



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**ESTUDIO DE ESTRUCTURAS CdTe/CdS SOBRE  
SUBSTRATOS FLEXIBLES DE MOLIBDENO**

**Tesis**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE**

**DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE  
MATERIALES**

**P R E S E N T A**

***M.I. GERMAN PÉREZ HERNÁNDEZ***

**Tutor: Dr. Xavier Mathew (CIE-UNAM)**



**México, D.F.**

**Enero de 2007**



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.

## *A G R A D E C I M I E N T O S*

A la Universidad Nacional Autónoma de México, al Centro de Investigación en Energía y al Instituto de Investigación en Materiales por las facilidades para utilizar sus instalaciones e infraestructura en la realización de esta tesis.

Al Dr. Xavier Mathew por todo su apoyo, comprensión y disposición que siempre mostró en el desarrollo de este trabajo.

A los integrantes del comité tutorial y miembros del jurado: Dr. Xavier Mathew, Dr. Aarón Sánchez Juárez, Dr. José Chávez Carvayar, Dr. Roberto Dwigth Acosta Najarro, Dr. Pathiyamatton Joseph Sebastián, Dr. Guillermo Santana Rodríguez, Dr. Doroteo Mendoza López, Dra. Hailin Zhao Hu, Dr. Alfonso Huanosta Tera por el tiempo que dedicaron en este trabajo, por las críticas y sugerencias que permitieron enriquecer el mismo.

A mis grandes amigos que siempre me han apoyado y con quienes he compartido momentos inolvidables.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado en la realización de mis estudios de doctorado.

A los técnicos M.C. José Campos Álvarez, M.C. Gildardo Casarubias, Quim. Ma. Luisa Ramon, M.C. Carlos magaña, M.C. Mary Cruz Resendiz y al Ing. Oscar Gómez-Daza por los diferentes apoyos prestados en la realización de este trabajo.

Al CONACYT y SEP-CONACYT por el apoyo económico brindado a través de los proyectos G38618-U y C01 47587, respectivamente.

# C O N T E N I D O

## *INTRODUCCIÓN.*

### *I. Generalidades.*

Motivación.

Desarrollo histórico de los procesos fotovoltaicos.

Principios de una celda solar.

Circuito equivalente de una celda solar.

### *II. Celda solar CdTe/CdS.*

Estructura CdTe/CdS.

El CdTe.

El CdS.

Tratamiento postdepósito.

Contacto posterior y frontal.

Estado actual de la celda CdTe/CdS.

### *III. Técnicas de Caracterización y desarrollo experimental.*

Técnicas de caracterización.

Caracterización estructural.

Caracterización morfológica.

Espectroscopia electrónica Auger.

Caracterización eléctrica.

Caracterización óptica.

Desarrollo experimental.

Deposito de CdTe por CSS.

Tratamiento postdepósito.

Deposito de CdS por BQ, Sputtering y CSS.

Deposito de los contactos eléctricos.

#### *IV. Análisis y discusión de resultados.*

Contacto Mo-CdTe.

Caracterización de las películas de CdTe.

Caracterización de las películas de CdS.

Unión CdTe/CdS.

Dispositivo CdTe/CdS.

#### *Conclusiones.*

#### *Trabajo a Futuro.*

#### *Referencias.*

## *Introducción*

Uno de los problemas más grandes que afrontan los países del mundo es el de los energéticos. Los materiales con los que se cuenta para producir energía son del tipo no renovables, los cuales son muy escasos y pocos países poseen este beneficio; además, presentan el inconveniente de que sus desechos son contaminantes. Teniendo esto presente la mayoría de los países del mundo han puesto especial atención en utilizar los recursos renovables, en especial la energía solar, como una fuente alterna de energía ya que es una fuente inagotable, limpia y gratuita.

A lo largo de las tres últimas décadas se ha obtenido un considerable desarrollo en el campo referido a la investigación de la energía solar, como es el desarrollo de nuevos materiales lo que han dado paso a la fabricación de celdas solares cada vez más eficientes. Pero aún se encuentra lejos el sueño de los investigadores fotovoltaicos, por lo que la comunidad científica debe recorrer todavía, un largo camino para obtener celdas solares con alta eficiencia de conversión fotovoltaica y con bajo costo.

En la actualidad, los materiales de película delgada policristalinas más investigadas son el CdTe y el Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. Las eficiencias reportadas de las celdas solares construidas con estos materiales, son más bajas que las eficiencias calculadas teóricamente. Debido a la óptima banda prohibida de energía de 1.5 eV y su alta absorción óptica, el CdTe tiene un lugar especial respecto a los demás materiales fotovoltaicos. Al final de los años 1970's, las eficiencias reportadas de las celdas solares basadas en CdTe (monocristalino) estaban alrededor del 8%. El trabajo realizado con las películas delgadas de CdTe atrajo mucha atención en los 1980's con el desarrollo de varias técnicas tales como el electrodeposición, serigrafía, evaporación térmica y sublimación en espacio cercano (CSS, por sus siglas en inglés). Como resultado de lo anterior se han alcanzado eficiencias cercanas al 17% para celdas solares CdS/CdTe soportadas sobre vidrio. Las

técnicas más exitosas y aceptadas para la preparación de CdTe son la sublimación en espacio cercano y el electrodeposición.

En la técnica de sublimación en espacio cercano, la temperatura propuesta para el sustrato es del orden de 500 a 580 °C, depositando películas tipo-p, garantizando tener grandes tamaños de granos. Películas con espesores entre 3 a 4  $\mu\text{m}$  pueden ser preparadas en 5 minutos en tanto que mediante electrodeposición, normalmente toma de 4 a 8 horas para preparar una película uniforme de 2 a 3  $\mu\text{m}$  de espesor. La técnica de CSS ha resultado ser un método prometedor para el crecimiento de CdTe, debido a que se pueden preparar películas delgadas con grandes tamaños de grano, permitiendo obtener dispositivos fotovoltaicos de buena calidad, utilizando el CdTe así depositado.

Las celdas solares convencionales de película delgada, normalmente son manufacturadas sobre sustratos de vidrio. Una de las principales dificultades en la elaboración de celdas solares es el uso de sustratos de vidrio. El vidrio como sustrato tiene el inconveniente de ser un material pesado, frágil y además un mal conductor del calor. Además el depósito de las películas se realiza a temperaturas iguales o mayores a 500 °C, los cuales son cercanos a la temperatura de fusión del vidrio ordinario (soda-lima), lo que provoca frecuentemente la ruptura del vidrio y la imposibilidad obtener propiedades uniformes en la película depositada.

En años recientes se han reportado algunos trabajos en que el depósito de las películas de CdTe sobre sustratos metálicos flexibles de molibdeno del orden de 0.01 mm de espesor. La eficiencia reportada en este tipo de celdas es de 7.05 %. La utilización de una lámina metálica de molibdeno como sustrato en lugar del vidrio permitiría obtener ahorro significativo en peso volumétrico (celdas solares más livianas), propiedades uniformes en la película depositada, celdas solares libres de daños por manejo físico, se podrían enrollar sobre una estructura adecuada y en este caso el costo del soporte se eliminaría. El costo de los sustratos flexibles de molibdeno es muy similar a los sustratos de vidrio conductor (4.21 USD por 6.25  $\text{cm}^2$ ), por lo que uso de este tipo de sustrato resulta viable.

El objetivo de este proyecto de tesis es el estudio y formación de estructuras CdTe/CdS sobre sustratos flexibles de molibdeno. Para esto se plantearon los siguientes objetivos particulares:

- Desarrollo de un contacto no rectificador entre el CdTe y el sustrato metálico de molibdeno.
- Depósito y caracterización de películas de CdTe crecidas por la técnica de CSS.
- Depósito y caracterización de películas de CdS crecidas por la técnica de Baño Químico (BQ), Sputtering y CSS.
- Tratamiento postdepósito de las películas depositadas y su caracterización.
- Desarrollo y tratamientos postdepósito de la unión CdTe/CdS (BQ, Sputtering, CSS)

Se pretende cumplir con las siguientes metas:

1. Depositar un material como intercapa entre el sustrato metálico de molibdeno y el CdTe con características no rectificadora.
2. Obtener películas de CdTe sobre molibdeno por la técnica de CSS con propiedades físicas optimas para utilizarlo como material absorbedor en la estructura CdTe/CdS
3. Obtener películas de CdS mediante la técnica de BQ, Sputtering y CSS con propiedades opto-electrónicas adecuadas para ser utilizado como material ventana en la estructura CdTe/CdS.
4. Obtención del conocimiento científico y tecnológico en las propiedades estructurales, morfológicas, químicas, ópticas y eléctricas que presentan las películas de CdTe, CdS y la unión CdTe/CdS (BQ, Sputtering, CSS), durante el crecimiento y tratamientos postdepósitos de las mismas.



El proyecto de tesis esta agrupado en 4 capítulos. En él capítulo I se muestra una revisión del desarrollo histórico de los procesos fotovoltaicos y los principios físicos de una celda solar. Se describirá las propiedades ópticas y electrónicas de los semiconductores y de la unión P/N. En el capítulo II se dará un descripción general de los materiales semiconductores y los contactos eléctricos que forman la estructura CdTe/CdS. En el capítulo III se explican los principios básicos de las técnicas de caracterizaciones utilizadas en este trabajo. Finalizaremos este capítulo con el desarrollo experimental para el crecimiento del CdTe por CSS y el CdS por baño químico, sputtering, y CSS. En el Capítulo IV se presenta el análisis y discusión de los resultados de la caracterización de las películas de CdTe, CdS y de la unión CdTe/CdS, así como el análisis de los tratamientos postdepósitos en las propiedades físicas y de las películas y la unión. Finalmente se presentan las conclusiones derivadas del presente trabajo de investigación.

# CAPITULO I

## GENERALIDADES

### 1.1. Motivación.

En la época actual la generación de energía resulta cada vez más difícil empleando procesos convencionales, debido a que en algunos de ellos se utilizan combustibles de origen fósil, clasificados como recursos no renovables, los cuales se agotan día con día. A esto habrá que agregar que muchos de estos procesos son grandes focos de contaminación ambiental, lo cual perjudica notablemente el equilibrio ecológico a escala mundial. Debido a esto surge la necesidad de buscar otras fuentes alternas que pueden contribuir a solucionar el problema de la generación de energía eléctrica de una manera más limpia. Una solución alternativa a mediano y a largo plazo, son las fuentes de energías renovables, entre las que destaca la energía solar.

La energía solar puede ser convertida directamente en electricidad a través de celdas solares. En la actualidad existen variados tipos de celdas solares, entre estos se encuentran el silicio cristalino, silicio amorfo, arsenuro de galio cristalino, cobre-indio-galio-diselenio (CIGS) policristalino y el telurio de cadmio (CdTe) policristalino. Las tecnologías cristalinas requieren técnicas de procesos muy costosas para producir material cristalino puro. Estas tecnologías producen dispositivos más eficientes, pero el costo de fabricación es muy alto. Los dispositivos amorfos y policristalinos son menos eficientes, pero el costo de producción es menor, haciéndolos una alternativa viable en el mercado.

Las celdas solares policristalinas de película delgada más prometedoras, no incluyendo al silicio, son las basadas en CdTe y CIGS. Estos dos materiales son las capas absorbedoras, en sus respectivas celdas. Los materiales absorbedores se encargan de absorber y convertir la energía del sol en electricidad. La diferencia entre estas dos tecnologías es el material absorbedor y el substrato en donde se deposita el material.

La banda prohibida de energía del CdTe es aproximadamente de 1.5 eV, este es el valor casi-ideal para absorber la cantidad máxima de espectro solar con pérdidas mínimas. Esto permite que se obtenga una eficiencia teórica de 27% para las celdas basadas en CdTe [1]. Hasta el momento en celdas solares de CdTe se han obtenido eficiencias de 16.4% en 1 cm<sup>2</sup> [2] y 11% en módulos de 0.94 m<sup>2</sup> [3]. Estos resultados permiten que las celdas solares basadas en CdTe se acerquen a los niveles económicos viables necesarios para la producción en masa y así se puedan incorporar a la uso de la sociedad.

Los trabajos en décadas pasadas han permitido que haya mucho progreso tecnológico y científico en los dispositivos basados en CdTe, sin embargo todavía hay mucho trabajo por realizar y entender.

## **1.2. Desarrollo histórico de los procesos fotovoltaicos.**

El Físico experimental Francés, Edmund Becquerel, describió el proceso fotovoltaico en 1839 mientras experimentaba con una celda electrolítica compuesta de dos electrodos de metal colocados en una solución que conducía electricidad. Él observó que la corriente incrementa cuando la celda electrolítica es expuesta a la luz [4]. En 1873, Willoughby Smith, descubrió la fotoconductividad del selenio. La primera celda basada en selenio fue hecha en 1877 por W.G. Adams [4], y 5 años más tarde Fritts [4] descubrió la primera celda solar basada en obleas de selenio.

La era moderna de los procesos fotovoltaicos comenzó en 1954. En ese año Chapin [5], reportó eficiencias de conversión solar de 6% en celdas basadas en silicio monocristalino. En 1955 Western Electric comenzó a vender licencias comerciales para tecnologías de silicio.

Alrededor de 1958 la eficiencia de las celdas basadas en silicio había alcanzado el 14%. En 1954 Reynolds [6], reportó 6% de eficiencias en celda tipo heterounión de Cu<sub>x</sub>S/CdS. En años siguientes la eficiencia de estas celdas incrementaron hasta un 10% y fueron instaladas un número considerable de

plantas pilotos. Pero al pasar de los años se encontraron problemas de inestabilidad debido a la difusión de cobre del  $\text{Cu}_x\text{S}$  a la película de CdS. Aprovechando los avances tecnológicos los investigadores han incrementado rápidamente la eficiencia de celdas basada en arsenuro de galio reportada por Jenny [7] del 4 % a eficiencias actuales que superan el 24% [8].

La primera celda solar tipo heterounión basada en CdTe fue construida a partir de una película delgada de CdTe tipo n y una capa tipo p de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ , obteniendo eficiencias cercanas al 7%. Sin embargo estos dispositivos también mostraron problemas de inestabilidad similares a las celdas  $\text{Cu}_x\text{S}/\text{CdS}$ . Adirovich [9] fue el primero en depositar el CdTe en sustratos de vidrio conductor y es adoptada casi universalmente para celdas CdTe/CdS.

La investigación para celdas de  $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$  comenzó en los años 70. 12% de eficiencia se obtuvieron en la heterounión p-CuInSe<sub>2</sub>/n-CdS monocristalino realizada por Wagner y colaboradores en 1974 [10] y en 1976 Kazmerski reporta eficiencias de 4-5% en celdas solares basadas en película delgada. En los últimos 20 años se ha presentado en gran desarrollo en este tipo de celdas en el laboratorio nacional de energía renovable (NREL) y la compañía First Solar (esta compañía cuenta con una planta para producción de módulos de 55 a 60 W y una eficiencia de 9%) de los Estados Unidos, y por el consorcio EuroCIS en Europa, y en 1998 Siemens Solar presenta en el mercado los primeros módulos basado en  $\text{CuInSe}_2$  que excedían del 10% de eficiencia.

### **1.3. Principios de una celda solar.**

Antes de describir los principios físicos de las celdas solares es necesario primero dar una breve reseña de las propiedades de los materiales semiconductores, debido a que nos podría ayudar en entender los fenómenos físicos que ocurren en los dispositivos fotovoltaicos.

#### ***Semiconductores.***

La mayoría de los sólidos en la naturaleza se pueden clasificar en varias categorías dependiendo de sus propiedades físicas. Con respecto al

comportamiento eléctrico los materiales se clasifican en conductores, semiconductores, aislantes y superconductores. Esta clasificación depende de la resistividad eléctrica, propiedad intrínseca de los materiales que proporciona la capacidad que tienen éstos de conducir la electricidad. Los metales presentan poca resistencia a su paso y son el principal grupo de materiales conductores. Los aislantes son un amplio grupo y se caracterizan porque no dejan pasar la corriente eléctrica, la mayor parte de los materiales orgánicos y compuestos inorgánicos no metálicos son aislantes. Entre los conductores y los aislantes hay un grupo de materiales que tienen un comportamiento intermedio, son los semiconductores. En los metales la resistividad oscila entre  $10^{-8}$  y  $10^{-6} \Omega \times m$ . La resistividad comprendida entre  $10^{-6}$  y  $10^8 \Omega \times m$ , caracteriza a los semiconductores. Por último, los aislantes tienen resistividad mayor a  $10^8 \Omega \times m$ .

Los semiconductores tienen un comportamiento similar a los aislantes, la diferencia entre ellos es que tienen distinta banda prohibida de energía,  $E_g$ . Para los aislantes, el valor de la banda prohibida de energía es mayor a 6 eV (a temperatura ambiente). Los valores de banda prohibida de energía menores a 6 eV corresponden a los semiconductores, algunos de estos llegan a presentar valores del orden de 1 eV, a temperatura ambiente.

Si suponemos un semiconductor a la temperatura de 0 K (situación inalcanzable), los electrones ocuparían los niveles de energía permitidos más bajos posibles. Situación en la cual la banda permitida de mayor energía está totalmente vacía y todas las demás están llenas. La banda de mayor energía se llama *banda de conducción*, mientras que la siguiente, de menor energía se llama *banda de valencia*. Cuando las bandas están totalmente llenas no son posibles las interacciones que supongan saltos de unos niveles a otros, según el principio de exclusión de Pauli. Las interacciones posibles implicarían saltos a la banda de conducción (que está totalmente vacía) pero la cantidad de energía necesaria sería muy grande y el proceso no puede darse cerca del cero absoluto. Por lo tanto, a bajas temperaturas, el material tiene un comportamiento de aislante. Pero

al aumentar la temperatura, algunos electrones de la banda de valencia pueden adquirir la suficiente energía térmica y pasar a la banda de conducción.

Si por alguna perturbación, luz, temperatura o corriente, un electrón se sale de su sitio, este se podrá mover y, por tanto, conducirá la corriente eléctrica. Además, aparte del electrón, hay un sitio vacío al que otros electrones se pueden mover. De esta manera se ha creado un hueco, que se comporta como una partícula que tiene la carga de un protón. La creación de un hueco es debido al rompimiento del enlace de valencia por una perturbación cualquiera. El enlace incompleto se puede llenar con un electrón que pase a éste desde el enlace saturado contiguo y por lo tanto, el mismo se desplazará por el cristal a consecuencia del intercambio de electrones entre átomos. Sin embargo, el conjunto del sistema permanece eléctricamente neutro, ya que a cada carga positiva formada en el enlace le corresponde un electrón libre.

Considerando un semiconductor que no contenga impurezas ni defectos. Tampoco se tendrá en cuenta la influencia de los estados de superficie. Para  $T=0$  K la conductividad eléctrica de este semiconductor será nula, ya que en el no hay portadores de carga libres. En efecto, la banda de valencia está totalmente ocupada por electrones y no hace aportación alguna a la conducción. Cuando  $T>0$  surge la probabilidad de que se produzca el salto de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Al mismo tiempo en la banda de valencia se forman huecos. Está claro que la concentración de electrones,  $n_0$ , generados térmicamente es igual a la concentración de huecos  $p_0$  [11]:

$$n_0 = p_0 . \qquad 1.1$$

Simultáneamente al proceso de formación (generación) de portadores libres se desarrolla el proceso de su desaparición (recombinación). Una parte de los electrones retorna de la banda de conducción a la de valencia y ocupa los enlaces rotos (huecos). A una temperatura dada, por la acción de los dos procesos en competencia, de generación y de recombinación, en el semiconductor se establece cierta concentración en equilibrio de portadores de carga. Así, por

ejemplo, a temperatura ambiente la concentración de electrones libres y huecos en el silicio es, aproximadamente, de  $10^{18} \text{ m}^{-3}$ , y en el germanio, de  $10^{21} \text{ m}^{-3}$ .

Si al semiconductor se aplica un campo eléctrico,  $E$ , en él se produce una corriente compuesta por la componente electrónica y por la de huecos. Los semiconductores en los cuales a expensas de la transición de cierta cantidad de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción se forma una cantidad igual de huecos se llaman *intrínsecos*.

Los semiconductores reales no son nunca puros sino que tienen impurezas, es decir no todos los átomos son del elemento base (Si por ejemplo). Sin embargo, se intenta que las impurezas incontroladas sean sumamente escasas, para lo cual el proceso de fabricación debe ser extraordinariamente cuidadoso. Los semiconductores impurificados son denominados *extrínsecos*. A los semiconductores que se le añaden impurezas donadora se dice que es de *tipo N*. Si en un semiconductor se introduce impureza aceptora es llamado *tipo P*. Se dice que el semiconductor es del tipo n por que la ionización de un átomo de impureza donadora ha producido un electrón o portador de corriente tipo N, sin producir simultáneamente un hueco o portador tipo P. De la misma manera, los átomos de impurezas aceptoras se pueden usar para producir huecos sin la producción simultánea de electrones en la banda de conducción. Los electrones conducen en la banda de conducción y su estado de menor energía es la banda de valencia, los huecos conducen en la banda de valencia, su estado de menor energía es la banda de conducción.

El flujo de corriente eléctrica en los semiconductores es debido a dos tipos de portadores de carga, electrones y huecos, a diferencia de los metales, para los cuales sus únicas cargas móviles son los electrones. Debido a esto, la conductividad eléctrica,  $\sigma$ , para un semiconductor puede ser escrita como [11]:

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p), \quad 1.2$$

donde  $\mu_n$  y  $\mu_p$  son las movilidades de los electrones y los huecos respectivamente, definidas como la constante de proporcionalidad entre la velocidad de arrastre y el

campo eléctrico:  $v = \mu E$ , y  $n$  y  $p$  son las correspondientes densidades de portadores de carga. La resistividad se define como el inverso de la conductividad:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{e(n\mu_n + p\mu_p)}. \quad 1.3$$

En los semiconductores la conductividad depende de la concentración de portadores de carga y esta a su vez, depende de la temperatura.

Lo anterior lo podemos analizar a partir de la forma en que los electrones se distribuyen en los niveles de energía permitidos, esto puede ser descrito mediante la función de Fermi-Dirac. En condiciones de equilibrio térmico para las partículas de espín semientero, que obedecen al principio de exclusión Pauli, se cumple la distribución de Fermi-Dirac [12]:

$$f_0(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-F}{kT}} + 1}, \quad 1.4$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann;  $T$  es la temperatura absoluta;  $F$  es la energía de Fermi, es decir, el trabajo necesario para variar el número de partículas en el sistema en una unidad.

De la ecuación (1.4) se deduce que, cuando  $T=0$ , se tiene  $f_0=1$  en el intervalo de energía  $0 \leq E < F$  y  $f_0=0$  para  $E > F$ . Esto significa que todos los estados cuánticos de energía menor que la energía de Fermi están ocupados por electrones, en tanto que los niveles, que se encuentran sobre el nivel de Fermi, están completamente libres, desocupados de electrones. Por lo tanto, la energía de Fermi es la energía máxima posible de los electrones en el metal a la temperatura del cero absoluto. Para el caso  $T > 0$  K y que el valor de la energía sea igual a la de Fermi ( $E=F$ ), se tiene  $f_0=0.5$ . De este modo, el nivel de Fermi es el nivel de energía, cuya probabilidad de que éste ocupado a una temperatura distinta a la del cero absoluto, es igual a 0.5. Cuando  $T > 0$  parte de los electrones pueden saltar al estado de  $E > F$  debido al movimiento térmico, y en correspondencia, parte de los estados se encuentran por debajo del nivel de Fermi resultan libres. El número de



partículas que saltan a niveles más altos es igual a la cantidad de estados libres que se han formado en la región  $E < F$ .

La función de distribución de Fermi-Dirac caracteriza la probabilidad de que un estado (o nivel de energía) sea ocupado por un electrón. La probabilidad de que en el equilibrio térmico en el estado de energía (o nivel de energía)  $E$  no haya un electrón, es decir, sea ocupado por un hueco, es igual a [12]:

$$f_{0p}(E) = 1 - f_0(E) = \frac{1}{e^{\frac{F-E}{kT}} + 1} \quad 1.5$$

En consecuencia, la función de distribución para los huecos es análoga a la función de distribución para los electrones, si se cuenta la energía de los huecos desde el nivel de Fermi en sentido opuesto en comparación con el sentido de lectura de la energía para los electrones. Los semiconductores, cuyos portadores de carga libres se describen por la función de Fermi-Dirac, se llaman *degenerados* [12].

Para los electrones que se encuentran en los estados de energía  $E - F \gg kT$ , la expresión para  $f_0$  toma la forma [12]:

$$f_0(E) = e^{\frac{F-E}{kT}} = C e^{\frac{-E}{kT}}, \quad 1.6$$

es decir, coincide con la función de distribución de Maxwell-Boltzmann para las partículas que obedecen a leyes clásicas. Si los portadores de carga de un semiconductor obedecen a la estadística de Boltzmann, el semiconductor se llama *no degenerado* [12].

### **Absorción óptica en semiconductores.**

La luz visible es considerada como un conjunto de partículas llamadas fotones, su energía se encuentra definida por la relación  $E = h\nu = hc/\lambda$ . Un haz de luz interactuando con un material será absorbido completamente por este si la energía asociada a cada fotón es capaz de llevar a cabo una creación de un par electrón-hueco. Tal efecto se le conoce como transición óptica, el proceso de absorción solo se realiza si la energía del fotón es mayor que la banda de energía prohibida,

es decir,  $h\nu \geq E_g$ . Se presentan dos fenómenos importantes durante el proceso de absorción en los semiconductores:

1.- Un proceso continuo de alta absorción que permite la transición electrónica desde la banda de valencia hasta niveles altos de la banda de conducción.

2.- Transición electrónica de la banda de valencia a la parte baja de la banda de conducción con un requerimiento de energía para el fotón igual al ancho de la brecha de energía prohibida. Si en la transición solamente esta involucrada la participación de fotones, la transición se llama directa y al semiconductor se le conoce como de banda directa. Si en la transición participa un fotón y una partícula adicional llamada fonón, cuya energía esta asociada a la vibración térmica de la red, la transición se llama indirecta y al semiconductor se le denomina de banda indirecta. Las transiciones directas son consideradas cuando el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción coinciden para un mismo valor de K. Cuando el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción no coinciden para un mismo valor de K, se considera una transición indirecta. En la figura 1.1 se ilustran estas transiciones.

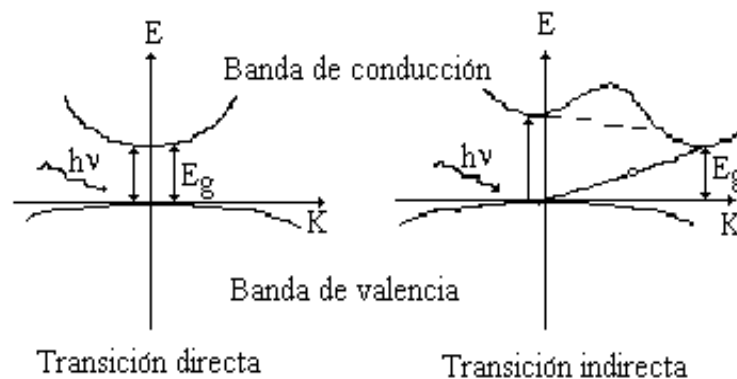


Fig. 1.1 Diagrama E-K de un semiconductor de banda directa e indirecta [13].

La absorción de fotones en un material está regida por la Ley de Lambert, la que establece que:

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha x),$$

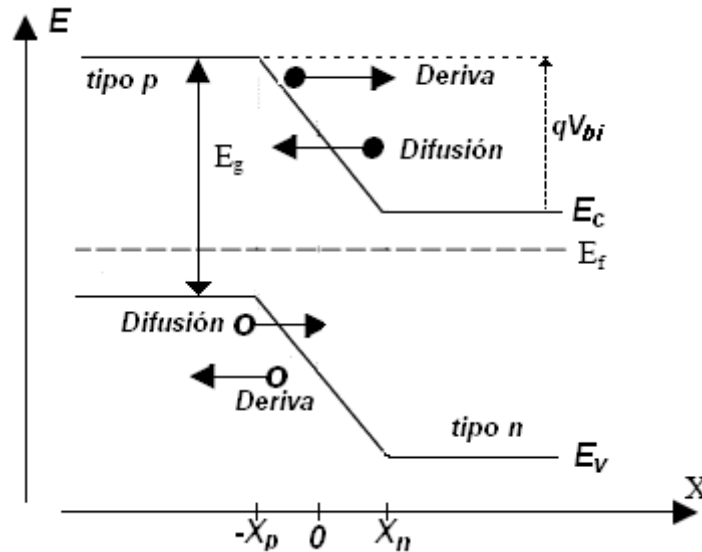
donde  $I(x)$  es la intensidad de los fotones a la profundidad  $x$ ,  $I_0$  es la intensidad de los fotones sobre la superficie del material y  $\alpha$  es el coeficiente de absorción, el cual, depende de la longitud de onda  $\lambda$  o bien de la energía  $h\nu$  de los fotones. Los materiales que presentan absorción directa tienen un coeficiente de absorción grande ( $\alpha > 10^4$ ) por tanto requieren unas cuantas micras de espesor para absorber el 90% de la radiación luminosa, mientras que para los materiales que presentan absorción indirecta se requieren de unas cientos de micras de espesor.

### ***Unión N/P.***

Los procesos físicos, así como las características de una celda solar pueden ser descritos a través de la unión de semiconductores tipo n y uno tipo p. La unión p/n es un dispositivo formado por dos zonas de diferente impurificación, una tipo p (con concentración mayoritaria de huecos) y una tipo n (con concentración mayoritaria de electrones).

Al unir las partes p y n de un semiconductor se produce una difusión de portadores mayoritarios a ambos lados de la unión (electrones de la parte n hacia la parte p y huecos de la parte p hacia la n). El proceso de difusión de los portadores mayoritarios crea una descomposición de carga en ambas regiones cercana a la unión: la región tipo p queda cargada negativamente debido a los aceptores ionizados y la región tipo n queda cargada positivamente debido a los donadores ionizados. Esta doble carga crea un campo eléctrico dirigido desde la región n a la p, el cual contrarresta una ulterior difusión de portadores mayoritarios hasta que se alcanza el equilibrio termodinámico. El campo eléctrico interno creado en la unión favorece la aceleración de los portadores minoritarios. La corriente creada por los portadores minoritarios bajo la acción del campo eléctrico interno es llamada corriente de deriva, por lo que la corriente total a través de la unión tiene dos componentes: a) la corriente de difusión debida a los portadores mayoritarios y b) la corriente de deriva debida a los portadores minoritarios.

En condiciones de equilibrio la suma de estas corrientes es igual a cero. La figura 1.2, representa esquemáticamente este proceso.



**Fig. 1.2.** Diagrama de banda de energía de la unión p-n en equilibrio termodinámico.

La región creada alrededor de la unión se llama zona de carga espacial o zona de deflexión la cual se extiende desde  $x=-x_p$  hasta  $x=x_n$ . La suma de las dos zonas de carga espacial (región n y p) es igual al ancho total de la zona de carga espacial  $x_d$  ( $x_d=x_n+x_p$ ).

Mientras que en equilibrio térmico no es aplicado un voltaje externo entre las partes n y p existe un potencial externo, llamado potencial construido o de contacto,  $V_{bi}$  causado por las diferencias de las funciones de trabajo entre los semiconductores n y p. Debido a que el equilibrio térmico implica que la energía de Fermi es constante en todo el diodo p-n, el potencial de difusión es igual a la diferencia de las energías de Fermi,  $E_{fn}$  y  $E_{fp}$ , esto nos proporciona la siguiente expresión:

$$V_{bi} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{N_a N_d}{n_i^2}\right), \quad 1.8$$

donde  $N_a$  es la concentración de aceptores,  $N_d$  es la concentración de donadores,  $n_i$  es la concentración intrínseca,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $q$  es la carga del electrón y  $T$  la temperatura.

Al aplicarle un voltaje  $V$  a un diodo p-n, este se polariza de forma directa o inversa. La polarización directa corresponde a la aplicación de un voltaje positivo al ánodo (región p) con relación al cátodo (región n). En esta polarización la corriente del diodo es debido a la recombinación, la cual puede ocurrir dentro del semiconductor cuasi-neutro, dentro de la región de agotamiento o en los contactos ohmicos semiconductor-metal.

La polarización reversa corresponde a la aplicación de un voltaje negativo al ánodo. Cuando se aplica un voltaje negativo, el potencial a través del semiconductor aumenta y el ancho de la zona de carga espacial también aumenta. Cuando se aplica un voltaje positivo, el potencial a través del semiconductor decrece y el ancho de la zona de carga espacial también disminuye. En esta polarización la corriente es debido a la generación. La generación de portadores debido a la luz aumentará la corriente de polarización directa e inversa.

Como consecuencia de la difusión de electrones de la región n hacia la p, y de huecos de la región p hacia la n; se establece una corriente de portadores mayoritarios en la dirección x. La corriente de difusión de los electrones la denotaremos por  $I_{Dn}$  y la de los huecos por  $I_{Dp}$ . Además del flujo de portadores mayoritarios, hay un flujo de portadores minoritarios favorecido por el campo eléctrico en la unión (electrones de la región p hacia la n y de huecos de la región hacia la p). Este movimiento de los portadores minoritarios se caracteriza por una conducción de deriva bajo los efectos del campo creado en la unión. Denotaremos por  $I_{En}$  e  $I_{Ep}$  las corrientes de deriva, debida a electrones y huecos, respectivamente, en la dirección x. En equilibrio la corriente total a través de la unión p-n es cero, por lo que tendremos:  $I_{Dn} = I_{Ep}$ ,  $I_{Dp} = I_{En}$ . Al aplicar un campo eléctrico externo se rompe este equilibrio y una corriente resultante surge a través de la unión.

La corriente de difusión de electrones y huecos está dada por [13]:

$$I_{Dp} = q \frac{D_p}{L_p} P_n \left( e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right),$$

y

$$I_{Dn} = q \frac{D_n}{L_n} n_p \left( e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right), \quad 1.9$$

donde  $D_n$  y  $D_p$  representan los coeficientes de difusión de los electrones y huecos, respectivamente, dados por:

$$D_n = \frac{L_n^2}{\tau_n} = \frac{kT}{q} \mu_n$$

$$D_p = \frac{L_p^2}{\tau_p} = \frac{kT}{q} \mu_p, \quad 1.10$$

donde  $L$  es la longitud de difusión.

La corriente total en polarización directa es por lo tanto:

$$I_{total} = I_{Dp} + I_{Dn} = q \left( \frac{D_p}{L_p} P_n + \frac{D_n}{L_n} n_p \right) \left( e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) = q \left( \frac{L_n}{\tau_n} n_p + \frac{L_p}{\tau_p} p_n \right) \left( e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right). \quad 1.11$$

El aporte de los portadores minoritarios a la corriente de difusión es pequeña, por lo que se desprecia.

En polarización inversa, el término exponencial decrece rápidamente, por lo que:

$$I_{total} = I_S = q \left( \frac{D_p}{L_p} P_n + \frac{D_n}{L_n} n_p \right) = q \left( \frac{L_n}{\tau_n} n_p + \frac{L_p}{\tau_p} P_n \right), \quad 1.12$$

ya que

$$n_p P_p = n_i^2, \quad P_n n_n = n_i^2, \quad 1.13$$

y teniendo en cuenta que:

$$\sigma_n = \frac{1}{\rho_n} = qn_n\mu_n, \quad \sigma_p = \frac{1}{\rho_p} = qn_p\mu_p, \quad 1.14$$

$$I_S = q^2 n_i^2 \left( \rho_p \mu_p \frac{L_n}{\tau_n} + \rho_n \mu_n \frac{L_p}{\tau_p} \right). \quad 1.15$$

Se ha supuesto que el único mecanismo de conducción a través de la unión es la difusión de los portadores mayoritarios, por lo que esta ecuación recibe el nombre de ecuación del diodo ideal. En el caso real, los efectos de recombinación, tunelaje y recombinación emisión, se tienen en cuenta agregándole a la ecuación (1.12) un coeficiente  $n$  en la forma:

$$I = I_S \left( e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right). \quad 1.16$$

Existen 2 tipos de uniones: homouniones y heterouniones. La homounión es formada por semiconductores del mismo material pero con diferente impurificación (una parte es impurificado tipo n y la otra tipo p). La heterounión esta formado por semiconductores de diferente material con propiedades físicas distintas (por ejemplo diferentes energías de la banda prohibida, constantes dieléctricas, funciones de trabajo ( $W$ ) y afinidades electrónicas). Es decir se utiliza diferente material para absorber la luz y capa ventana. Este es el caso de la unión CdTe/CdS, en donde el CdTe es material absorbedor y el CdS es el material ventana.

No existe un modelo único para la explicar la dependencia de la corriente con el voltaje, ya que las propiedades de las interfaces varían fuertemente en dependencia del material y del método de preparación de estos dispositivos. Los modelos más conocidos para la heterouniones son:

*Modelo de difusión.* Donde se consideran dos semiconductores con diferentes valores de brecha de energía, diferentes constantes dieléctricas, diferentes funciones de trabajo y diferentes afinidades electrónicas y se desprecian los

estados a las interfases en los mecanismos de transporte de los portadores de carga.

*Modelo de emisión.* En este modelo se combina la teoría clásica de la emisión termiónica con el modelo de difusión, es decir se supone que los portadores mayoritarios de carga sobrepasan sus respectivas barreras por la activación térmica, despreciándose los estados en la interfase.

*Modelo de emisión-recombinación.* Este modelo se basa en la suposición de que exista una capa fina en la interfase de los semiconductores, que tiene una fuerte influencia en la velocidad de recombinación de los portadores de carga. Los portadores de carga llegan a los estados de la interfase mediante la emisión térmica, sobrepasando sus respectivas barreras, recombinándose en los estados de la interfase.

Si la región de carga espacial es mayor la capa considerada en la interfase, entonces la dependencia de la corriente con el voltaje en este modelo es de la forma:

$$I = I_s \left[ \exp \left[ \frac{qV}{nkT} \right] - 1 \right] \quad 1.17$$

*Modelo de efecto túnel.* En este modelo se supone que los portadores de carga pasan la barrera de potencial a través de un mecanismo de efecto túnel. Se supone que el efecto túnel a través de la barrera excede ampliamente al proceso de emisión termiónica. La dependencia de la corriente con el voltaje en este modelo es de la forma:

$$I = I_s(T) \exp^{\alpha V}, \quad 1.18$$

siendo  $\alpha$  una constante que depende de la heteroestructura en cuestión y  $I_s$  la corriente de saturación.

*Modelo de efecto túnel recombinación.* En este modelo se tienen en cuenta las premisas establecidas en los modelos de efecto túnel y de recombinación.



En heteroestructuras reales los mecanismos de transporte son en general una combinación de los establecidos en los modelos de recombinación, efecto túnel y emisión termoiónica. La supremacía de un mecanismo respecto a los otros depende del voltaje aplicado al dispositivo y de la forma particular en que fue fabricado este. En la fabricación de cada heteroestructura es necesaria la propuesta de un modelo de energía de bandas en función de los resultados experimentales.

#### 1.4 Circuito equivalente de una celda solar.

Una celda solar no ideal puede ser descrita con el modelo de circuito equivalente. El circuito equivalente utilizado consiste en un diodo no ideal, que representa la unión p/n. El circuito equivalente completo se muestra en la figura 1.3. En esta figura la corriente,  $I_L$ , es debido a los portadores minoritarios que se forman a partir de la acción de la radiación;  $I_D$  es la corriente del diodo en oscuridad;  $R_S$  es la resistencia en serie debido a las resistividades de las regiones n y p, así como a los contactos eléctricos y  $R_P$  es la resistencia en paralelo debido a corrientes de fuga en la superficie.

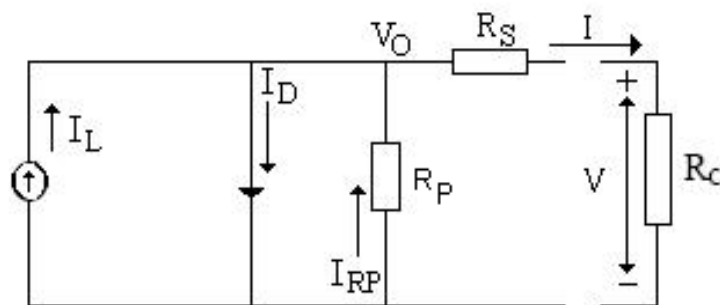


Fig. 1.3. Circuito equivalente de una celda solar.

La característica I-V de una celda solar puede ser descrita a partir de la siguiente ecuación:

$$I = I_D + I_{RP} - I_L, \quad 1.19$$

donde  $I_{RP} = \frac{V_O}{R_P}$ . 1.20

Del circuito equivalente se deduce:

$$V_0 = V - IR_S . \quad 1.21$$

Tomando en cuenta la ecuación del diodo en oscuridad y las ecuaciones (1.20) y (1.21), entonces:

$$I = I_0 \left( e^{\frac{q(V-IR_S)}{nKT}} - 1 \right) + \frac{V - IR_S}{R_p} - I_L . \quad 1.22$$

El voltaje a circuito abierto ( $V_{OC}$ ) se obtiene de la condición de que la corriente total en la celda sea cero (no tomando en cuenta la corriente  $I_{RP}$ ):

$$I_L = I_0 \left( e^{\frac{qV_{OC}}{nKT}} - 1 \right) . \quad 1.23$$

De esta ecuación obtenemos:

$$V_{OC} = \frac{KT}{q} \ln \left( \frac{I_L}{I_0} + 1 \right) \approx \frac{KT}{q} \ln \left( \frac{I_L}{I_0} \right) , \text{ si } I_L \gg I_0 . \quad 1.24$$

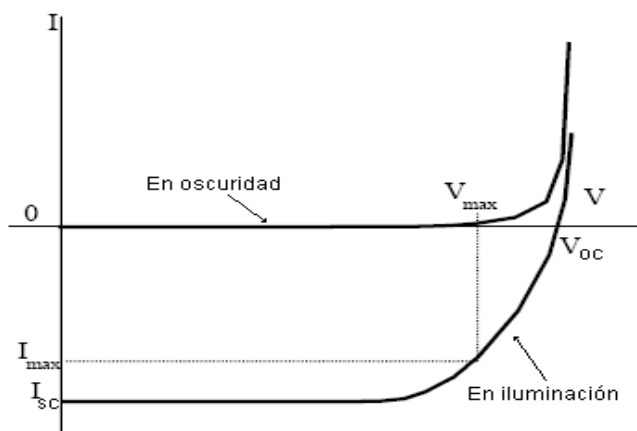
La corriente de corto circuito,  $I_{SC}$ , se obtiene de la condición:  $V=0$ , por lo que obtenemos (no tomando en cuenta la corriente  $I_{RP}$ ):

$$I = -I_L . \quad 1.25$$

En la figura 1.4 se muestran las características I-V de una celda solar en oscuridad y bajo iluminación. Como se observa en esta figura el máximo voltaje ( $V_{OC}$ ) que se puede obtener, corresponde a corriente cero y de la misma manera la máxima corriente ( $I_{SC}$ ) corresponde a voltaje cero. De aquí se deduce que hay un punto de máxima potencia en la característica I-V iluminada. Este punto define la potencia máxima que puede ser obtenida y por lo tanto la carga (R) que debe ser utilizada. La eficiencia ( $\eta$ ) esta definida como:

$$\eta = \frac{V_{\max} I_{\max}}{P_{inc}} = \frac{FFV_{OC} I_{SC}}{P_{inc}} , \quad 1.26$$

donde  $FF = \frac{V_{\max} I_{\max}}{V_{oc} I_{sc}}$ , recibe el nombre de factor de forma.



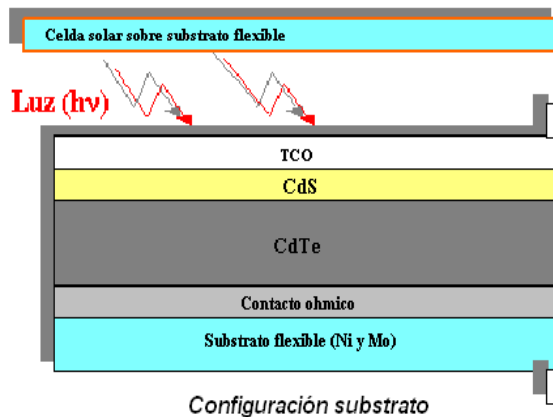
**Fig. 1.4.** Curva I-V de una celda solar en oscuridad y bajo iluminación.

## CAPITULO II

### Celda solar CdTe/CdS

#### 2.1. Estructura CdTe/CdS.

La celda solar de CdTe/CdS es un dispositivo que esta conformado de diferentes películas (fig.2.1). Estas películas pueden ser depositadas por diversas técnicas y distintos tipos de sustratos. Las celdas solares soportadas sobre vidrio se conocen comúnmente como “configuración superestrato” y las soportadas sobre sustratos metálicos se conocen como “configuración sustrato”. La figura 2.1 muestra una celda solar en configuración sustrato.



**Fig. 2.1.** Configuraciones básicas de la celda solar CdTe/CdS tipo sustrato.

La utilización de un sustrato apropiado es muy importante. El sustrato debe soportar las temperaturas del proceso de fabricación y no debe de contaminar las películas que se depositan posteriormente. Las celdas basadas en CdTe de “configuración superestrato” son manufacturadas comúnmente sobre vidrio, debido a que es económico y deja pasar la mayor parte de luz incidente. Generalmente el vidrio utilizado es la soda-lime. El problema de este material radica en que el proceso de producción de las celdas incluye depósitos y tratamientos térmicos a temperaturas cercanas a 500 °C, los cuales son muy cercanos a la temperatura de reblandecimiento del vidrio. Un problema importante en el momento de la elaboración de este tipo de celdas es la ruptura del vidrio que normalmente ocurre. Por lo que resulta imposible obtener propiedades uniformes

en las celdas solares, soportadas sobre un mal conductor térmico como lo es el vidrio. Parte de la solución a este problema es utilizar vidrio borosilicato que soporta temperaturas mayores de 500 °C, pero es 10 veces más costoso que el vidrio soda-lima. Las celdas basadas en CdTe en “configuración sustrato” son manufacturadas generalmente sobre sustratos metálicos flexibles de molibdeno (Mo). Los sustratos metálicos de molibdeno son del orden de 0.05 mm de espesor, por lo que el ahorro en peso volumétrico de la celda total es significativo. La utilización de una lámina metálica como sustrato en lugar del vidrio permite obtener celdas solares más livianas, libre de daños por manejo físico y con propiedades uniformes en su estructura y morfología. Por otra parte las celdas solares montadas sobre laminas flexibles tiene la ventaja de ser enrollada sobre un estructura adecuada y en ese caso, el costo del soporte podría ser eliminado. Además, se puede elegir un sustrato con el mismo coeficiente de expansión térmica (CET) que la película a depositar (El CET del Mo y el CdTe son  $4.8 \times 10^{-6}$  y  $5.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , respectivamente), con esto se disminuye la tensión entre la película depositada y el sustrato.

## **2.2. El CdTe.**

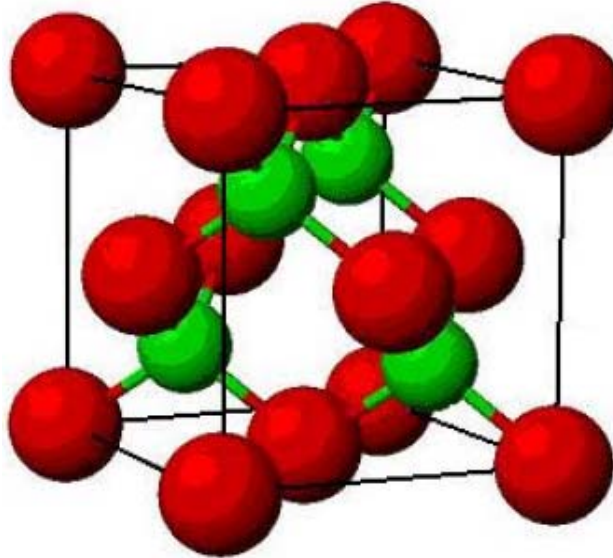
En la última parte de la década de los cincuenta, el Telurio de Cadmio (CdTe), fue uno de los primeros materiales que se depositaron en forma película delgada. El interés en el estudio de este material es debido a que CdTe cuenta con una eficiencia teórica de aproximadamente 27% [1] (esta eficiencia es calculado en función de su banda prohibida de energía), además tiene una banda directa con un alto coeficiente de absorción.

A temperatura ambiente, las películas de CdTe preparadas por evaporación presentan una estructura cúbica, con conductividad tipo p, al depositar por el mismo método a altas temperaturas se obtiene una estructura tipo hexagonal. Las películas elaboradas por electrodeposición muestran una fuerte adherencia y buena cristalización aún sin recocido, en este caso el CdTe se presenta en estructura tipo zinc blenda, con una constante de red de 6.481 Å. Las películas de CdTe

depositadas por CSS, presentan conductividad tipo p, grandes tamaños de grano y las películas son preparadas en 5 o 6 minutos con espesores de 3 a 4  $\mu\text{m}$ . Su brecha de energía es de aproximadamente 1.49 eV a 300 K y de 1.606 eV a 0 K; presenta un alto coeficiente de absorción ya que la luz solar es absorbida completamente en 1-2  $\mu\text{m}$  de espesor del material. Otras propiedades importantes se presentan en la tabla 2.1. En la figura 2.2, se presenta el diagrama de la estructura zinc blenda del CdTe. La estructura zinc blenda consiste de dos redes cúbicas centrada en las caras, interpenetradas una en la otra y desplazadas a lo largo del eje [111] por  $(\frac{1}{4}a, \frac{1}{4}a, \frac{1}{4}a)$ , siendo  $a$  la constante de red.

**Tabla 2.1.** Propiedades del CdTe [4,14].

Movilidad a 300 K	1050 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ para electrones y 100 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ para huecos
Masa efectiva $m^*/m$	0.10 para electrones y 0.12 para huecos
Contante dieléctrica $\epsilon_s / \epsilon_0$	10.2
Densidad	5.85 $\text{g}/\text{cm}^3$
Modulo de Young	3.710 <sup>11</sup> $\text{dyne}/\text{cm}^2$
Coef. de expansión térmica	5×10 <sup>-5</sup> /K
Calor específico	0.21 J/gK
Coeficiente de absorción, $\alpha$	6×10 <sup>4</sup> $\text{cm}^{-1}$ , para 0.6 $\mu\text{m}$
Afinidad electrónica	4.28 eV
Conductividad Térmica (25 °C)	0.06 W/cmK



**Fig.2.2.** Disposición de los átomos de cadmio, en verde, (esferas pequeñas) y de telurio, en rojo, en el CdTe con estructura Zinc Blenda.

La celda unitaria de la estructura zinc blenda contiene dos moléculas, es decir cuatro átomos, cada átomo está rodeado por cuatro átomos del otro elemento, situados en la esquina de un tetraedro. Los átomos de cadmio en cualquiera de los planos [111] están ligados a un solo átomo de telurio en la dirección  $\langle 111 \rangle$  y tres átomos de telurio en la dirección opuesta. Las coordenadas de los átomos de telurio son:  $000$ ,  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ , mientras que las posiciones de los átomos de cadmio son:  $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$ ,  $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$ ,  $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$ .

El enlace químico en los compuestos II-VI, en particular en el CdTe, se caracteriza por corresponder a un estado intermedio entre el enlace iónico de los compuestos I-VII y el enlace covalente de los semiconductores del grupo IV. Por medio del parámetro  $f_i$  se define el grado de ionicidad. Los límites  $f_i = 1$  y  $f_i = 0$  corresponden a enlaces completamente iónico y covalente, respectivamente. Los valores de  $f_i$  para los compuestos del II-VI fluctúan entre 0.5-0.9.

En el tratamiento hecho por Phillips [15] para establecer una escala de ionicidad en compuestos II-VI se ha determinado que el CdTe tiene enlaces que son 71.7% iónicos, el cual representa el valor más alto dentro de los calcógenos de Cd y Zn.

Chelikovsky y Cohen [16] calcularon las densidades de carga en función de la posición, para la celda unitaria de CdTe, usando funciones de onda determinadas a partir de cálculos de estructura de bandas por el método de pseudo potencial no-local, encontrándose que gran parte de la carga electrónica está concentrada cerca del átomo de telurio. Para este cálculo el método ajustó sus parámetros a valores experimentales de reflectividad y foto emisión de rayo X.

### **2.3. El CdS.**

El sulfuro de cadmio (CdS) es un semiconductor del grupo II-IV con brecha directa de energía igual a 2.42 eV a temperatura ambiente. Su mayor aplicación tiene lugar como capa ventana en las celdas solares de CIGS y CdTe. Puede existir en dos modificaciones fundamentales: hexagonal (wurzita) y cúbica (zinc blenda). La fase hexagonal es la más estable, sin embargo puede crecer en dos fases dependiendo de los parámetros de depósito. Por ejemplo el CdS depositado por baño químico (BQ) es usualmente de fase cúbica y/o hexagonal, mientras que el depositado por CSS presenta fase hexagonal.

Las propiedades de las películas depositadas se diferencian de las propiedades del monocristal, debido básicamente a los defectos en el cristal. Los defectos son usualmente por imperfecciones intrínsecas (defectos nativos) y las imperfecciones extrínsecas (átomos de impurezas). Se conocen varios tipos de defectos nativos, tales como vacancia de cadmio o azufre y, azufre y cadmio intersticial. La vacancia de azufre determina el tipo de conductividad n. En su preparación se han utilizado una amplia gama de métodos tales como: CSS, BQ, electrodeposición y depósito por vapor físico, entre otros.

### **2.4. Tratamiento postdepósito.**

Las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de materiales de película delgada son susceptibles de modificarse mediante tratamientos posteriores a la formación de ellas. Cada compuesto tiene asignada una energía libre de formación, así mismo una energía de disociación; por lo que sí al material se le



somete a una energía externa del orden de estas, es posible ocasionar modificaciones en la estructura sólida, y por consecuencia, obtener cambios en el comportamiento óptico y eléctrico del material.

Existen dos tipos de tratamientos postdeposición, el físico y químico. Los tratamientos térmicos, que forma parte del postdeposición físico, mejoran la cristalinidad del material al aumentar el tamaño de grano y reducir el número de fronteras de grano.

Por lo general las películas de CdTe se tratan térmicamente en un rango de temperatura entre los 350°C y los 500°C durante distintos tiempos de recocido [17,18], en ambientes de oxígeno, nitrógeno, argón, helio e hidrógeno entre otros gases. Sin embargo, el efecto más notable se da en una atmósfera de oxígeno, debido a la incorporación de este elemento a la película, en general ayuda a que la película sea más cristalina sin afectar substancialmente la estequiometría, además los recocidos en un ambiente de oxígeno son esenciales para garantizar el tipo de conductividad (tipo  $p$ ) de las películas de CdTe.

El papel del oxígeno en las películas delgadas de CdTe y su efecto real en la eficiencia de las celdas solares de CdTe/CdS no ha sido completamente entendido. Se ha demostrado que una cantidad pequeña de oxígeno inhibe la interdifusión en la interfase CdTe/CdS mejorando sus características fotovoltaicas. Sin embargo, bajo ciertas condiciones, la presencia de átomos de oxígeno en la red del CdTe podría inducir tensión lo cual puede afectar las propiedades físicas de las muestras y con esto la eficiencia de los dispositivos [19]. A la fecha, la búsqueda de los efectos del oxígeno durante el depósito de las películas de CdTe por CSS se ha enfocado al dopaje que este ejerce sobre las películas.

El tratamiento químico de las películas delgadas de CdTe se realiza en un ambiente con vapor de CdCl<sub>2</sub>, el cual tiene como finalidad mejorar la cristalinidad de las películas. El tratamiento con CdCl<sub>2</sub> acelera el proceso de recristalización y el crecimiento de los granos de las películas tratadas. El CdCl<sub>2</sub> promueve la

activación termoquímica de los átomos en cada capa dando como resultado suficiente movilidad atómica para eliminar defectos y fundir los granos.

Convencionalmente, el tratamiento con  $\text{CdCl}_2$  se realiza a partir de una solución en  $\text{CdCl}_2$ . El  $\text{CdCl}_2$  se disuelve primero en metanol y después es aplicado sobre la superficie del CdTe por inmersión o rociado. Después de la aplicación del  $\text{CdCl}_2$ , la película de CdTe sufre un tratamiento térmico en atmósfera de aire, nitrógeno, helio o vacío a diferentes temperaturas y a distintos tiempos de recocido, durante los cuales las propiedades eléctricas y estructurales son adecuadamente modificadas. Esta técnica parece muy simple en su desarrollo, pero tiene varias desventajas. La mayor desventaja es que no proporciona uniformidad en las propiedades del dispositivo, además este presenta degradación debido a la humedad del medio ambiente.

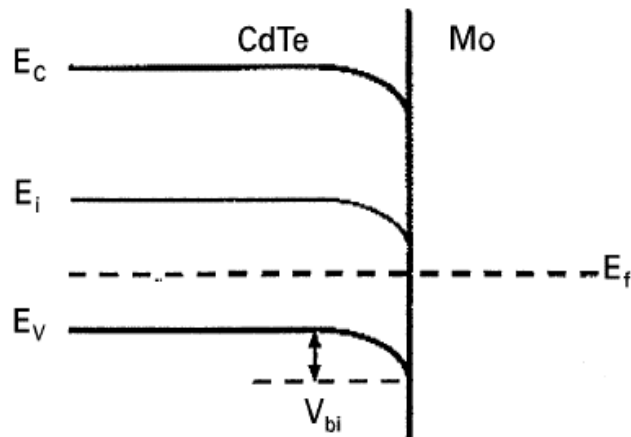
Una alternativa favorable para disminuir los problemas anteriores es realizar el tratamiento térmico en atmósfera de  $\text{CdCl}_2$ . Para esto se utiliza la técnica de CSS de  $\text{CdCl}_2$ . El tratamiento postdeposición en vapor de  $\text{CdCl}_2$  reduce procesos de tiempo debido a que es posible realizar el tratamiento con  $\text{CdCl}_2$  y también el tratamiento térmico, todo esto en un solo paso.

## **2.5. Contacto posterior y frontal.**

### **Contacto posterior.**

Láminas metálicas flexibles de molibdeno son utilizados frecuentemente como contacto posterior en dispositivos fotovoltaicos en configuración sustrato. La afinidad electrónica del CdTe es 4.3 eV y la banda de energía es 1.5 eV, por lo que la función de trabajo del p-CdTe (depende de la concentración de portadores) se encuentra entre 5.05 y 5.8 eV. La función de trabajo del molibdeno es aproximadamente 4.8 eV. Así la unión Mo/p-CdTe forma una barrera tipo Schottky o rectificadora, esto se muestra en la figura 2.3. El contacto rectificante afecta el voltaje de circuito abierto de la estructura CdTe/CdS. La corriente a corto circuito no es afectado significativamente debido a que contacto CdTe-Mo muestra una

pequeña resistencia en dirección directa comparada con la resistencia en serie de la película de CdTe.



**Figura 2.3.** Diagrama de energía para la unión CdTe-Mo.

Durante la operación normal del dispositivo fotovoltaico (en polarización directa bajo iluminación), la concentración de portadores mayoritarios (huecos) se moverá del CdTe al metal (Mo). La función de trabajo del molibdeno es menor que la del CdTe, por lo que existirá una barrera de potencial entre estos materiales. Estos huecos pasarán la barrera de potencial mediante el proceso de emisión termoiónica. La barrera de potencial,  $V_{bi}$ , está dada por la diferencia de las dos funciones de trabajo:  $V_{bi} = W_s - W_m$  ( $W_s$  y  $W_m$  son las funciones de trabajo del semiconductor y el metal, respectivamente).

El tema de contactos con el CdTe es ampliamente discutido por Fahrenbruch [20], Brinkman [21] y Birkmire [22]. Las estrategias principales para superar el problema de la barrera son (a) utilizar la impurificación tipo  $p^+$  para reducir la altura de la barrera o (b) utilizar un semiconductor tipo p como contacto. La impurificación  $p^+$  ha sido efectiva utilizando Cu, es decir en ZnTe:Cu, pero tales contactos son inestables a la difusión del Cu el cual contamina eventualmente la heterounión. El uso de un material de contacto tipo p ha sido explorado para el caso del Te. Se han preparado superficies ricas en telurio por descapado químico

antes de la deposición de otros materiales del contacto. Aunque las superficies ricas en Telurio pueden ser preparadas utilizando Bromo en Metanol y  $\text{HNO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ , se prefiere el último porque da contactos más confiables [23]. Las superficies ricas en Te son susceptibles a la oxidación  $\text{TeO}_2$  [24] y algunos grupos utilizan un agente de reducción antes del tratamiento adicional para eliminarlo [25]. La oxidación del Te o del CdTe en sí mismo debajo del metal se ha mostrado que puede ser el mecanismo por el cual ocurre la degradación del contacto vía la formación de una estructura del tipo MIS [26]. La tabla 2.2 muestra las diferentes materiales que se pueden utilizar para facilitar el efecto túnel.

Niles [27] por su parte presenta un estudio de fotoemisión de la interfase Te/CdTe. El mínimo de la banda de valencia del Te resultó ser una función del espesor de la capa de Te. La minimización de la barrera Schottky hasta un valor alrededor de 0.26 eV podría ser alcanzado si se utilizaran capas gruesas de Te que pudiera asumir su conductividad nativa de tipo p; las capas más finas son dominadas por los estados de interfaz y son de tipo n con barreras altas.

**Tabla 2.2.** Materiales que forman un pseudo-contacto ohmico con el CdTe.

Contacto	Función de trabajo (eV)	Barrera de potencial con el CdTe (eV)
Pt	5.65	0 – 0.15
Au	5.12	0 – 0.68
Pd	5.1	0 – 0.70
ZnTe	5.3-5.7	0- 0.1
Ni	5.15	0 – 0.65
Cu	4.6	0.55 – 1.2
Te	4.96	0.2 – 0.95

### **Contacto frontal.**

El contacto frontal nos proporciona un contacto con la capa ventana de CdS, este debe ser altamente conductor y transparente a la radiación solar. Es deseable que el material utilizado como contacto frontal posea una resistencia cuadrada alrededor de  $5-10 \Omega/\square$  y la transmitancia óptica en el rango visible sea  $>90\%$ . Los materiales utilizados son el  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  (ITO),  $\text{ZnO:Al}$  y el  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$  (CTO). Muchos laboratorios de investigación prefieren trabajar con el óxido conductor transparente (TCO) optimizado en sus propios laboratorios en pequeñas áreas y evitan utilizar los producidos comercialmente. Por ejemplo en la celda de Britt de un  $15.8\%$  [28] tenía  $\text{SnO}_2$  producidos por MOCVD, mientras que el dispositivo de Aramoto con  $16\%$  de eficiencia [29] tenía ITO depositado por pulverización catódica reactiva.

### **2.6. Estado actual de la celda CdTe/CdS.**

Heterouniones basados en CdTe han sido considerados para su uso en celdas solares desde 1960. El CdTe puede ser depositado por diferentes técnicas, tales como: electrodeposición, sublimación por espacio cercano (CSS), Screen Printing y depósito por vapor físico (PVD). En todas estas técnicas se han encontrado eficiencias que exceden del  $12\%$  [30]. La banda de energía óptima ( $1.45 \text{ eV}$ ) y su alto coeficiente de absorción hacen del CdTe un material atractivo para los dispositivos fotovoltaicos baratos del futuro. Hasta el momento se han obtenido eficiencias de hasta  $16.4\%$  [31] en celdas solares de este tipo. Todo este trabajo ha traído a algunas compañías a establecer plantas de producción, como Antec Solar ( $10\%$  de eficiencias en módulos de  $86 \text{ cm}^2$ ), Matsushita ( $8.7\%$  de eficiencias en módulos de  $1200 \text{ cm}^2$ ), First Solar ( $9\%$  de eficiencia en módulos de  $55$  a  $60 \text{ W}$ ) y plantas de preproducción de BP Solares ( $10.2\%$  de eficiencias en módulos de  $706 \text{ cm}^2$ ).

## CAPITULO III

### Técnicas de caracterización y desarrollo experimental.

#### 3.1 Técnicas de caracterización.

##### 3.1.1 Caracterización estructural.

La primera caracterización que se realizó a las películas depositadas fue la estructural, para ello se utilizó la difracción de rayos X.

La difracción de Rayos X es una de las técnicas más utilizadas para el estudio de los sólidos y en particular de los semiconductores, una de sus principales ventajas es que la prueba es no destructiva. Su utilidad fundamental es la información que proporciona acerca de la fase cristalina de la muestra, identificación de la estructura cristalina, tamaño de grano, defecto de red, tensión de la película depositada, entre otros.

El principio de operación de la difracción de rayos X está regido por la ley de Bragg [32]:

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad 3.1$$

La ecuación anterior 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 [33].

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 [29]. Estas líneas se originan debido al paso de electrones de capas internas del átomo a estados de mayor energía, pero que regresará a su estado base emitiendo rayos X, liberando de esa forma la energía excedente.

Un potencial eléctrico (V) entre el cátodo y el ánodo de un tubo de rayos X, permite que los electrones adquieran una energía  $V_e$  al llegar al ánodo, siendo  $e$  la magnitud de la carga electrónica. La energía de rayos X es aquella cuando  $h\nu$  es igual a  $V_e$  [34], o sea:

$$V_e = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad 3.2$$

donde  $h$  es la constante de Planck ( $6.626 \times 10^{-34}$  J-s) y  $c$  es la velocidad de la luz ( $3 \times 10^8$  m/s). La magnitud de onda más corta de los rayos que se puede producir es:

$$\lambda = \frac{hc}{V_e}. \quad 3.3$$

### **Parámetro de red.**

Este cálculo se puede llevar a cabo a partir de los resultados de difracción de rayos X y tomado en cuenta que las muestras de CdTe presentan una fase cúbica tipo zinc blenda. Para un sistema cúbico el parámetro de red está dado por:

$$a_i = (d_i) [h^2 + k^2 + l^2]^{\frac{1}{2}}, \quad 3.4$$

donde  $i$  representa el plano (hkl);  $a_i$ , es el parámetro de red en el plano  $i$ ;  $d_i$ , es la distancia interplanar en el plano  $i$  (proporcionado por los análisis de rayos X) y (hkl) son los índices de Miller.

De la ecuación (3.4) podemos observar que para cada plano (hkl) obtenemos un valor del parámetro de red. Un método para el refinamiento del parámetro de red es el de Nelson-Taylor [35,36].

El método consiste en obtener un parámetro de refinación,  $f(\theta)$ , en cada ángulo ( $\theta$ ) donde aparezca uno de los planos. El parámetro de refinación está dado por:

$$f(\theta) = \frac{\cos^2(\theta)}{\sin(\theta)} + \frac{\cos^2(\theta)}{\theta}. \quad 3.5$$

El parámetro de red refinado se obtiene al graficar  $a_{(hkl)}$  en función de  $f(\theta)$ . De esta gráfica podemos obtener la ecuación de recta dado de la siguiente forma:

$$a_{(hkl)}(f(\theta)) = mf(\theta) + a_{ref}, \quad 3.6$$

donde  $a_{Ref}$  es el parámetro de red refinado y  $m$  la pendiente de la recta.

### **Esfuerzo y deformación.**

Películas depositadas sobre sustratos de vidrio, acero inoxidable, molibdeno, etc., presentan esfuerzo o tensión, esto se presenta entre la película depositada y el sustrato.

La tensión surge en las películas durante el depósito de las mismas o en los diferentes tipos de tratamientos (térmicos y químicos). El esfuerzo afecta a las propiedades mecánicas de la película, la estabilidad de la microestructura, la adhesión entre la película y el sustrato, así como las propiedades optoelectrónicas. Para determinar la tensión es necesario primero el cálculo de la deformación,  $\varepsilon$ , de la película, lo cual está dado por la ecuación siguiente [37]:

$$\varepsilon = \frac{(d - d_0)}{d_0} = \frac{(a - a_0)}{a_0}, \quad 3.7$$

donde  $d$ , es la distancia interplanar;  $d_0$ , es la distancia interplanar de la película libre de esfuerzo;  $a$ , es la constante de red (calculado en la parte (3.1.1) y  $a_0$ , es la constante de red de la película libre de esfuerzo.

Tomando en cuenta los valores obtenidos de la deformación es posible calcular el esfuerzo,  $\sigma$ , mediante la relación siguiente [37]:

$$\varepsilon = \frac{d - d_0}{d_0} = \sigma \left( \frac{2s_{11} + 4s_{12} + s_{44}}{3} + \frac{s_{44}}{2} \sin^2 \psi \right), \quad 3.8$$

donde  $\psi=0$ ,  $S_{11}= 4.27 \times 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/dyn,  $S_{12} = -1.73 \times 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/dyn y  $S_{44} = 5 \times 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/dyn [38], son las constantes elásticas del CdTe.



### **Orientación preferencial y coeficiente de textura.**

Los estudios de estructura cristalina y orientación preferencial de las películas de CdTe depositadas por CSS son investigados a partir de los análisis de difracción de rayos X.

El coeficiente de textura, TC, de una película policristalina en la dirección del plano (hkl) puede ser descrita utilizando la expresión siguiente [39]:

$$TC_i = \frac{I_i / I_{0i}}{(1/N) \sum_N I_i / I_{0i}}, \quad 3.9$$

donde  $i$  representa el plano (hkl);  $TC_i$  es el coeficiente de textura en el plano  $i$ ;  $I_i$  es la intensidad de la muestra en el plano  $i$ ;  $I_{0i}$ , es la intensidad estándar correspondiente a la película libre de tensión;  $N$ , es el número de planos que se analizan y (hkl) son los índices de Miller. La ecuación (3.9) muestra la orientación preferencial de cada plano. Si el valor  $TC_i$  es menor que la unidad indica que la orientación preferencial es distinta al plano  $i$ . Para planos  $i$  con valores de  $TC_i$  mayores que la unidad indica que existe orientación preferencial en esa dirección. En el caso de que  $TC_i=N$ , establece que todos los granos están orientados en la dirección  $i$ , normal al sustrato.

Una forma precisa de calcular la orientación preferencial de las películas es calculando la desviación estándar de los valores de TC para cada plano de difracción. La desviación estándar,  $\sigma$ , de los valores de TC es descrita por la ecuación siguiente [40]:

$$\sigma = \left[ \frac{1}{N} \sum_N (TC_{(hkl)})^2 - 1 \right]^{1/2}. \quad 3.10$$

#### **3.1.2. Caracterización Morfológica.**

Para realizar la caracterización morfológica superficial se utilizó el microscopio electrónico de barrido (SEM, siglas en inglés). El microscopio electrónico de barrido, es una herramienta importante para conocer la morfología de las películas

depositadas; se puede estimar también la influencia 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 se producen 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 está analizando. El haz de electrones puede ser capaz de tener energías desde cientos de electron volt (eV) hasta los 35 KeV. Los electrones se proyectan sobre la superficie de la película perdiendo velocidad y por consiguiente energía, la cual es transferida ya sea a la red cristalina del material o hacia un detector de rayos X, donde se registran todas las dispersiones aleatorias. Estas dispersiones son proporcionadas a la superficie del material, obteniendo lo que se conoce como una micrografía por SEM.

### ***3.1.3. Espectroscopia Electrónica Auger.***

La espectroscopia electrónica Auger es la técnica más ampliamente usada para estudios de la composición de la superficie en sólido. Permite detectar todos los elementos, excepto el hidrógeno y el helio, con una sensibilidad hasta 0.1 por ciento de monocapa atómica y es posible cuantificar la concentración relativa de elementos presentes con un error (que depende de varios factores) típico del 20%. Como fuente de excitación se usa un haz de electrones, aunque también se pueden usar iones o rayos X, con energía entre 1000 y 5000 eV y la medición se hace a través de la colección y análisis por energía de los electrones que surgen de la muestra como resultado de dicha excitación. Entre los electrones colectados, están los que provienen de la transición atómica Auger, la cual ocurre a ciertas energías características para cada elemento. El proceso Auger requiere que se ionice el nivel interno de un átomo, después de lo cual otro electrón de un nivel superior (menos ligado) puede desexcitar al átomo y entregar la diferencia de energía a un tercer electrón, que es llamado electrón Auger, y que puede ser expulsado al vacío sin pérdida de energía. Los electrones que provienen de las

transiciones Auger se realizan del resto de los electrones mediante la derivada del espectro; para cuantificarlos se comparan las amplitudes correspondientes a los diferentes elementos y se consideran las sensibilidades relativas tomadas de materias patrones. Se pueden obtener también perfiles de concentración como función de la profundidad bombardeando la superficie simultáneamente con un haz iónico, generalmente se utiliza el  $\text{Ar}^+$ , con energía entre 500 y 2000 eV, lo cual remueve de una manera secuencial el material de la superficie y permite ir analizando la nueva superficie.

### 3.1.4 Caracterización eléctrica.

#### Resistividad.

La resistividad,  $\rho$ , es importante no solo para el caso de un material semiconductor sino también para los dispositivos semiconductores. La resistividad depende de la densidad de los electrones y huecos,  $n$  y  $p$ , y de las movilidades de los electrones y huecos  $\mu_n$  y  $\mu_p$  de acuerdo a la relación:

$$\rho = \frac{1}{q(n\mu_n + p\mu_p)} \quad 3.11$$

La resistividad puede ser calculada a partir de la medición de la densidad de portadores y la movilidad. Para materiales extrínsecos en los cuales la densidad de portadores mayoritarios es mucho mayor que la de minoritarios, es suficiente conocer la densidad de portadores mayoritarios y la movilidad de los portadores mayoritarios.

La técnica de las cuatro puntas es el método más utilizado para la medición de la resistividad de los semiconductores. Esta medición es una medición absoluta sin la necesidad de utilizar otros recursos para la calibración.

La prueba de las dos puntas es el método más sencillo de implementar, porque se necesitan solamente dos puntas, pero la interpretación de los resultados es más difícil. Por ejemplo si consideramos un arreglo de dos puntas en las cuales cada una sirve como sensores de voltaje y de corriente. La resistencia total  $R_T$  entre las dos puntas esta dada por:

$$R_T = \frac{V}{I} = 2R_P + 2R_C + 2R_{SP} + R_S \quad 3.12$$

donde  $R_P$  es la resistencia de la punta,  $R_C$  es la resistencia de contacto entre las puntas y el semiconductor,  $R_{SP}$  es la resistencia extendida debajo de cada punta y  $R_S$  es la resistencia del semiconductor.

La medición de la resistividad no es tan evidente para los semiconductores depositados en forma de películas en sustratos conductores. Pueden darse los siguientes casos:

- El sustrato conductor forma un contacto ohmico con el semiconductor. En ese caso se utiliza la prueba de las dos puntas en la configuración de "Sándwich" M/S/M. De esta manera la curva I-V en polarización directa e inversa darán una línea recta simétrica. La resistividad se determina por la pendiente de dicha recta mediante la relación:

$$\rho = \frac{\partial V}{\partial I} \frac{A}{d}, \quad 3.13$$

donde  $A$  es el área del electrodo y  $d$  es el espesor de la película.

- El sustrato forma un contacto rectificador (la curva I-V no es simétrica) o la resistencia del contacto es alta. En este caso el método de los dos electrodos falla. Este es el caso más frecuente.

Existen dos posibles soluciones en este caso cada una con sus propias limitaciones.

1. Las películas semiconductoras se despegan del sustrato (mediante una cinta adhesiva o algún pegamento). La medición de la resistividad se hará utilizando la prueba de las cuatro puntas (Van der Paw). Esta tiene limitaciones serias si la película semiconductoras presenta buena adherencia, en este caso se tendría que aplicar gran fuerza a la película, transfiriendo de esta manera cierta tensión.
2. Si la resistividad cuadrada del sustrato es de un orden de magnitud mayor que la resistividad del semiconductor, se podría considerar el

substrato como un aislante y utilizar la prueba de las 4 puntas. La limitante esta dada en la necesidad de un área grande con alta resistividad.

La resistividad puede ser calculada por las siguientes expresiones:

- Si  $d > s$

$$\rho = 2s\pi \frac{V}{I} \quad 3.14$$

- Si  $d < s$  (película delgada)

$$\rho = 2d\pi \frac{V}{I} \ln 2 = 4.5324d \frac{V}{I} \quad 3.15$$

y la resistividad  $\rho_s$  será  $\rho_s = \rho/d$

En el caso que no se cumplan las condiciones antes mencionadas se necesita un factor de corrección apropiado [41].

### **El efecto termoeléctrico para determinar el tipo de conductividad.**

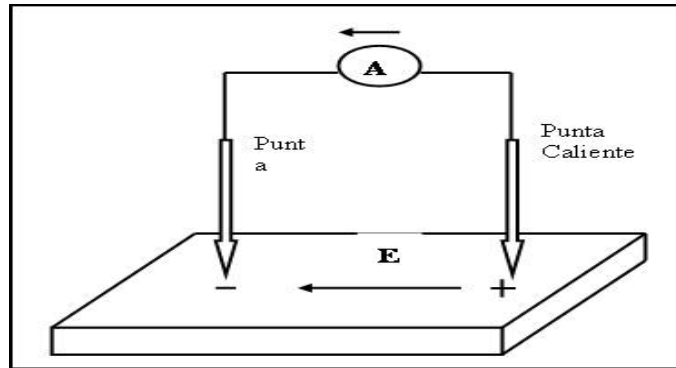
Tradicionalmente es utilizado el efecto Hall para determinar el tipo de conductividad de un semiconductor a través del signo de la constante de Hall. El tipo de conductividad de un semiconductor también puede ser determinados tales como electroquímicos y por el llamado método de la punta caliente o de la prueba termoeléctrica, a partir del voltaje de Seebeck generado por un gradiente de temperatura.

Si tenemos dos electrodos sobre un semiconductor, uno caliente y el otro frío, el gradiente térmico produce una corriente en el semiconductor como se ilustra en la figura 3.1, para el caso de un semiconductor de conductividad tipo n.

Las corrientes de portadores mayoritarios para materiales tipo n y p son respectivamente:

$$J_n = -qn\mu_n P_n \frac{dT}{dx} \text{ y } J_p = -qp\mu_p P_p \frac{dT}{dx}, \quad 3.16$$

donde  $P_n < 0$  y  $P_p > 0$  son el poder termoeléctrico diferencial para electrones y huecos respectivamente.



**Figura 3.1.** Arreglo típico para determinar el tipo de conductividad por el método de las puntas fría y caliente.

Como se ilustra en la figura 3.1, el electrodo de la derecha está caliente y el de la izquierda frío,  $dT/dx > 0$  y la corriente electrónica en un semiconductor tipo n fluye de izquierda a derecha. Los electrones que fluyen de la punta caliente a la fría crean un campo eléctrico que se opone a la difusión. Este campo eléctrico produce un potencial detectable por un voltímetro con lo cual puede ser determinado el signo del portador mayoritario. Un razonamiento análogo se puede hacer en el caso de un semiconductor tipo p.

### ***Densidad de portadores.***

La densidad de portadores se determina a partir de la medición de capacitancia-voltaje (C-V). La técnica de C-V se basa en el hecho de que el ancho de la región de carga espacial en una unión semiconductor polarizada inversamente, depende del voltaje aplicado a la misma. El ancho de la región de carga espacial se evalúa a partir de la ecuación de Poisson [13]:

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = - \frac{\rho(x)}{\epsilon} . \quad 3.17$$

Con las condiciones de frontera ( $x = 0$  en el borde de la zona de carga espacial,  $W$  el ancho de dicha zona):

$$\rho(x) = qN \quad 0 < x < w \quad 3.18$$

$$\rho(x) = 0 \quad x > W \quad 3.19$$

$$\frac{dV}{dx} = 0 \quad x > W, \quad 3.20$$

de aquí:

$$E = \frac{qN}{\varepsilon} (W - x) \quad 3.21$$

$$V = \frac{qN}{\varepsilon} \left( dx - \frac{1}{2} x^2 \right) \quad 3.22$$

$$E_{MAX} (x = 0) = \frac{qN}{\varepsilon} W . \quad 3.23$$

El área bajo la curva de E(x) nos da la variación total de V, de donde se obtiene:

$$V_0 = \frac{1}{2} W E_{MAX} , \text{ que es conocido como el voltaje de difusión.}$$

Sustituyendo  $E_{MAX}$  en  $V_0$ :

$$W = \left( \frac{2 \varepsilon}{qN} V_0 \right)^{\frac{1}{2}} . \quad 3.24$$

Si se polariza la unión inversamente:  $V_0 \rightarrow V_0 - V$ , donde V es el voltaje aplicado. Por lo que:

$$W = \left( \frac{2 \varepsilon}{qN} (V_0 - V) \right)^{\frac{1}{2}} , \quad 3.25$$

donde N es la concentración de impurezas ionizadas ( $N = N_A$  ó  $N_D$  ó  $N = N_A - N_D$ );  $\varepsilon$  es la constante dieléctrica del semiconductor ( $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$ ) y V es el voltaje aplicado.

$$\frac{dE}{dx} = \frac{\rho(x)}{\varepsilon} \Rightarrow dE = \frac{\rho(x)}{\varepsilon} dx = \frac{dQ}{\varepsilon} , \quad 3.26$$

donde  $dQ$ , es la carga por unidad de área.

Además:

$$dV = (dE) W = \frac{dQ}{\varepsilon} W \quad 3.27)$$

y

$$C = \frac{dQ}{dV} . \quad 3.28$$

Por lo que se obtiene:

$$C = \frac{\varepsilon}{W} = \left[ \frac{qN \varepsilon}{2(V_0 - V)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{ó} \quad \frac{1}{C^2} = \frac{2}{qN \varepsilon} (V_0 - V) \quad 3.29$$

De esta expresión se tiene:

$$\frac{d\left(\frac{1}{C^2}\right)}{dV} = \frac{-2}{qN \varepsilon} . \quad 3.30$$

Es decir que a partir de un gráfico de  $1/C^2$  en función de  $V$ , puede calcularse  $N$ . Utilizando la relación  $1/C^2-V$  se observa que la pendiente,  $m$ , de la recta que une los puntos está dado de la siguiente manera:

$$m = \frac{2}{q \varepsilon_s N_B} . \quad 3.31$$

De la ecuación anterior se obtiene que la concentración de portadores, dado por:

$$N_B = \frac{2}{q \varepsilon_s m} . \quad 3.32$$

Para la medición de la curva capacitancia-voltaje es necesario la implementación de dispositivos Schottky. En este tipo de dispositivos la unión entre el semiconductor y el metal es rectificante. Para lograr este contacto, conocido también como barrera de Schottky, deben tenerse en cuenta las funciones de trabajo del metal y del semiconductor: Para un semiconductor tipo-n, habrá rectificación si  $f_M > f_{sc}$ , donde  $f_M$  y  $f_{sc}$  representan las funciones de trabajo del metal y el semiconductor respectivamente. En el caso de un semiconductor tipo-p la condición de rectificación es contraria:  $f_M < f_{sc}$ .

### 3.1.5. Caracterización óptica.

Lo atractivo de la caracterización óptica es que es una técnica no destructiva y no contaminante. Una reseña general de las mediciones ópticas se muestra en la referencia [42,43].

Las mediciones ópticas pueden dividirse en tres categorías:



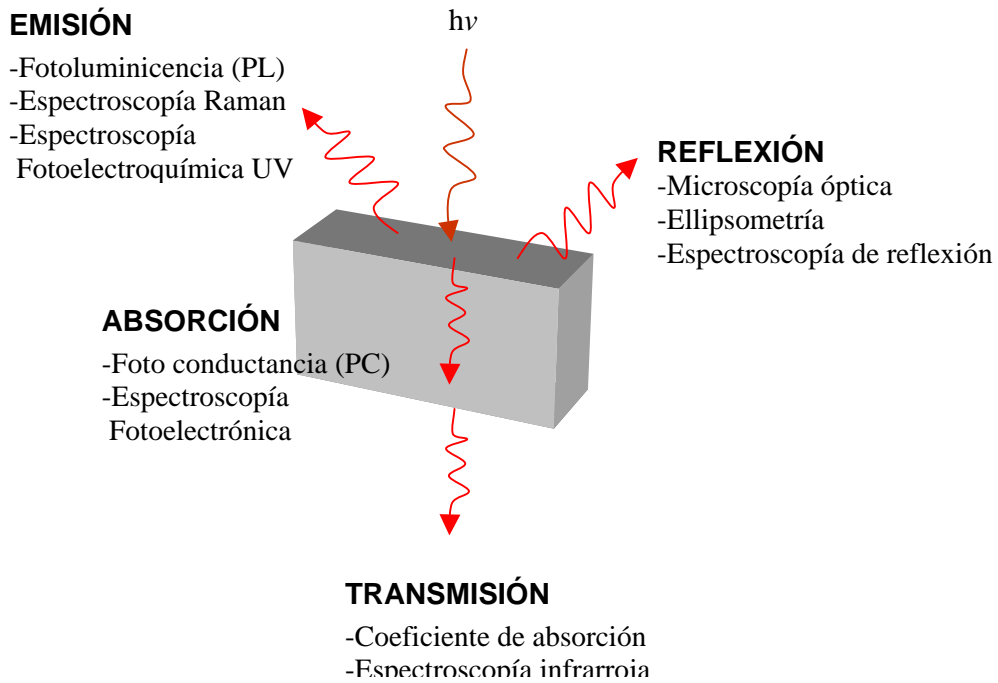
1. Mediciones fotométricas: se mide la **amplitud** de la onda reflejada o transmitida
2. Mediciones interferométricas: se mide la **fase** de la onda reflejada o transmitida
3. Mediciones polarizométricas: se mide la **elipticidad** de la onda reflejada

En la figura 3.2 se resumen todas las técnicas ópticas de caracterización [42], la luz puede ser reflejada, absorbida, emitida o transmitida.

Las mediciones ópticas se realizan en el rango del espectro desde el ultravioleta hasta el infrarrojo lejano. Una de las relaciones más usadas es la siguiente:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1.2397}{\lambda(\mu m)} eV, \quad 3.33$$

donde E es la energía del fotón, H la constante de Plank,  $\nu$  la frecuencia de la onda, c la velocidad de la luz y  $\lambda$  la longitud de onda.



**Figura 3.2.** Técnicas de caracterización óptica.

No es el objetivo de este trabajo analizar cada una de las técnicas de caracterización óptica sino que solo analizaremos las que utilizaremos el caso de la transmisión y la reflexión.

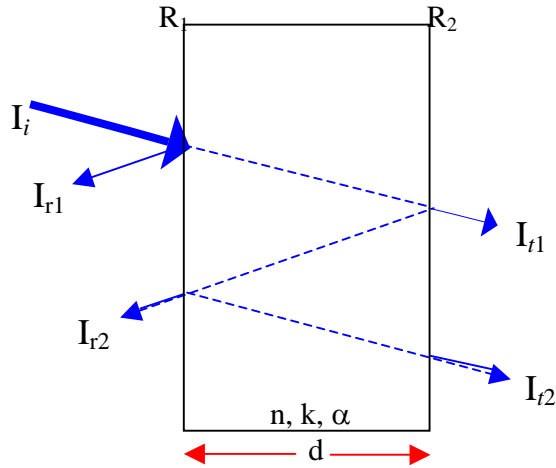
La transmisión óptica o mediciones de absorción es una medición rutinaria para la determinación del coeficiente de absorción de las películas semiconductoras.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de luz de intensidad  $I_i$  sobre la muestra a analizar y medir la intensidad de la luz transmitida  $I_t$  en función de la longitud de onda. La muestra es caracterizada por los coeficientes de reflexión  $R_1$  y  $R_2$ , el coeficiente de absorción  $\alpha$ , el índice de refracción complejo ( $n$ ,  $-k$ ) y el espesor de la muestra  $d$ . En la figura 3.3 se muestra una representación esquemática de dicha técnica. La luz de intensidad  $I_i$  y longitud de onda  $\lambda$  incide por la parte izquierda de la muestra. La luz transmitida  $I_t$  puede ser medida absolutamente o la relación de la transmitida con la incidente dada por la siguiente expresión [42,44].

$$T = \frac{I_t}{I_i} = \frac{(1 - R_1)(1 - R_2)e^{-\alpha d}}{1 + R_1R_2e^{-2\alpha d} - (2\sqrt{R_1R_2})(e^{-\alpha d} \cos \varphi)} \quad 3.34$$

donde

$$\varphi = \frac{4\pi n_1 d}{\lambda} \quad 3.35$$



**Figura 3.3.** Transmitancia y reflectancia en una película semiconductor.

Para muestra simétrica  $R_1=R_2=R$

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 + R^2 e^{-2\alpha d} - 2R(e^{-\alpha d} \cos \varphi)}, \quad 3.36$$

donde  $R$  es la reflectancia dada por

$$R = \frac{(n_0 - n_1)^2 + k_1^2}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2} \quad 3.37$$

El coeficiente de absorción estará dado por:

$$\alpha = \frac{4\pi k_1}{\lambda} \quad 3.38$$

El coeficiente de absorción puede ser usado para determinar la brecha de energía del semiconductor. La ecuación 3.36 puede ser simplificada a la forma

$$T = \frac{(1 - R)^2}{e^{\alpha d} - R^2 e^{-\alpha d}} \quad 3.39$$

y el coeficiente de absorción

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln(\beta + (\beta^2 + R^2)^{\frac{1}{2}}) \quad 3.40$$

siendo

$$\beta = \frac{(1 - R)^2}{2T}$$

### 3.2. Desarrollo experimental.

#### 3.2.1. Deposito de CdTe por CSS.

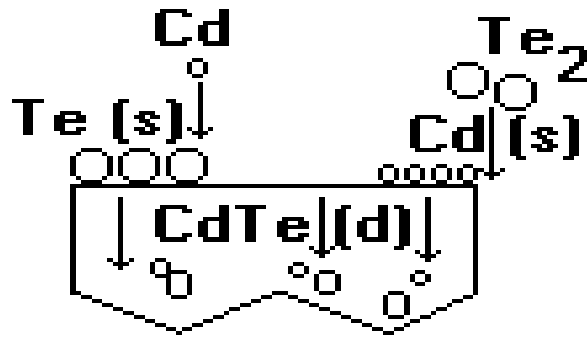
Películas delgadas policristalinas de CdTe son depositadas sobre sustratos de vidrio, acero inoxidable, molibdeno y grafito por la técnica de sublimación por espacio cercano a través de la combinación directa de cadmio y telurio en atmósfera de hidrogeno, helio, oxigeno o nitrógeno. La combinación directa de vapores de cadmio y telurio sobre la superficie del sustrato, la cual se encuentra a altas temperaturas, es una técnica conveniente para el depósito de películas de CdTe [18]. La velocidad de deposito del CdTe es determinado por el grado de sobresaturación del Cd y Te en la superficie del sustrato. La reacción de composición, así como la temperatura del sustrato son parámetros importantes que determinan la velocidad de depósito del CdTe. Algunos autores reportan que la resistividad eléctrica de las películas de CdTe es función de la reacción de composición. Las películas depositadas por este método son de tipo p si la relación molar Te/Cd es mayor que 1, y es tipo n si la relación molar es menor a 1 [45].

El deposito de películas de CdTe por CSS esta basado en la reacción reversible de disociación del CdTe a altas temperaturas [46]:



En esta técnica, CSS, los vapores de Cd y Te<sub>2</sub> son transportados a un sustrato que se mantiene a una temperatura más baja que la fuente. A la temperatura del sustrato, la fuente de gas esta sobresaturado causando vapores de Cd y Te<sub>2</sub> para reaccionar y formar el CdTe. El grado de sobresaturación y la velocidad del material entregado a la superficie del sustrato determina la velocidad de depósito. La figura 3.4, describe los posibles mecanismos de reacción que pueden ocurrir en el crecimiento de películas semiconductoras de

CdTe. En la práctica, para sustratos a 500 °C y velocidades de deposición de 5  $\mu$ /min las películas depositadas son de una sola fase de CdTe.



**Fig. 3.4.** Posible mecanismo de reacción que se presenta en el depósito de CdTe.

El proceso de transporte de CdTe de la fuente al sustrato tiene las siguientes limitantes:

- La convección natural.
- Difusión.
- Cinética de evaporación.
- Cinética de condensación o cinética de reacción.
- CdTe.

Basados en el análisis teórico de las propiedades térmicas del sistema, el gas entre la fuente y el sustrato puede ser considerado como un flujo inmóvil, eliminando con ello la convección natural como un posible mecanismo limitante para el transporte de CdTe.

Para el crecimiento de películas en un ambiente inerte tal como He y Ar, el proceso de transportes es simplificado a procesos involucrando evaporación de la fuente, difusión a través del espacio del gas y condensación en el sustrato. La máxima energía libre de Gibbs disponible para llevar a cabo este proceso es la

diferencia entre la energía libre del CdTe (s) de la temperatura en la fuente,  $T_{so}$ , y la temperatura del sustrato,  $T_{sub}$ . Esta energía debe ser dividida entre estos tres procesos tal que las velocidades de evaporación, difusión y condensación sean iguales (en el caso que la eficiencia de transporte sea de 100%).

En el caso del equilibrio sólido-vapor entre la fuente y el sustrato, la energía total,  $\Delta G$ , disponible para el proceso de difusión, es equivalente a la  $\Delta G$  requerida para los procesos de evaporación y condensación, estos dos procesos son relativamente pequeños a la  $\Delta G$  total.

El equilibrio entre la fuente y sustrato se describe por la reacción [47]:



en el cual la energía libre de Gibbs esta dado por [47]:

$\Delta G_{CdTe} = +68.64 - 44.94 \times 10^{-3} T$  kcal/mol produciendo las constantes de equilibrio entre la fuente y sustrato:

$$K(0) = P_{Cd}(0)P_{Te_2}^{1/2}(0) = \exp\left[\frac{-\Delta G_{CdTe}(T_{so})}{RT_{so}}\right] \quad 3.43$$

$$K(h) = P_{Cd}(h)P_{Te_2}^{1/2}(0) = \exp\left[\frac{-\Delta G_{CdTe}(T_{sub})}{RT_{sub}}\right]. \quad 3.44$$

Las posibles causas que pueden modificar las variables limitantes del proceso de transporte son la separación que existe entre la fuente y el sustrato, así como la temperatura de la fuente en la cámara de depósito, entre otros.

La influencia del espacio entre fuente-sustrato en la velocidad de crecimiento de las películas en diferente tipo de atmósfera ha sido estudiado por diferentes autores. Unos de los primeros reportes fue hecho por Anthony [47] y colaboradores, el cual encontró que al disminuir la separación entre la fuente y sustrato aumenta la velocidad de depósito, obteniendo valores 5 y 18  $\mu\text{m/hr}$  a una separación de 1mm, en atmósfera de argón y helio, respectivamente. A 2 mm de separación las películas crecen a 2 y 8.5  $\mu\text{m/hr}$ , en Ar y He, respectivamente.

Cuando la separación fuente–substrato es grande (~3-5 mm), la velocidad de crecimiento en atmósfera Helio es aproximadamente tres veces más que en Ar, esto es debido a que el peso molecular y el diámetro del helio es mas pequeño que el del Ar.

Anthony [47] y colaboradores, encontraron que el hidrógeno no es un agente de transporte efectivo para el CdTe. El resultado anterior se concluyó después de observar que en atmósferas de H<sub>2</sub> se incrementa la pérdida de Cd y Te vía difusión lateral en la cámara de depósito. Esto es debido a que la presencia de H<sub>2</sub> reduce la sobresaturación de Te<sub>2</sub> adyacente al substrato a través de la formación de H<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>. En una atmósfera inerte, el estado estacionario de sobresaturación del Te<sub>2</sub> es mantenida a un nivel tal que la velocidad de Te (el cual es proporcional a la sobresaturación) sea igual al flujo difusivo de Te<sub>2</sub> de la fuente, tomando virtualmente que cada átomo de Te que sale de la fuente es asociado al substrato. En atmósfera de H<sub>2</sub>, adicionalmente se forma H<sub>2</sub>Te<sub>2</sub> lo cual permite la acumulación de la sobresaturación de Te<sub>2</sub> en una atmósfera inerte, resultando una reducción en la velocidad de la unión de Te.

El efecto de la temperatura en la velocidad de depósito fue estudiado por K.W. Michell [48] y colaboradores, el cual utilizó la relación siguiente para la velocidad de crecimiento, R, en función de la temperatura (en atmósfera de helio):

$$R(\mu / \text{min}) = R_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad 3.45$$

donde:

$$\begin{aligned} R_0 &= 1.98 \times 10^{14} \mu/\text{min} \text{ a } 132.034 \text{ P } (1.316 \times 10^{-3} \text{ atm}) \\ &= 8.42 \times 10^8 \mu/\text{min} \text{ a } 101.33 \times 10^3 \text{ P } (1.0 \text{ atm}) \end{aligned}$$

$$\Delta E = 244.385 \times 10^3 \text{ J/mol } (2.53 \text{ eV}) \text{ a } 132.034 \text{ P } (1.316 \times 10^{-3} \text{ atm})$$

$$\Delta E = 176.528 \times 10^3 \text{ J/mol } (1.82 \text{ eV}) \text{ a } 101.33 \times 10^3 \text{ P } (1.0 \text{ atm})$$

aquí  $\Delta E$  es la energía de activación.

La ecuación anterior nos indica que conforme va aumentando la temperatura va creciendo la velocidad de depósito llegando a alcanzar 0.15 y 10  $\mu$ /min a 700 °C en atmósfera de H<sub>2</sub> a 101.33  $\times 10^3$  P y 132.034 P, respectivamente.

El cálculo de la energía de activación, así como algunas constantes termodinámicas fue propuesto por F. Bailly [49] y colaboradores. Este autor propuso un método simple para la determinación de las constantes termodinámicas de la reacción de transporte en un sistema de configuración de depósito de espacios cercanos, cuando se desconoce la reacción de las especies. Las variables que se determinaron fueron la variación de la entalpía, la energía de activación de condensación y sublimación. De manera general se considera que la reacción puede ser descrita por la ecuación siguiente:

$$Q_{sublimacion} = \Delta H_{eq} + Q_{condensacion} , \quad 3.46$$

donde

$$\Delta H_{eq} = 92.094 \times 10^3 \text{ J}\times\text{mol}^{-1} \quad \text{y} \quad Q_{cond} = 38.512 \times 10^3 \text{ J}\times\text{mol}^{-1}$$

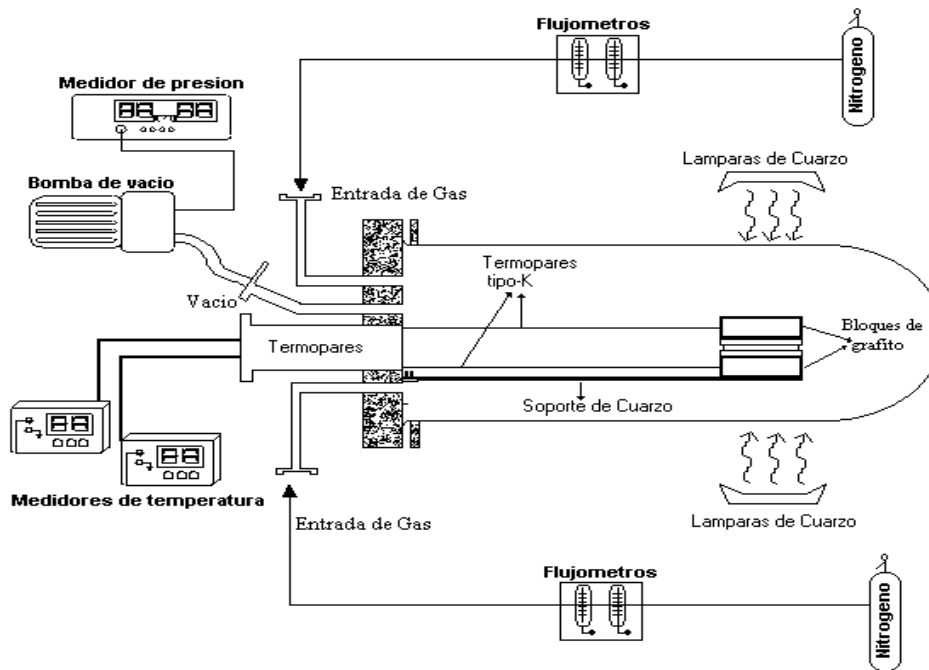
entonces,  $Q_{subl.} = 130.606 \times 10^3 \text{ J}\times\text{mol}^{-1}$ .

Los datos que se utilizaron para realizar este cálculo son, temperatura de la fuente de 600 °C, la temperatura del sustrato a la cual se obtuvo la máxima velocidad de depósito fué de 500 °C y a una velocidad máxima de depósito de 6000 Å/min.

La instalación general construida para el depósito de CdTe por la técnica de CSS, se muestra en la figura 3.5. Esta instalación cuenta con una cámara de depósito formada por dos bloques de grafito de 5 $\times$ 5 cm<sup>2</sup>, los cuales están separados 2.0 mm por semicírculos de cuarzo. Los bloques de grafito se sostienen por una barra de cuarzo de 21 cm de largo y 4 cm de ancho, para evitar cualquier movimiento de los bloques la barra cuenta con dos postes de cuarzo de 1.5 cm, colocados de tal forma que sea posible el movimiento vertical de los bloques de grafito, fuente de CdTe y sustrato. La cámara de depósito fue aislada por medio de un tubo de cuarzo de 60 mm de diámetro y 24 cm de largo. El tubo de cuarzo



fue sellado con una tapa de acero inoxidable. La tapa de acero cuenta con 4 entradas para los termopares, el sistema de vacío y los diferentes gases utilizados. Para evitar que el acero inoxidable alcance temperaturas altas, y pueda proporcionar impurezas al sistema, fué necesario implementar un sistema de enfriamiento. El sistema de enfriamiento consiste en un ducto que se localiza en la parte interna del sello de la tapa que permite circular agua y así evitar el calentamiento. Todo el dispositivo es sostenido por rieles de acero inoxidable que permiten el libre movimiento del tubo de cuarzo, así como de la cámara de depósito. Esta instalación también sostiene a las lámparas de cuarzo, que son utilizadas para proporcionar la temperatura de cada uno de los bloques de grafito.



**Fig 3.5.** Esquema del sistema de CSS desarrollado para el depósito de CdTe.

El depósito de películas de CdTe se llevó a cabo en una atmósfera mixta de helio/oxígeno. La presión que se requiere en el depósito se regula por una bomba de vacío y un medidor de presión. La presión que se utilizó en el depósito de películas de CdTe fue de 10 milibares de He-O<sub>2</sub> (1:1).

Las películas se depositaron sobre sustratos molibdeno de 25×30 mm<sup>2</sup>. La limpieza de los sustratos es importante en cada depósito, por lo que fue necesario someterlos a los siguientes pasos:

1. Lavado con detergente, posteriormente enjuagar con suficiente agua.
2. Sumergir de 3 a 4 minutos en alcohol y ácido sulfúrico. En ambos casos se enjuaga con agua destilada.
3. Finalmente se enjuaga con agua desionizada.

La importancia de limpiar muy bien los sustratos radica en que cualquier impureza adicional puede producir cambios drásticos en las propiedades de las películas.

El bloque de grafito utilizado como fuente fue irradiado con 4 lámparas de cuarzo de 500 W. Para controlar la temperatura se utilizó un controlador de voltaje de 0-120 V y 20 A. La radiación que se utilizó en el sustrato fueron 3 lámparas de cuarzo. En este caso la temperatura fue regulada por medio de un controlador de voltaje de 0-120 V y 10 A. En ambos casos la temperatura se estabilizó a los 300 segundos después de iniciado el depósito

### **3.2.2. Tratamiento postdepósito.**

El tratamiento postdepósito de las superficies de los semiconductores es un paso indispensable cuando se forman uniones en estas superficies, debido fundamentalmente a la presencia de óxidos superficiales y estados de interfase. En el caso del CdTe hay dos tratamientos a la superficie del CdTe que son de vital importancia: uno es el tratamiento con CdCl<sub>2</sub> el cual promueve la recristalización y la otra está relacionado con el uso de sustancias para eliminar las capas de óxidos y alisar la superficie del semiconductor. Se utilizan fundamentalmente el bromo en metanol y el K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. El tratamiento físico se basa en un recocido térmico a una temperatura de 400 °C durante 5 minutos.

El tratamiento de las películas de CdTe con CdCl<sub>2</sub> seguido de un recocido térmico en ambiente de oxígeno es un tratamiento rutinario en el proceso de fabricación de celdas solares CdTe/CdS. El CdCl<sub>2</sub> promueve la activación termoquímica de los átomos en cada capa dando como resultado suficiente movilidad atómica para eliminar defectos y fundir granos.

### Ataque químico.

El descapado químico se usa en el proceso de elaboración de semiconductores con dos propósitos fundamentales [50]:

- Disolución uniforme de los materiales para obtener una superficie no rugosa.
- Disolución preferencial de los materiales para revelar los defectos o hacerlos más distinguidos.

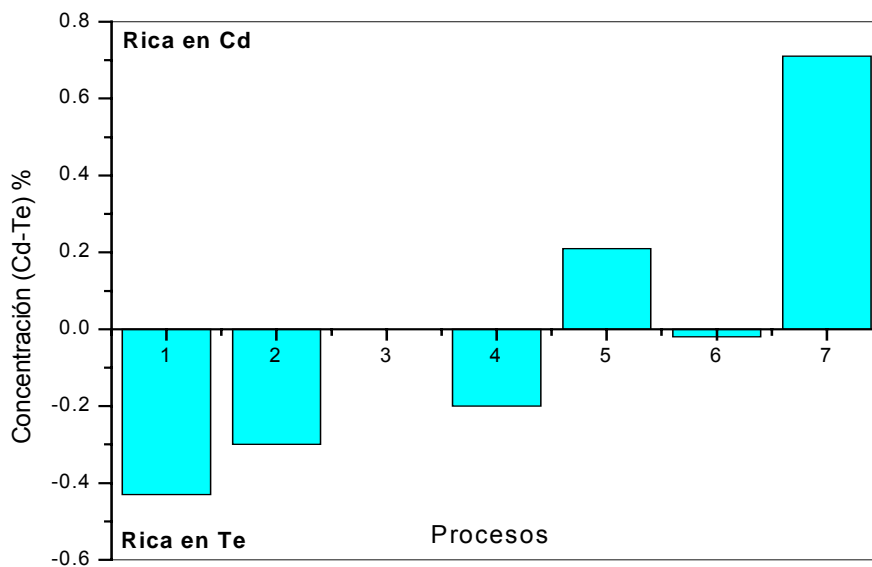
El CdTe es un compuesto polar y los átomos de Cd y Te tienen diferente reactividad, esto hace posible la variación estequiométrica del CdTe en dependencia del tipo de reactivo o proceso utilizado. En la tabla 3.1, se muestran los tratamientos térmicos químicos más usados para el ataque superficial del CdTe [50].

**Tabla 3.1.** Compuestos químicos más utilizados para el ataque químico a películas de CdTe.

Procesos	Composición
1	1% de bromo en metanol
2	1g de K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> en 10 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 20 ml de agua
3	Limpieza por pulverización con iones de argón en un vacío ~10 <sup>-8</sup> torr (5 kV, 100 μA).
4	Paso 1 seguido de un enjuague en NaOH caliente (80 °C- 90 °C)
5	0.5 g de NaOH, 0.5 g de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en 100 ml de agua
6	Paso 2 seguido del 6.
7	1 g de NaOH en 20 ml de agua + 1 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>

En la figura 3.6, se muestra la composición superficial del CdTe en función del tratamiento químico utilizado según la tabla 3.1. Como podemos observar las soluciones ácidas (1 y 2 en la tabla 3.1) preferencialmente remueven el catión del compuesto, dejando una superficie rica en aniones, mientras que las soluciones básicas (5 y 7 en la tabla 3.1) remueven preferencialmente los aniones del semiconductor, dejando de esta manera una superficie rica en cationes.

Este procedimiento de descapado químico deja la superficie del semiconductor desordenada y una capa no estequiometrica de espesor que varía desde algunas decenas hasta cientos de ángstrom o mas dependiendo de la concentración del químico usado, la temperatura y el tiempo de exposición.



**Fig. 3.6.** Composición en % atómico de Cd y Te en función del proceso utilizado en la tabla 3.1.

### 3.2.3. Deposito de CdS por BQ, Sputtering y CSS.

Debido a su alta transmitancia óptica en la región visible y a su estabilidad química el sulfuro de cadmio (CdS-n) es utilizado como material ventana en muchos tipos de celdas solares con materiales absorbedores como el CdTe [51] y el  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  [52]. En celdas solares en configuración superestrato el CdS es crecido usualmente mediante la técnica de BQ [53]. Al utilizar la configuración substrato (Mo/CdTe/CdS) el depósito de CdS, mediante esta técnica, resulta difícil debido a que la técnica implica sumergir al substrato (Mo/CdTe) en una solución acuosa, lo que provoca la formación de óxidos previo al depósito del material. Por lo que es necesario investigar el depósito de CdS por otras técnicas. Nosotros depositamos y comparamos las propiedades ópticas, morfológicas, estructuras y eléctricas del CdS utilizando las técnicas de BQ, Sputtering y CSS.

En la técnica de BQ, el depósito se realiza mediante un proceso de ión por ión, cuyo espesor no rebasa algunas micras. En casi todos los casos es una técnica para el control de la precipitación homogénea de los compuestos insolubles en agua y su solución sólida [54,55]. El depósito por baño químico se caracteriza por ser una técnica muy sencilla y de bajo costo, que permite la obtención de películas de buena calidad en áreas grandes e irregulares. La obtención de películas de CdS por BQ se fundamenta en el principio del producto de solubilidad, el cual establece que en una solución saturada de un compuesto poco soluble, el producto de las concentraciones molares de sus iones (la concentración se eleva a la potencia igual al número de iones de esa clase que aparece en la fórmula del compuesto), llamado producto iónico, es una constante a una temperatura dada. En la tabla 3.2 se muestran los compuestos químicos utilizados para la preparación de 500 mililitros de solución, así como las molaridades usadas y las funciones que realizan cada uno de ellos [56].

**Tabla 3.2.** Composición del baño químico.

Compuesto	Formula	Volumen(ml)	Molaridad	Función
<i>Agua DI</i>		200	-----	-----
<i>Acetato de Cadmio (CdAc)</i>	$\text{Cd}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.91	0.033 M	Fuente de Cd
<i>Acetato de Amonio (NH<sub>4</sub>Ac)</i>	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$	1.93	1.000 M	Buffer
<i>Hidróxido de Amonio</i>	$\text{NH}_4\text{OH}$	5.45	28-30 %	Agente acomplejante
<i>Tiourea</i>	$\text{H}_2\text{NCSNH}_2$	2.91	0.067 M	Fuente de azufre

Los sustratos previamente limpios se insertan en la celda de deposición, la cual contiene la cantidad requerida de agua des-ionizada. Para equilibrar la temperatura de los sustratos se espera 30 minutos, luego se añade al agua des-ionizada el CdAc, el NH<sub>4</sub>Ac y el NH<sub>4</sub>OH. La tiourea es añadida en igual cantidades con intervalos de tiempo de 5 minutos, lo cual ayuda a evitar la precipitación. El baño se cubre y se mantiene a una temperatura de 90°C y agitación magnética durante todo el proceso de deposición, para asegurarse de una distribución homogénea de los compuestos químicos.

El segundo método utilizado para el depósito de CdS es la pulverización catódica reactiva (Sputtering), este es un proceso por el cual la superficie de un blanco, polarizado en promedio negativamente, es desintegrada bajo la acción del bombardeo de iones positivos de un gas inerte. El Sputtering es visualizado como un proceso de transferencia de momentum, en donde el ión al incidir sobre el blanco produce un impulso primario sobre un átomo de la superficie. El átomo golpeado puede penetrar en el blanco o ser expulsado, dependiendo de la dirección y de la intensidad del impulso recibido. Los fenómenos básicos que tienen lugar en el interior de la descarga del plasma son: excitación, relajación, ionización y recombinación. De estos fenómenos el más relevante para la erosión catódica es la ionización de los átomos neutros del gas inducido que es provocada por la colisión de electrones acelerados por la diferencia de potencial entre los electrodos con dichos átomos. Cuando comienza el plasma, los iones positivos

golpean el blanco y remueven principalmente átomos neutros por transferencia de momento y estos se condensan en películas delgadas sobre el sustrato.

Previamente al depósito del material se realizó vacío del orden de  $10^{-6}$  Torr. El blanco (ánodo) utilizado fue una pastilla de CdS de 99.99 % de pureza. Se fabricaron a partir de polvos de CdS comprimiéndolos en un molde de acero inoxidable diseñado para este fin. Sometiendo el polvo de CdS a presión se obtiene una pastilla de forma cilíndrica de 6 y 0.25 pulgadas de diámetro y espesor, respectivamente. La pastilla es sujeta al electro o magnetrón y conectada a una fuente de radio frecuencia de 13.56 MHz de frecuencia. La potencia de la RF, está directamente ligada con la energía de iones que bombardean el blanco, por lo que esta define la razón de crecimiento y el tipo de partículas desprendidas en el blanco.

El vacío requerido se obtiene a partir de dos bombas: una mecánica (Alcatel-Pascal 20151) la cual realiza el vacío primario (entre la presión atmosférica y  $10^{-2}$  Torr) y otra turbo molecular para el alto vacío (Alcatel ATP 900) que trabaja en el rango  $10^{-3}$  a  $10^{-9}$  Torr. El vacío es registrado por dos sensores, uno de vacío primario (Pirani) que registra desde presión atmosférica hasta presiones del orden de  $10^{-3}$  Torr y el otro por cátodo frío (CC) para el alto vacío. Una vez logrado el vacío requerido para el depósito, se introduce flujo de argón a una presión de 18 mtorr. La temperatura del sustrato a la cual se llevó a cabo el depósito fue de 150 °C. Esta temperatura es proporcionado por una resistencia de alambre de tantalio (de 1/32 pulgadas de diámetro) de  $16 \Omega$  a temperatura ambiente. La alimentación de la resistencia la provee un relevador conectado a un controlador de voltaje con capacidad de 15 Amperes.

El último método utilizado para el crecimiento de películas delgadas de CdS fue el CSS. El CSS es un método sencillo y de bajo costo para obtener películas policristalinas de CdS. En este método, el material fuente de CdS es evaporado y los vapores de Cd y S son condensados en la superficie del sustrato, la cual está localizada arriba de la fuente separado por unos cuantos milímetros. La

temperatura de fuente y sustrato utilizado para el depósito fue de 725 y 400 °C, respectivamente. El depósito se llevó a cabo en una atmósfera de argón. La presión que se requiere en el depósito se regula por una bomba de vacío y un medidor de presión. La presión que se utilizó en el depósito fue de 0.1 torr. Las películas se depositaron sobre sustratos de vidrio conductor (SnO<sub>2</sub>), vidrio corning y Mo/CdTe de 25×30 mm<sup>2</sup>. El tiempo depósito fue 3 minutos para todas las películas depositadas por esta técnica.

#### **3.2.4. Deposito de contactos eléctricos.**

La formación de contactos poco resistivos en el p-CdTe es tema de intensas investigaciones a causa de la dificultad fundamental implicada para la realización de tal contacto: el CdTe tiene una afinidad electrónica alta ( $\chi=4.3$  eV) y no existe ningún metal con función de trabajo ( $W_m$ ) suficientemente alta para dar una barrera Schottky cero, dada por  $\phi_b = \chi + E_g - W_m$ . Todos los contactos con el p-CdTe por lo tanto tienen una barrera que su sentido es opuesto al de la unión p-n. Dado que una barrera en el contacto con el CdTe tipo p es inevitable, algunos autores consideran que una altura de la barrera < 200 meV será aceptable para la operación del dispositivo.

Los materiales que se utilizaron como seudos contactos ohmicos fueron el Au, Au-Pd, Te y Cu-Te. El Au, Te y Cu-Te fueron depositados por evaporación térmica y el Au-Pd por pulverización catódica.

El primer paso que se realizo para el depósito de la intercapa fue la limpieza de los sustratos. Esto nos ayuda a obtener buenos resultados en el depósito de las películas. Para la limpieza de los sustratos se siguen los siguientes puntos:

1. lavado con detergente.
2. enjuague con agua.
3. enjuague con agua destilada.
4. sumergir los sustratos de 3 a 4 minutos en acetona.
5. enjuague con agua destilada.



6. sumergirlo de 3 a 4 minutos en ácido sulfúrico diluido.
7. enjuagar con agua desionizada.

El depósito de la intercapa de Au, Te y Cu-Se se realizó por evaporación térmica al vacío, el cual consiste en el calentamiento de estos materiales hasta lograr la evaporación. El vapor del metal termina condensándose en forma de lámina delgada sobre la superficie de los sustratos de molibdeno. La evaporación se realizó a presiones del orden de  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$  Torr, esto se realizó con la ayuda de una bomba difusora. El orden de estas presiones es suficiente para obtener una atmósfera libre de contaminantes en la cámara de depósito. A presiones bajas, el recorrido libre medio de los átomos de vapor es del orden de las dimensiones de la cámara de vacío por lo que estas partículas viajan en línea recta desde la fuente de evaporación (crisol) hasta el sustrato. Los sustratos son montados arriba de la fuente a una distancia de 12 cm en una posición que expone la superficie del sustrato a ser cubierta por el vapor del compuesto

El depósito de la intercapa de Au-Pd se realizó por pulverización catódica, el cual consiste en conectar el objeto (sustrato) y la sustancia a una fuente de potencia DC con una corriente de 25 mA en atmósfera de argón a una presión de  $10^{-2}$  torr. El plasma se establece entre el sustrato (objeto) y el blanco (donante) y transporta los átomos dispersados del blanco a la superficie del sustrato (molibdeno). La distancia entre el blanco y el sustrato fue de 8 cm.

Una vez realizado el depósito de la intercapa por las técnicas anteriormente mencionadas se procedió a depositar la película delgada de CdTe por la técnica CSS sobre dicha intercapa.

# CAPITULO IV

## Análisis y discusión de resultados

### 4.1. Contacto Mo-CdTe.

Los substratos metálicos flexibles de molibdeno proveen un buen contacto térmico con el CdTe, debido a que el coeficiente de expansión térmica de estos materiales es semejante. El valor del coeficiente de expansión térmica del CdTe y el Mo es de aproximadamente  $5.0 \times 10^{-6}$  y  $4.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , respectivamente.

Uno de los principales problemas asociados en celdas solares que emplean al CdTe tipo p es la dificultad de formar un contacto eléctrico estable y con baja resistencia [57,58]. En celdas solares CdTe-CdS en configuración superestrato para formar un contacto pseudo ohmico se utilizan principalmente las siguientes estrategias:

- El uso de una intercapa como material contacto con una afinidad electrónica similar a la del CdTe, como el HgTe y ZnTe [59,60].
- La formación de una región altamente impurificada adyacente al contacto para promover el efecto túnel [61]. Los impurificadores más conocidos del p-CdTe incluyen al telurio y cobre [60].

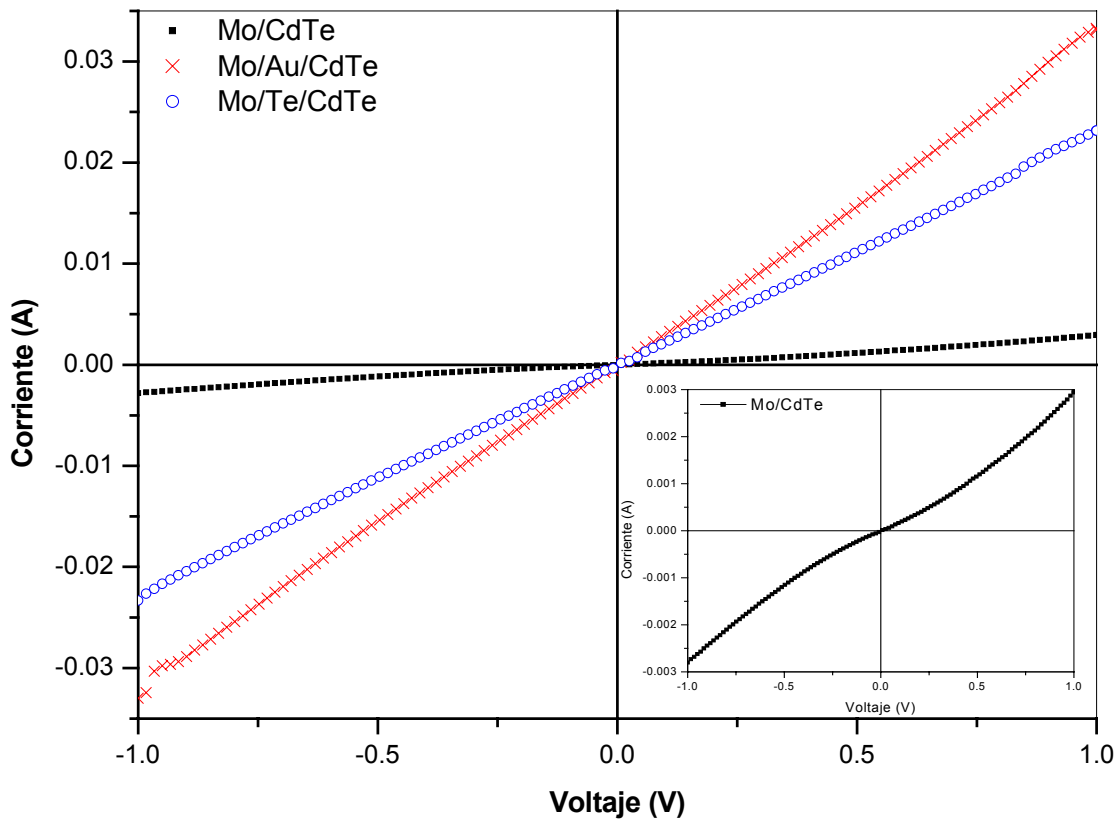
En nuestro trabajo depositamos una película de oro y telurio sobre el Mo como intercapa pseudo ohmica. Estos materiales fueron depositados por evaporación térmica. La medición del espesor de las intercapas fue realizado con la ayuda de un perfilómetro de la marca Alpha Step 100, tencor instruments: Los valores de los espesores medidos fueron de 301 y 372 Å para las intercapas de Au y Te, respectivamente

La resistencia total entre el Mo y el CdTe fue calculado a partir de la medición de la curva I-V, que se realizó con la ayuda de un equipo de marca Keithley 236 Source measure unit. Para la medición de la curva I-V, se utilizó la prueba de las dos puntas, en una configuración planar, de esta manera la curva en polarización

directa e inversa presenta una línea recta simétrica. Los resultados se muestran en la figura 4.1. La resistencia de contacto se determina utilizando la siguiente relación:

$$\rho = \frac{A}{\left(\frac{dI}{dV}\right)}, \quad 4.1$$

donde A es el área del electrodo.



**Fig. 4.1.** Curvas I-V entre el CdTe y los contactos pseudo ohmicos.

De la figura 4.1, podemos observar que la película de CdTe depositada sobre substratos de molibdeno sin ninguna intercapa ohmica presenta una característica rectificante, debido a la diferencia entre la función de trabajo del molibdeno y el CdTe. Al utilizar una intercapa pseudo ohmica entre el CdTe y el molibdeno la curva I-V presenta una característica ohmica. La resistencia de contacto entre la intercapa y el CdTe se encuentra alrededor de  $60 \Omega \times \text{cm}^2$ . La característica ohmica de la curva I-V al utilizar una película de Au o Te previo al deposito de CdTe se debe a que la intercapa de Au disminuye la barrera de potencial que existe entre el Mo y el CdTe (la función de trabajo del Au =5.1 eV y la del CdTe =5.05-5.8 eV) y el Te impurifica al CdTe formando una región con una alta concentración de portadores adyacente al contacto facilitando con esto el efecto túnel.

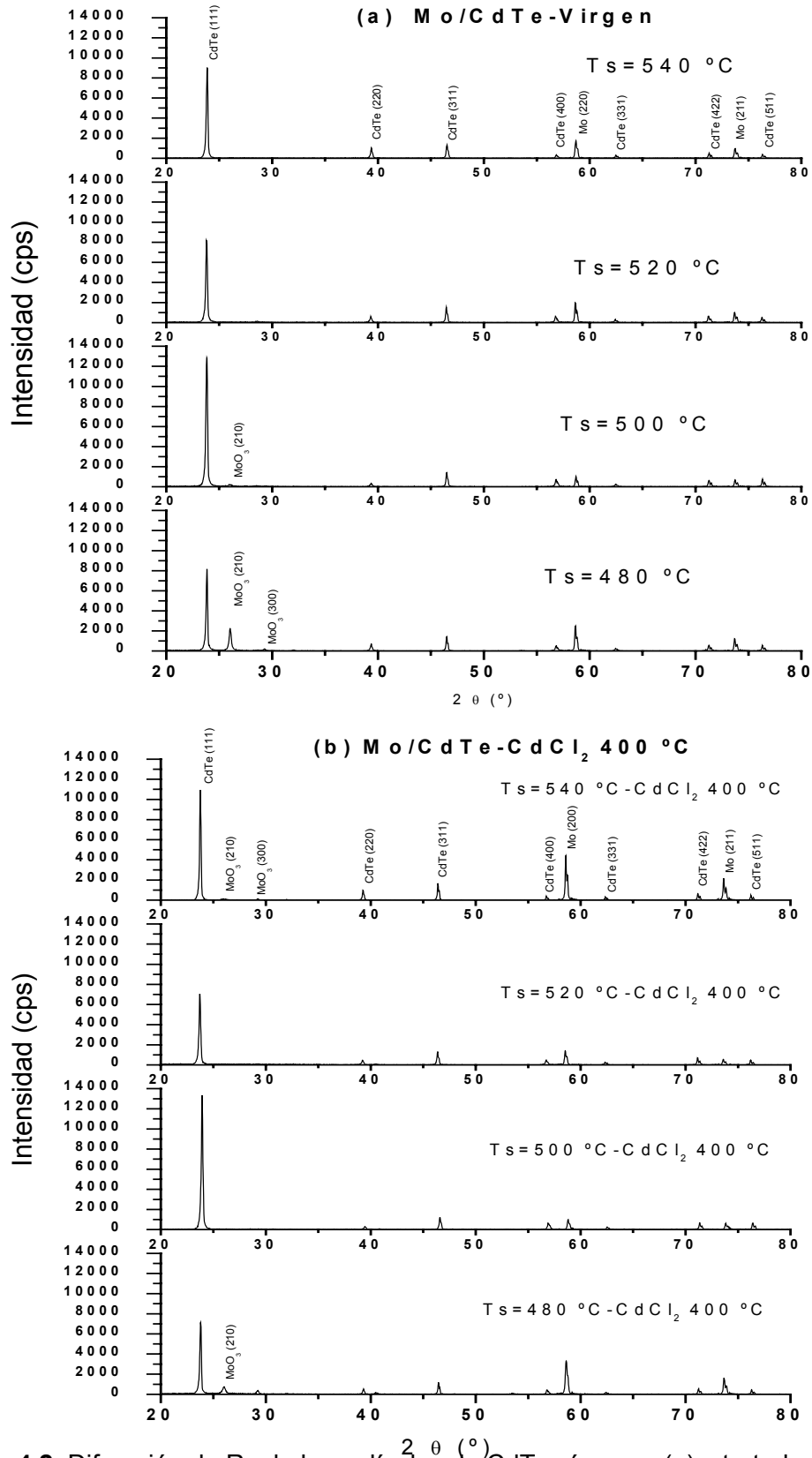
#### **4.2. Caracterización de las películas de CdTe.**

El CdTe es un material que presenta una banda prohibida de energía,  $E_g$ , de 1.45 eV este valor se encuentra muy cercano al máximo de conversión de energía solar. Además su  $E_g$  es directa por lo que su coeficiente de absorción es mayor a  $10^7 \text{ m}^{-1}$  para el valor más alto de este parámetro. Esto significa que tan solo en unas cuantas micras de este material se puede absorber la mayor parte de la radiación solar. La eficiencia práctica que se espera para este material es de 18.5 %, con un voltaje a circuito abierto de 0.880 V y una densidad de corriente a corto circuito de  $270 \text{ A/m}^2$  [62].

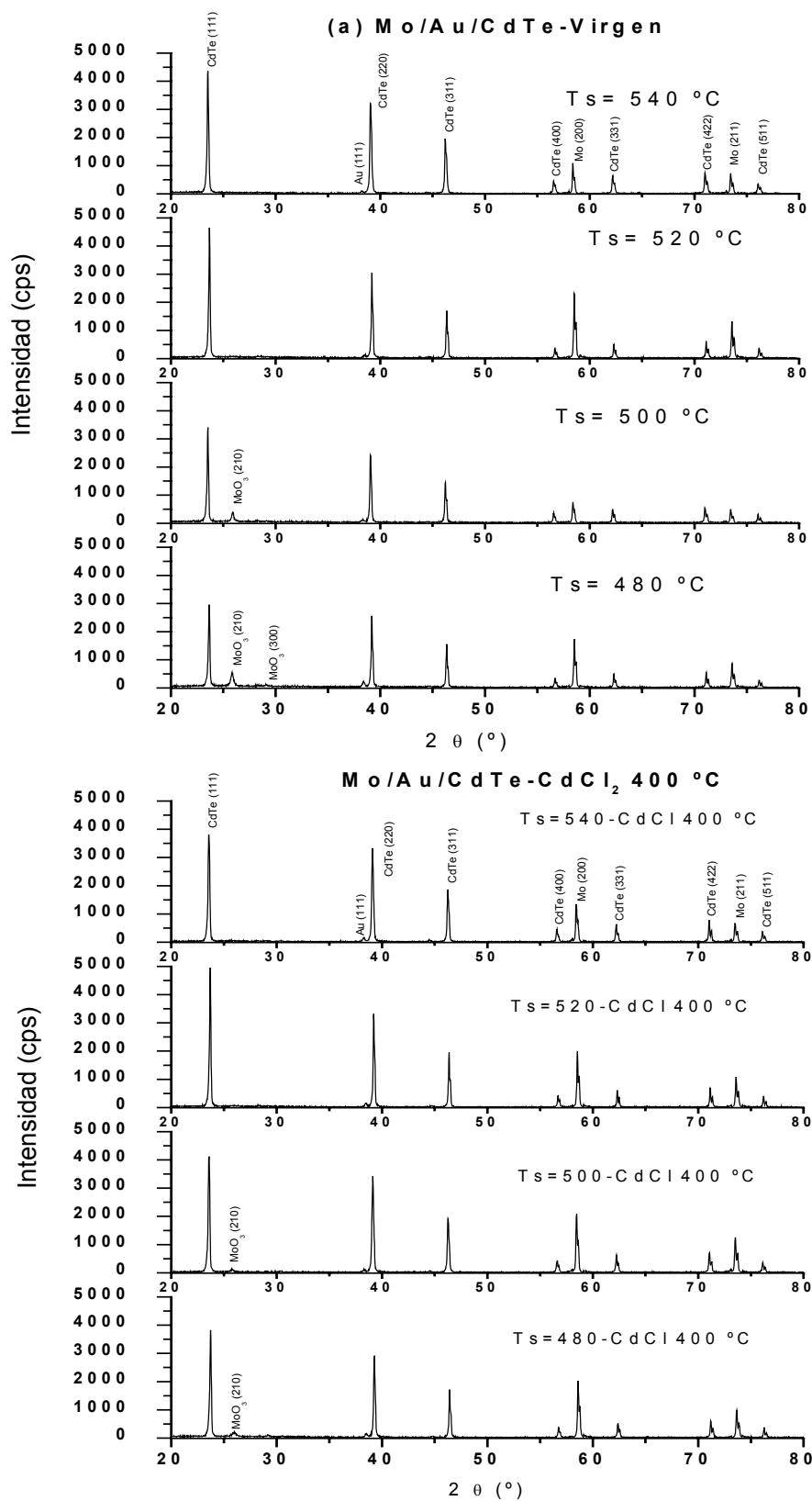
El crecimiento del CdTe se ha llevado a cabo por una gran variedad de técnicas tales como evaporación térmica [63], electrodeposición [64] y CSS. Todas estas técnicas han desarrollado celdas con una eficiencia mayor al 10 %. Sin embargo la mayor eficiencia se ha realizado utilizando CSS [65, 66]. El depósito de CdTe en nuestro trabajo se va a realizar por esta técnica. La alta eficiencia que se obtiene al utilizar CSS se puede deber a la temperatura de crecimiento del material, la cual oscila entre los 500 y 600 °C.

En esta sección se analizarán los resultados obtenidos de la caracterización estructural, morfológica, composición y eléctrica de las películas de CdTe vírgenes y tratadas en vapor de  $\text{CdCl}_2$  a 400 °C depositadas sobre sustratos metálicos de molibdeno. La caracterización estructural se realizó con ayuda del difractor de rayos X marca Rigaku usando una radiación  $\text{CuK}_\alpha$  de 1.54 Å. En cuanto al análisis morfológico se realizó utilizando un microscopio de barrido electrónico marca JEOL y el microscopio de fuerza atómica (AFM). Las mediciones de composición se hicieron con la técnica electrónica de microanálisis, EDS, la cual estaba acoplada al SEM y la técnica AUGER. Para realizar las mediciones eléctricas se prepararon dispositivos Schottky evaporando 15 nm de In sobre las películas recién depositadas, también pulverizando una película de Au sobre el CdTe.

En la figura 4.2 y 4.3 se muestran los patrones de difracción de rayos X de las películas de CdTe vírgenes y tratadas térmicamente (a 400 °C durante 5 minutos en atmósfera de  $\text{CdCl}_2$ ) depositadas sobre sustratos de molibdeno y Mo/Au a temperatura de sustrato de 480, 500, 520 y 540 °C, respectivamente. La temperatura de la fuente se mantuvo constante a 570 °C



**Fig. 4.2.** Difracción de Rx de las películas de CdTe vírgenes (a) y tratadas térmicamente (b) depositadas sobre Mo a temperaturas de sustrato de 480 a 540 °C.



**Fig. 4.3.** Difracción de Rx de las películas de CdTe vírgenes (a) y tratadas térmicamente (b) depositadas sobre Mo/Au a temperaturas de sustrato de 480 a 540 °C.

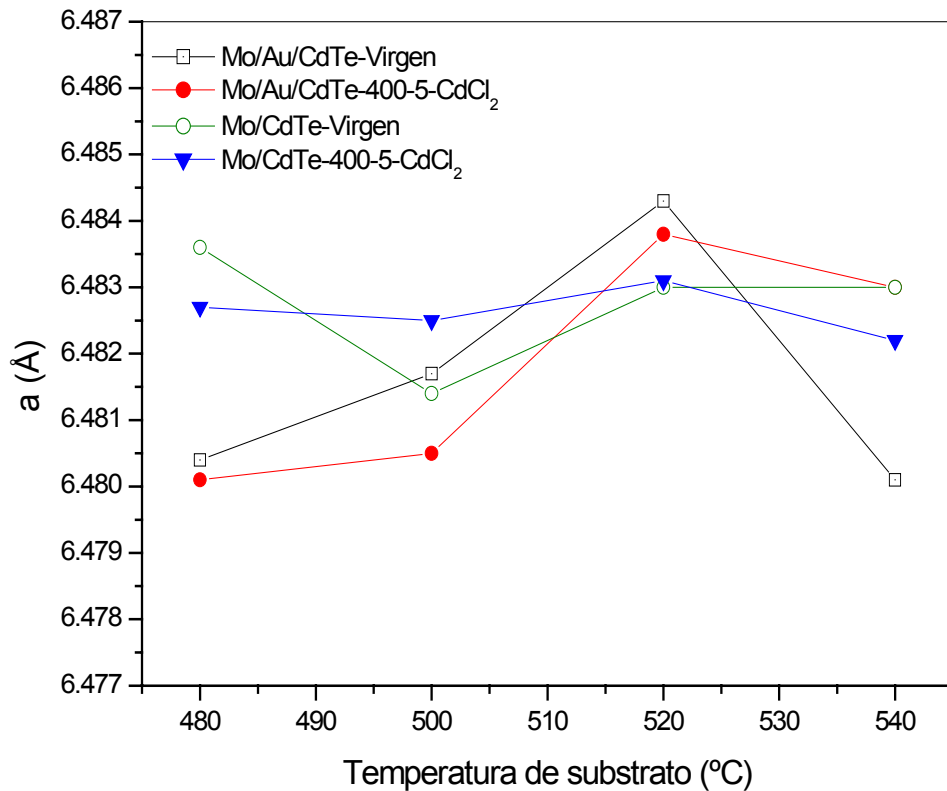
Los patrones de difracción de las figuras 4.2 y 4.3 muestran que las películas de CdTe crecidas sobre Mo y Mo/Au presentan una estructura cúbica tipo zincblenda. Las películas crecidas sobre Mo a todas las temperaturas de sustrato exhiben orientación preferencial hacia los planos (111), (400) y (511). Las películas crecidas sobre Mo/Au a temperatura de sustrato de 480 °C están orientadas hacia los planos (311), (400) (331) y (511) al incrementar la temperatura de sustrato la orientación solo se conserva en el plano (511) e incorporándose (422). La diferencia en las direcciones en las que están orientadas las películas crecidas sobre Mo y Mo/Au se puede deber a que la intercapa pseudo óhmica de Au distribuya mejor la energía hacia ciertos planos de crecimiento. El tratamiento térmico a 400 °C en vapor de CdCl<sub>2</sub> no tiene un efecto significativo en la orientación de las muestras, como puede apreciarse de los valores de coeficiente de textura y  $\sigma$  de la tabla 4.1. Lo anterior es debido a la alta temperatura utilizado durante el crecimiento de las películas. En general, la carencia de textura en las películas obtenidas se debe a la alta temperatura utilizada durante el depósito, dando lugar a un incremento en la probabilidad de nucleación aleatoria de los granos [67]. Los patrones de difracción también muestran la existencia de la fase cristalina MoO<sub>2</sub> asociado al sistema monoclinico [68]. La coexistencia de molibdeno con algunas fases de óxidos ha sido reportado anteriormente [69] y no es un efecto grave en el desarrollo general de la estructura fotovoltaica.

**Tabla 4.1.** Valores del coeficiente de textura y desviación estándar  $\sigma$  para las muestras de CdTe depositadas sobre Mo y Mo/Au, y tratadas con CdCl<sub>2</sub>.

Substrato	Tsub (°C)	Coeficiente de Textura							$\sigma$
		(111)	(220)	(311)	(400)	(331)	(422)	(511)	
Mo	480	1.28	0.18	0.73	1.34	0.37	0.90	2.16	0.62
Mo	480-CdCl <sub>2</sub>	1.48	0.15	0.81	1.41	0.41	0.61	2.10	0.64
Mo/Au	480	0.67	0.97	1.18	1.25	1.13	0.63	1.13	0.23
Mo/Au	480-CdCl <sub>2</sub>	0.67	0.85	1.00	0.98	0.86	1.02	1.58	0.26
Mo	500	1.58	0.06	0.58	1.42	0.30	0.77	2.27	0.73
Mo	500-CdCl <sub>2</sub>	1.75	0.06	0.52	1.36	0.30	0.86	2.12	0.71
Mo/Au	500	0.66	0.79	0.95	1.12	0.93	1.02	1.49	0.25
Mo/Au	500-CdCl <sub>2</sub>	0.70	0.97	1.08	1.16	1.05	1.18	0.83	0.16
Mo	520	1.23	0.14	0.75	1.52	0.46	0.96	1.92	0.57
Mo	520-CdCl <sub>2</sub>	1.25	0.07	0.76	1.37	0.24	1.18	2.11	0.65
Mo/Au	520	0.80	0.88	0.98	0.96	0.85	1.03	1.47	0.21
Mo/Au	520-CdCl <sub>2</sub>	0.77	0.86	1.01	1.04	0.92	1.05	1.31	0.16
Mo	540	1.65	0.31	0.80	1.01	0.55	0.90	1.76	0.49
Mo	540-CdCl <sub>2</sub>	1.73	0.26	0.87	0.98	0.52	0.99	1.64	0.50
Mo/Au	540	0.69	0.86	1.04	0.83	1.01	1.15	1.38	0.21
Mo/Au	540-CdCl <sub>2</sub>	0.60	0.87	0.98	1.16	0.98	1.20	1.18	0.20

El parámetro de red,  $a$ , de las películas fue calculado a partir del método desarrollado por Nelson y Taylor [35,36]. Los resultados se muestran en la figura 4.4. De esta figura se observa que las películas crecidas sobre Mo y Mo/Au a todas las temperaturas de substrato presentan un parámetro de red similar al parámetro de red de muestra libre de stress ( $a_{power}=6.481$ ), lo que indica que no tienen un stress significativo en el plano paralelo al substrato. Después de los tratamientos a 400 en vapor de CdCl<sub>2</sub> no existen cambios significativos en el valor del parámetro de red. Lo anterior indica que el valor del parámetro de red de las películas depositadas sobre Mo y Mo/Au, no es afectado debido a la temperatura de crecimiento del material, presentando cambios poco significativos en el stress de compresión y elongación.

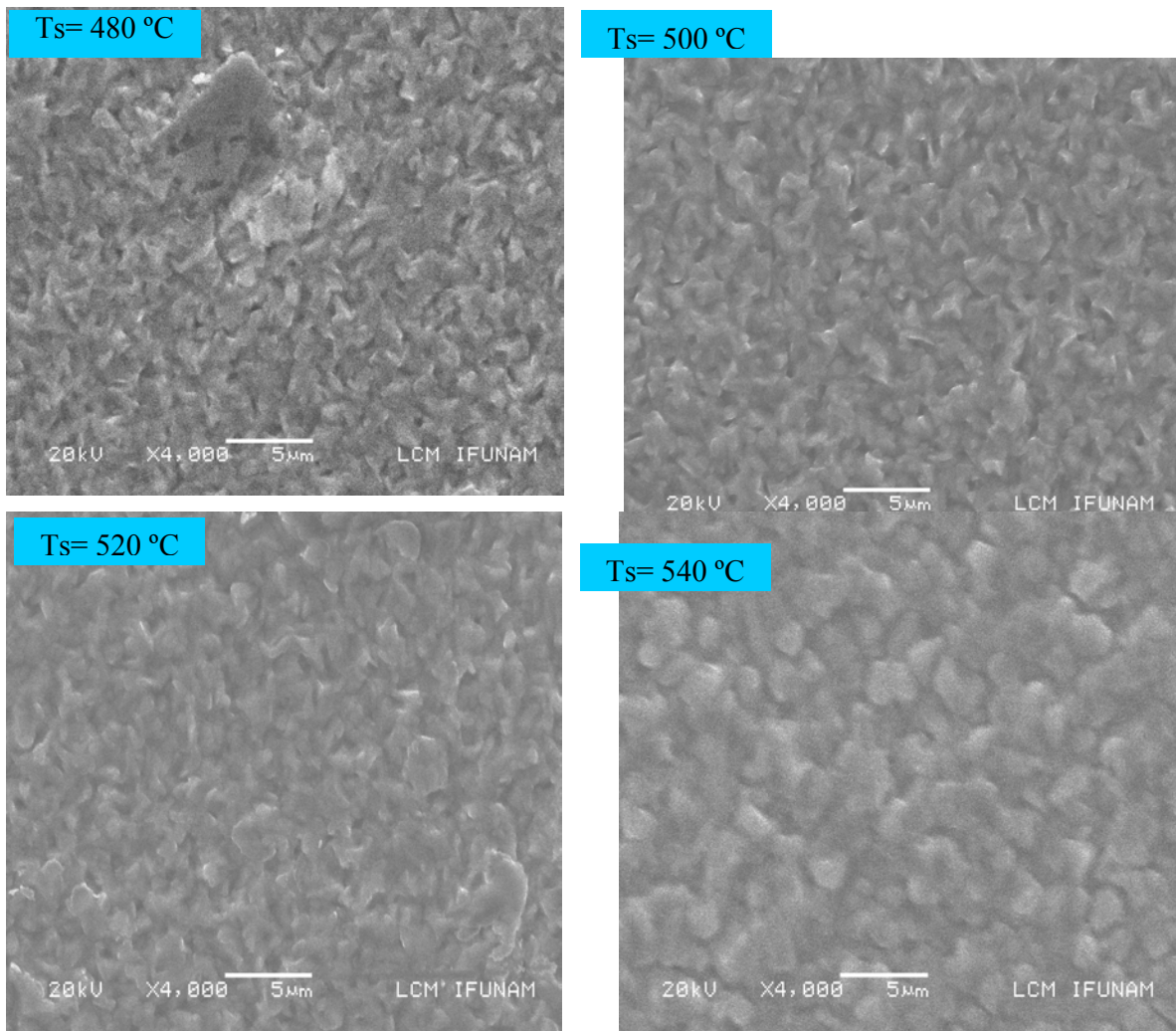




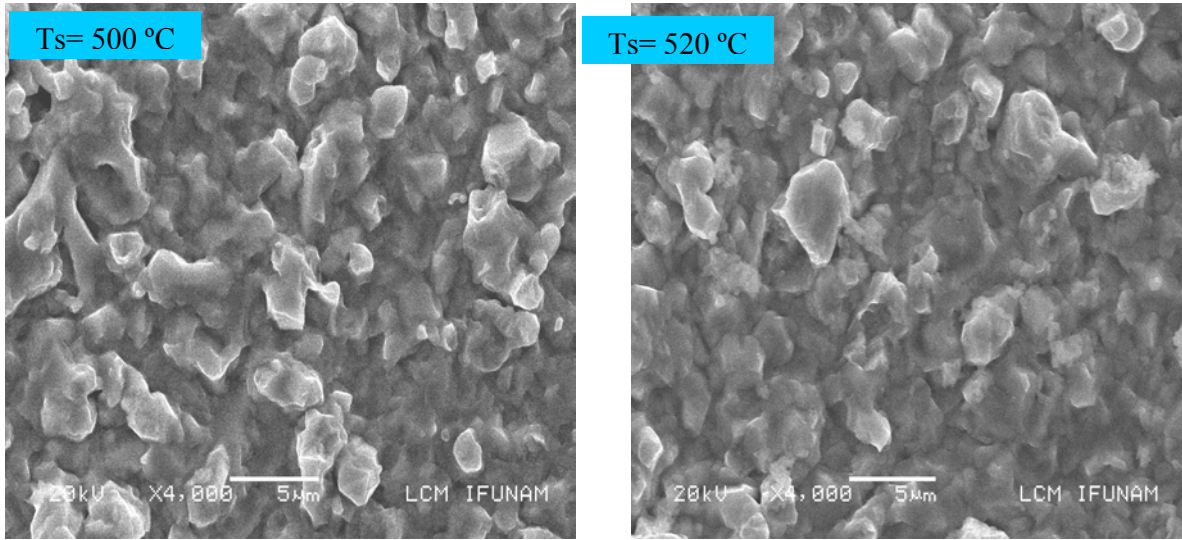
**Fig. 4.4.** Cambios en el parámetro de red,  $a$ , al variar la temperatura de sustrato en las películas depositadas por CSS.

Los estudios morfológicos de las películas de CdTe depositado a diferente temperatura de sustrato se realizó con la ayuda del microscopio electrónico de barrido (SEM) y el microscopio de fuerza atómica (AFM). Los resultados de estos estudios que se realizaron a las películas de CdTe depositadas sobre Mo y Mo/Au a temperatura de sustrato de 480 a 540 °C se muestran en las figuras 4.5 y 4.6. De las figuras puede observarse que la estructura de las muestras depositadas son bastantes homogéneas compuestas de minúsculos policristales de CdTe y como era de esperarse al aumentar la temperatura de sustrato incrementa el tamaño de grano de grano. De las imágenes de las muestras depositadas sobre Mo/Au se observa que los granos que se forman son mucho mas grande que las películas depositadas a sobre Mo. Esto es de importancia ya que las películas crecidas sobre Mo/Au tienen menos frontera de grano ayudando con esto al mecanismo de transporte eléctrico en las películas. El aumento en el tamaño de grano al aumentar la temperatura de sustrato se debe al incremento de la

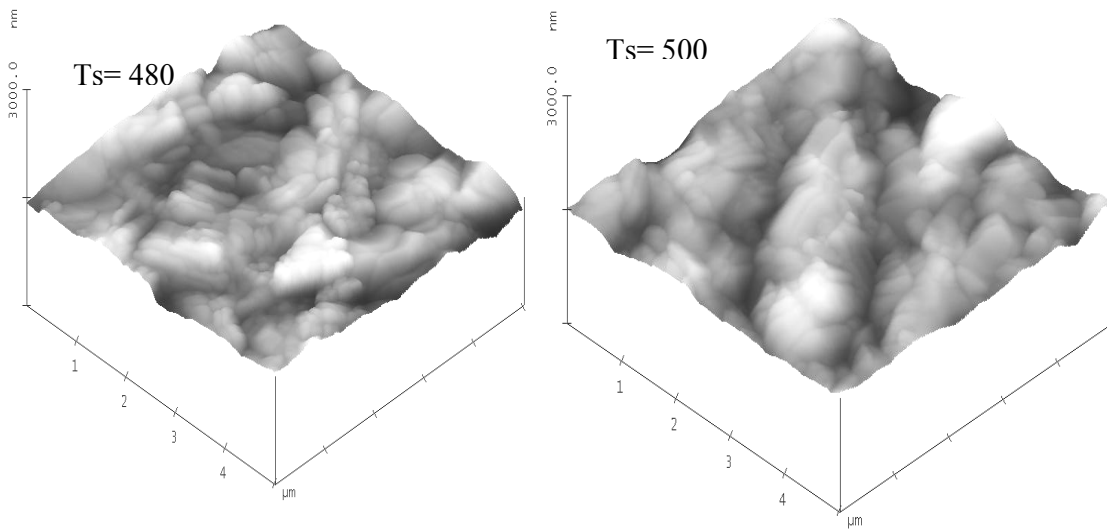
movilidad de los adátomos de Cd y Te en la superficie del sustrato [70]. Las películas crecidas sobre Mo a temperatura de sustrato de 520 °C se obtienen estructuras morfológicas muy homogéneas y poco rugosas con tamaño de grano del orden de 1  $\mu\text{m}$ .

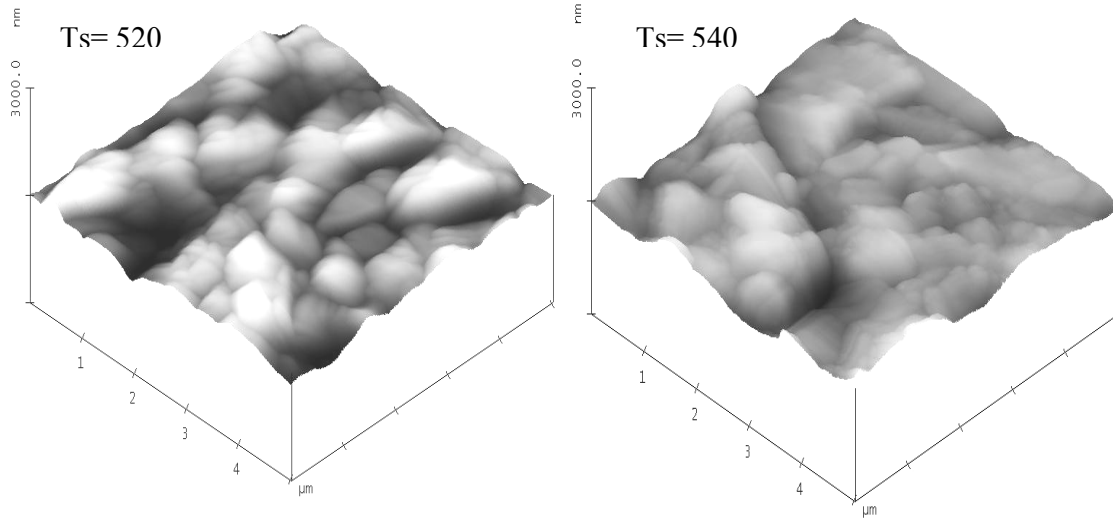


**Fig. 4.5 (a).** SEM de las películas de CdTe crecidos sobre Mo en una escala de temperatura de 480 a 540 °C.

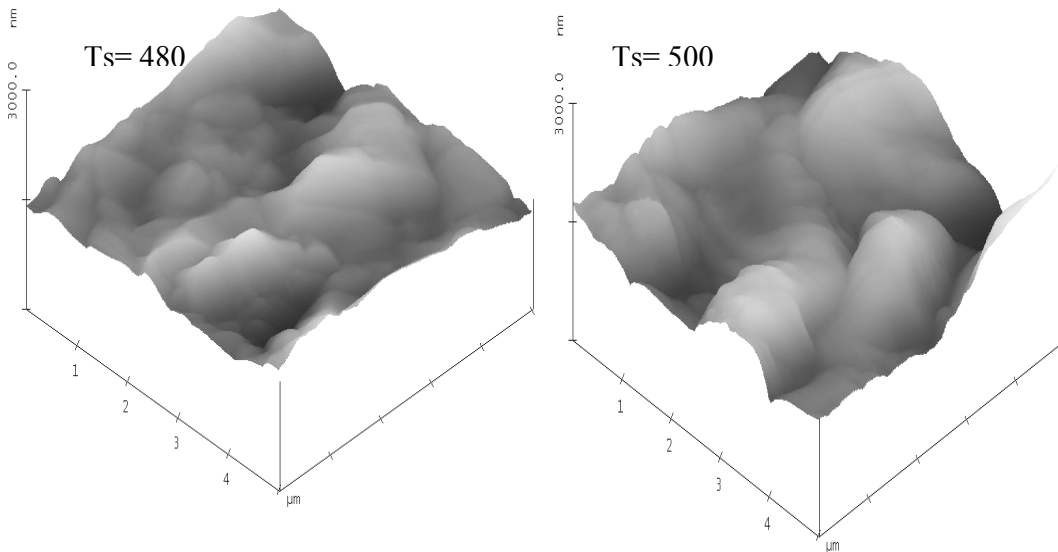


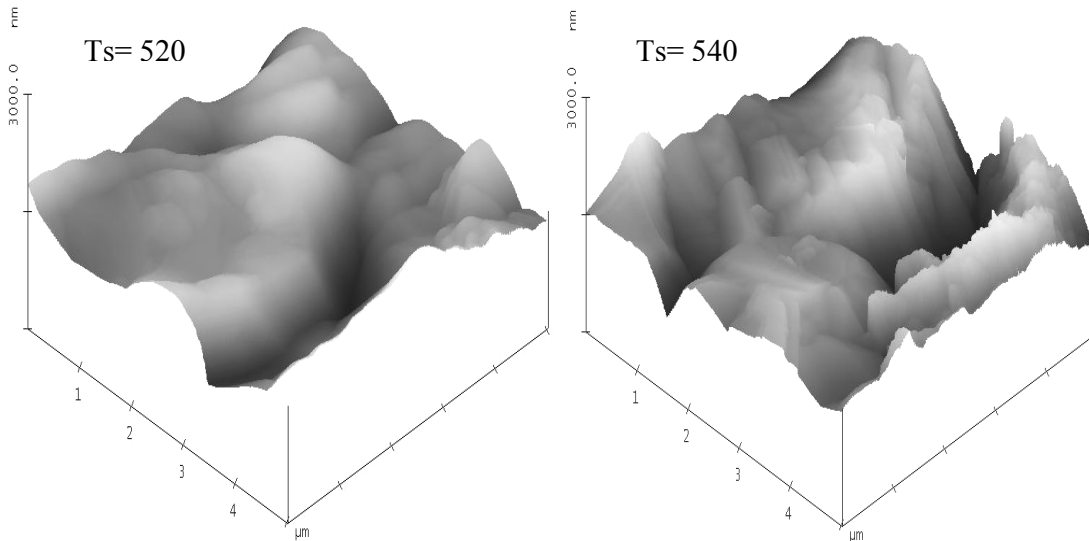
**Fig. 4.5 (b).** SEM de las películas de CdTe crecidas sobre Mo/Au a temperaturas de substrato de 500 y 520 °C.





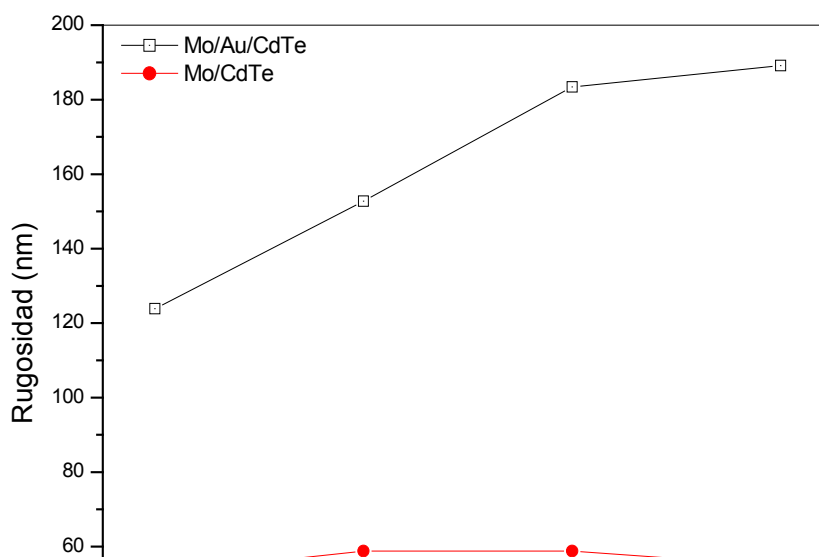
**Fig. 4.6 (a).** Imágenes de AFM de las películas de CdTe crecidas sobre Mo en una escala de temperatura de 480 a 540 °C.



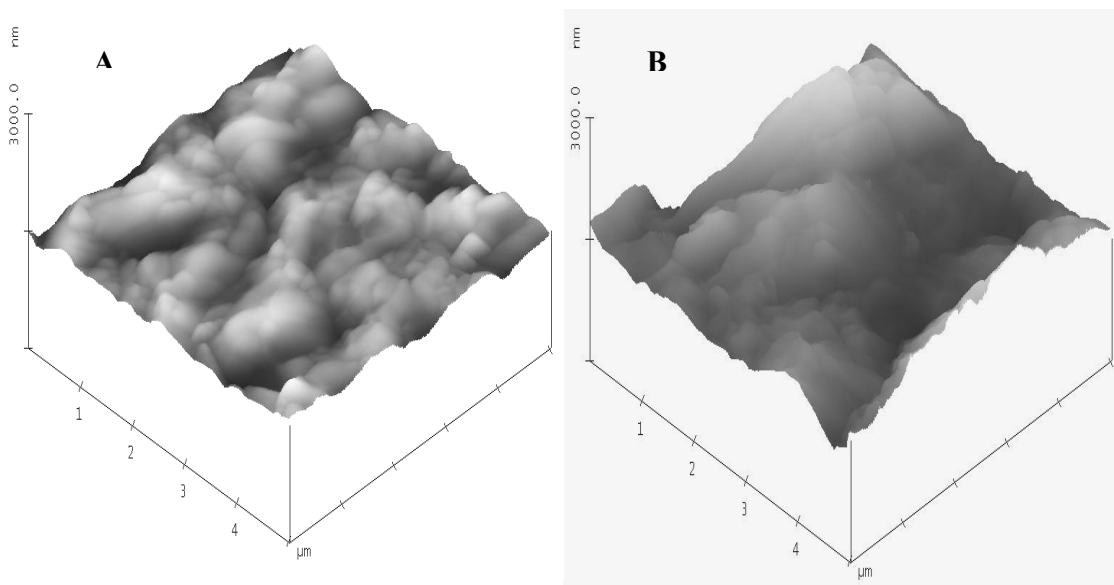


**Fig. 4.6 (b).** AFM del CdTe crecidos sobre Mo/Au en una escala de temperatura de 480 a 540 °C.

El valor de la rugosidad de las muestras depositadas sobre Mo y Mo/Au es un factor muy importante debido a que posteriormente al deposito de CdTe se crecerá el material ventana, es decir, el CdS por lo que se necesita que la superficie del CdTe sea la menos rugosa y así el CdS se deposite en forma homogénea y compacta. La variación de la rugosidad del CdTe en función de la temperatura de sustrato se muestra en la figura 4.7. Como se había mencionado anteriormente las películas crecidas sobre Mo/Au tienen un tamaño de grano mayor que las depositadas sobre Mo, este mayor crecimiento viene acompañado con el incremento en la rugosidad de las muestras, esto se puede deber a la que la intercapa ohmica distribuya mejor la energía en el sustrato, dando como resultado el aumento en el tamaño de grano y rugosidad.



**Fig. 4.7.** Rugosidad del CdTe crecidos sobre Mo y Mo/Au.

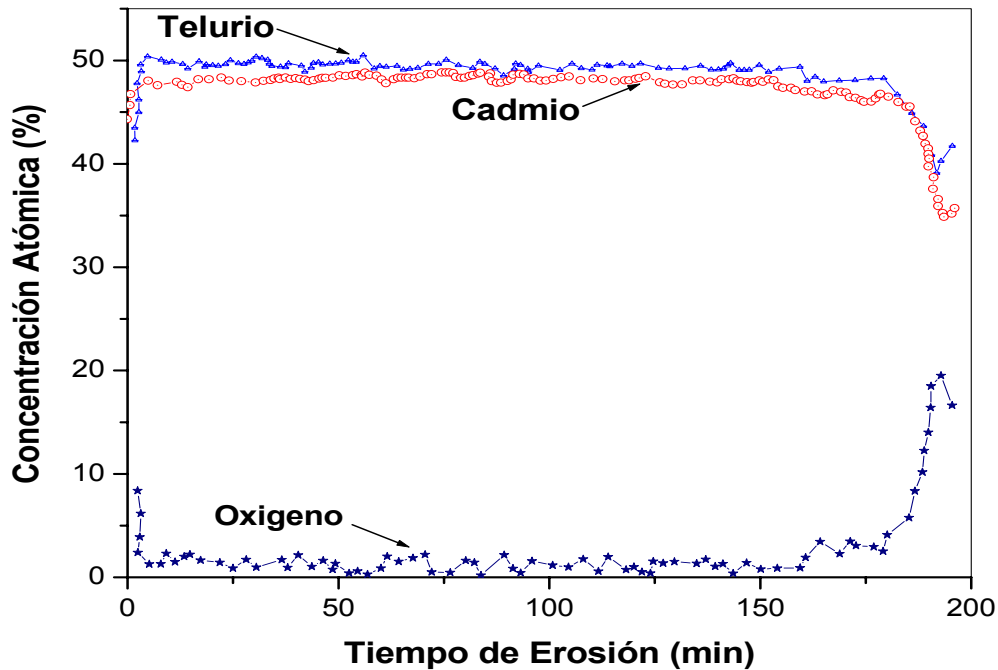


**Fig. 4.8.** Imágenes de AFM de las películas de CdTe crecidos sobre (A) Mo y (B) Mo/Au crecidas a  $T_s = 500\text{ °C}$  y tratados en vapor de  $\text{CdCl}_2$  a  $400\text{ °C}$ .

Las microestructuras de las muestras crecidas a temperatura de sustrato de  $500\text{ °C}$  y tratadas en vapor de  $\text{CdCl}_2$  no muestran cambios significativos en la rugosidad y tamaño de grano, como puede apreciarse en la figura 4.8. El efecto más significativo es la disminución en la concentración de defectos y fronteras de grano, lo cual mejora las propiedades eléctricas del material.

Los resultados de la composición química utilizando la espectroscopia electrónica Auger se muestra en la figura 4.9. Como se mencionó en el capítulo anterior, la espectroscopia electrónica Auger nos permite conocer los perfiles de

concentración de las muestras de CdTe en función de la profundidad o espesor de las mismas.



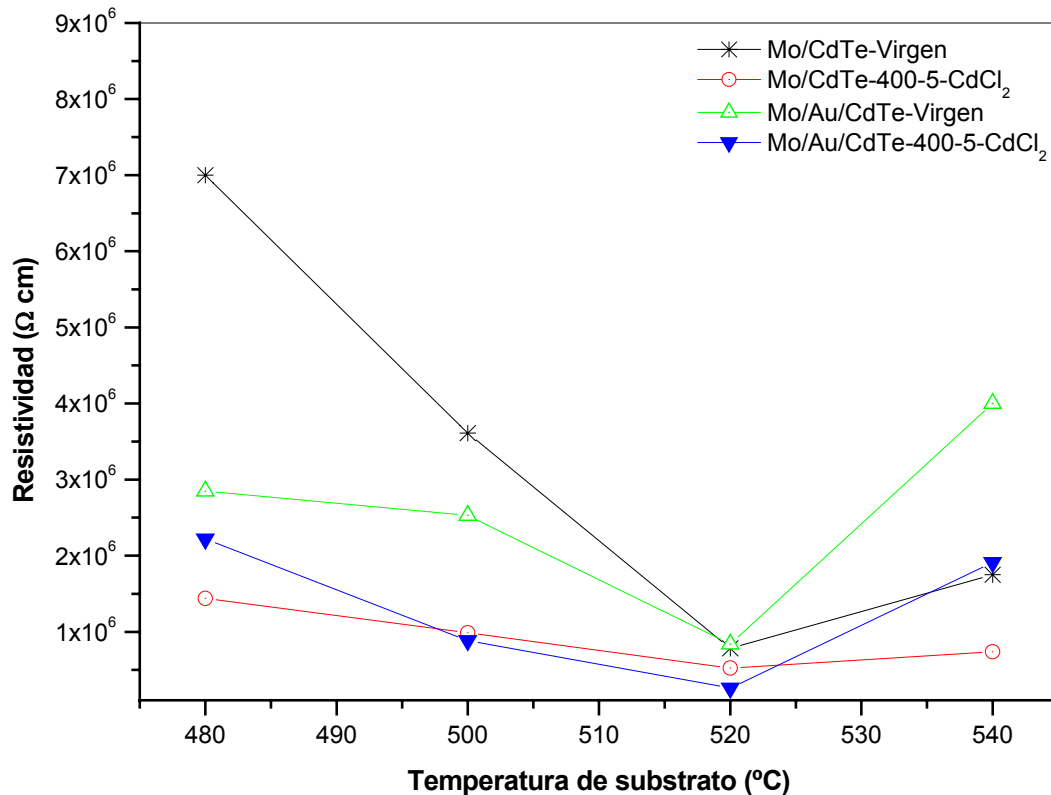
**Fig. 4.9.** Concentración atómica del CdTe virgen depositado sobre Mo por CSS.

Se observa de la figura 4.9 la variación en la concentración atómica de los diferentes elementos presentes en la película de CdTe. Al iniciar el tiempo de erosión (este punto representa la superficie de la película) la concentración de oxígeno es aproximadamente un 9% en porcentaje atómico, esto se debe a que la superficie de la película esta en contacto permanente con el oxígeno presente en la atmósfera. En el interior de la película las concentraciones de Cd y Te es cercanamente estequiométrica con una concentración ligeramente mayor de Te. Este exceso permite que las películas de CdTe preparadas por sublimación por espacio cercano sean de tipo p.

El valor de la resistividad de la película en función de la temperatura de substrato fue determinada utilizando la prueba de dos puntas en la configuración “Sándwich” M/S/M y utilizando la relación:

$$\rho = \frac{\partial V}{\partial I} \frac{A}{d}, \quad 4.2$$

donde  $A$  es el área del electrodo y  $d$  es el espesor de la película. La figura 4.10 muestra los resultados obtenidos.



**Fig. 4.10.** Resistividad del CdTe depositado sobre Mo y Mo/Au a temperatura de sustrato de 480 a 540 °C.

De la grafica anterior se observa el cambio de la resistividad al variar la temperatura de sustrato. Al incrementar la temperatura de sustrato (y disminuir el gradiente de temperatura,  $\Delta T = T_f - T_s$ , tomando la temperatura de fuente,  $T_f$ , constante = 570 °C) la resistividad de la muestra presenta un decremento hasta llegar a un valor mínimo a  $T_s = 520$  y posteriormente tener un ligero aumento. Esta tendencia se puede deber a que al incrementar la temperatura de sustrato aumenta el tamaño de grano y con esto disminuyen las fronteras de grano, dando lugar a una mejor conductividad de la película.

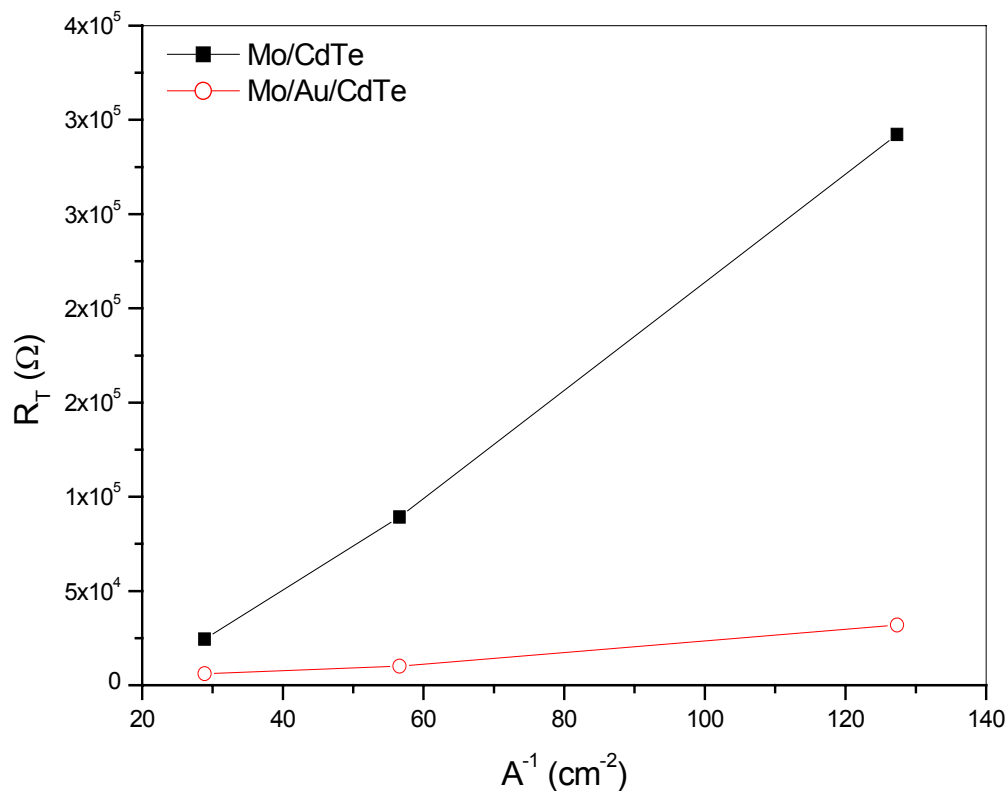
La resistencia de contacto entre el Mo y Mo/Au fue determinado a partir del modelo de transmisión vertical (VTM) corregido por B. Ghosh [71]. La resistencia



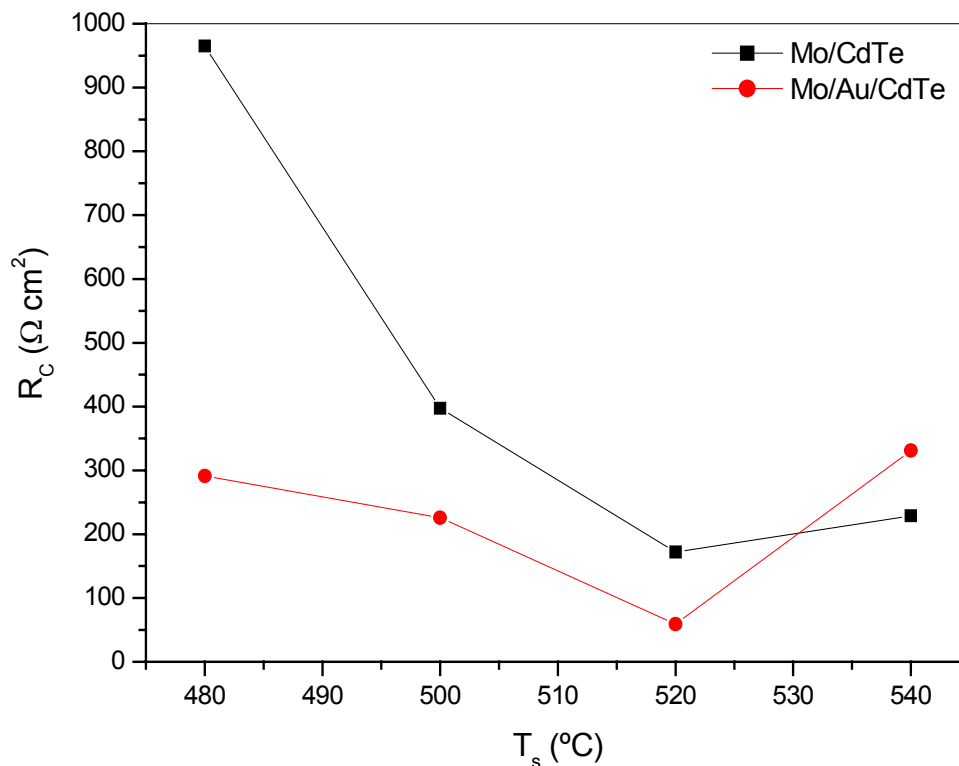
de contacto es calculada graficando la resistencia total ( $R_T = \frac{1}{A}(2R_C + \rho d) + R_0$ ) en función del inverso del área. La pendiente de la recta que obtiene al unir los puntos proporciona la resistencia de contacto mediante la relación:

$$m = 2R_C + \rho d, \quad 4.3$$

donde  $m$  es la pendiente de la recta,  $\rho$  la resistividad y  $d$  el espesor de la película. En la figura 4.11, se muestra la resistencia total del CdTe depositado sobre Mo y Mo/Au en función del área de contacto. Para esta medición utilizamos contacto circulares de oro con diferentes diámetros (diámetros = 1.0, 1,5 y 2,1 mm). La figura 4.12 nos indica la variación de la resistencia de contacto del CdTe en función de la temperatura y tipo de substrato, calculado a partir de rectas de la figura 4.11.



**Fig. 4.11.** Variación de la  $R_T$  en función del inverso del área de contacto.

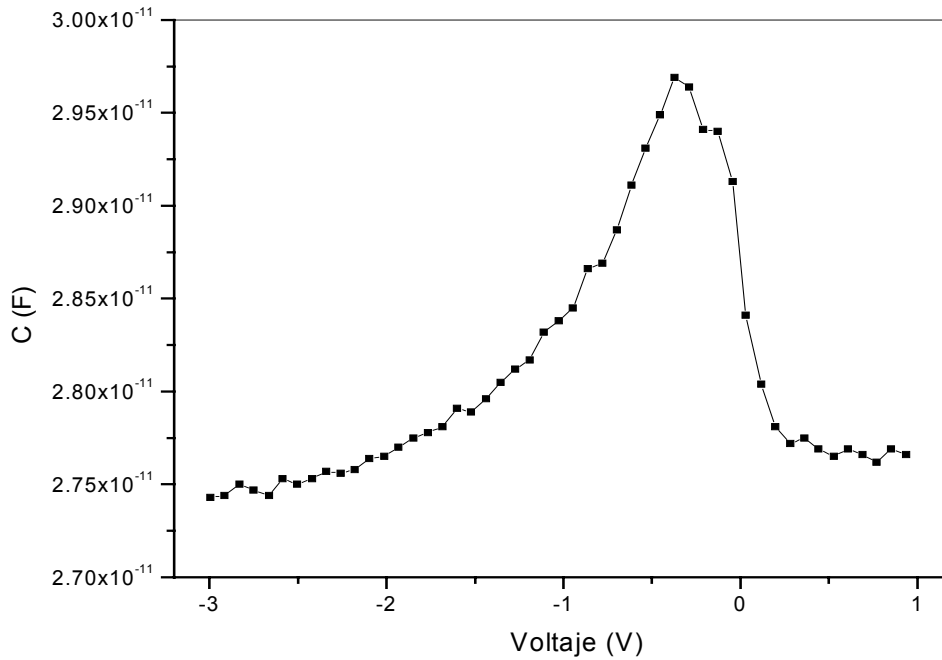


**Fig. 4.12.** Variación de la  $R_C$  en función de la temperatura de sustrato.

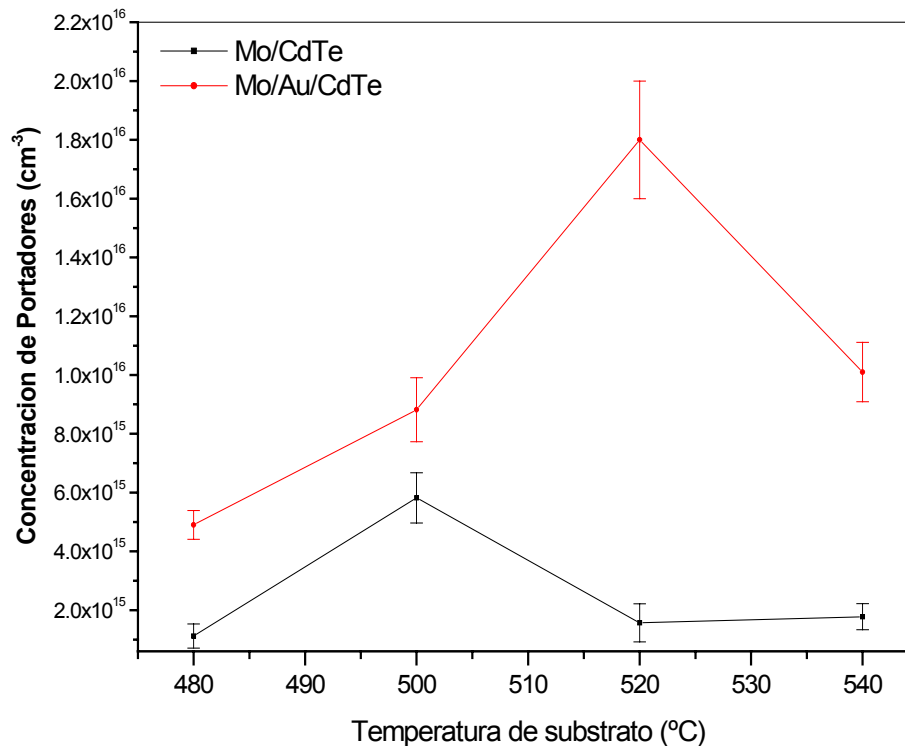
De la figura 4.12 se aprecia que las películas depositadas sobre Mo tienen un decremento en la resistencia de contacto al aumentar la temperatura de sustrato. Esto se puede atribuir a la reducción de la fase cristalina  $\text{MoO}_2$  que se forma en la superficie del sustrato durante el depósito [69]. Las muestras crecidas sobre Mo/Au presentan una menor  $R_C$  que las crecidas sobre Mo, esto es debido a que el Au posee una función de trabajo mayor que el Mo. Al incrementar la temperatura de sustrato la  $R_C$  de las películas crecidas sobre Mo/Au muestran un incremento debido a la degradación de la intercapa pseudo ohmica de Au.

Para determinar la concentración de portadores de carga de las películas de CdTe se prepararon dispositivos Schottky del tipo p-CdTe/In. El In fue depositado sobre la superficie de las películas de CdTe previamente tratadas con bromo en metanol y/o dicromato de potasio. La grafica 4.13 (a) muestra la curva característica de la capacitancia con el voltaje en el rango de -3 V a 1 V a una

frecuencia de 1 MHz. y en la figura 4.13 (b) se presenta la variación de la concentración de portadores en función de la temperatura de sustrato, calculado a partir de grafica 4.13 (b) y la ecuación 3.32. El incremento en la concentración de portadores que se observa en la grafica 4.13 se puede deber a una mayor impurificación de la película por la incorporación de oxígeno a alta temperatura y/o a modificaciones de los niveles de trampa.

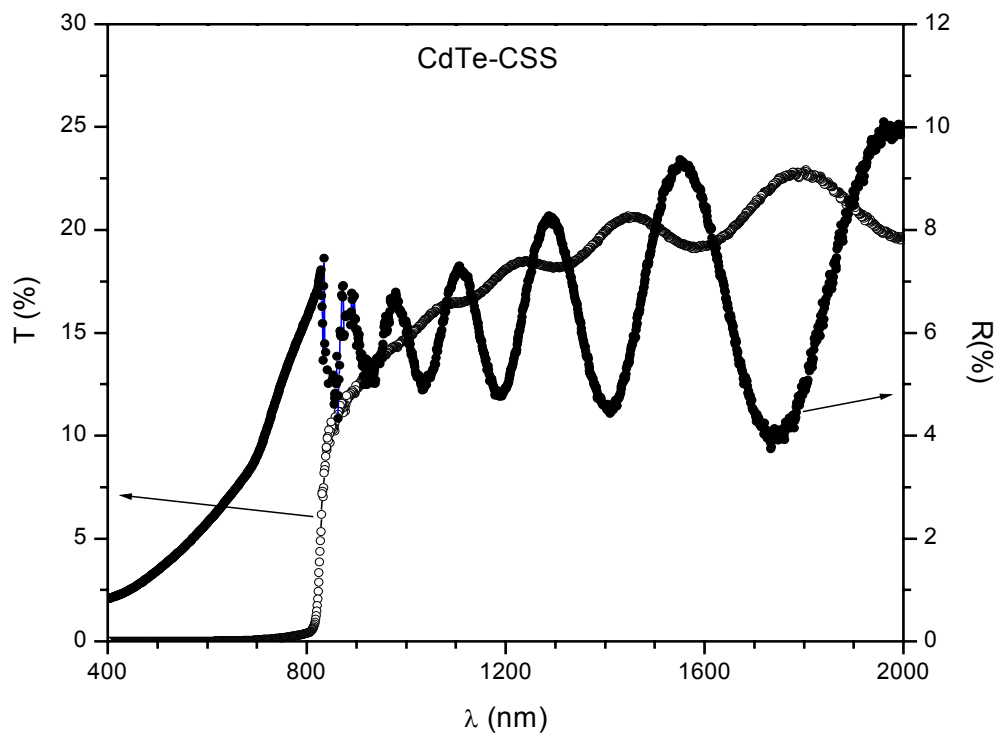


**Fig. 4.13 (a).** Curva característica C-V de los dispositivos Schottky p-CdTe/In.

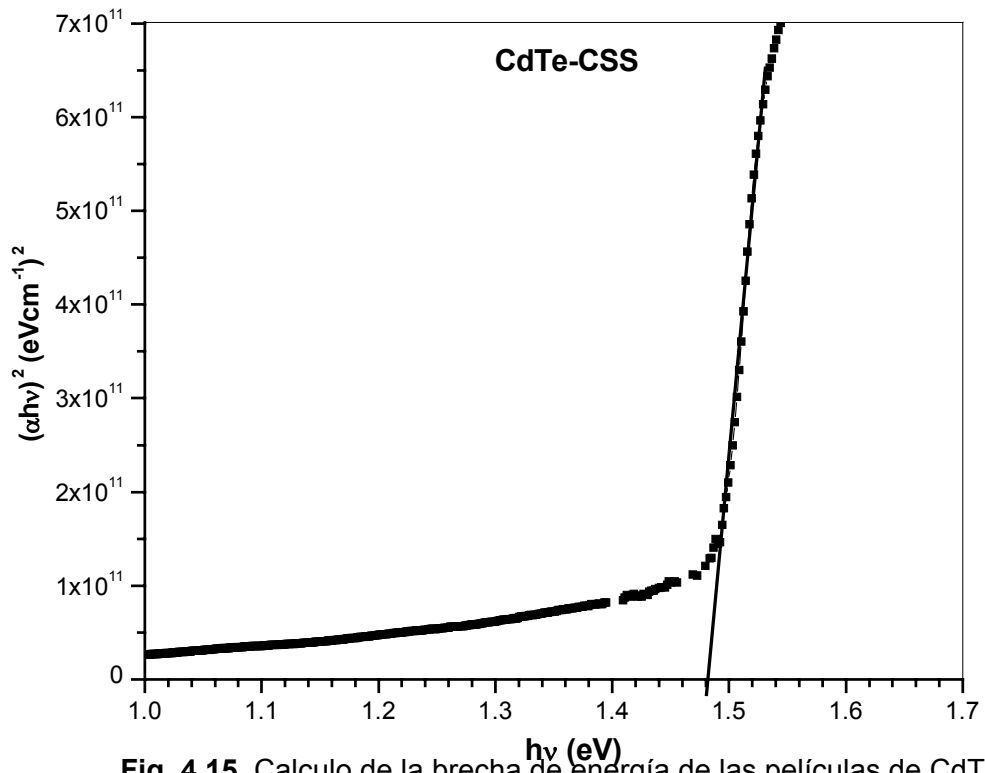


**Fig. 4.13 (b).** Variación de la concentración de portadores en función de la temperatura de sustrato.

Para realizar la caracterización óptica a las muestras de CdTe el depósito se llevo a cabo sobre sustratos de vidrio (recordemos que las películas fueron depositadas sobre sustratos de molibdeno por lo que la transmitancia óptica era imposible de efectuar). La caracterización óptica fue medida con ayuda del espectrofotómetro Shimadzu UV-VIS. En la figura 4.14 se presenta el espectro de transmitancia y reflectancia en función de la longitud de onda para una película crecida a una temperatura de sustrato y fuente de 520 y 570 °C, respectivamente. Se observa de las graficas (fig. 4.14) que la transmitancia (T) y reflectancia (R) del CdTe es del orden de 20-25 % para energías menores a su banda de energía prohibida. Conforme se acerca a la región del visible (energías cercanas y mayores a su banda de energía prohibida) la transmitancia y reflectancia disminuye rápidamente. Esto está asociado al alto coeficiente de absorción del CdTe. La banda de energía prohibida de la película se determino haciendo una curva  $(\alpha h\nu)^2$  contra  $h\nu$ ,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción calculado utilizando el procedimiento descrito en la referencia [72] y  $h\nu$  es la energía del foton. El grafico 4.15 muestran los resultados obtenidos. El valor de la brecha de energía se determino por el intercepto con el eje  $h\nu$  de la línea recta trazada entre  $(\alpha h\nu)$  vs  $h\nu$ . El valor de la banda de energía prohibida determinado fue de 1.48 eV.



**Fig. 4.14.** Espectro de transmisión y reflexión óptica del CdS depositado sobre sustratos de vidrio conductor por las técnicas de BQ, Sputtering y CSS.



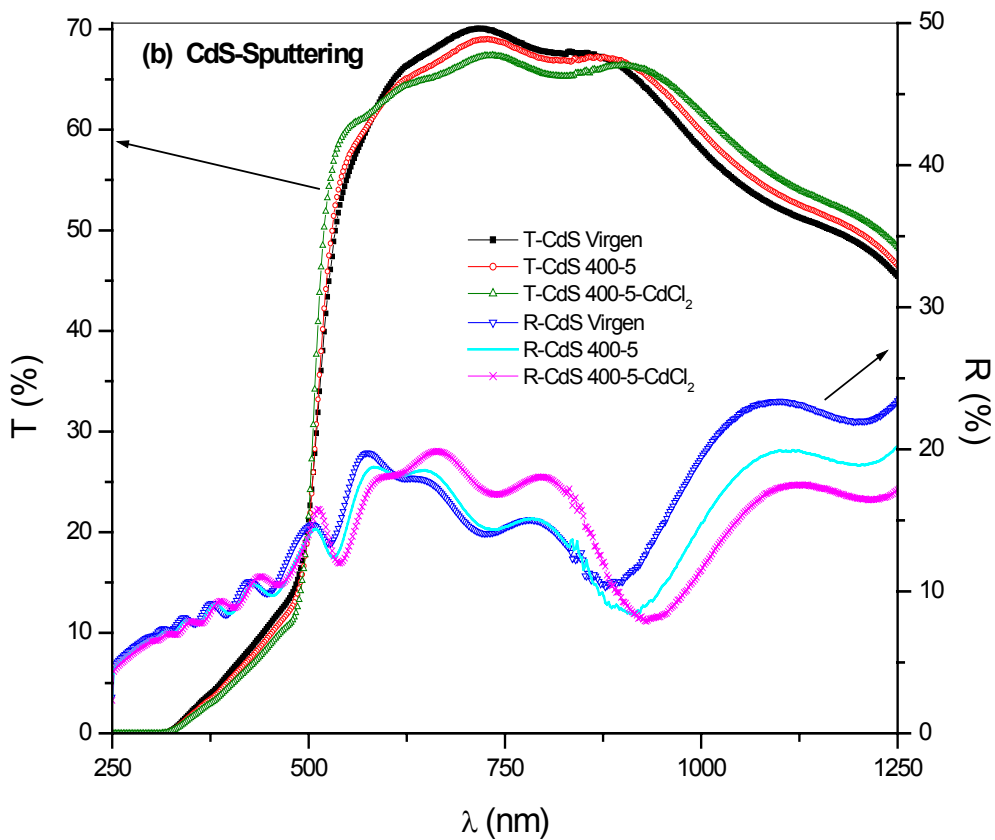
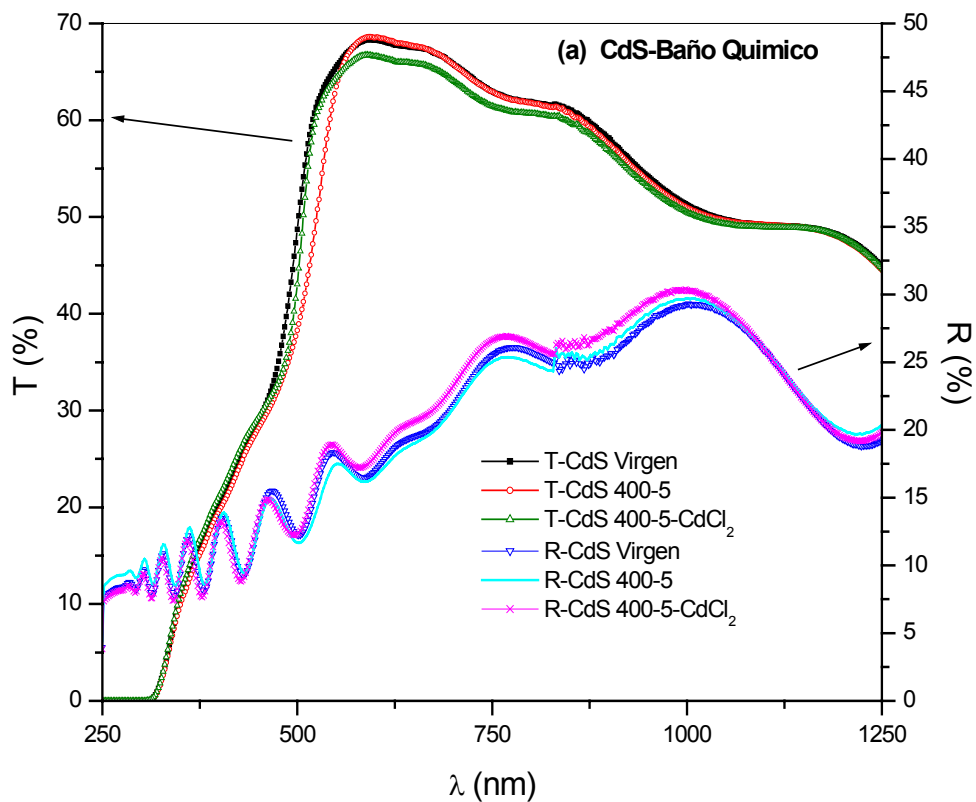
**Fig. 4.15.** Calculo de la brecha de energía de las películas de CdTe.

### 4.3. Caracterización de las películas de CdS.

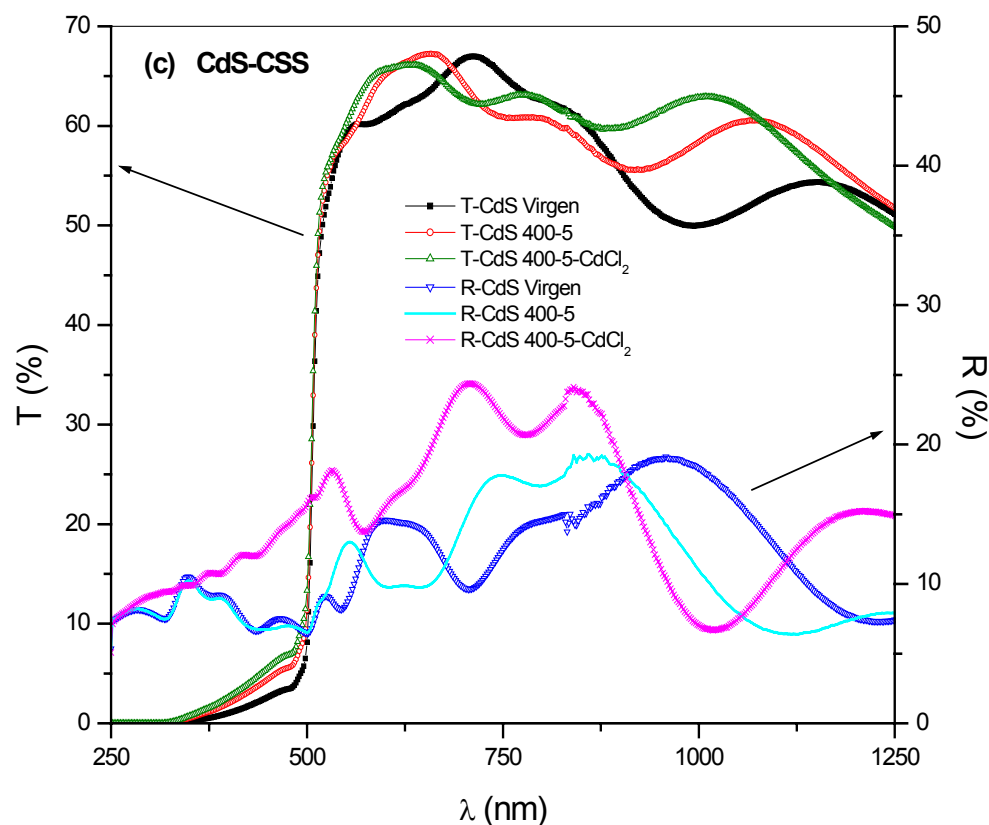
El CdS ha sido crecido por una gran variedad de técnicas tales como evaporación térmica, electrodeposición, baño químico y Sputtering [73, 74, 75]. En celdas solares CdTe/CdS depositadas sobre vidrio, el CdS es depositado con una alta calidad mediante una solución acuosa. En nuestros dispositivos el CdS es depositado sobre el CdTe, en lugar de la película SnO<sub>2</sub> del vidrio. Esto significa que el crecimiento del CdS se realiza en una superficie más rugosa, además las propiedades del CdTe tienen un efecto importante en la formación de la película de CdS. Debido a lo anterior es importante conocer las propiedades del CdS crecido por otras técnicas. El crecimiento del CdS lo realizamos mediante las técnicas de BQ, Sputtering y CSS. Antes de depositar la película de CdS sobre el Mo/CdTe fue necesario determinar primero las propiedades opto electrónicas de este material, por lo que se depositaron películas de CdS sobre sustratos vidrio corning y vidrio conductor.

En esta sección se analizarán los resultados obtenidos de la caracterización óptica, estructural, morfológica y eléctrica de las películas de CdS vírgenes, con tratamiento térmico a 400 y vapor de CdCl<sub>2</sub> a 400 °C depositadas sobre sustratos de vidrio conductor y vidrio corning. El espectro de transmitancia óptica de las películas se obtuvo con la ayuda del espectrofotómetro Shimadzu UV-VIS. La caracterización estructural se realizó con ayuda del difractor de rayos X marca Rigaku usando una radiación CuK<sub>α</sub> de 1.54056 Å. En cuanto al análisis morfológico se realizó utilizando un microscopio de fuerza atómica (AFM). Para realizar las mediciones eléctricas se pintaron electrodos de plata de 5 mm de largo por 5 mm de separación en configuración coplanar. La corriente en la oscuridad y en iluminación fue medida con ayuda de un picoamperímetro HP4140B y una fuente de voltaje de corriente directa, el voltaje aplicado fue de 100V. Antes de realizar estas mediciones, las muestras fueron puestas en la oscuridad por un día para vaciar todos los estados de trampas presentes en las muestras.

En la figura 4.16 se muestra el espectro de transmisión y reflexión de las muestras de CdS virgen, tratada térmicamente a 400 °C por 5 minutos y tratada térmicamente en atmósfera de CdCl<sub>2</sub> a 400 °C por 5 minutos.



**Fig. 4.16 (a), (b).** Espectro de transmisión y reflexión óptica del CdS depositado sobre sustratos de vidrio conductor por las técnicas de (a) BQ, (b) Sputtering.



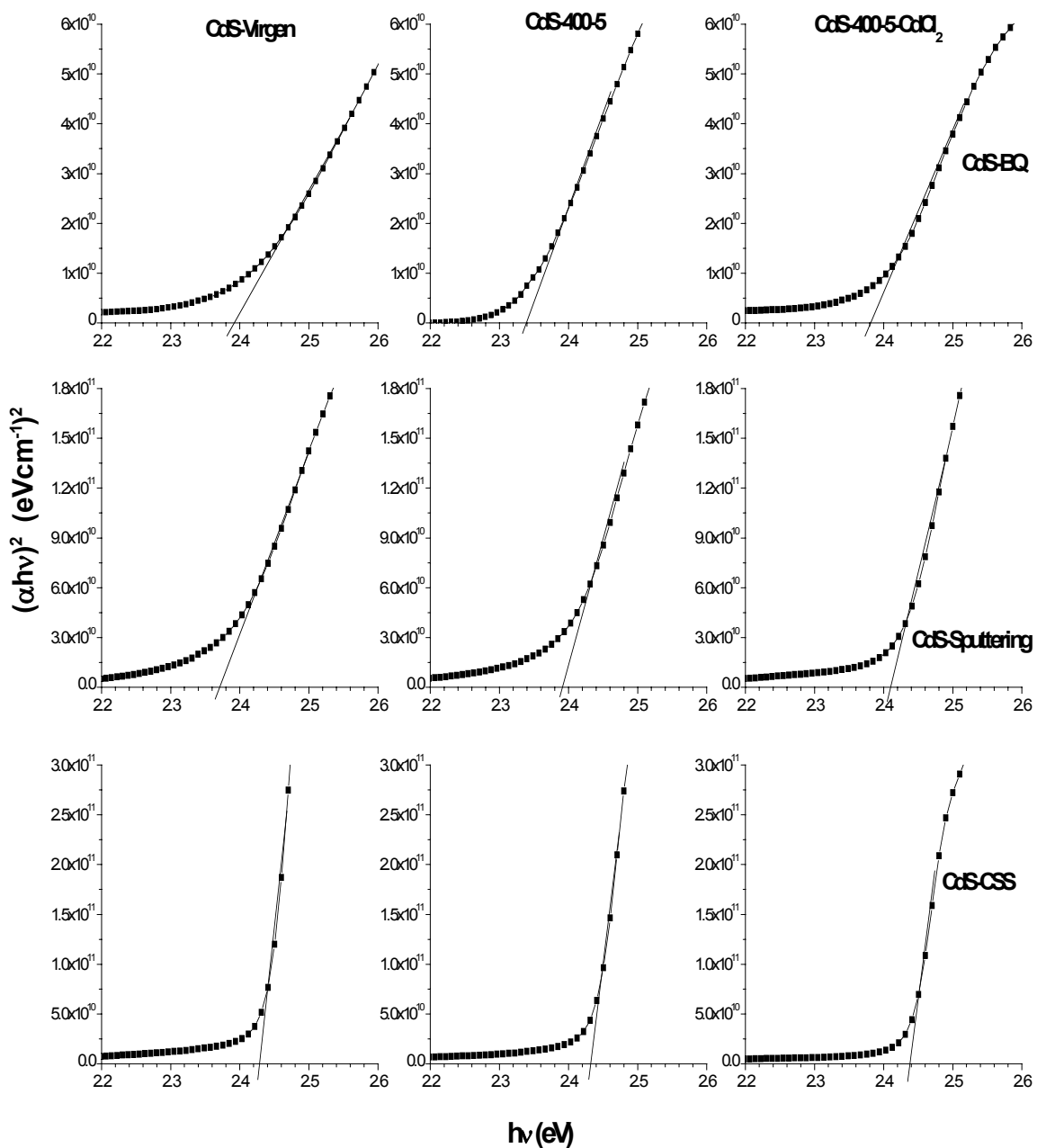
**Fig. 4.16 (c).** Espectro de transmisión y reflexión óptica del CdS depositado sobre sustratos de vidrio conductor por la técnica de CSS.

De los espectros de la figura 4.16 se aprecia que la transmitancia del CdS crecido por las tres técnicas es mayor del 60 % para energías menores a su banda de energía prohibida. Se puede observar también que las películas depositadas a mayor temperatura de sustrato presentan un borde de absorción mas pronunciado. El borde de absorción para las muestras depositadas por Sputtering y CSS es de 500 y 510 nm, respectivamente. La variación del borde de absorción es debido principalmente a cambios morfológicos del material [48] ocasionados



por la temperatura a la que se creció la película. El tratamiento postdeposición a 400 °C en atmósfera de He/O y vapor de CdCl<sub>2</sub> no produce cambios significativos en los espectros de transmisión y reflexión de este material.

La banda de energía prohibida de las películas se determinó haciendo una curva  $(\alpha h\nu)^2$  en función de  $h\nu$ . Donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción calculado utilizando el procedimiento descrito en la referencia [72] y  $h\nu$  es la energía del foton. El gráfico 4.17 y la tabla 4.2 muestran los resultados obtenidos. El valor de la brecha de energía se determinó por el intercepto con el eje  $h\nu$  de la línea recta trazada entre  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$ .



**Fig. 4.17.** Calculo de la banda de energía prohibida de las películas de CdS.

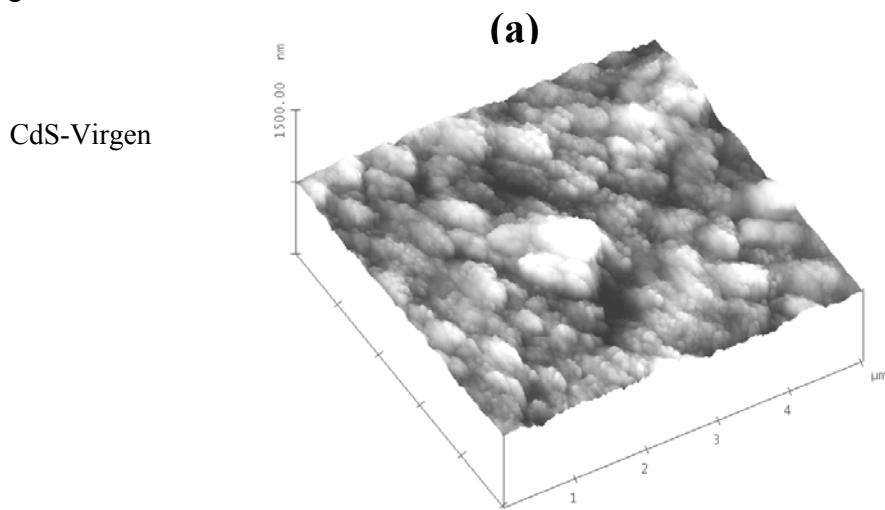
**Tabla 4.2.** Valores de la banda de energía del CdS virgen, tratado térmicamente a 400 °C y con vapor de CdCl<sub>2</sub> a 400 por 5 minutos.

Método de Crecimiento	Tratamiento postdepósito	E <sub>g</sub> (eV)
BQ	Virgen	2.40
BQ	400-5	2.34
BQ	400-5-CdCl <sub>2</sub>	2.38
Sputtering	Virgen	2.37
Sputtering	400-5	2.39
Sputtering	400-5-CdCl <sub>2</sub>	2.41
CSS	Virgen	2.43
CSS	400-5	2.44
CSS	400-5-CdCl <sub>2</sub>	2.44

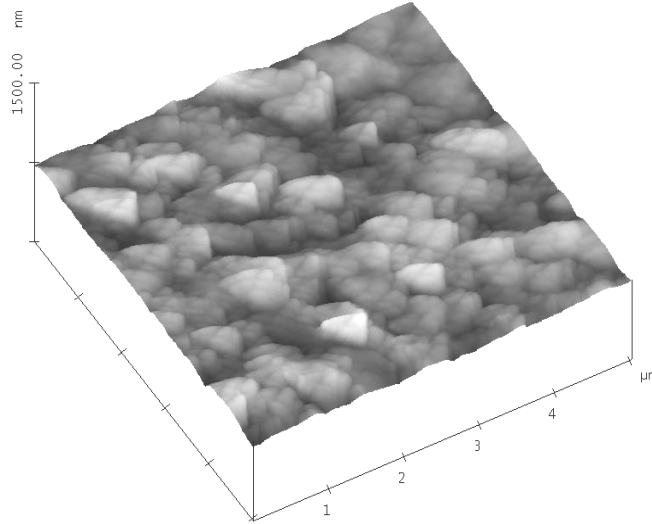
De la grafica 4.17 se aprecia que la pendiente de las curvas de las películas depositadas por CSS es más pronunciada que las observadas para las películas crecidas por BQ, esto se puede deber a la diferencia de temperatura de crecimiento de estos materiales. También se observó que las curvas de las películas crecidas por estas técnicas no muestran decaimiento en el régimen de alta energía (300-400 nm), lo que indica que cuentan con un buen filtro para los efectos que se presenten al incrementar la energía. Los valores de la tabla 4.2 nos muestran que el E<sub>g</sub> del CdS es ligeramente mayor para las películas depositadas por CSS que por BQ y Sputtering. También se puede apreciar que la banda de energía, E<sub>g</sub>, de las películas crecidas por la técnica de CSS no presenta ningún

cambio con el tratamiento postdepósito esto es debido a la alta temperatura que se utilizó durante el crecimiento de este material. El  $E_g$  de las películas crecidas por Sputtering solo muestra un ligero incremento al tratarlas térmicamente  $400\text{ }^\circ\text{C}$  y en vapor de  $\text{CdCl}_2$ . Las películas depositadas mediante BQ exhiben un decremento en el  $E_g$  al pasar de  $2.40$  a  $2.38\text{ eV}$  con el tratamiento postdepósito en vapor de  $\text{CdCl}_2$ . Esta disminución en la banda de energía es atribuida principalmente al incremento en el tamaño de grano [76] durante el tratamiento postdepósito. Así el CdS depositado por las técnicas de BQ, Sputtering y CSS presenta buenas características ópticas para ser utilizado como material ventana para aplicaciones en celdas solares

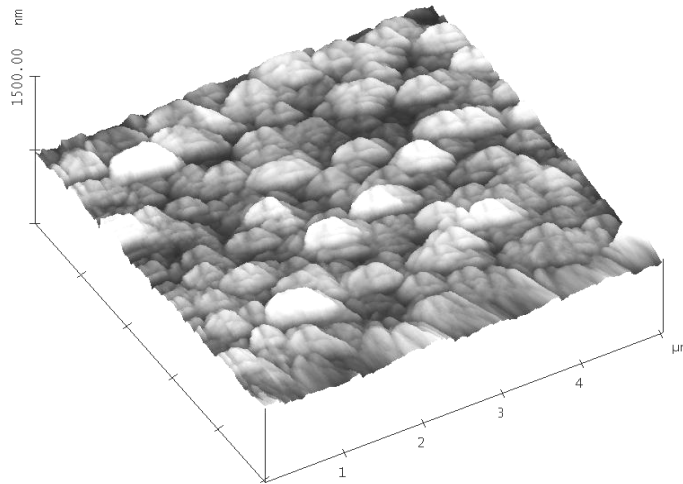
El estudio morfológico de las superficies de las películas de CdS fue realizado con ayuda del microscopio de fuerza atómica (AFM). La morfología de la película de CdS depositada por las técnicas de BQ, Sputtering y CSS se muestra en la figura 4.18.



CdS-400-5



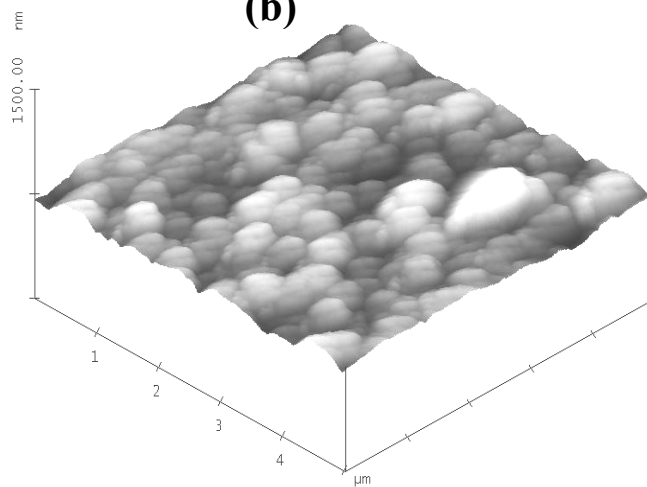
CdS-400-5-CdCl<sub>2</sub>



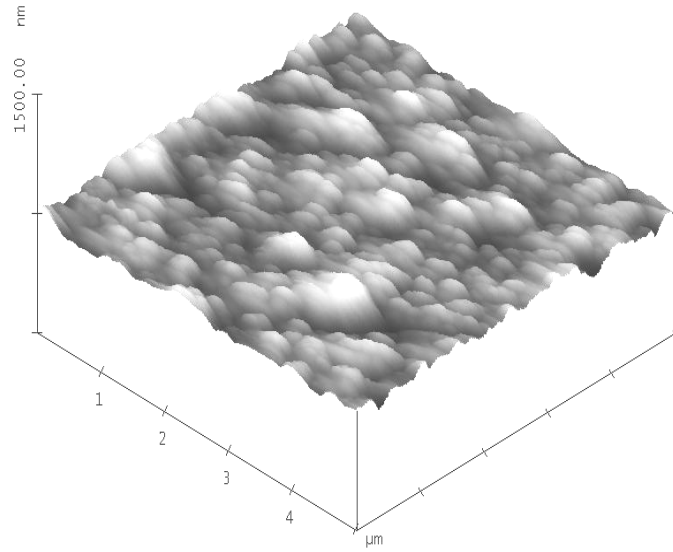
**Fig. 4.18 (a).** AFM del CdS crecido por BQ.

**(b)**

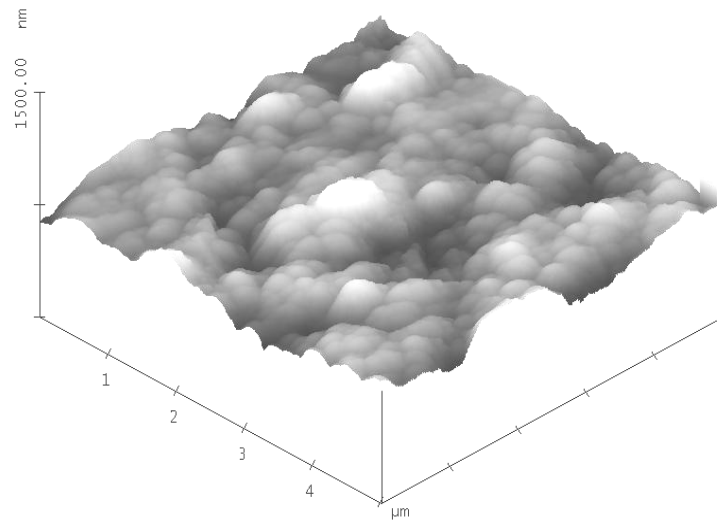
CdS-Virgen



CdS-400-5

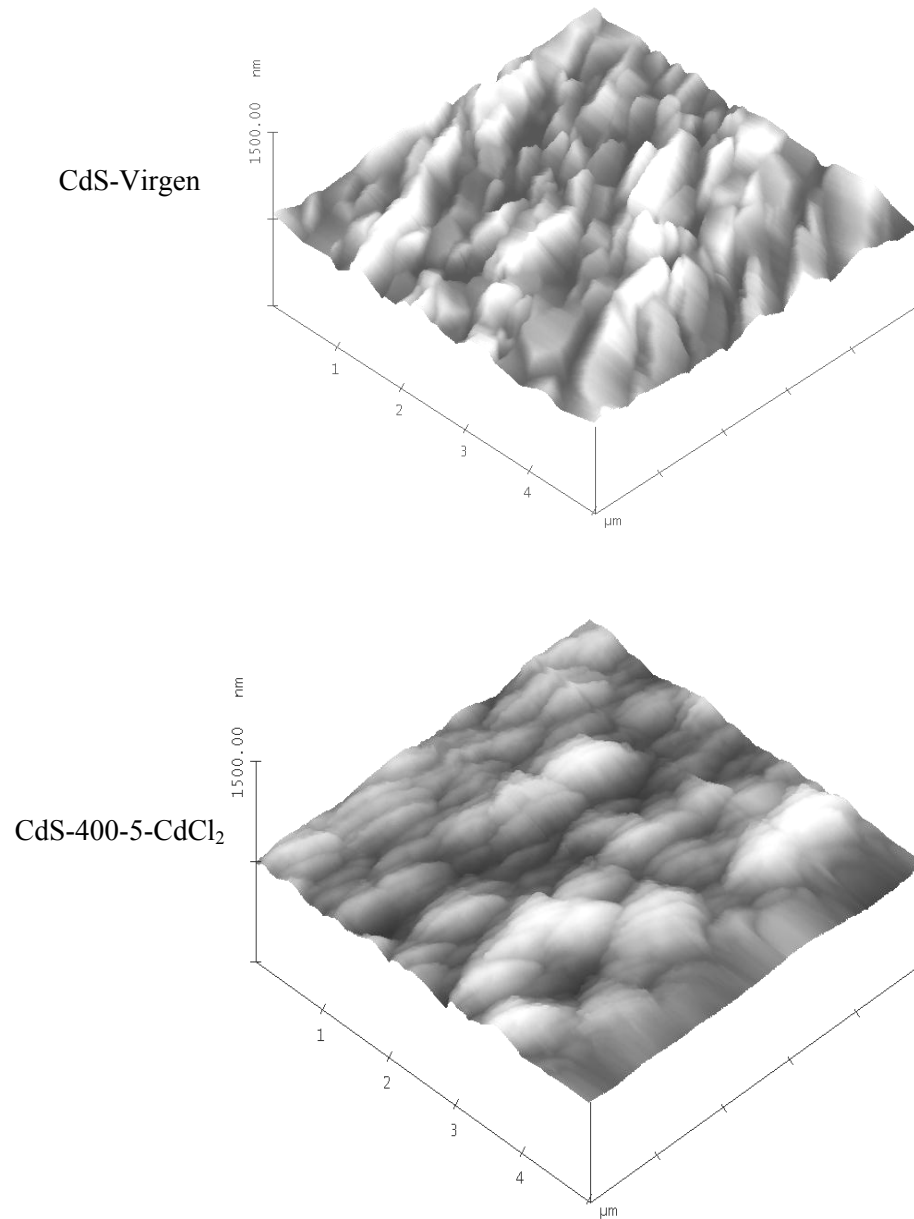


CdS-400-5-CdCl<sub>2</sub>



**Fig. 4.18 (b).** AFM del CdS crecido por Sputtering.

**(c)**

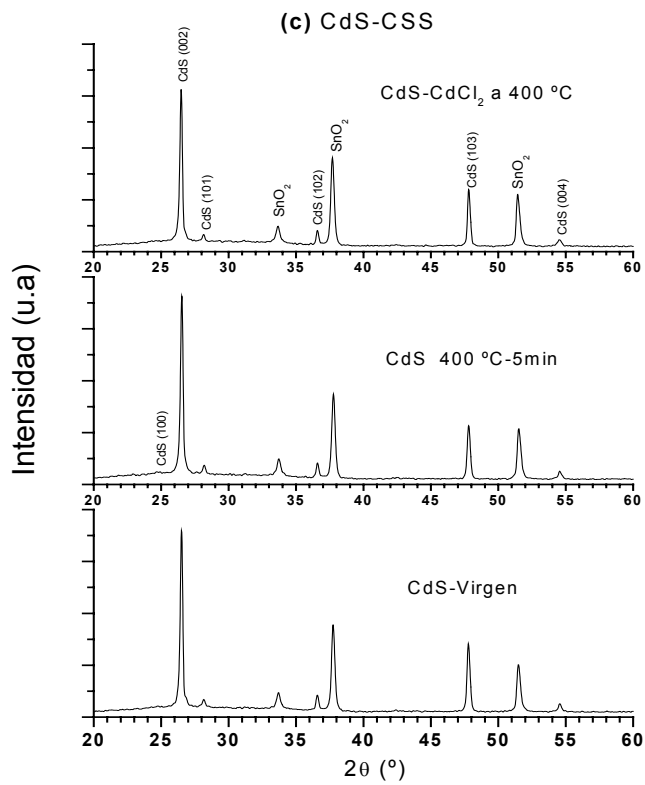
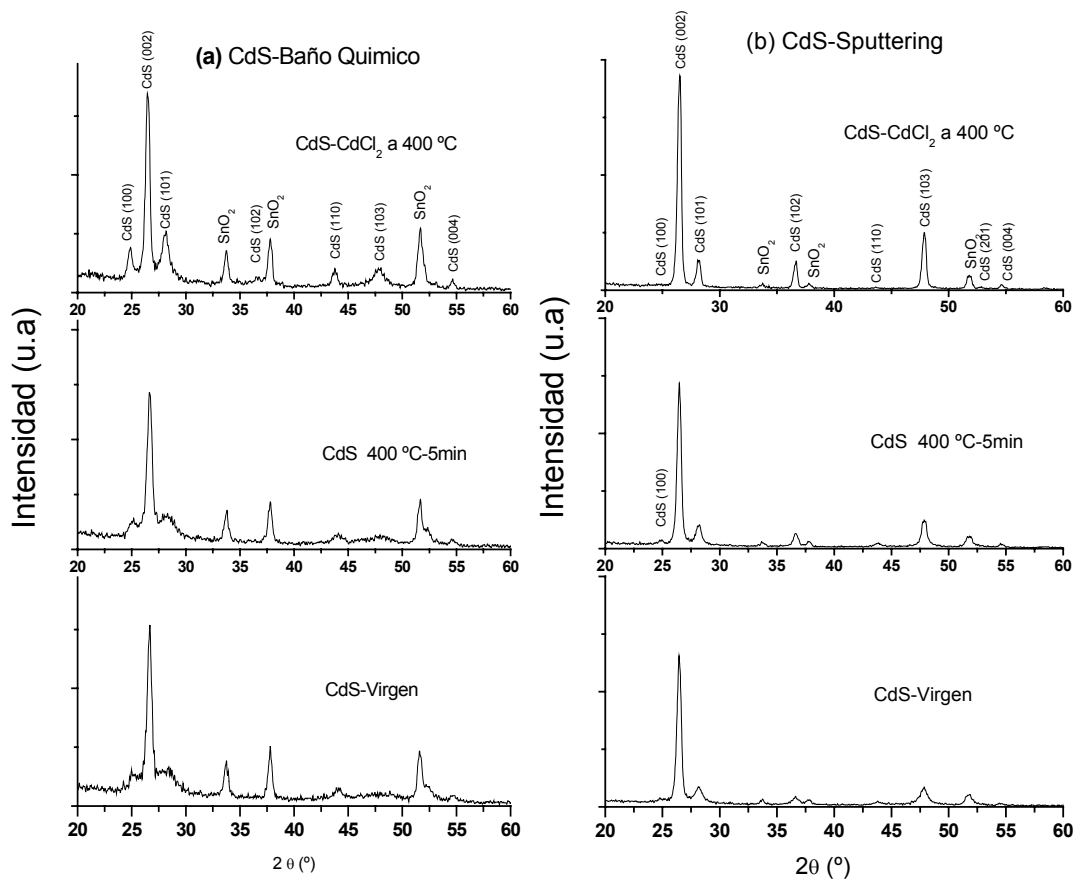


**Fig. 4.18 (c).** AFM del CdS crecido por CSS.

La figura 4.18a corresponde a las películas preparadas por BQ. Aquí se puede apreciar que la muestra virgen está compuesta por cúmulos de minúsculos policristales, el orden del tamaño de grano es de aproximadamente de 50 a 60 nm.

Las películas con tratamiento postdepósito muestran cambios significativos en cuanto a la compactibilidad y el tamaño de grano, con respecto a las películas no tratadas. Después del tratamiento postdepósito las películas de CdS se recrystalizaron, lo que es apreciable mediante Rx, provocando que algunos granos se compacten y unan a otros para formar aglomeraciones de granos del orden de aproximadamente 500 nm. Además el tratamiento postdepósito provoca un decremento en la rugosidad de las muestras al pasar de 27.8 a 26.1 nm para las películas vírgenes y tratadas, respectivamente. Es claro que la aplicación del tratamiento postdepósito mejora las propiedades morfológicas y eléctricas del material. Las películas que fueron crecidas por las técnicas de Sputtering y CSS presentan tamaño de grano más grande que las depositadas por BQ, como es visible en las figura 4.18b y 4.18c. Esto es debido a la mayor temperatura de substrato que se utilizo durante su crecimiento (250 °C utilizando la técnica de Sputtering y 400 °C para el CSS). El tamaño de grano de las películas depositadas es de 150-160 y 300-350 nm para la técnicas de Sputtering y CSS, respectivamente. Los tratamientos postdepósito no provocan cambios significativos en la morfología de las muestras depositadas por estas técnicas, el efecto de estos tratamientos es apreciable en el valor de las propiedades eléctricas del material.

Los resultados de la caracterización estructural de las películas de CdS crecidas por BQ, Sputtering y CSS se muestran en la figura 4.19. En esta grafica se observan los patrones de difracción de las películas virgen, tratada térmicamente a 400 °C por 5 minutos y tratada térmicamente en atmósfera de CdCl<sub>2</sub> a 400 °C por 5 minutos, las películas fueron depositadas sobre vidrio conductor. Los espectros se obtuvieron variando 2θ en el rango de 20 a 60 grados, a un ángulo de incidencia de 0.5 grados.





**Fig. 4.19 (a), (b), (c).** Espectro de difracción del CdS depositado por BQ (a), Sputtering (b) y CSS (c).

La grafica 4.19a corresponde al CdS crecido mediante BQ. Aquí se observa que para la película virgen existe un pico muy pronunciado que aparece aproximadamente a los 26.5 °C. Este pico corresponde al plano hexagonal (002) o al plano cúbico (111), pero la presencia de los picos (100) y (101) indica que la fase observada es predominantemente hexagonal o al menos una mezcla de hexagonal y cúbica. Otros planos de difracción del CdS con menor intensidad se pueden identificar como el (102), (110), (103) y (004), correspondiente a la fase hexagonal. Posteriormente al tratamiento postdepósito las películas presentan una estructura hexagonal y picos más delgados. La disminución en la anchura máxima de los planos esta asociado con el aumento en el tamaño de grano (como puede apreciarse en los resultado de AFM) y un decremento en la tensión interna de la película [77]. El cambio en la estructura cristalina se ha observado con anterioridad [78] y es característico a un proceso de recristalización. La recristalización tiene lugar en películas que presentan esfuerzo interno y se da como medio para disminuir este parámetro. Este proceso consiste en la formación de núcleos en las regiones de mayor esfuerzo, frecuentemente en las fronteras de grano, al crecer estos núcleos son substituidos por uno nuevo con menor tensión y así finalmente se da el crecimiento del grano. Las películas crecidas mediante las técnicas de Sputtering y CSS muestran una estructura cristalina hexagonal con orientación preferencial hacia el plano (002), como puede apreciarse en los gráficos 4.19b y 4.19c. El crecimiento del CdS mediante estas técnicas se da relativamente a altas temperatura de sustrato por lo que cuentan con la suficiente energía para una orientación favorable y poco esfuerzo (tensión), por esta razón, no se da el proceso de recristalización al someter las películas al tratamiento postdepósito. El comportamiento seguido por las películas de CdS depositadas por BQ, Sputtering y CSS es muy similar a lo que se ha reportado para las películas de CdTe depositado mediante vapor físico (PVD) y CSS [67].

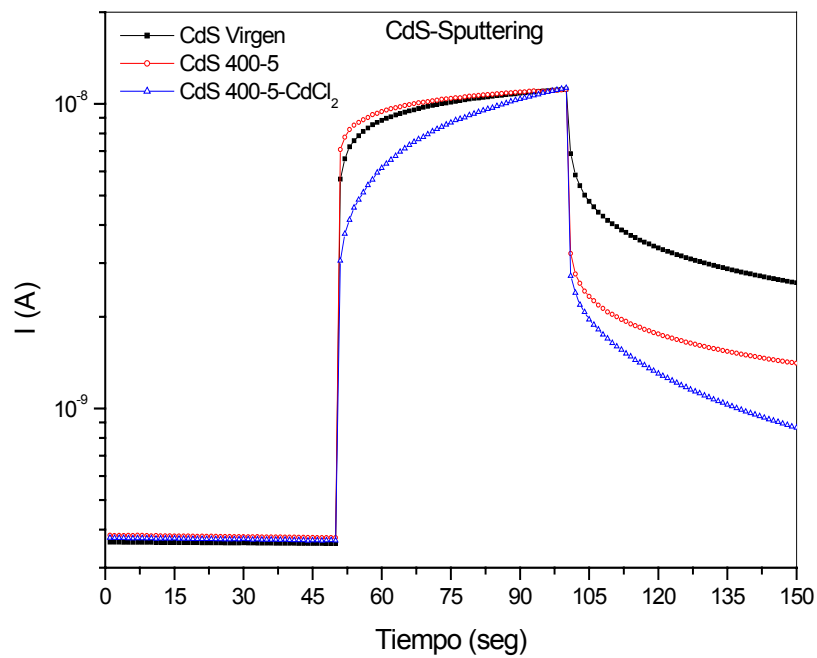
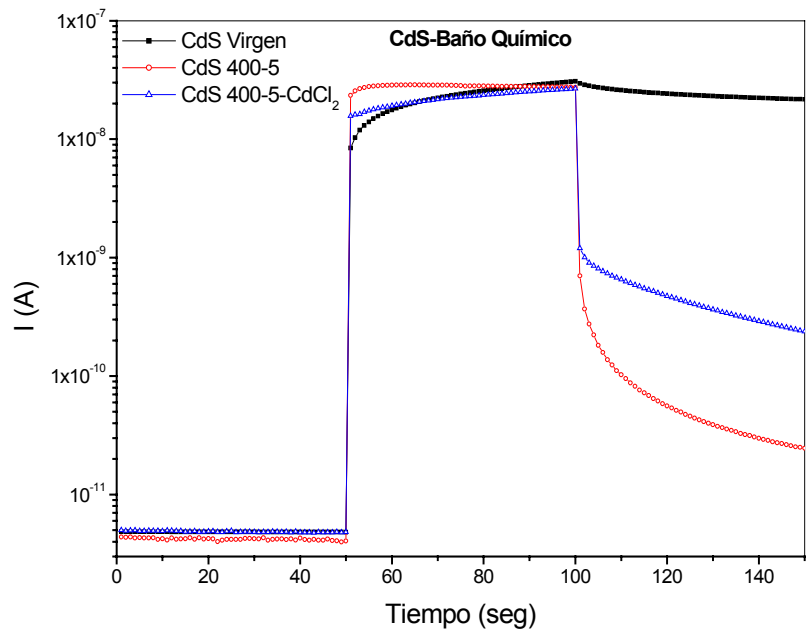
Los parámetros de red  $a = 2 \cdot 3^{-0.5} d_{(100)}$  y  $C = 2 \cdot d_{(002)}$  fueron calculados a partir de la posición de los planos (100) y (002), respectivamente. Los valores obtenidos se muestran en la tabla 4.3.

**Tabla 4.3** Valores del parámetro de red de las películas de CdS.

Método de crecimiento	Tratamiento Postdepósito	a (Å)	c (Å)	c/a
BQ	Virgen	4.119	6.682	1.622
BQ	400-5	4.107	6.689	1.629
BQ	400-5-CdCl <sub>2</sub>	4.128	6.725	1.629
Sputtering	Virgen	4.146	6.734	1.624
Sputtering	400-5	4.126	6.730	1.631
Sputtering	400-5-CdCl <sub>2</sub>	4.126	6.725	1.630
CSS	Virgen	4.149	6.717	1.619
CSS	400-5	4.144	6.711	1.620
CSS	400-5-CdCl <sub>2</sub>	4.145	6.711	1.619

De la tabla 4.3 se observa que la razón de las constantes de red (c/a), para las películas vírgenes (depositado por BQ, Sputtering y CSS) y con tratamiento postdepósito, es similar al reportado para la difracción de polvo [75], pero menor que el valor ideal (1.633) para el empaquetamiento compacto de la estructura hexagonal [79]. Esto significa que las películas se encuentran bajo una deformación de compresión a lo largo del plano (002) paralelo al sustrato. Los valores a y c de una muestra libre de deformación son iguales a 4.16 y 6.756 Å, respectivamente [80].

La resistividad eléctrica de las películas de CdS fue medida a temperatura ambiente usando la técnica de las dos puntas. Para las mediciones I-V en iluminación las muestras fueron iluminadas con una lámpara de halógeno-tungsteno con una potencia de 60 mW/cm<sup>2</sup>. En la figura 4.18 se muestra la foto respuesta de las películas depositadas por las técnicas de BQ y Sputtering.



**Fig. 4.20.** Foto respuesta del CdS depositado por BQ y Sputtering.

La grafica 4.20 nos muestra que las películas con tratamiento postdepósito la caída de corriente en oscuridad es muy rápida comparada con las películas vírgenes, esto se puede deber a una disminución en los centros de atrapamientos, así como un alto índice de emisión de las trampas. La fotosensitividad de un semiconductor puede ser expresada como [56],

$$S = \frac{I_{\text{light}} - I_{\text{dark}}}{I_{\text{dark}}}, \quad 4.4$$

donde  $I_{\text{light}}$ , y  $I_{\text{dark}}$  son las corrientes medidas bajo iluminación y en oscuridad respectivamente.

Los valores de la foto sensibilidad de las películas depositadas por BQ y Sputtering se muestra en la tabla 4.4. De aquí se observa que el tratamiento postdepósito provoca un incremento en la foto sensibilidad de las muestras. Esta evolución puede deberse a un aumento en el producto movilidad-tiempo de vida o al incremento en la concentración de portadores [23,56,81-83].

**Tabla 4.4** Foto sensibilidad del CdS depositado por BQ y Sputtering.

Método de crecimiento	Tratamiento Postdepósito	Foto sensibilidad, S
Baño Químico	Virgen	$1.88 \times 10^3$
Baño Químico	400-5	$6.96 \times 10^3$
Baño Químico	400-5-CdCl <sub>2</sub>	$1.16 \times 10^4$
Sputtering	Virgen	$1.90 \times 10^1$
Sputtering	400-5	$2.86 \times 10^1$
Sputtering	400-5-CdCl <sub>2</sub>	$3.06 \times 10^3$

En la tabla 4.5 se muestran los resultados obtenidos de la medición de la resistividad de las películas de CdS en oscuridad y bajo iluminación. Como era de esperarse la resistividad de las películas decrece con el tratamiento postdepósito. Esta disminución se debe a que con el tratamiento postdepósito se da un incremento en el tamaño de grano lo que trae como consecuencia un decremento

en los estados de atrapamiento intergranular y así los portadores de carga pueden moverse con menor resistencia.

**Tabla 4.5.** Resistividad del CdS depositado por BQ y Sputtering.

Método de crecimiento	Tratamiento Postdepósito	Resistividad en oscuridad ( $\rho_0$ ) ( $\Omega\text{cm}$ )	Resistividad en luz ( $\rho_L$ ) ( $\Omega\text{cm}$ )
Baño Químico	Virgen	$12.47 \times 10^7$	$6.58 \times 10^4$
Baño Químico	400-5	$2.22 \times 10^7$	$3.20 \times 10^3$
Baño Químico	400-5-CdCl <sub>2</sub>	$2.57 \times 10^7$	$2.22 \times 10^3$
Sputtering	Virgen	$3.88 \times 10^5$	$1.93 \times 10^4$
Sputtering	400-5	$16.31 \times 10^5$	$5.51 \times 10^4$
Sputtering	400-5-CdCl <sub>2</sub>	$6.12 \times 10^5$	$2.64 \times 10^2$

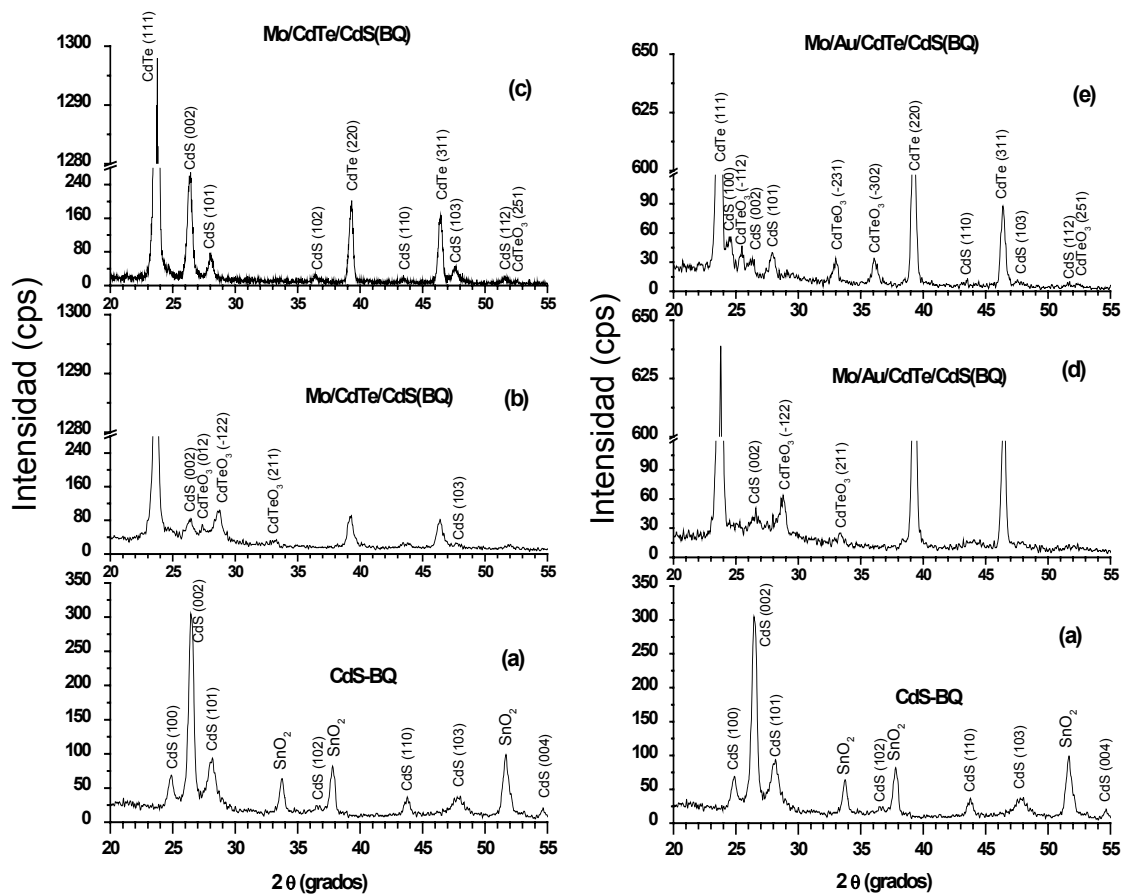
#### 4.4. Unión CdTe/CdS.

La unión CdTe-CdS es la interfase más importante que se tiene en nuestros dispositivos. Por lo que es de vital importancia entender el complejo problema de las propiedades y formación de la unión, así como el estudio de la influencia de los diferentes tratamientos posteriores a la formación de la estructura fotovoltaica. Estos procesos son cruciales en el desarrollo de celdas solares con una alta eficiencia de conversión. Mucho estudio se ha realizado en el avance de la comprensión del funcionamiento de la celda solar basada en CdTe [54, 84-87], pero aun falta mucho por investigar.

En esta sección se analizarán los resultados de la caracterización de la interfase CdTe/CdS. El CdTe fue depositado mediante la técnica de CSS sobre Mo y Mo/Au; la temperatura de sustrato y fuente utilizado durante el depósito fue de 520 y 540 °C, respectivamente. Posteriormente al depósito se realiza un tratamiento postdepósito a una temperatura de 400 °C en vapor de CdCl<sub>2</sub> por 5 minutos. El espesor aproximado de las películas de CdTe es de 3µm. El CdS fue crecido principalmente por Sputtering, aunque también se formaron algunos dispositivos depositando el CdS por BQ y CSS. Lo anterior fue para comparar el crecimiento del CdS sobre el Mo/CdTe y Mo/Au/CdTe mediante estas técnicas y estudiar el comportamiento de interfase CdTe/CdS. El espesor de la película de

CdS depositado sobre el CdTe fue aproximadamente de 100-150nm. Seguido del depósito del CdS se da un tratamiento térmico a diferentes temperaturas en un rango de 390 a 420 °C. Los estudios se realizaron desde el punto de vista estructural, morfológico y de composición. La caracterización estructural se realizó utilizando rayos X, la morfológica con ayuda de un microscopio de barrido electrónico (SEM) y el análisis de composición se realizó utilizando la técnica Auger. Además se analiza el efecto de los tratamientos postdepósitos en la unión CdTe/CdS. El estudio es realizado debido a que a partir de estos se generan cambios en el comportamiento opto-electrónico de los dispositivos, provocados por cambios en la interfase de la unión.

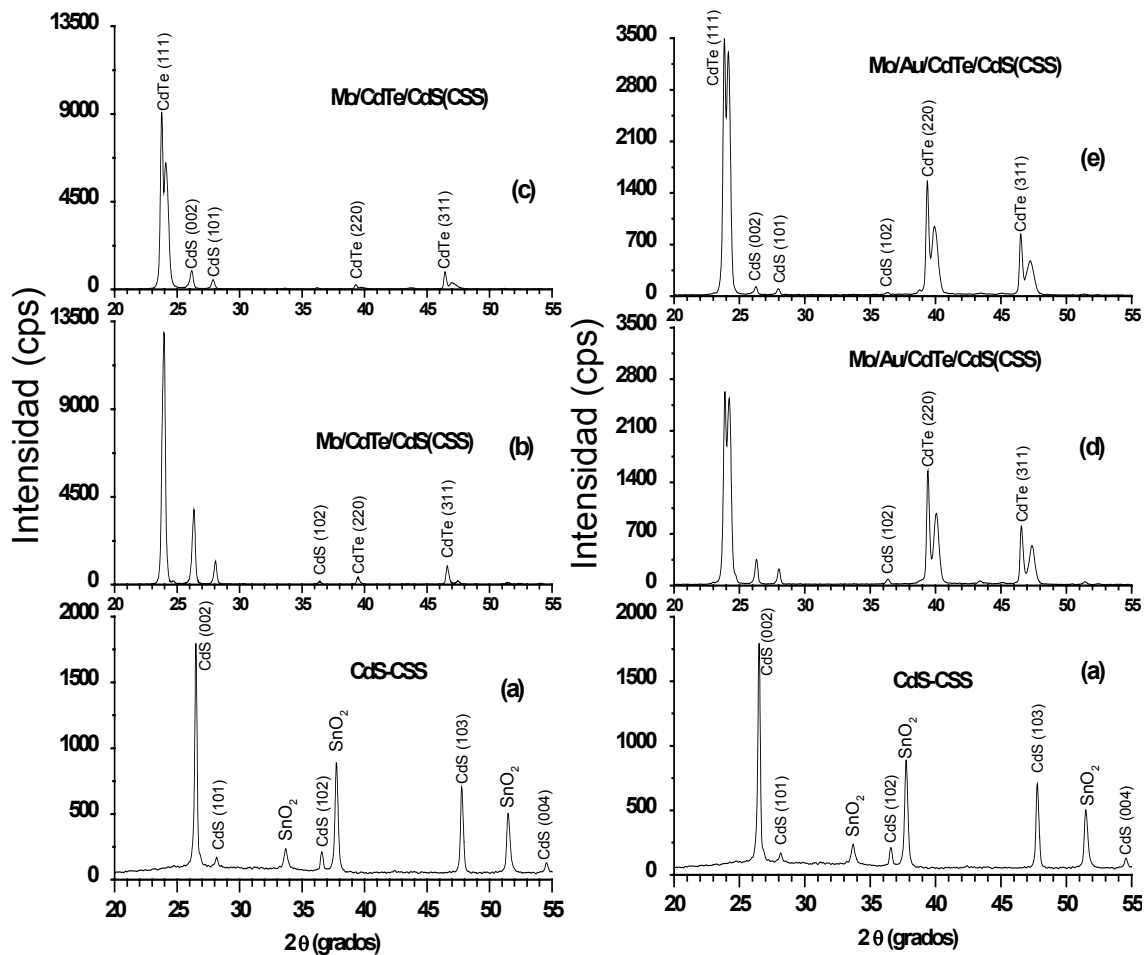
El análisis de difracción de rayos X se llevó a cabo en el rango de  $2\theta$  de 20 a 60 grados, que es el rango donde se encuentran los picos fundamentales tanto del CdS como del CdTe. El ángulo de incidencia fue de 0.5 grados, para garantizar que la mayor parte de la información obtenidas de los espectros de difracción fuera de la interfase. La figura 4.21 muestra los resultados obtenidos para la unión CdTe/CdS, donde el CdS fue depositado mediante BQ.



**Fig. 4.21.** DRX del CdS crecido por BQ (a) y, de las uniones Mo/CdTe/CdS (b, c) y Mo/Au/CdTe/CdS (d, e).

Las figuras 4.21 (b, c) y 4.21 (d, e) muestran los espectros de difracción de rayos X de las uniones Mo/CdTe/CdS(BQ) y Mo/Au/CdTe/CdS(BQ), respectivamente. En la figura también se incluyen los planos de difracción del CdS crecido sobre SnO<sub>2</sub> mediante la técnica de BQ (fig. 4.21 (a)). Como se puede observar de las graficas en el espectro aparecen varios picos correspondientes al CdS, CdTe y CdTeO<sub>3</sub>. Como se había mencionado anteriormente el CdTe depositado por CSS, presenta una estructura cúbica tipo zinc blenda y posteriormente al depósito del CdS no muestra ninguna variación en su estructura cristalina. De igual forma el CdS crecido por BQ sobre SnO<sub>2</sub> exhibía una estructura hexagonal o una combinación de fase hexagonal y cúbica. Para algunas muestras, el CdS depositado sobre Mo/CdTe presentaba una estructura hexagonal (fig. 4.21 c). En otras muestras la estructura podría corresponder a una cúbica o a una mezcla de ambas. Es de importancia subrayar la presencia de los planos correspondientes al CdTeO<sub>3</sub> con mucha más intensidad en la unión depositada sobre Mo/Au (fig. 4.21 d, e). La formación de hidróxidos de Cd y Te (debido a la solución acuosa del baño químico) en la superficie del CdTe previo al depósito del CdS puede dar lugar al crecimiento del CdTeO<sub>3</sub>. El crecimiento de este compuesto incrementa la resistencia en serie, modificando la característica corriente-voltaje [88], y degradando el tiempo de vida de la estructura fotovoltaica. Por lo que técnica de BQ para el depósito de CdS sobre el CdTe resulta ser no viable.

Los resultados de la difracción de Rx para la unión CdTe/CdS, donde el CdS fue depositado por CSS, se muestra en la grafica 4.22.



**Fig. 4.22.** DRX del CdS crecido por CSS (a) y de las uniones Mo/CdTe/CdS (b, c) y Mo/Au/CdTe/CdS (d, e).

Los gráficos 4.22 (b, c) y 4.22 (d, e) muestran los espectros de difracción de rayos X de las uniones Mo/CdTe/CdS(CSS) y Mo/Au/CdTe/CdS(CSS), respectivamente. En el gráfico también se incluyen los planos de difracción del CdS crecido sobre SnO<sub>2</sub> mediante la técnica de CSS (fig. 4.22 (a)). Como se puede observar de las gráficas en el espectro aparecen varios picos correspondientes al CdS y CdTe. Como se había mencionado anteriormente el CdS depositado sobre SnO<sub>2</sub> por CSS exhibe una estructura cristalina tipo hexagonal. Al crecer este material sobre el CdTe no presentan ninguna variación en su estructura. De igual forma el CdTe crecido sobre Mo o Mo/Au por CSS, muestra una estructura cúbica tipo zinc blenda. Posteriormente al depósito del



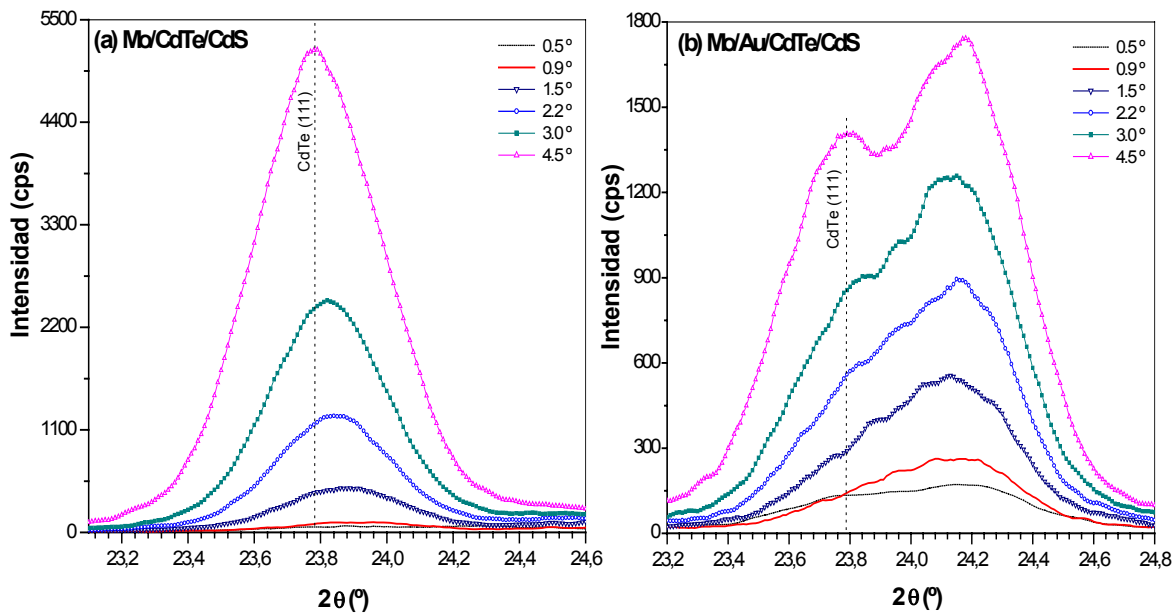
CdS los planos correspondientes al CdTe presentaban una división de los picos en dos, lo cual está asociado a la presencia de la fase  $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$  o la  $\text{CdS}_{1-y}\text{Te}_y$ . Esta fase es formada debido a la interdifusión entre el CdTe y el CdS. La interdifusión entre estos materiales puede ayudar a superar el desacople entre sus parámetros de red ( $\varepsilon = (a_{\text{CdTe}} - a_{\text{CdS}}) / a_{\text{CdS}} = 9.7\%$ ) que existe en la interfase. Este desacople genera una gran densidad de defectos en la interfase CdTe/CdS. La unión CdTe/CdS no es clasificada como una interfase abrupta, pero puede considerarse la interfase CdTe/CdTe $_{1-x}$ S $_x$  debido a la difusión de S en el CdTe durante el crecimiento de las muestras o posteriormente a los tratamientos postdepósitos. La formación de esta solución sólida ayuda a controlar los procesos de recombinación, mejorando el Voc y el factor de forma. El compuesto CdTe $_{1-x}$ S $_x$  tiene una estructura cúbica tipo zincblenda, con banda de energía prohibida inferior a la del CdTe. La importancia del proceso de interdifusión dependerá claramente de la composición de las aleaciones que se forme. Si el proceso de difusión se produjera por mucho tiempo, la capa ventana contendría el límite de solubilidad de Te en el CdS, si la capa de CdS es suficientemente gruesa, la capa absorbente contendría el límite de solubilidad del S en el CdTe.

El estudio de difusión del S en la heterounión policristalina de CdS/CdTe, de Y. Yan y colaboradores [89], encuentran que las fronteras de granos ayudan significativamente la difusión de S en la capa de CdTe cuando el CdTe es crecido sin la presencia de oxígeno, es decir, que el S difunde más fácilmente a lo largo de los límites de grano que en los granos. Sin embargo, los límites de granos no permiten la difusión de S en CdTe cuando es crecido en presencia de oxígeno. Ellos sugieren la probable formación de enlaces Cd-O en los límites de grano que son resistente a la difusión de S.

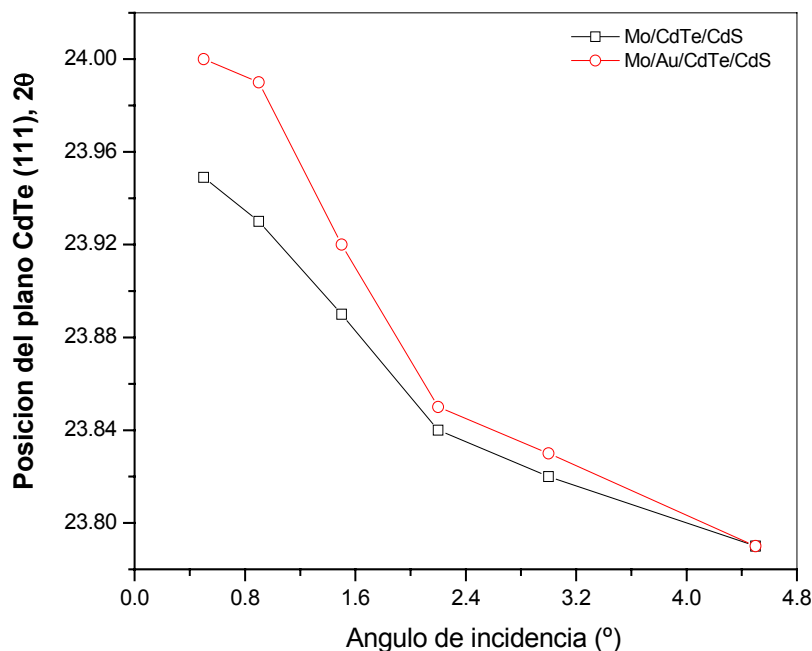
Para el análisis de las fases presentes en la heteroestructura se utiliza frecuentemente la espectroscopia electrónica Auger (AES, por sus siglas en inglés). El inconveniente de esta espectroscopia radica en que es una técnica destructiva. Otra forma de analizar la fase cristalina en la unión CdTe/CdS, sin destruir el dispositivo, es mediante difracción de Rx. La difracción de Rx en haz

rasante (GIXRD) es una técnica óptima para el estudio de películas en una heteroestructura, debido a que se puede variar el ángulo de incidencia y con esto la penetración de los Rx [90,91]. Así, con la geometría de la técnica GIXRD puede examinarse los cambios en el parámetro de red y la modulación química de las diferentes capas de la unión CdTe/CdS.

Utilizando la técnica GIXRD se estudio el comportamiento del plano (111) del CdTe con un ángulo de incidencia de 0.5, 0.9, 1.5, 2.2, 3.0 y 4.5 °. Los espectros de difracción se muestran en la grafica 4.23. Las variaciones de posición de los planos se muestran en la grafica 4.22.



**Fig. 4.23.** DRX del plano (111) de las uniones Mo/CdTe/CdS (a) y Mo/Au/CdTe/CdS (b) variando el ángulo de incidencia. CdS crecido por CSS.



**Fig. 4.24.** Posición del plano (111) CdTe y (002) CdS que se obtuvo a partir de GIXRD.

El corrimiento hacia la derecha del plano (111) conforme disminuye el ángulo de incidencia, que se observa en la figura 4.23 y 4.24, es un indicativo de la formación de la solución sólida  $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$  debido a difusión de S en el CdTe [90]. La mezcla en la interfase CdTe-CdS es un fenómeno bien conocido, pero no totalmente comprendido. La formación de la solución sólida  $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$  ha sido investigado por muchos autores [90-95], y se ha formulado la presencia de dos fases cristalinas a diferentes límites de solubilidad. En nuestro caso, la interdifusión CdTe-CdS podría deberse a factores físicos en la mezcla interna de Cd, Te y S durante el depósito del CdS (el depósito de CdS se llevo a cabo a temperatura de sustrato y fuente de  $400 \pm 5$  y  $725 \pm 5$  °C, respectivamente). La existencia de la solución sólida puede contribuir a la reducción del desacople entre el parámetro de red del CdTe y el CdS (9.7 %), incrementando la eficiencia del dispositivo fotovoltaico [96]. Es deseable que el espesor de la solución sólida sea muy pequeña para evitar la absorción innecesaria de la luz incidente, pero suficiente para evitar el desacople que existe entre estos materiales. También se puede apreciar de las graficas 4.23 y 4.24 que las películas crecidas sobre Mo/Au

presentan un mayor corrimiento hacia la derecha del plano (111) (y una pendiente mayor en la grafica 4.24) que las depositadas sobre Mo. Esto puede estar atribuido a la diferencia en la morfología del CdTe que muestra al crecerlo sobre Mo y Mo/Au. La mayor rugosidad del CdTe sobre el Mo/Au puede producir una reevaporación de la superficie de los granos al depositar el CdS y así ocasionar una mayor difusión del en la interfase CdTe-CdS [58].

K. Ohata y colaboradores [93] reportaron que la solución sólida  $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$  existe en fase cúbica (tipo zincblende) para  $x=0$  a  $x\sim 0.2$  y que el sistema CdS-CdTe satisface la ley de Vegards. El parámetro de red en este rango varía de la siguiente forma:

$$a(\text{zincblende}) = 6.477 - 0.657X. \quad 4.5$$

A partir de la relación 4.5 y utilizando los datos de la difracción de Rx se determina la composición de la solución sólida  $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$ . Los resultados se muestran en la grafica 4.25.

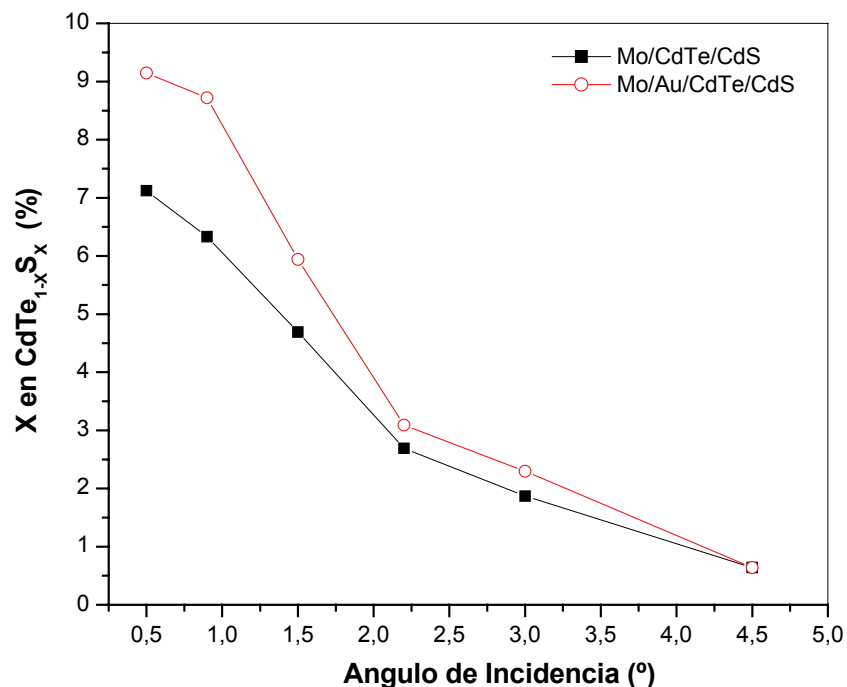
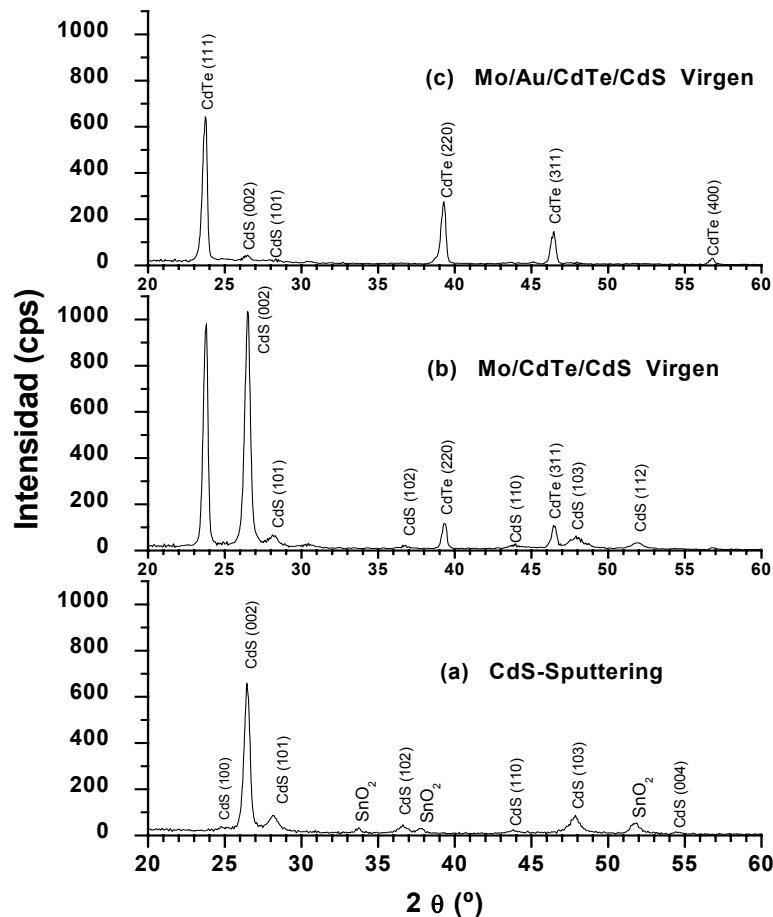


Fig. 4.25. Cambios en la composición de la solución sólida  $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$ .

Como se aprecia en la grafica 4.25 para ángulos de incidencia entre  $0.5$  y  $0.9^\circ$  (en la interfase CdTe/CdS) la difusión de S en el CdTe es mayor a  $6.3\%$ . Para ángulos de incidencia entre  $1.5$  y  $2.2^\circ$  la difusión de S en el CdTe alcanza todavía valores superiores a  $2.6\%$ . A ángulos de incidencia superiores a  $3.0^\circ$  (en el bulto de CdTe) se observa una difusión de S cercana a  $1.5\%$ . Estos valores nos muestran que tanto en toda la unión CdTe/CdS como en el bulto de CdTe existe difusión de S en el CdTe, esto puede dar como resultado el deterioro de la unión y por lo tanto la degradación de las características fotovoltaicas. Por lo que el crecimiento de CdS por CSS sobre Mo/CdTe y Mo/Au/CdTe requiere aún de más estudios para resolver este problema.

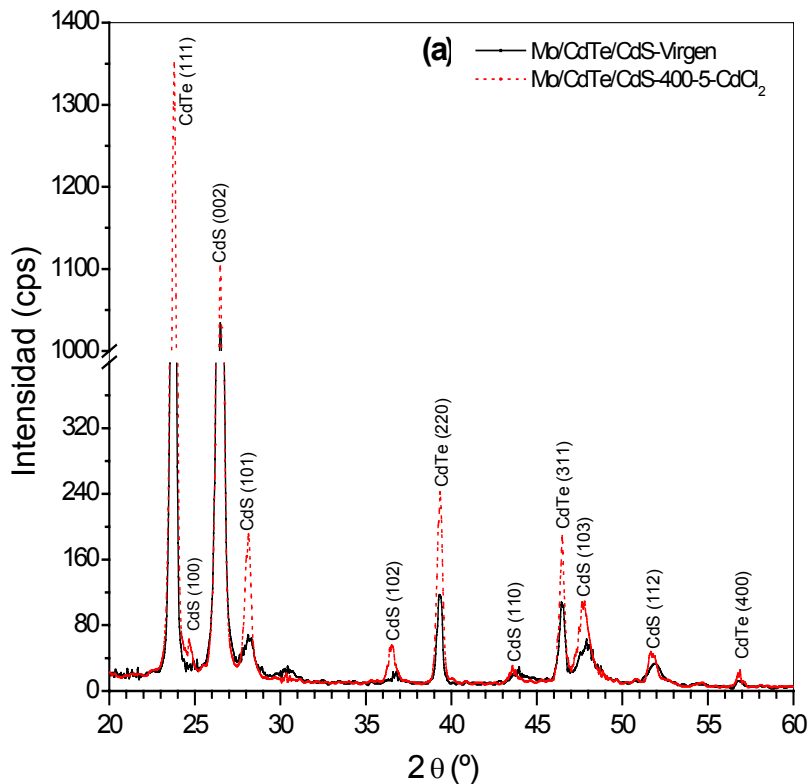
El espectro de difracción de las estructuras Mo/CdTe/CdS y Mo/Au/CdTe/CdS, donde el CdS fue depositado por Sputtering se muestra en la figura 4.26.



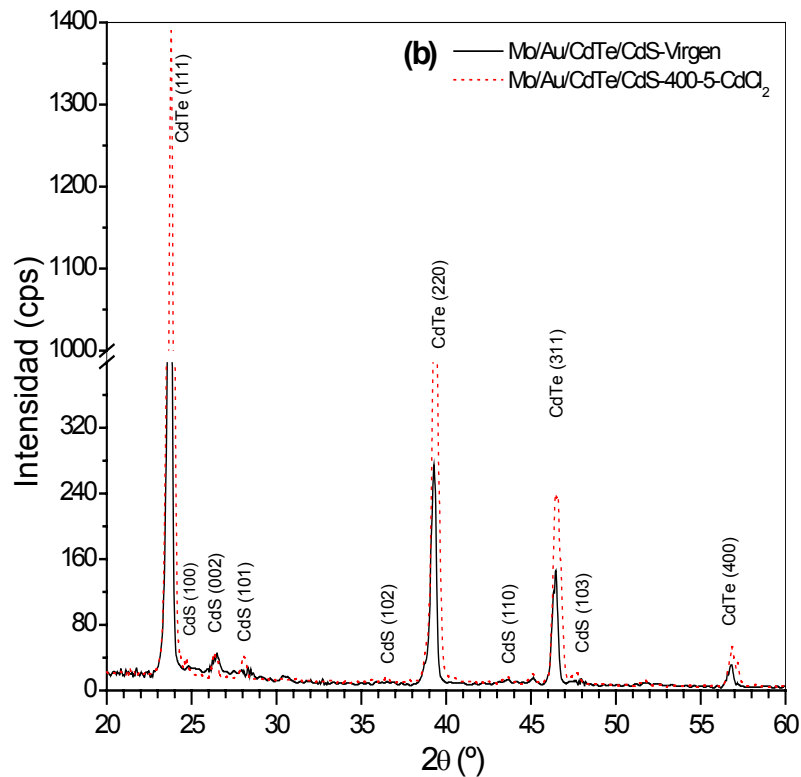
**Fig. 4.26.** DRX del CdS crecido por Sputtering (a) y, de las uniones Mo/CdTe/CdS (b) y Mo/Au/CdTe/CdS (c) sin tratamiento postdeposición.

Además de los espectros de difracción de rayos X de la uniones Mo/CdTe/CdS(Sputtering) y Mo/Au/CdTe/CdS(Sputtering) en el grafico 4.26 se incluyen también los planos de difracción del CdS crecido sobre SnO<sub>2</sub> mediante la técnica de Sputtering (fig. 4.26 (a)). Como se puede observar de las graficas en el espectro aparecen varios picos correspondientes al CdTe y CdS. La estructura cristalina del CdTe no muestra ninguna variación en su estructura cristalina posteriormente al depósito del CdS por sputtering. El CdS presenta una estructura hexagonal (la misma que se había obtenido al crecerla sobre SnO<sub>2</sub>) con una fuerte orientación preferencial hacia plano (002) para las películas depositadas sobre Mo/CdTe (fig. 4.26 (b) ). En las películas crecidas sobre Mo/Au/CdTe (fig.4.26 (c) ) la intensidad del plano (002) es pequeña comparada con las películas crecidas sobre Mo/CdTe, esto puede atribuirse a la mayor rugosidad de la superficie del CdTe. Al depositar el CdS por esta técnica los planos correspondientes al CdTe no muestran ninguna división en los picos, tal como se presenta al depositar el CdS por CSS. Esto nos podría indicar que durante el crecimiento del CdS no existe mucha ínter difusión entre el CdTe y CdS (el deposito de CdS se realizo a temperatura de sustrato de 150 °C).

El efecto del tratamiento postdeposición en las propiedades estructurales de la unión se muestra en la figura 4.27.



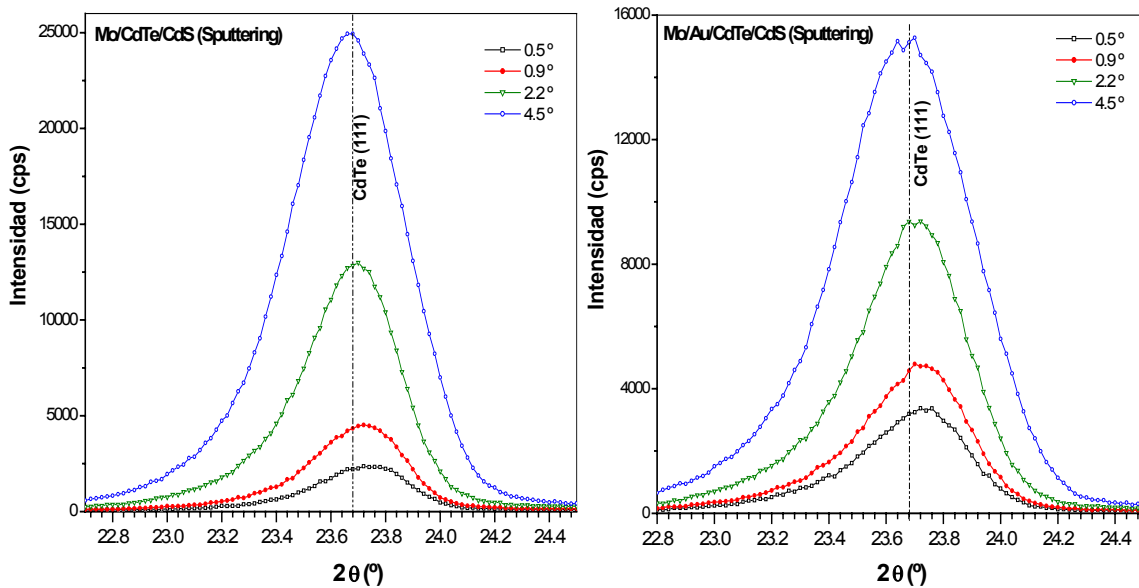
**Fig. 4.27 (a).** DRX de la unión Mo/CdTe/CdS virgen y con tratamiento postdepósito en atmósfera de CdCl<sub>2</sub> a 400 por 5 min. El CdS crecido por Sputtering.



**Fig. 4.27 (b).** DRX de la unión Mo/Au/CdTe/CdS virgen y con tratamiento postdepósito en atmósfera de CdCl<sub>2</sub> a 400 por 5 min. El CdS crecido por Sputtering.

La figura 4.27 muestra los difractogramas de rayos X de las uniones Mo/CdTe/CdS (fig.4.27 (a)) y Mo/Au/CdTe/CdS (fig.4.27 (b)) sin tratamiento térmico (muestra virgen) y con tratamiento térmico en atmósfera de CdCl<sub>2</sub> por 5 minutos. Como puede observarse de los difractogramas los cambios mas significativos se presentan en el CdS con el incremento en la intensidad relativa de la mayoría de los planos y la aparición del plano (100) correspondientes a la fase hexagonal del CdS, afianzando con esto la fase hexagonal de este material. También puede observarse que posteriormente al tratamiento postdepósito no existen cambios significativos en la posición o en ancho máximo del plano, indicando una tensión similar antes y después del tratamiento. Para conocer la Ínter difusión que se da en la unión CdTe-CdS se utilizo la técnica GIXRD,

evaluando el comportamiento del plano (111) a ángulos de incidencia de 0.5, 0.9, 2.2 y 3.0 °. Los espectros de difracción se muestran en la grafica 4.28.

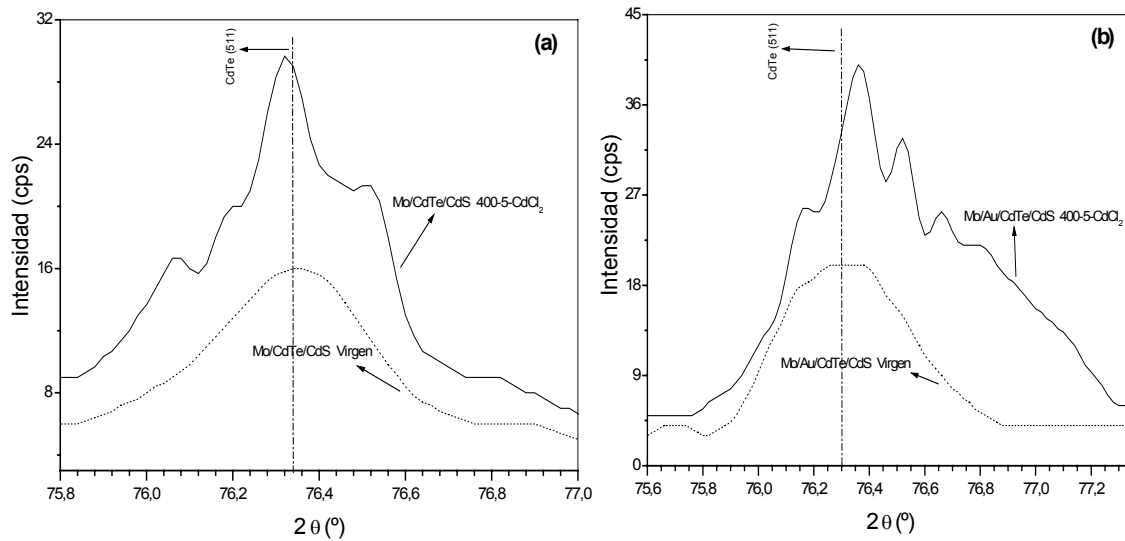


**Fig. 4.28.** DRX del plano (111) de las uniones Mo/CdTe/CdS (a) y Mo/Au/CdTe/CdS (b) variando el ángulo de incidencia. CdS crecido por Sputtering.

De la grafica 4.28 puede observarse que la intensidad del plano (111) se incrementa conforme aumenta el ángulo de incidencia, esto es debido a que la intensidad del RX reflejado por el plano es proporcional al volumen efectivo de la muestra. La posición del plano (111) al aumentar el ángulo de incidencia no presenta un corrimiento significativo, lo que indica que se tiene una estructura similar en todas las capas presentes en la película. La formación de la solución sólida  $CdTe_{1-x}S_x$  en este caso no puede ser observada por esta técnica. Otro plano que nos puede mostrar la presencia de la solución sólida es el (511)/(333), este plano de reflexión es del orden de textura del plano (111) y es suficientemente grande para dar una buena resolución instrumental. El comportamiento del plano (511)/(333) de la unión CdTe/CdS virgen y CdTe/CdS con tratamiento postdeposición analizado con un ángulo de incidencia de 0.5 se muestra en la grafica 4.29. La asimetría del plano (511)/(333) y la presencia de otros picos (posteriormente al tratamiento postdeposición) es debido básicamente a



la difusión de S en el CdTe y a la formación de la solución sólida  $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$  en la unión CdTe/CdS [97, 98], causado principalmente por el tratamiento postdeposición a altas temperatura, aunque no es posible cuantificarlo. El crecimiento del CdS por Sputtering resulta ser la técnica apropiada para el depósito de este material sobre el Mo/CdTe y el tratamiento posterior al depósito del CdS no genera cambios substanciales en la estructura de la unión CdTe/CdS(sputtering).



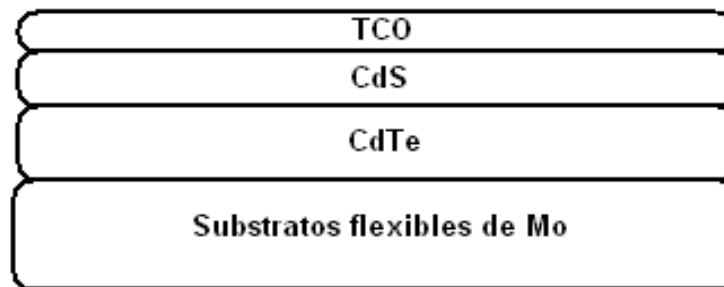
**Fig. 4.29.** DRX del plano (511)/(333) de las uniones Mo/CdTe/CdS (a) y Mo/Au/CdTe/CdS (b) a un ángulo de incidencia de 0.5. CdS crecido por CSS.

#### 4.5. Dispositivo CdTe/CdS.

Elaboración final del dispositivo fotovoltaico sobre sustratos flexibles de molibdeno fue realizado en colaboración de la universidad de Toledo, Ohio de EE.UU, en el departamento de física. El contacto frontal se obtuvo depositando una capa de oxido conductor transparente (TCO) sobre la superficie del CdS en la unión Mo/CdTe/CdS. El TCO depositado fue una película fue el ZnO:Al con 320 nm de espesor a una temperatura de sustrato de 200 °C mediante la técnica de pulverización catódica reactiva (Sputtering). Las películas de CdS y CdTe fueron depositadas por las técnicas de Sputtering y CSS, respectivamente. Posteriormente se analiza el comportamiento de los dispositivos preparados en función de sus características eléctricas, utilizando las técnicas J-V, C-V y

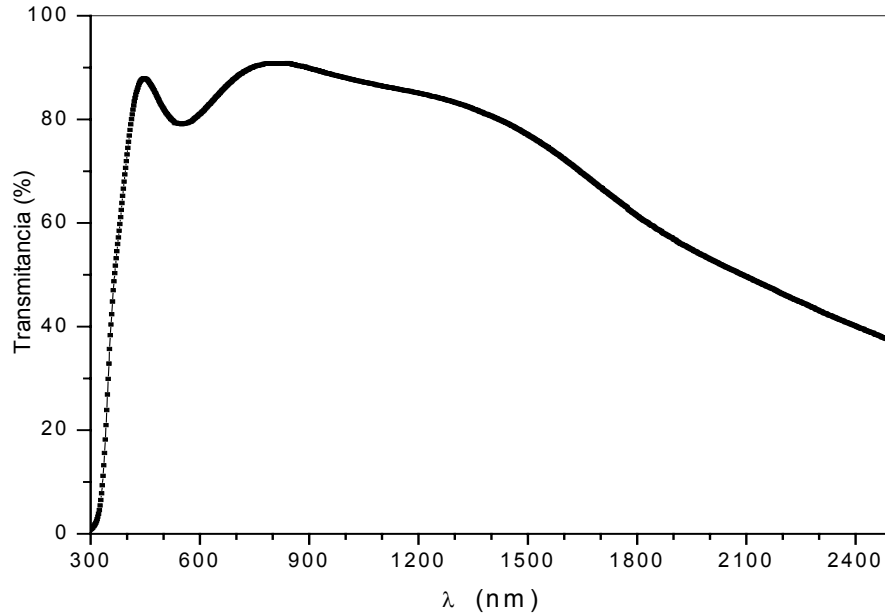
fotorrespuesta espectral. La figura 4.30 nos muestra esquemáticamente la estructura fundamental de los dispositivos elaborados.

Se han utilizados varios métodos de caracterización para la determinación de los parámetros fotovoltaicos ( $J_0$ ,  $n$ ,  $R_s$ ,  $R_p$ ), así por ejemplo para la determinación del factor de idealidad del diodo,  $n$ , se ha usado comúnmente el método  $J_{sc}$ - $V_{oc}$  [99]. En el caso que el efecto de la resistencia en paralelo es despreciable se utiliza  $\ln(J_{sc})$ - $V_{oc}$ . La gráfica dará como pendiente el factor de idealidad del diodo y el intercepto con el eje  $y$  dará la densidad de corriente de saturación  $J_0$ . Otro método [100] gráfica  $dV/dJ$  vs  $1/(J+J_L)$ . Con este método se elimina  $J_0$  y el valor de  $n$  se determina por la pendiente y el intercepto con  $y$  daría la resistencia en serie del dispositivo. Para el cálculo de la eficiencia de los dispositivos se utilizó una lámpara de halógeno tungsteno, la cual fue calibrada con una termopila de la compañía DEXTER.



**Fig. 4.30.** Secuencia general de las películas que forman el dispositivo Mo/CdTe/CdS/ZnO:Al.

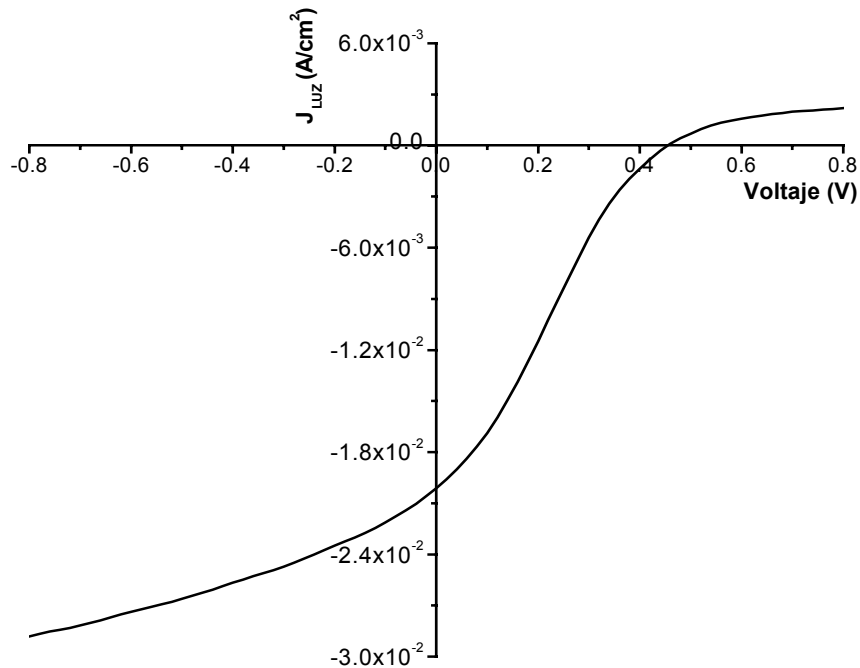
El contacto frontal nos proporciona un contacto con la capa ventana de CdS. La resistencia de cuadro del TCO determinado oscilaba alrededor de  $150-170 \Omega/\square$ . La transmitancia óptica del material se muestra en la figura 4.31. De esta grafica se observa que la transmitancia en la región del visible alcanza valores de 80 a 85 %. Estos valores nos indican que este material es adecuado para utilizarlo como contacto conductor transparente en nuestros dispositivos. El borde de absorción del TCO esta alrededor de los 330 nm.



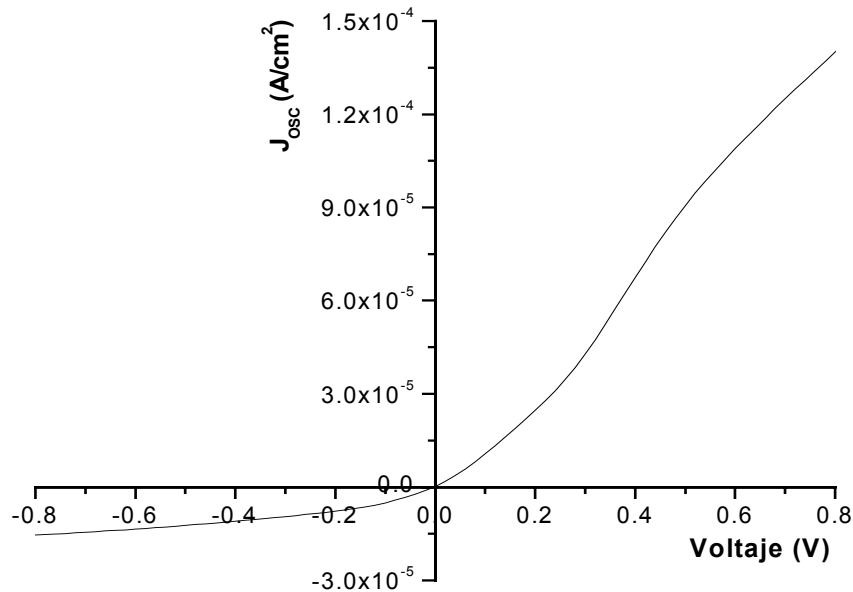
**Fig. 4.31.** Transmittancia óptica del oxido conductor transparente, ZnO:Al.

### Curva J-V.

La curva J-V característica de las celdas Mo/CdTe/CdS/ZnO:Al iluminada con una intensidad de  $100 \text{ mW/cm}^2$  y en oscuridad se muestran en la gráfica 4.32 a y 4.32 b, respectivamente.



**Fig. 4.32 a.** Característica J-V de las celdas Mo/CdTe/CdS/ZnO:Al en iluminación.



**Fig. 4.32 b.** Característica J-V de las celdas Mo/CdTe/CdS/ZnO:Al en oscuridad.

La eficiencia que se obtuvieron en las celdas fotovoltaicas variaba en un rango de 2.12 a 2.51 % con valores de  $V_{oc}$  de 0.42 a 0.459 V,  $J_{sc}$  de 19.08 a 19.81  $mA/cm^2$  y un factor de forma de 0.25 a 0.26. El valor de la  $J_{sc}$  es relativamente alta pero el  $V_{oc}$  es pequeño, esto se puede deber principalmente a la baja resistencia en paralelo. El bajo factor de forma es debido tanto a la resistencia en paralelo como a la resistencia en serie, limitando con esto la eficiencia de los dispositivos.

La resistencia en serie se determinó como el inverso de la pendiente J-V para altas corriente en polarización directa. La resistencia obtenida de esta manera oscila alrededor de  $40.4 \times 10^2 \Omega cm^2$  y cambia en iluminación a  $333 \Omega cm^2$ . La resistencia en paralelo se determinó del inverso de la pendiente de la curva J-V en polarización inversa (cerca de los  $-0.2 V$ ). El valor de la resistencia en paralelo cambia dramáticamente con la iluminación. La resistencia en paralelo es del orden de  $724.6 \times 10^2 \Omega cm^2$  en oscuridad y de  $95.24 \Omega cm^2$  en iluminación. El comportamiento de la unión es caracterizada por los parámetros macroscópicos: factor de idealidad del diodo  $n$  y la corriente de saturación inversa  $J_0$ . Estos

parámetros fueron determinados de la curva en oscuridad  $\ln[J]$  vs  $V$ . El valor aparente de  $A$  y  $J_0$  son generados tomando la pendiente y el intercepto de la curva que genera  $\ln[J]$  vs  $V$ . A voltajes inferiores a los 0.2 V la resistencia en paralelo es predominante, para voltajes superiores a los 0,5 V el contacto frontal y la resistencia en serie dominan el comportamiento de la curva, en la región comprendida entre estos dos valores se observa la curva  $\ln[J]$  vs  $V$  es lineal, lo cual arrojará valores consistentes para  $n$  y para  $J_0$ . El valor promedio de estos parámetros calculados por el procedimiento anterior es  $n=3.7$  y  $J_0=1.21 \times 10^{-5} \text{ Acm}^{-2}$ .

### **Eficiencia Cuántica.**

La eficiencia cuántica (EQ) es la relación entre el número de portadores generados y el número de fotones que inciden en una celda solar. La respuesta espectral (RE) está dada como la relación entre la corriente a corto circuito y la intensidad de luz incidente como función de la longitud de onda. Ambos parámetros son funciones de la longitud de onda de la luz incidente. La eficiencia cuántica proporciona más información del comportamiento físico de la celda solar. La respuesta espectral expresa la capacidad de conversión en unidades que sean medibles. Estos parámetros están relacionados mediante la ecuación [101]:

$$RE = \frac{(1 - R)EQ}{E_{ph}}, \quad 4.6$$

donde  $E_{ph}$  es la energía del foton en eV y  $R$  la reflectancia.

La corriente a corto circuito y la RE están relacionadas mediante la ecuación siguiente [101]:

$$I_{sc} = \int_{\lambda} RE(\lambda)P(\lambda)d\lambda, \quad 4.7$$

donde  $P(\lambda)$  es la intensidad de luz incidente a cada longitud de onda.

La eficiencia cuántica es afectada por factores específicos de los dispositivos, por ejemplo la calidad de la unión, como por factores generales entre los que se encuentran:

- Perdidas por reflexión en la superficie del dispositivo.
- Absorción en el TCO (óxido transparente conductor).

La calidad de la unión influye directamente en la eficiencia cuántica de los dispositivos. Las uniones que tienen mayores factores de idealidad, presentan mayores perdidas por recombinación en la región de agotamiento, lo cual afecta la eficiencia cuántica.

El CdTe es un semiconductor con banda de energía directa de 1.45 eV, por lo que su borde de absorción está aproximadamente a los 855 nm. La brecha de energía del CdS es de 2.42 eV, por tanto su borde de absorción se encuentra alrededor de los 515 nm. Los portadores de carga son generados fundamentalmente en el CdTe, por lo que el CdS sirve como capa ventana y contribuye poco a la corriente fotogenerada.

Para conocer el número de fotones que incidían en la muestra se utilizó un fotodiodo de Si calibrado en el laboratorio de energía renovable (NREL). La fuente de luz utilizada fue una lámpara de halógeno tungsteno.

Para calcular la eficiencia cuántica de la celda,  $EQ_C$ , se utilizó la ecuación:

$$EQ_C = \frac{n_e}{n_p}, \quad 4.8$$

donde  $n_e$  es el número de electrones generados y  $n_p$  es el número de fotones incidentes.

La eficiencia cuántica del diodo de Si calibrado esta dado por:  $EQ_d = \frac{n_{ed}}{n_p}$  de

aquí obtenemos que  $n_p = \frac{n_{ed}}{EQ_d}$ , pero  $I_d = \frac{Q}{t} = \frac{n_{ed}q}{t}$  despejando  $n_{ed}$  obtenemos

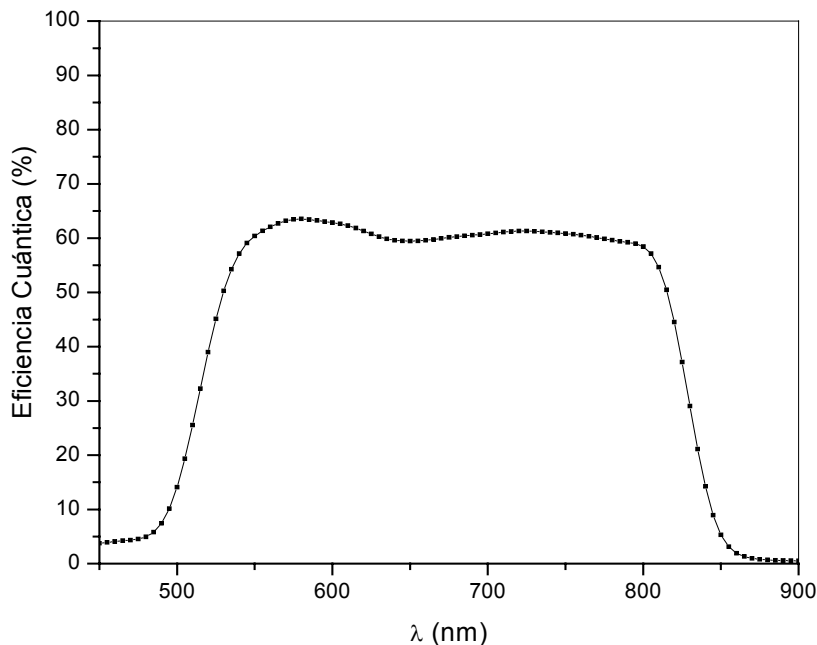
$$n_{ed} = \frac{I_d t}{q} \text{ entonces } n_p = \frac{I_d t}{qEQ_d}.$$

De igual forma  $I_C = \frac{Q}{t} = \frac{n_e q}{t}$  despejando  $n_e$  se obtiene  $n_e = \frac{I_C t}{q}$

Sustituyendo  $n_e$  y  $n_p$  en la ecuación 4.8 obtenemos:

$$EQ_C = \frac{I_C}{I_d} EQ_d. \quad 4.9$$

En la figura 4.33 se muestra el espectro de la eficiencia cuántica de nuestros dispositivos fotovoltaicos. El rango de longitud de onda analizado corresponde a la respuesta del Mo/CdTe/CdS/ZnO:Al de 400 a 900nm.

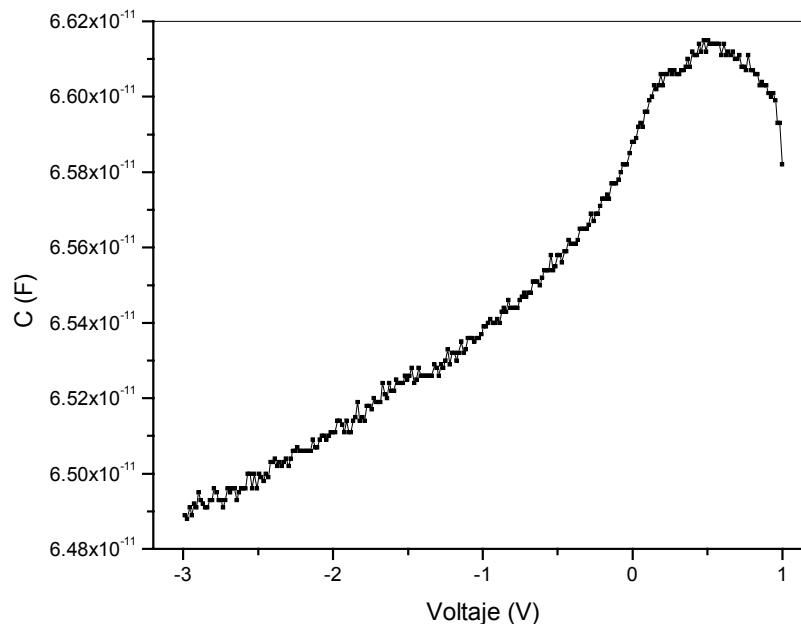


**Fig. 4.33.** Curva característica de la eficiencia cuántica de las celdas Mo/CdTe/CdS/ZnO:Al.

La eficiencia cuántica para longitudes de onda inferiores a 550 nm corresponde a la contribución del material ventana (el CdS). Esta región es afectada directamente por el espesor del CdS. La región entre los 550 y 600 nm es afectada principalmente por el grado de interdifusión que se presenta entre el CdTe y el CdS durante el crecimiento de las películas o posterior al tratamiento postdeposición [102]. Una interdifusión excesiva trae consigo una capa muy gruesa de la solución sólida  $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$  afectando con esto la EQ. Sin embargo una interdifusión con un espesor de solución sólida  $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$  adecuado ayuda a una mayor zona de carga espacial, mejorando la calidad de la unión y a una pasivación de defectos. La respuesta en la región entre 600 y 800 nm es controlada por la longitud de difusión de los portadores de carga minoritarios en el CdTe y por la calidad de la unión. Finalmente entre 800 y 900 nm corresponde a la absorción en el CdTe.

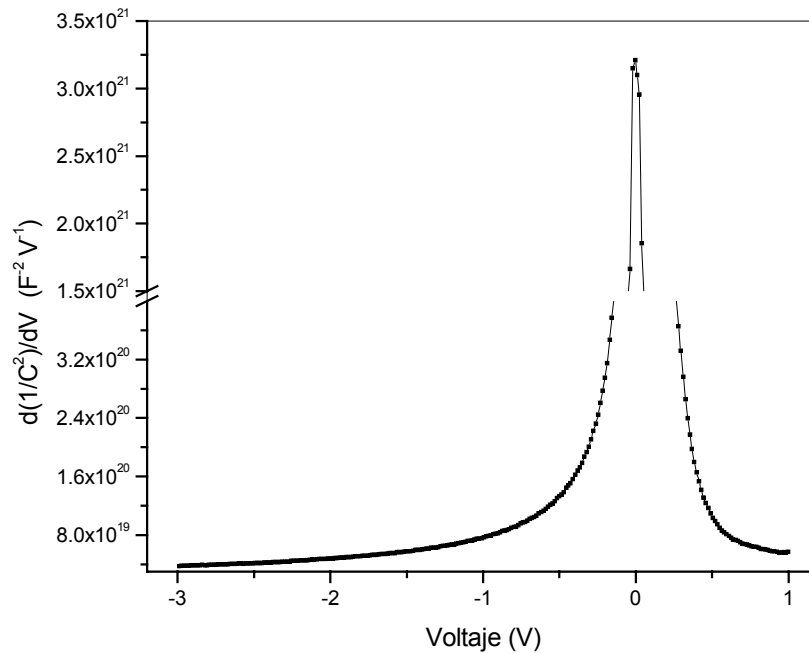
### Caracterización C-V.

Las mediciones C-V se utilizaron principalmente para determinar la concentración de portadores de los dispositivos Mo/CdTe/CdS/ZnO:Al, a una frecuencia de 100 kHz. La figura 4.34 muestra la curva característica de la capacitancia con el voltaje en el rango de  $-3\text{ V}$  a  $1\text{ V}$  y en la figura 4.35 se presenta la variación de la magnitud  $d(C^{-2})/dV$  con el voltaje, la cual es proporcional a la variación de la concentración de portadores en las celdas.





**Fig. 4.34.** Curva característica C-V de las celdas Mo/CdTe/CdS/ZnO:Al.



**Fig. 4.35.** Variación  $d(1/C^2)/dV$  con el voltaje de la celda Mo/CdTe/CdS/ZnO:Al.

La capacitancia para valores grandes en polarización inversa da información de la concentración de portadores en el bulto del CdTe, mientras que para valores menos negativos nos muestra la concentración de portadores en la interfase [103]. Así la variación de  $d(C^{-2})/dV$  con el voltaje muestra claramente como varía la concentración de portadores aparente de la unión. Se observa que en el interior del CdTe la concentración de portadores tiende a estabilizarse. La concentración de portadores en los dispositivos fue calculado utilizando la ecuación (3.32) y la grafica 4.35 los valores variaron en un rango de  $1.86 \times 10^{16}$  a  $7.40 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . En estos valores se encuentran incluidos la contribución de Na, Nd y la concentración de trampas [103].

## Conclusiones

A lo largo de la tesis se alcanzaron las metas propuestas en el estudio y formación de un contacto no rectificador entre en el Mo y el CdTe, en la elaboración y caracterización de las películas semiconductoras de CdTe, CdS y la unión CdTe/CdS, así como el tratamiento postdepósito de las mismas. Para el depósito de las películas de CdTe fue necesario la optimización de la técnica de CSS. Las películas de CdS se crecieron por las técnicas de BQ, Sputtering y CSS. También se incluyen los resultados de la caracterización eléctrica de los dispositivos fotovoltaicos Mo/CdTe/CdS/ZnO:Al. Como resultados de los diferentes estudios realizados se puede concluir lo siguiente:

- El sistema de CSS optimizado para el depósito de semiconductores es un buen método para el crecimiento de películas policristalinas de CdTe con propiedades estructurales, morfológicas y eléctricas óptimas para utilizarlo como material absorbente en la estructura fotovoltaica Mo/CdTe/CdS.
- Las películas de CdTe elaboradas por esta técnica sobre sustratos de Mo y Mo/Au presentan una estructura cúbica tipo zinc blenda con una pequeña orientación preferencial hacia los planos (511), (400) y (111). El valor del parámetro de red de las películas crecidas sobre estos sustratos es similar al parámetro de red de la muestra libre de tensión, lo cual es un indicativo que la muestra no tiene tensión significativa en el plano paralelo al sustrato. Los tratamientos postdepósitos no producen cambios significativos en la estructura de estos materiales.
- La película de CdTe depositada sobre sustratos de molibdeno sin ninguna intercapa ohmica presenta una característica rectificante. Al utilizar una intercapa pseudo ohmica entre el molibdeno y el CdTe, la curva I-V presenta una característica ohmica. La resistencia de contacto varia entre  $1.7 \times 10^2$ - $4.0 \times 10^2$  y  $5.9 \times 10^1$ -  $3.3 \times 10^2 \Omega \text{cm}^2$  para el CdTe crecido sobre Mo y Mo/Au, respectivamente.
- Los estudios morfológicos indican que las películas de CdTe tienen una fuerte dependencia con la temperatura de depósito y tipo de sustrato. La

rugosidad oscila entre 52-58 y 123-189 nm para el CdTe crecido sobre Mo y Mo/Au, respectivamente.

- Las películas de CdTe muestran concentraciones atómicas de Te y Cd casi estequiométricas en todo su espesor.
- La resistividad varia entre  $5.3 \times 10^5$ - $1.4 \times 10^6$  y  $2.6 \times 10^5$ - $2.2 \times 10^6$   $\Omega\text{cm}$  para el CdTe crecido sobre Mo y Mo/Au, respectivamente.
- La transmitancia de las películas de CdS crecidas por BQ, Sputtering y CSS es óptimo para utilizarla como material ventana en la estructura Mo/CdTe/CdS.
- Las películas de CdS obtenidas, por estas técnicas, presentan estructura hexagonal con orientación preferencial hacia el plano (002).
- Los estudios morfológicos muestran que las películas depositadas (por las tres técnicas) son altamente homogéneas. El orden del tamaño de grano del CdS depositado por BQ, Sputtering y CSS es de 50-60, 150-160 y 300-350 nm, respectivamente.
- El tratamiento postdepósito realizado a las películas de CdS mejoran las propiedades eléctricas de este material. El mejor tratamiento para el CdS crecido por BQ es a 400 °C por 5 minutos, obteniendo una resistividad en iluminación de  $3.2 \times 10^3$   $\Omega\text{cm}$ . En cambio las películas depositadas por Sputtering el mejor tratamiento es en atmósfera de  $\text{CdCl}_2$  a 400 °C por 5 minutos, obteniendo una resistividad en iluminación de  $2.6 \times 10^2$   $\Omega\text{cm}$ .
- El método de BQ para el depósito de CdS sobre el Mo/CdTe y Mo/Au/CdTe es una técnica no adecuada debido a que el crecimiento se lleva a cabo en solución acuosa, provocando la presencia de la fase  $\text{CdTeO}_3$ , lo cual incrementa la resistencia en serie y degrada el tiempo de vida de la estructura.
- La eficiencia máxima alcanzada en celdas Mo/CdTe/CdS/ZnO:Al fue de 2.51 %. El valor de la eficiencia fue limitada por la resistencia en paralelo y la resistencia en serie.

## TRABAJO A FUTURO

Se alcanzaron las metas propuesta en el desarrollo de un contacto no rectificador entre el molibdeno y el CdTe, en la preparación y caracterización de las películas crecidas por las diferentes técnicas, así como la formación de la unión CdTe/CdS sobre substratos flexibles de molibdeno, sin embargo se deberá continuar trabajos a futuros para obtener celdas solares mas eficientes. Entre las futuras direcciones para alcanzar este objetivo se encuentran:

- Optimizar la técnica de CSS para el depósito de CdS depositado sobre el CdTe.
- Investigar con mayor profundidad la influencia de la técnica de deposito de CSS y Sputtering en la formación de la unión CdTe/CdS sobre substratos flexibles de molibdeno.
- Obtención de contactos sobre la capa de CdS, poco resistivos y transparente
- Formación de celdas de multicapas (Tandem).

## Referencias

- [1] Green, Martin A. *Solar Cells*, (The University of New South Wales, Kensington, NSW, 1992).
- [2] "Record 16.4%-efficient CdTe PV cell," *III Vs Review*, **14 (5)**, (June-July 2001), p. 22.
- [3] D. W. Cunningham, "Apollo Thin Film Process Development," *Final Technical Report April 1998-April 2002*, pp. 34, July 2002.
- [4] A.L.Fahrenbruch and H. Bube. *Fundamentals of Solar Cells*. Academic Press, London, 1983.
- [5] D.M. Chapin, C.S. Fuller, and G.L. Pearson. *Journal of Applied Physics*, 1954.
- [6] D.C. Reynolds, G. Leies, L.L. Antes, and R.E. Marburger. *Physical Review*, 96:533–534, 1954.
- [7] Jenny D.A., Lofersky J.J., and Rappaport P. *Physical Review*, 101:1208–1209, 1956.
- [8] Martin A. Green, Keith Emery, David L. King, and Sanekazu Igari. *Progress in Photovoltaics: Research and Application*, 8(1):187–195, 2000.
- [9] E.I. Adirovich, Y.M. Yuabov, and G.R. Yagudaev. *Fiz. Tekh. Poluprovodnikov*, 1(3):81–85, 1969.
- [10] S. Wagner, J. L. Shay, P. Migliorato, and H. M. Kasper. (25):434–435, 1974.
- [11] P.V Pávlov, A.F.Jojlov. *Física del estado sólido*. Ed.Mir, 1985.
- [12] K.V. Shalimova. *Física de semiconductores*. Ed.Mir, 1975.
- [13] O. Vigil, A. Martel. *Física de semiconductores*. IPN, México D.F. 2000.
- [14] N. Zanio, R. K. Willardson, *Semiconductor and semimetals*, **13**, 1978.
- [15] J.C. Phillips, *Bonds and Bands in semiconductor*, Academic Press N.Y. (1973).
- [16] J.R. Chelikowsky and M.L. Cohen, *Phy. Rev.* **14** (1976) 556.
- [17] Beatriz Escobar Morales; Desarrollo de la heterounion CdTe/CdS para aplicaciones fotovoltaicas; Tesis de Licenciatura. Temixco, Morelos. Abril del 2003.
- [18] German P. Hernández, X. Mathew, P.J. Enríquez, B.E. Morales, M.M. Lira, J. Toledo, A.S. Juárez, J. Campos, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 1515.

- [19] Presence of oxygen in the lattice of CdTe thin films. A. Picos-Vega, H. Arizpe-Chávez, O. Zelaya-Ángel, R. Ramírez-Bon and F. J. Espinoza-Beltrán.
- [20] A. L. Fahrenbruch, *Solar Cells* 21 (1987) 399.
- [21] A. W. Brinkman, in: P. Capper (Ed.) *Properties of Narrow Gap Cadmium Based Compounds*, I.E.E, Stevenage, (1994) 575.
- [22] R.W Birtmire, E. Eser, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 27 (1997) 625
- [23] A. Rohatgi, R. Sudharsanan, S.A. Ringel , M. H. Mac-Dougal, *solar Cell* 30 (1991) 109.
- [24] F. A. Ponce, R. Sinclair, R. H. Bube, *Appl. Lett.* 39(12) (1981) 951.
- [25] S. Oktik, M. E. Ozsan, M. H. Patterson, Patent WO 93/09568, World Intellectual Property Organisation, International Bureau, B.P. Solar Limited, 13 may 1993.
- [26] T. L. Chu, S. S. Chu, S. T. Ang, *J. Appl. Phys.* 58 (8) (1985)3206.
- [27] D. W. Niles, X. Li, P. Sheldon, *J. Appl. Phys.* 77 (9) (1995)4489.
- [28] J. Britt. C. Ferekides, *Appl. Phys. Lett.* 62 (22) (1993) 2851
- [29] T. Aramoto, S. Kumusawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) 6304
- [30] Dieter Bonnet. *Proceedings of 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Barcelona, Spain, pages 2688–2693, 1997.
- [31] H. Ohyama, T. Aramoto, S. Kumazawa, H. Higuchi, T. Arita, S. Shibutari, T. Nishio, J. Nakajima, M. Tsuji, A. Hanafusa, T. Hibiuro, K. Omura, and M. Murazawa. In *26th IEEE Photovoltaic Specialist Conference*, Anaheim., pages 343–346, 1997.
- [32] C. Kittel, *Introducción a la Física del estado sólido*. Ed. Reverte, 1981.
- [33] J. McKelvey. *Física del estado sólido y de semiconductores*; Ed. Limusa, 1983.
- [34] Ludmila Eckertova. *Physics of thin film*. Ed. Plenum Press,1976.
- [35] A. Taylor, H. Sinclair, *Proceedings of the Physical Society*, **57** (1945) 126.
- [36] J.B. Nelson and D. P. Riley, *Proc. Phys. Soc.*, **57**, (1945) 160.
- [37] B.M. Clemens, J.A. Bain, *MRS Bull.* **17** (1992) 47
- [38] A. Vini, M. Cardona, *Phys. Rev.*, **1** (1970) 672.
- [39] C.S. Barrett. *Structure of metals cristallographic methods*, Ed. Board 1980.
- [40] K.H. Kim and J.S. Chun. *Thin solid films*, **141** (1986) 287.

- [41] R.K. Pandey, S.N. Sahu, S. Chandra. Handbook of semiconductor electrodeposition.
- [42] Dieter K. Schroder. Semiconductor Material and device characterization. John Wiley and Sons, New York, 1998.
- [43] I.P. Herman, Optical Diagnostics for Thin Film Processing Academia Press, San Diego, 1996.
- [44] H. Anders, Thin films in optics, The Focal Press, London 1969 ch.1.
- [45] Shirley S. Chu, T.L.Chu. K.D. Han, Y.Z. Liu, and M.K. Mantravadi. *Abstract No. 1171, Southern Methodist University Dallas, Texas 75275.*
- [46] P.V. Meyer, R. Kee, C. Wolden, L. Raja, V. Kagdanov, T. Ohno, R. Collins, M. Aire, J. Kesther and A. Fahrenbruch. Annual report, 26 January 1998-25 January 1999.pp 25. *NICH Report No. SR-520-26566.*
- [47] Thomas C. Anthony. Alan L. Fahrenbruch, and Richard H. Bube. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **2** (1984) 1296.
- [48] K.W. Mitchell, C. Eberspacher, F. Cohen, J. Avery, G. Duran and W. Bottenberg. *Proc. 18<sup>th</sup> IEEE PVSC* (1985) 1359.
- [49] F. Bailly, G. Cohen-Solal, and J. Mimila-Arroyo. *J. Electrochem. Soc.* **126** (1979)1604.
- [50] Ken Zweibel. Cadmium Telluride Photovoltaics, Chapter 16.
- [51] A. Rockett, R.N. Bhattacharya, C. Eberspacher, V. Kapur, S.H. Wei. *Electrochem. Soc. Proc.* 99-11 (1999) 232.
- [52] A.D. Compaan, J.R. Sites, R.W. Birkmire, C.S. Ferekides, A.L. Fahrenbruch, *Electrochem. Soc. Proc.* 99-11(1999) 241.
- [53] D.H. Rose, F.S. Hasoon, R.G. Dhere, D.S. Albin, R.M. Ribelin, X.S. Li, Y. Mahathongdy, T.A. Gessert, P. Sheldon, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 7 (1999) 331.
- [54] O Savadogo. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 52 (1998) 361.
- [55] Victor Manuel García S. *La revista Solar*, No 11, Dic.2001.
- [56] Joel Pantoja Enríquez and Xavier Mathew, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 76 (2003) 313.
- [57] V.P. Singh, John C. McClure, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 76 (2003) 369–385

- [58] German P. Hernández, A.S. Juárez, M.C. Resendiz, X. Mathew. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 2289–2296
- [59] T.L. Chu, *Conference Record of 18th IEEE Photovoltaic Specialist Conference*, 1998, p. 1422.
- [60] D. Rioux, D.W. Niles, H. Hochst, *73* (12) (1993) 8381.
- [61] B.E. McCandless, Y. Qu, R.W. Birkmire, *Conference Record of the First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion and the 24th IEEE Photovoltaic Specialist Conference*, Hawaii, 1994, pp. 107–110.
- [62] Sites, J.R., Liu, X., *Progr. Photovoltaics* 3 (1985) 307.
- [63] Romeo, N., Bosio, A., Tedeschi, R., Canevari, V., *Mater. Chem. Phys.* 66 (2000), 201–206.
- [64] Johnson, D.R., *Thin Solid Films* 361–362 (2000) 321–326.
- [65] T. Okamoto, A. Yamada, M. Konagai. *Thin Solid Films* 387(2001)6-10
- [66] Romeo, A., Baetzner, D.L., Zogg, H., Tiwari, A.N, *Thin Solid Films* 361–362 (2000) 420–425.
- [67] H. R. Moutinho, M. M. Al Jassim, D. H. Levi, P. C. Dippo and L. L. Kazmerski. *J. Vac. Sci. Technol. A.* **16** (1998) 1251.
- [68] JCPDS 32-0671 card.
- [69] K. Grananth, L. Stolt, M. Bodegard, A. Rockett, D. J. Schroeder, *Proceedings 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, Barcelona, 1997, p. 1278.
- [70] Byung wook han, sung chan park, jin hyung ahn and byung tae ahn. *Pergamon Solar Energy*, **64**, (1998) 49.
- [71] B. Ghosh , R.W. Miles, M.J. Carter and R. Hill, *Electronics Letters* **29** (1993) p. 438.
- [72] Xavier Mathew, P.J. Sebastian, *Solar Energy Material and Solar Cells* **59** (1999) 85.
- [73] A.I.Oliva, R. Castro-Rodríguez, Solís-Canto, Víctor Sosa, P. Quintana y J.L. Peña. *Applied Surface Science* 205 (2003) 56-64
- [74] X. Mathew, J.P. Enriquez, P.J. Sebastian, J.C. McClure, V.P. Singh, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 63 (4) (2000) 355–365.



- [75] V.P. Singh, D.L. Linam, D.D. Dils, J.C. McClure, G.B. Lush, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **63**(4) (2000) 445–466.
- [76] A. Cortes, H. Gomez, R.E. Marotti, G. Riveros, E.A. Dalchiele, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **82** (2004) 21-34.
- [77] H. R. Moutinho, D. Albin, Y. Yan, R.G. Dhere, X. Li, C. Perkins, C. S. Jiang, B. To, M.M. Al-Jassim, *Thin Solid Films* **436** (2003) 175-180.
- [78] J. Touskova, D. Kindl, L. Dobiasova, J. Tousek, *Solar Energy Materials and Solar Cell* **53** (1998) 177.
- [79] A. E. Rakhshani and A. S. Al-Azab, *J. Phy. Condens. Matter* **12** (2000) 8745.
- [80] S.M. Sze, *Phisic of Semiconductor Device*, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley and Sons, New York, 1981.
- [81] H.C. Chou, A. Rohatgi, N.M. Jokerst, S. Kamra, S.R. Stock, S.L. Lowrie, R.K. Ahrenkiel, D.H. Levi, *Mater.Chem. Phys.* **43** (2) (1996) 178.
- [82] D. Kim, B. Qi, D.L. Williamson, J.U. Trefny, in: *First WCPEC*, IEEE, Hawaii, (1994) 338.
- [83] I.K. Andronik, P. Kuleva, K. Suschkevich, *Inorg. Mater.* **12** (1976) 759.
- [84] Alvin D. Compaan, Akhlesh Gupta, Sunghyun Lee, Shanli Wang, Jennifer Drayton. *Solar Energy* **77** (2004) 815–822
- [85] N. Romeo, A. Bosio, V. Canevari, A. Podesta. *Solar Energy* **77** (2004) 795–801
- [86] J. P. Enríquez, X. Mathew, German P. Hernández, U. Pal, C. Magaña, D.R. Acosta, R. Guardián, J.A. Toledo, G. Contreras Puente, J.A. Chávez Carvayar. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **82** (2004) 307–314
- [87] A. Romeo, D.L. Bätzner, H. Zogg and A.N. Tiwari. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 668 © 2001 Materials Research Society
- [88] G.F. Fulop, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. (USA)* **407** (1983) 88–95.
- [89] Y. Yan, D. Albin, and M. M. Al-Jassim. *Applied physics letters*, **78**, No 2 8 (2001).
- [90] K. Vamsi Krishna and V. Dutta, *Thin Solid Films* **450** (2004) 255–260.

- [91] P. N. Gibson, M. A. Baker and M. E. Ozsan. *Surf. Interface Anal.* 2002; 33: 825–829
- [92] N. Nacayama, H. Matsumoto, A. Nakano, S. Ikegami, H. Uda and T. Yamashita, *Jpn. J. App. Phy.* **19**, No.4 (1980) 703.
- [93] K. Ohata, J. Saraie and T. Tanaka, *Jpn. J. App. Phy.* **12**, No.8 (1973) 1198.
- [94] R. Dhere, X. Wu, D. Albin, C. Perkins, H. Moutinho and T. Gessert, 29<sup>th</sup> IEEE PV Specialists Conference (2002).
- [95] A. Martel, F. Caballero-Briones, A.I. Oliva, R. Castro-Rodriguez, A. Iribarren, P. Bartola-Perez and J.L. Peña, *Phys. Stat. Sol. (b)* **220**, 261 (2000)
- [96] K. Vamsi Krishna and V. Dutta, *J. Appl. Phy.* **96**, No.7 (2004) 3962.
- [97] A.J. Chapman, D.W. Lane, K.D. Rogers, M.E. Özsán. *Thin Solid Films* 403 – 404 (2002) 522–525
- [98] H.R. Moutinho, M.M. Al-Jassim, F.A. Abufoltuh, D.H. Levi, P.C. Dippo, R.G. Dhere, and L.L. Kazmerski. *Presented at the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, September 29–October 3, 1997, Anaheim, California*
- [99] M. Wolf, H. Rauschenbach, *Adv. Energy Conversion* 3 (1963) 455.
- [100] J.R. Sites, P.H. Mauk, *Solar Cells* 27 (1989) 411.
- [101] R.J. Van Overstraeten, R.P. Mertens. *Physics, technology and use of photovoltaics*. Adam Hilger Ltd, Bristol and Boston 1986.
- [102] I. Clemminck, M. Burgelman, M. Casteleyn, J. De Poorter and A. Vervaet. *Proceedings of 10<sup>th</sup> European PVSC Conference*, 577 (1991).
- [103] *The electrical characterization of semiconductors: Majority carriers and electron states*. P. Blood and J. W. Orton. Academic Press, London, 1992.