CIS selenizado. Caracterización realizada en el Instituto de Física - UNAM.

La figura 3.14 y la tabla 4, muestran esquemáticamente los resultados obtenidos por EPMA para la película selenizada de CIS.

	Porcentaje atómico (%)
Selenio (Se)	54.8
Indio (In)	23.3
Cobre (Cu)	21.9

Tabla 4. Composición química porcentual para el CIS selenizado.

Los resultados que aparecen en la tabla 4 muestran un mejoramiento en la composición de la película de CIS después de tratarla térmicamente a 550 °C en una atmósfera de selenio. Se puede observar que este resultado composicional tiende hacia los valores estequiométricos teóricos del CuInSe_2 : Cu:25%, In:25%, Se:50%. La selenización favorece el proceso de recristalización en la película, además de liberar partículas no adheridas a ella (polvos del material).

Al comparar la tabla 3 y la tabla 4, se observa una pérdida de selenio en la película selenizada. Esto se atribuye principalmente a la sublimación del

selenio contenido en la película, quien se encuentra en exceso y puede estar segregado en forma de cúmulos, sin participar en el proceso de recristalización.

3.10.- Caracterización energética (C-V) de las películas de CIS.

Las películas de CIS fueron caracterizadas energéticamente para estimar la concentración de portadores de carga presentes en el material, para ello se realizó las mediciones de Capacitancia diferencial contra voltaje (C^{-2} vs V) en una solución de 0.5M H_2SO_4 . Los resultados obtenidos de la caracterización C-V, para una película de CIS, se muestran en la figura 3.15. La expresión que relaciona las características de capacitancia respecto al voltaje está dado por la ecuación de Mott-Schottky (ec. 2.8).

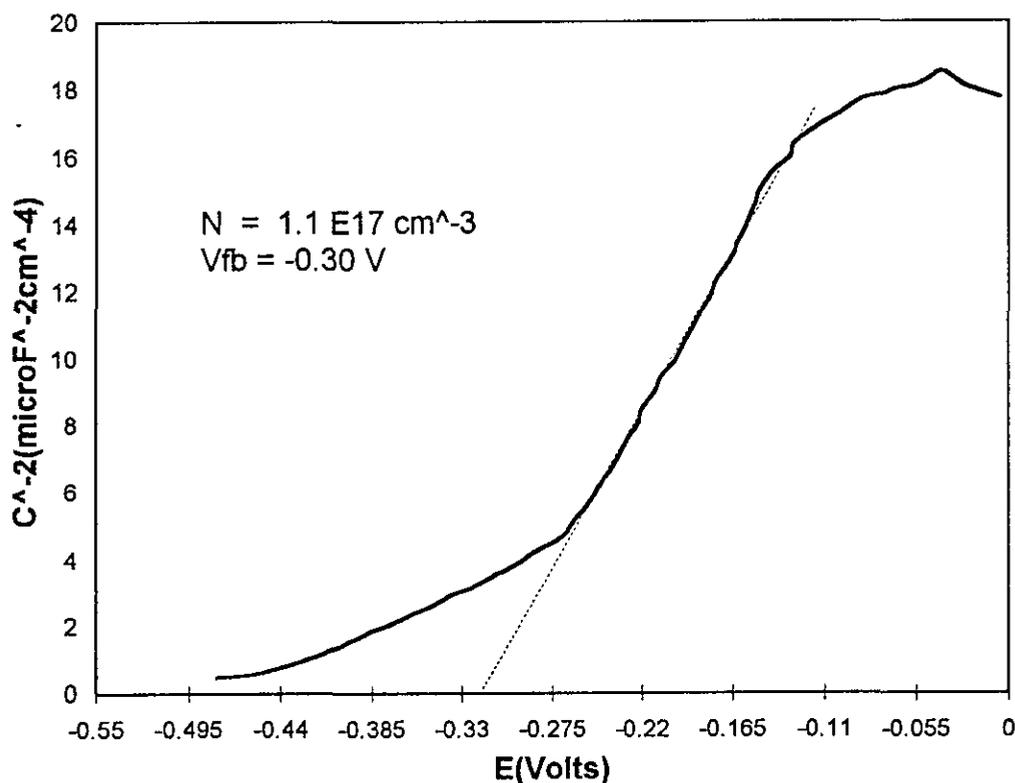


Figura 3.15. Resultado de la característica C-V para el CIS selenizado. Caracterización realizada en el CINVESTAV-IPN.

La densidad estimada de portadores aceptores de carga para esta película de CIS selenizada es de $N_a = 1.1 \times 10^{17} cm^{-3}$. En tanto que el potencial de banda plana se estima en un valor de $V_{fb} = -0.30 V$. Los resultados obtenidos correspondientes a la densidad de portadores son similares a los reportados por Noufi et al (1984), y Calixto (1996). Las densidades de niveles aceptores reportadas para las películas de CIS están comprendidas de 10^{16} a $10^{17} cm^{-3}$ (Noufi et al, 1984).

La pendiente de la recta en la parte lineal de la distribución de capacitancia e indicada por la ecuación de Mott-Schottky (ec. 2.8), predice el tipo de conductividad presente en la superficie del material. La pendiente negativa en este caso (fig. 3.15), establece que el semiconductor tiene una conductividad tipo-n (Fernández et al, 1997). Esto implica que la película de CuInSe_2 elaborada por electrodeposición y selenización, posee una capa superficial rica en indio ($\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$), quien le da el tipo de conductividad superficial tipo-n.

3.11.- Estimación de la brecha de banda para el p-CIS.

Una de las características más importantes dentro de la clasificación de un material semiconductor es la evaluación de su brecha de banda. De forma experimental se ha encontrado que para el caso del CuInSe_2 la brecha de banda de este material va de 0.95 a 1.1 eV (Contreras et al, 1994).

La estimación de la brecha de banda para el CIS puede ser obtenida a través de un análisis realizado con el coeficiente de absorción de este material (Perkowitz, 1993), empleando para ello las curvas de transmitancia y reflectancia de la muestra de CIS electrodepositado sobre vidrio conductor (SnO_2) tal como se muestra en la figura 3.16.

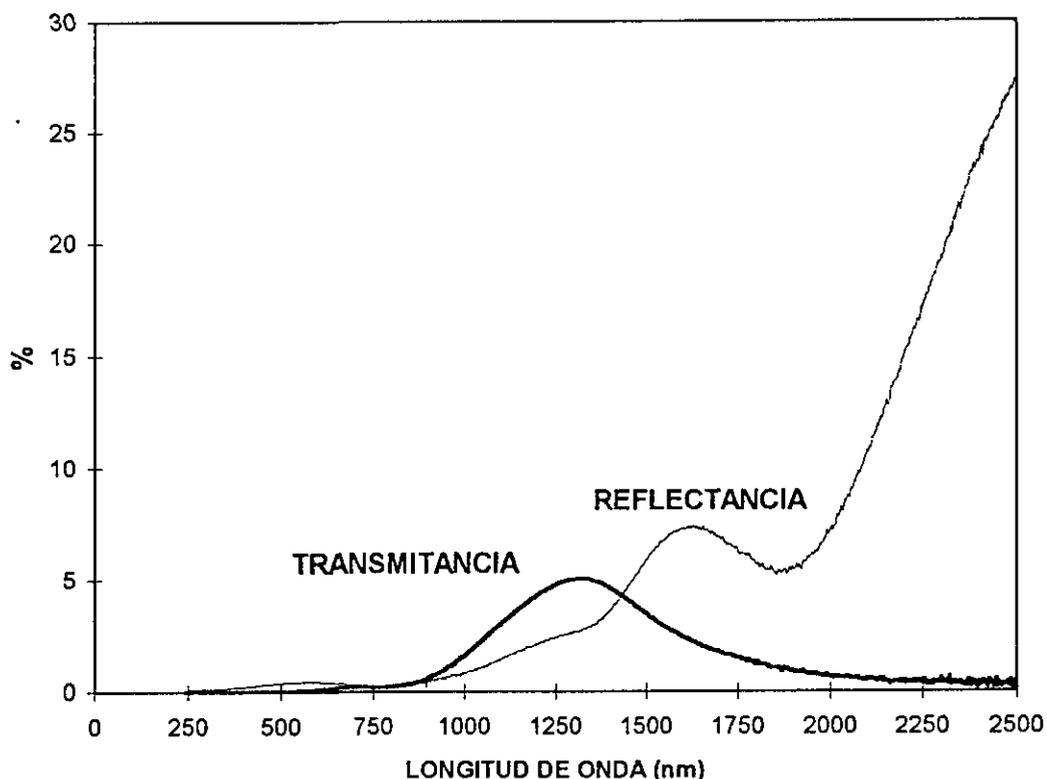


Figura 3.16a. Espectros de transmitancia y reflectancia para el CIS electrodepositado. Caracterización realizada en el CIE-UNAM.

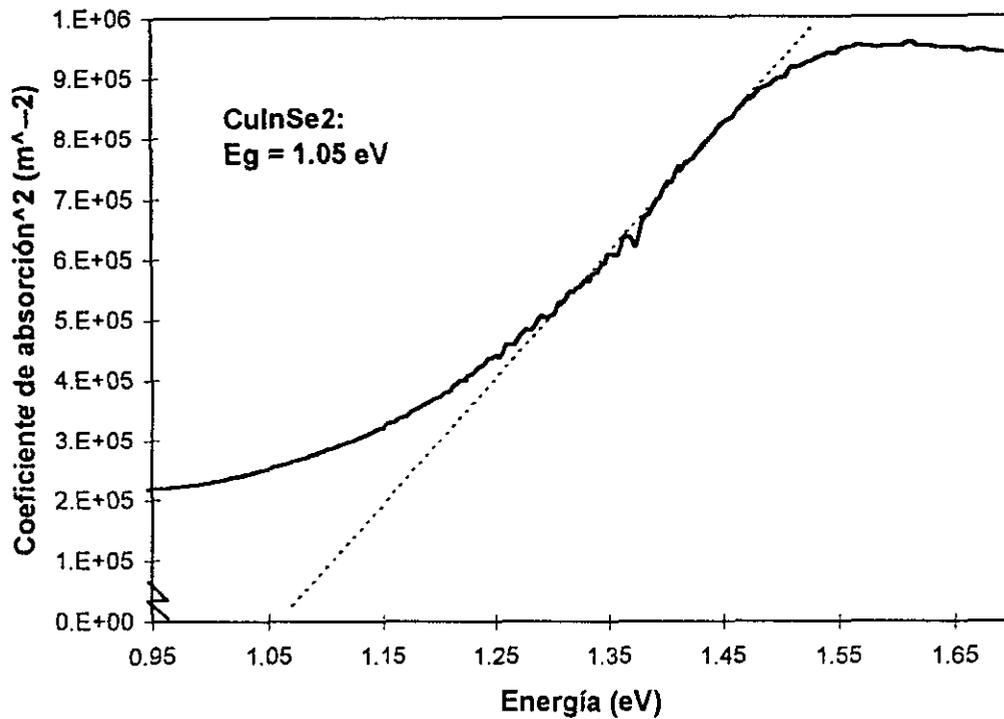


Figura 3.16b. Estimación de la brecha de banda para el CIS electrodepositado. Caracterización realizada en el CIE-UNAM.

La figura 3.16a muestra las curvas de transmitancia y reflectancia de la película de CIS, obtenidas a través de un fotoespectrofotómetro (SHIMADZU, UV-3101 PC). El espesor de la muestra para este análisis fue encontrado de $0.2 \mu\text{m}$, utilizando un equipo medidor de espesores (alpha step 100) y con un electrodeposito de 6.5 minutos de duración. En esta figura (3.16a), se puede observar que la transmitancia es muy baja aún para esos espesores, por lo que la estimación en el valor de la brecha de banda no es factible obtenerla por simple inspección, sino que se hace necesario realizar un análisis en donde se involucre al coeficiente de absorción (α) del CIS.

La figura 3.16b muestra la gráfica α^2 contra energía, obtenida a través de la expresión (2.10). La recta que aparece en la parte lineal del coeficiente de absorción (indicada en la figura), estima la brecha de banda del material cuando $\alpha^2 = 0$, resultando ser de 1.05 eV para el CIS electrodepositado, este resultado es idéntico al reportado por Catalano para el CuInSe_2 (Catalano, 1994).

3.12.- Estructura Fotovoltaica Mo/p-CdTe/PMeT/Au.

La obtención de las celdas solares utilizando los semiconductores obtenidos por electrodeposición y calcogenización (p-CdTe y p-CuInSe₂), estuvo antecedida por las diversas caracterizaciones presentadas anteriormente.

Una vez realizado el estudio de las películas electrodepositadas de p-CdTe, se enviaron algunas películas semiconductoras de p-CdTe a la Universidad Louis Pasteur, donde se procedió a implementar con ellas las estructuras fotovoltaicas de barrera Schottky, utilizando el polímero altamente conductor, denominado PMeT, previamente mencionado y desarrollado por el grupo de investigación de la Universidad Louis Pasteur, en Francia (Chartier et al, 1996).

Las películas electrodepositadas de p-CdTe fueron evaluadas en la estructura fotovoltaica Mo/p-CdTe/PMeT/Au (fig. 3.17) en donde el molibdeno (Mo) y el oro (Au) se utilizaron como los contactos posterior y frontal respectivamente en la estructura. El p-CdTe fue utilizado como material activo en la celda solar de barrera Schottky.

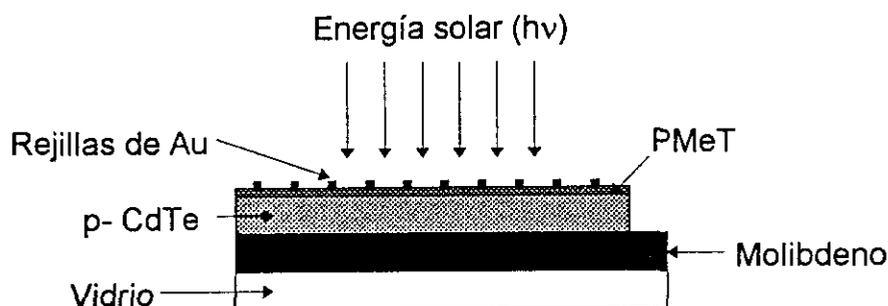


Figura 3.17. Esquema de la celda solar de barrera Schottky basada en la unión p-CdTe/PMeT.

Las características de la estructura fotovoltaica dependen no sólo del semiconductor involucrado, sino también del polímero PMeT, quien de acuerdo a las condiciones de preparación puede tener el carácter eléctrico de un dieléctrico, semiconductor o metal (Frank et al, 1989). Para la preparación de estas celdas solares, el PMeT tuvo un alto grado de impurificación, presentando un comportamiento metálico (Chartier et al, 1996).

La mejor respuesta obtenida (I-V) de una estructura fotovoltaica del tipo barrera Schottky formada entre el p-CdTe y el PMeT se presenta en la figura 3.18. Se observa una eficiencia corregida de conversión fotovoltaica de 1.02%; asociada a un factor de llenado de 0.39.

Éstos son los primeros resultados preliminares reportados para una unión de barrera Schottky entre un semiconductor tipo-p y el polímero conductor PMeT (Gamboa et al, 1998).

Existen algunos reportes de investigación acerca de las características fotovoltaicas producidas en la unión entre el PMeT y materiales semiconductores que poseen una brecha de banda superior a 1.7 eV y una conductividad eléctrica tipo-n; ello debido a que es posible iluminar la unión desde el semiconductor (Nguyen-Cong et al, 1993, Nguyen-Cong et al, 1996, Chartier et al, 1996, Sebastian et al, 1996). Sin embargo, no existen referencias bibliográficas acerca de la formación de una estructura fotovoltaica empleando un semiconductor tipo-p y el polímero altamente conductor, porque para este caso, la unión debe ser iluminada desde el polímero. Como el PMeT presenta alta absorción de radiación, se había considerado que no podría ocurrir ningún efecto fotovoltaico en este caso (Nguyen-Cong et al, 1993).

Como se explicó anteriormente, con 100 nm. de espesor, el PMeT absorbe aproximadamente el 80% de la radiación luminosa incidente sobre él (Nguyen-Cong, et al, 1993, Frank et al, 1989). Pero, por abajo de ese espesor, las propiedades eléctricas del polímero no son fácilmente controlables (Chartier et al, 1996, Sun et al, 1991, Micaroni et al, 1996).

El espesor del p-CdTe fue estimado en 0.7 μm y la iluminación que se le aplicó a la estructura fotovoltaica fue de 50 mW/cm^2 a partir de una lámpara de tungsteno-halógeno e iluminando la unión a través del PMeT de 100 nm. de espesor. Los resultados presentados, incluyendo la gráfica de respuesta corriente-voltaje (fig. 3.18), el cálculo de la eficiencia y el factor de llenado, fueron medidos en el laboratorio de electroquímica de la Universidad Louis Pasteur.

Se debe hacer mención que la eficiencia mostrada fue evaluada por medio de la ec. (2.15), pero considerando únicamente la parte de la radiación incidente que alcanza la unión (20% de 50 mW/cm^2 o bien, sólo 10 mW/cm^2), y que se absorbe dentro del semiconductor tipo-p (p-CdTe en este caso). Además, se considera que tal cantidad de radiación es la que origina la respuesta fotovoltaica presentada por la unión (Frank et al, 1989, Nguyen-Cong et al, 1993, Gamboa et al, 1998). Lo anterior está respaldado por los estudios que se le han realizado al polímero en donde se muestra tal efecto (Nguyen-Cong et al, 1993, Chartier et al, 1996). La eficiencia obtenida de esta forma también se le conoce como eficiencia corregida (Frank et al, 1989, Nguyen-Cong et al, 1993)

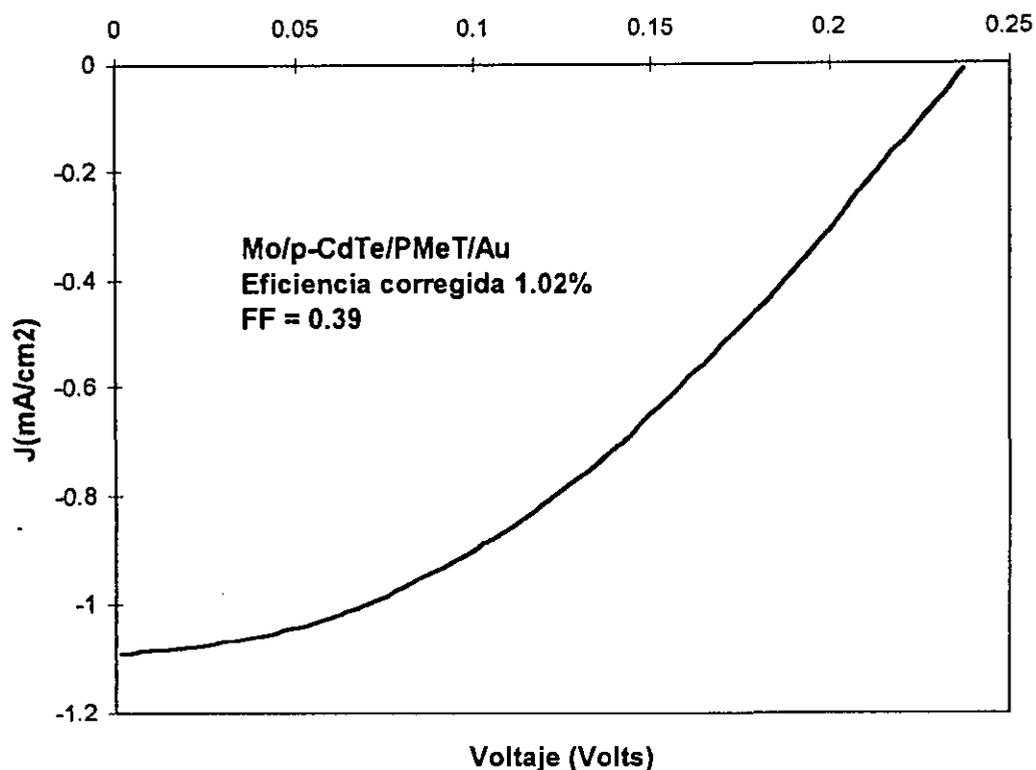


Figura 3.18. Gráfica de la respuesta corriente contra voltaje bajo iluminación de una estructura fotovoltaica de barrera Schottky p-CdTe/PMeT. Caracterización realizada en la Universidad Louis Pasteur.

3.13.- Estructura Fotovoltaica Mo/P-CIS/PMeT/Au.

De la misma forma que para el caso del p-CdTe, se enviaron a la Universidad Louis Pasteur, algunas películas semiconductoras de p-CIS obtenidas por electrodeposición-calcogenización, y desarrolladas completamente en el CIE-UNAM, para que se implementaran con ellas, las celdas solares en unión con el PMeT.

En la figura 3.20 se presenta la mejor respuesta obtenida (característica I-V), en la caracterización de una estructura fotovoltaica de barrera Schottky: Mo/p-CIS/PMeT/Au (fig. 3.19). Se utilizó una fuente de radiación luminosa (lámpara de tungsteno-halógeno de 50 mW/cm²) que incidió sobre el polímero de 100 nm. de espesor. El espesor de la película de p-CIS fue estimado en 1.6 μm.

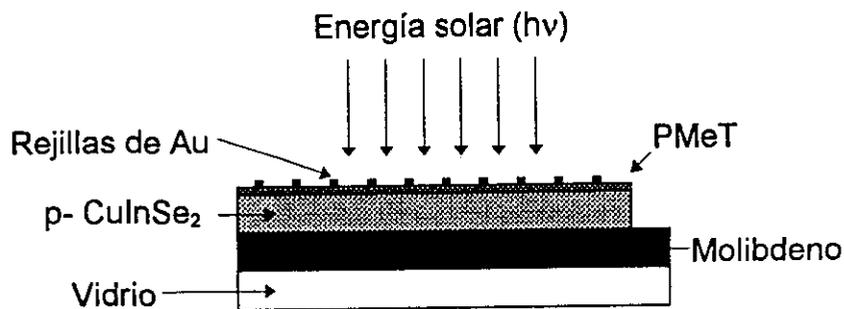


Figura 3.19. Esquema de la celda solar de barrera Schottky basada en la unión p-CIS/PMeT.

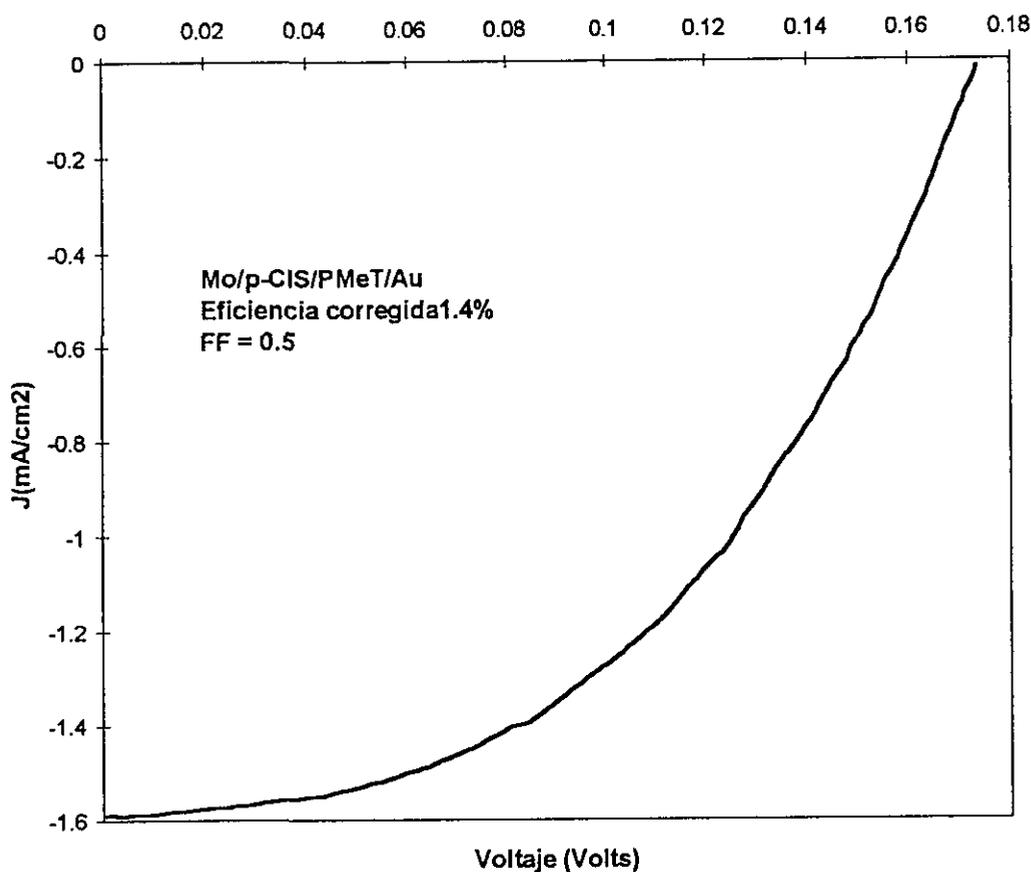


Figura 3.20. Gráfica de la respuesta corriente contra voltaje bajo iluminación de una estructura fotovoltaica de barrera Schottky: p-CIS/PMeT. Caracterización realizada en la Universidad Louis Pasteur.

La eficiencia corregida de conversión fotovoltaica obtenida para la estructura Mo/p-CIS/PMeT/Au fue calculada en 1.4 %, asociada a un factor de llenado de 0.5 (resultados enviados de la Universidad Louis Pasteur).

La respuesta fotovoltaica de la estructura formada entre el p-CIS y el polímero (fig. 3.20), muestra un valor más grande de factor de llenado que el presentado por el p-CdTe (fig. 3.18), lo que implica mejores condiciones en el transporte eléctrico dentro de la estructura, contribuyendo a una eficiencia más alta.

Después de haber discutido los resultados experimentales obtenidos de las caracterizaciones realizadas a los materiales desarrollados por electrodeposición, así como la utilización de ellos en la formación de las diversas estructuras fotovoltaicas de barrera Schottky, a continuación se mencionarán las conclusiones generales de esta tesis.

CONCLUSIONES

El análisis de los resultados mostrados en esta tesis, permite establecer las siguientes conclusiones :

1.- Resulta factible la obtención de películas semiconductoras de CdTe con conductividad tipo-p (p-CdTe), a partir del electrodepósito y la telurización, sin necesidad de utilizar recocidos en atmósfera de CdCl_2 como medio de tratamiento post-depósito para mejorar las características de las películas.

2.- La preparación de películas semiconductoras de CuInSe_2 con conductividad tipo-p (p-CIS) fue lograda utilizando el electrodepósito y la selenización. Estas películas semiconductoras policristalinas pueden ser utilizadas en celdas solares de barrera Schottky o de heterounión.

3.- La técnica combinada de electrodepósito y calcogenización mediante CVTG resulta ser una forma sencilla, confiable y económica de obtener películas semiconductoras policristalinas de CdTe y CuInSe_2 .

4.- Las diversas caracterizaciones que les fueron realizadas a las películas desarrolladas de p-CIS y p-CdTe, indican que las películas así obtenidas, poseen buena composición química y una aceptable concentración de portadores.

5.- El p-CdTe obtenido por electrodepósito y telurización, mostró una baja cristalinidad, afectando esto el transporte eléctrico en el material.

6.- El p-CuInse₂ presentó una mejor cristalinidad que la del p-CdTe, pero afectada por la morfología del sustrato. El mecanismo de transporte eléctrico estuvo limitado por la densidad de las fronteras de grano y zonas de atrapamiento o recombinación existentes en la película.

7.- Un resultado sobresaliente obtenido en este trabajo fue el mostrado por EPMA, en donde se indica que la composición de la película de CIS electrodepositada y selenizada es ligeramente rica en indio. Es la primera vez que se reporta el crecimiento de una película de CIS rica en indio por electrodepósito, con lo que se garantiza que existe la formación de CuInSe_2 asociado al $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$ en la misma película. Este último material se encuentra formado sobre la superficie de la película y posee una conductividad tipo-n. Esta pseudo-homounión formada entre el CuInse_2 y el $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$ determina una conductividad tipo-p dentro de la película y una conductividad tipo-n sobre la superficie. Se piensa que ello debe facilitar la formación de heterouniones con algún otro

semiconductor tipo-n, ayudando a disminuir la densidad de estados superficiales presentes en la interfaz de la unión.

8.- Por primera vez, se logró formar una estructura fotovoltaica entre un semiconductor tipo-p y el polímero PMeT. Los semiconductores policristalinos p-CdTe y p-CIS fueron utilizados en las estructuras fotovoltaicas del tipo barrera Schottky: **Mo/p-CdTe/PMeT/Au** y **Mo/p-CuInSe₂/PMeT/Au**, aprovechando que el PMeT es un polímero que posee un comportamiento metálico.

9.- Las eficiencias fotovoltaicas de aproximadamente 1%, obtenidas de las estructuras fotovoltaicas, conducen a concluir que las películas obtenidas por electrodeposición y calcogenización (p-CuInSe₂, p-CdTe), y el polímero que se encuentra en fase experimental (PMeT) pueden ser considerados como materiales precursores en celdas solares.

10.- Al comparar las eficiencias obtenidas de las estructuras fotovoltaicas estudiadas: Mo/p-CdTe/PMeT/Au y Mo/p-CIS/PMeT/Au, se encuentra un valor más alto cuando se utiliza el CIS en lugar del CdTe. Las estructuras fotovoltaicas fueron elaboradas y caracterizadas bajo las mismas condiciones. Este resultado permite concluir que se tiene una mejor calidad en las películas de CIS que en las de CdTe. Lo anterior está relacionado con la cristalinidad de cada una de las películas.

11.- Las investigaciones que continúan deben estar enfocadas a mejorar la cristalinidad de los materiales obtenidos por electrodeposición y calcogenización. Hay que mejorar el control sobre las variables que intervienen en la formación de las películas electrodepositadas, ya que en la medida que ello se logre, el transporte eléctrico se verá beneficiado y la celda solar de barrera Schottky PMeT/semiconductor puede ser más eficiente. Así también, se realizarán estudios que conduzcan a las mejores condiciones de preparación del PMeT, con la finalidad de formar íntegramente en México, una celda solar de este tipo.

BIBLIOGRAFÍA

- Acevedo, A.M.; Proc. XX Semana Nacional de Energía Solar, México (1996).
- Baron B.; "Polycrystalline Thin Film Materials and Devices", Annual Report to NREL under subcontract No. XN-0-10023-1(1991).
- Bagotzky, V.S.; Fundamentals of Electrochemistry, Plenum Press, New York, 1993.
- Bhattacharya, R.N. and K.R. Rajeshwar.; Solar Cells, **16**, 43(1986).
- Birkmire, R.W. and P. Meyers ; Proc. First World Conference on Photovoltaic energy conv., **1**, 78(1994).
- Boylestad, R. ; Electrónica, Teoría de Circuitos, Edit. Prentice Hall, México, 1989.
- Bube, R.H. ; Electronic Transport in Polycrystalline films, Annu. Rev. Mater. Sci., **5**, 201(1975).
- Calixto, M.E., P.J. Sebastian y A.M. Fernández ; Electro/electroless deposition and Characterization of Cu-In precursors for CIS films. Journal of Crystal Growth. **169**, 287(1996).
- Calixto, M.E. ; Tesis de Maestría en Energía Solar, UACPyP-UNAM, L.E.S., Temixco, Mor., México, 1996.
- Campos J. ; Tesis de Maestría en Física, México, 1992.
- Carlos A., P.J. Sebastian, O. Solorza y S.A. Gamboa ; Advn. Mater. For Optics and electronics, **7**, 29(1996).
- Carlos A., P.J. Sebastian and O. Solorza; Characterization of Electrodeposited CuInSe_2 Thin Films for Photovoltaic and Photoelectrochemical Applications; Mater. and Manufacturing Proc., en prensa (1997).
- Casteleyn, M., B. Burgelman; Sintering of Screen Printed CuInSe_2 , 11th European PVSEC, Montreux (1992).
- Catalano, P. ; Proc. First WCPEP (1994).
- Chartier P., H. Nguyen-Cong and C. Sene ; Hybrid Organic-inorganic Photovoltaic Junctions : Case of all Thin Film CdSe/Poly(3-methylthiophene) Junction, Solar Energy Materials and Solar Cells, Cancun Symposium Special Issue (1996).
- Chopra, K.L. ; Thin Films Processes, Edit Academic Press Inc., London, 1979.
- Chopra, K.L. ; Thin Film Fenomena, Edit Mc Graw-Hill Book Company, N.Y., 1980.
- Clark, W., J. Eckert ; Sol. Energy Mat., **17**, 147(1975).
- Contreras, J., A. Tuttle, B. Tennant and R. Noufi; Proc. First WCPEC(1994).
- Cusano, D.A. ; Sol. St. Elec., **6**, 217(1963).
- Dewald, F. ; Bell Syst. Tech. J., **39**, 615(1960).
- Fahrenbruch, A. ; Fundamentals of Solar Cells, , Edit Academic Press, Boston U.S.A, 1983.
- Frank, A.J., S. Glenis and J. Nelson; J. Phys. Chem, **93**, 3818 (1989).
- Fernández M., A. ; comunicado personalmente, CIE-UNAM(1996).

Fernández, M.A., P. J. Sebastian, M.E. Calixto, S.A. Gamboa, and O. Solorza ; Thin Solid Film, **298**, 92(1997).

Fernández, M.A., P.J. Sebastian, R. Bhattacharya, R. Noufi, M. Contreras, and Hermann, A.M. ; Semicond. Sci. Technol, **11**, 964(1996).

Gamboa, S.A, P.J. Sebastian; Characterization of p-CdTe Obtained by CVTG Tellurization of Electrodeposited CdTe,, Solar Energy Materials and Solar Cells, en prensa (1997).

Gamboa, S.A., P. Chartier, H. Nguyen-Cong and P.J. Sebastian; Photovoltaic Structures Based on Polymer/Semiconductor Junctions, Solar Energy Materials and Solar Cells, aceptado para publicación(1998).

Gerischer, H. ; Solar Energy Conversion, Solid State Physics Aspects, Springer-Verlang, New York, 1979.

Gilles, E. and E. Van Cakenberghe ; nature, London(1958).

Gomez, W.P.; Progress in Surface Science. **155**, 12(1982).

Goodhew, P.J., F. Humphreys ; Electron Microscopic and analisis, Wykeham Publications Ltd, London(1975).

Guillén, C., J. Herrero ; Journal of the Electrochem. Soc., **143**, 493(1996).

Hwan-Kim, Y., H. Eui-Joon and J. Song; Proc. IEEE First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (1994).

Heller, A. ; Semiconductor-Liquid Junction Solar Cell, Proc. of the Airlie Conference, Vol. 77-3, Electrochem. Soc., Pennington, N.J., 1977.

Horowitz, G. and F. Garnier ; Solar Energy Materials and Solar Cells, **47**, 13 (1986).

Kamins, T.I. ; J. Appl. Phys., **43**, 83(1972).

Kazmersky, L.L. ; Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices, Edit Academic Press, N.Y. 1980.

Kessler, L., S. Russell, C. Skibo; Low Pressure Vapor Phase Selenization of Cu-In Films without H₂Se, 10th. European Photovoltaic Solar Energy Conference(1991).

Kittel , C. ; Introducción a la Física del Estado Sólido, 3a. Edición, Edit Reverté, 1993.

Leamy, H.J., G.E. Pike ; ed. 1982, "Grain Boundaries in Semiconductors", Proc. Mater. Res. Soc. Meet., Boston, 1981, North-Holland Publ., Amsterdam.

Lèvi, D.H. ; First World Conf. oh Photovol. energy Conv. (1994).

Loferski, J.J. ; J. Appl. Phys. **27**, 777(1956).

Maissel, L.I. and R. Glang ; "handbook of Thin Film Technology" McGraw-Hill, NY, 1987.

Maissel, L.I. ; An Introduction to Thin Films, Edit Gordon and Breach Science Publishers, N.Y., 1983.

McKelvey J. ; Fisica del Estado Sólido y de Semiconductores, Edit Limusa, México, 1983.

Menezes, S., A. Kessler, J. Schmid, D. Schock and A. Nelson; Proc. IEEE First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion(1994).

Meyers, P.V ; Solar Cells, **27**, 91(1989),.

Micaroni, A., M. De Paoli; Solar Energy Mater. and Solar Cells, **43**, 79(1996),.

Milton O. ; The Materials Science of Thin Films, Edit Academic Press Inc, London, 1975.

Myamlin, V.A., V. Yu., V. Pleskov ; Electrochemistry of semiconductors, Plenum Press, New York, 1967.

Negami T., M. Nishitani, M. Ikeda and T. Wada ; Solar Energy Mater. and Solar Cells, **35**, 215(1994),.

Nguyen-Cong, H., P. Chartier ; Solar Energy Materials and Solar Cells, **30**, 127(1993),.

Nguyen-Cong H., C. Sene and P. Chartier ; Solar Energy Materials and Solar Cells, **29**, 209 (1993).

Nguyen-Cong H., C. Sene, P. Chartier; Solar Energy Mater. and Solar Cells, **40**, 261(1996).

Noufi, R. ; comunicación personal, CIE-UNAM, 1997.

Noufi, R., C. Axton, and S.K. Deb; Appl. Phys. Lett., **45**, 6(1984).

Nozik, A.J. ; J. Cryst. Growth, **39**, 200(1977).

Pankove, J.I. ; Optical processes in semiconductors, , Edit Dover, 1975, New York.

Perkowitz, S. ; Optical Characterization of Semiconductors, Academic Press, London, 1993.

Pleskov, Y.V.; Progress in Surface and Membrane Science, Vol. 7, Academic Press, New York, 1973

Rockett, A. ; Thin Solid Films, **237** ,1(1994).

Sanchez-Juárez, A., y P.J. Sebastian ; Desarrollo de un nuevo proceso (CVTG por gas) para depósito de películas semiconductoras. Memorias de la XVIII Reunión Nacional de Energía Solar, Hermosillo, Sonora. México(1994).

Sánchez-Juárez, A., P.J. Sebastian, y O. Gomez-Daza ; Semicond. Sci. Technol. **10**, 87(1995).

Shalimova, K.V. ; Física de semiconductores, Edit. MIR, Moscú, 1977

Sebastian, P.J., S.A. Gamboa et al; Celdas fotovoltaicas basadas sobre películas de CdS y PMeT formadas por electrodeposito, Proc. XX Semana Nacional de Energía Solar, Ver. México, 1996, p.317.

Sebastian, P.J., J. Narváez and A. Sánchez-Juárez ; J. Physics. D : Appl. Phys., **29**, 1356 (1996).

Solorza, O. ; Comunicación personal, 1997.

Spaarnay, M.J.; The Electrical Double Layer, Pergamon, Oxford, 1972

Stolt, M.B., J. Kessler, M. Ruckh, K.O. Velthaus ; Proc. 11th Ec Photovoltaic Solar Energy Conf. 1993, Montreux, Switzerland, 1993.

Sun, Z.W., and A.J. Frank ; J. Chem. Phys., **94**, 4600 (1991).
Sze, S.M. ; Physics of Semiconductor Devices, Edit John Wiley and Sons, N.Y., 1981.
Takahashi, M., K. Uosaki ; J. Appl. Phys., **58**, 4292(1985),.
Thouin, L. ; Electrochimica Acta, **38**, 2387(1993).
Vossen, J.L. and W. Kern ; Thin Solid Processes, Academic Press, San Diego, USA, 1978.
Wagner, S., J.L. Shay, P. Migliorato and H.M. Kasper; APL, **25**, 434(1994).
Warren, B.E. ; X-ray diffraction, Addison-Wesley, 1969.
Woodcock, A.K., M.E. Turner and J.G. Summers; Proc., 22nd IEEE Photovoltaic Specialist Conference, N.Y., 1993.