



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

CENTRO DE INVESTIGACION EN ENERGIA

**“ESTUDIAR EL EFECTO DEL OXÍGENO EN EL AMBIENTE
Y EN LAS PROPIEDADES DE LAS PELICULAS DE CDTE
DEPOSITADAS POR LA TECNICA DE CSS”**

T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA
ENERGÍA-FUENTES RENOVABLES
(SOLAR FOTOVOLTAICA)
P R E S E N T A :

ING. ZARCO QUIROZ JOSE ANTONIO

**TUTOR:
DR. XAVIER MATHEW**

2012



**Centro de Investigación
en Energía**



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

JURADO ASIGNADO

Presidente: **Dra. Nini Rose Mathews**

Secretario: **Dr. Xavier Mathew**

Vocal: **Dr. José Santos Cruz**

1er. Suplente: **Dr. Joel Pantoja Enríquez**

2do. Suplente: **Dr. Rogelio Mendoza Pérez**

Lugar donde se realizó la tesis:

Centro de Investigación en Energía, Temixco, Morelos, México

TUTOR DE TESIS

Dr. XAVIER MATHEW

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

A mis padres **Amador Zarco Mar y Yolanda Quiroz Medina**, a mi hermano **Amador Zarco Quiroz** y su hija (princesita) **Cristina Gabriela Zarco**. A ti **Preciosa**, y por su puesto a toda mi familia **abuelitos, tíos, primos, sobrinos**, que siempre han confiado en mí y me han dado su apoyo incondicional para la realización de esta tesis.

Al Dr. **Xavier Mathew**, por su valioso apoyo y guía en la realización de esta tesis.

A los integrantes del comité tutorial y miembros del jurado Dr. **Xavier Mathew**, Dra. **Nini Rose Mathew**, Dr. **Santos Cruz José**, Dr. **Pantoja Enriquez Joel**, y Dr. **Mendez Perez Rogelio**.

A mis amigos **Ricardo** y **Berenice** en el apoyo y el aliento brindado para la realización de esta tesis.

Al grupo de amigos dentro del laboratorio **Eulises Regalado**, Ing. **Gonzalo Angeles Ordoñez**, Ing. **Christian Colín García**, Dr. **Erick Ramírez Morales**, el Ing. **Eduardo Pedroza Landa**, Dr. **Arturo Martinez**, Dr. **David Reyes Coronado** y el Dr. **Aduljay Remolina**.

A el Mtro. **Gildardo Casarrubias**, Dr **Aduljay Remolina**, Mtra. **María Luisa**, Dra **Mou Pal** por su ayuda en la caracterización de las películas.

A la **Universidad Nacional Autónoma de México**, así como también al **Centro de Investigación en Energía** por las facilidades para utilizar sus instalaciones e infraestructura en la realización de este trabajo.

Al **CONACyT 129169, ICyTDF-318/2009** y a **SENER-CONACyT 117891** por su apoyo.

Resumen

En este trabajo se estudió el efecto del oxígeno en las propiedades de las películas de Telurio de Cadmio (CdTe) por la técnica de Sublimación en Espacio Cercano (CSS por sus siglas en inglés). Además se estudió como influye el oxígeno en el rendimiento de la celda solar, es decir, si el oxígeno es benéfico para la fabricación de una celda solar hecha a base de CdTe

El depósito del CdTe por CSS se realizó empleando el proceso en una cámara de depósito donde se encuentra la fuente y el sustrato, que son calentados a las temperaturas de 600 y 550 grados centígrados respectivamente para poder llevar a cabo la sublimación. La fuente y el sustrato se encuentran dentro de un tubo de cuarzo. Se incorporó oxígeno con diferentes porcentajes (0,25, 50, 75, 100 %) y su complemento fue el gas inerte argón.

Se realizaron las siguientes caracterizaciones de la película delgada para poder estudiar su estructura morfológica fueron: Rayos X, Raman, AFM y SEM; así como también sus propiedades eléctricas en presencia del oxígeno: Densidad de corriente, resistividad, eficiencia de conversión y eficiencia cuántica.

De estos estudios realizados se tiene como resultado, que la presencia de oxígeno en el depósito de CdTe por CSS beneficia la celda solar. En cuanto a la estructura entre mayor presencia de oxígeno menor será el tamaño de grano. Además en las propiedades eléctricas se concluye que a mayor cantidad de oxígeno mayor será la eficiencia del dispositivo solar.

Abstract

In this work we studied the effect of oxygen on the properties of the films of cadmium telluride (CdTe) by the technique of Close Space Sublimation (CSS). It was also studied the influence of oxygen on the performance of the solar cell, ie, if the oxygen is beneficial for manufacturing a CdTe solar cell.

Deposition of CdTe by CSS was performed using the process in a deposition chamber where the source and the substrate are heated to temperatures of 600 and 550 degrees, respectively, to carry out the sublimation. The source and the substrate are located within a quartz tube. Different oxygen percentages (0.25, 50, 75, 100%) were used and the complement was the inert gas argon.

For characterization of the thin film in order to study the morphological structure, the following tests were made: X-ray, Raman, AFM and SEM, as well as their electrical properties in the presence of oxygen: current density, resistivity, conversion efficiency and quantum efficiency.

From these studies it has resulted that the presence of oxygen in the deposition of CdTe by CSS benefits the solar cell. As for the structure, the greater the presence of oxygen the smaller the grain size. Also for the electrical properties, it is concluded that the more oxygen the greater the efficiency the solar device.

Índice

Capítulo I	Introducción	8
Capítulo II	Conceptos básicos	18
2.1	Semiconductores	18
2.2	Ancho de banda prohibido	18
2.3	Densidad de portadores libres	21
2.4	Movilidad de los electrones en los semiconductores	22
2.5	Absorción óptica	23
2.6	Efecto fotovoltaico	26
2.7	Unión p-n	27
Capítulo III	El CdTe y el depósito por CSS	30
3.1	Telurio de Cadmio	30
3.2	Técnicas de Deposición	32
3.2.1	Sputtering	32
3.2.2	Pulverización catódica reactiva	32
3.2.3	Rocío químico	33
3.2.4	Electrodepósito	34
3.2.5	Sublimación por espacio cercano	34
3.3	Depósito de CdTe por la técnica de CSS	35
3.4	Reacción química en el depósito de CdTe por CSS	38
3.5	Proceso de transporte del CdTe	39
3.6	Análisis térmico del CdTE	41
3.7	Tratamiento térmico	44
3.8	Técnica experimental	45
Capítulo IV	Técnicas de caracterización	49
4.1	Generalidades de las técnicas	49
4.2	Difracción de rayos X	49
4.2.1	Parámetro de red	52
4.2.2	Diámetro promedio de cristal	53
4.2.3	Deformación	54
4.3	Microscopía de fuerza Atómica AFM	55
4.4	Microscopía electrónica de barrido SEM	56
4.5	Raman	58
4.6	Resistividad	59
4.7	Eficiencia de conversión	61
4.8	Eficiencia cuántica	62
Capítulo V	Resultado y conclusiones	65
5.1	Rayos X	65
5.1.1	Caracterización estructural	65
5.1.2	Tamaño de cristal	68
5.1.3	Parámetro de red	70

5.1.4 Deformación	71
5.1.5 Orientación preferencial	72
5.2 Propiedad morfológica	73
5.2.1 Microscopía de fuerza atómica	73
5.2.2 Microscopía electrónica de barrido	78
5.3 Raman	80
5.4 Presencia y efecto del Oxígeno en crecimiento de película	82
5.5 Características de dispositivo: Eficiencia de conversión	83
5.6 Resistencia en serie y resistencia en paralelo	85
5.7 Voltaje a circuito abierto y corriente corto circuito	86
5.8 Factor de forma y eficiencia del dispositivo	89
5.9 Resistividad	90
5.10 Eficiencia cuántica	91
Conclusiones	93
Bibliografía	95

Capítulo I

Los combustibles fósiles (petróleo, carbón mineral y gas natural) son recursos finitos que inexorablemente van a agotarse; de ahí su denominación de "*recursos no renovables*". Por fortuna, existen también las energías renovables, que se definen como formas de energía que tienen una fuente prácticamente inagotable con respecto al tiempo de vida de un ser humano en el planeta, y cuyo aprovechamiento es técnicamente viable. Dentro de estos tipos de energía se encuentran: la solar, la eólica (viento), la minihidráulica (ríos y pequeñas caídas de agua), la biomasa (materia orgánica), la geotermia (calor de las capas internas de la Tierra) y la oceánica, principalmente. En la actualidad, el mundo entero tiene una demanda creciente de energía y la seguridad de que los recursos energéticos utilizados en décadas anteriores, fuentes de energía no renovables, van a escasear o en su defecto será muy difícil disponer de ellos.

Esto se debe a varios factores, entre ellos: un incremento poblacional, un exagerado consumo de energía (aparatos eléctricos), por cada uno de los individuos que habitan en una casa y a satisfacer necesidades de comodidad y de movilidad, etc. Para solucionar el problema de exagerado consumo de energía, el mundo entero tiene que estar consciente que existe. Las energías renovables ofrecen la oportunidad de obtener energía útil para diversas aplicaciones, su aprovechamiento tiene menores impactos ambientales que el de las fuentes convencionales y poseen el potencial para satisfacer todas nuestras necesidades de energía presentes y futuras. Además, su utilización contribuye a conservar los recursos energéticos no renovables y propicia el desarrollo regional.

Una de las soluciones que la comunidad científica considera más viable es el uso de la energía solar. Por esto, en los últimos años, se han obtenido avances significativos en las investigaciones correspondientes a este tipo de energía. La conversión directa de energía solar en electricidad se conoce con el nombre de

conversión fotovoltaica, y este parece ser uno de los caminos más prometedores para satisfacer las necesidades anteriormente mencionadas.

El sol es prácticamente una fuente de energía inagotable, misma que nos llega en forma gratuita y además puede ser transformada en electricidad, este tipo de proceso (conversión fotovoltaica), se da en las comúnmente llamadas celdas solares. En otras palabras, una celda solar es un dispositivo capaz de transformar la energía solar en energía eléctrica. La comunidad científica, basándose en esto, también trabaja en unos de sus principales objetivos, que es: hacer celdas solares de bajo costo y con una eficiencia alta.

Entre las ventajas de la producción de electricidad fotovoltaica pueden citarse los siguientes elementos:

- El aprovechamiento de la energía solar para la generación de electricidad contribuye a la sustentabilidad del sistema energético: no produce ruido, emisiones nocivas, ni gases contaminantes.
- El “combustible” es gratis.
- Es complementaria con otras fuentes de energía tanto convencionales, como renovables.
- La facilidad de su proceso de instalación: sistemas fotovoltaicos y flexibles.
- No requiere ocupación de espacio adicional, pues se puede instalar en tejados o integrarla en edificios.
- Evita costos de mantenimiento y transporte de las líneas eléctricas, tanto en zonas rurales como urbanas: no hay piezas móviles susceptibles de desgaste, ruptura o sustitución [1].

La encargada de realizar el efecto fotovoltaico es la celda fotovoltaica como se menciono anteriormente, pero, esta puede estar fabricada de diferentes materiales. En función del desarrollo de las celdas solares en el tiempo se establece la siguiente clasificación.

Primera Generación: Silicio monocristalino y multicristalino

Segunda Generación: Película delgada policristalina (CuInS₂, CIS, CdTe, Silicio amorfo en lámina delgada), Película delgada monocristalina (AsGa)

Tercera Generación: Células fotoelectroquímicas, poliméricas y nanocristalinas [3]

Estudios realizados en el NREL, (National Renewable Energy Laboratory, por sus siglas en Ingles) [4] han indicado que el costo de la energía fotovoltaica puede disminuir hasta 5 centavos de dólar por kilowatt-hora, en un promedio de eficiencia fotovoltaica del 15% en área pequeña para celdas construidas de película delgada.[4].

Las tecnologías de película delgada que se están investigando es el CdTe. Este compuesto tiene un valor de band-gap de 1,45 eV a temperatura ambiente, lo que implica que sea suficiente con una lámina delgada del orden de 1 a 2 μm para absorber el 95% de la radiación incidente que proviene del sol. Una celda típica de este tipo está formada por una capa (tipo p) de CdTe, unida a una fina capa (tipo n) de CdS y finalmente formada por una capa de TCO, generalmente SnO₂, la cual está conectada con el contacto eléctrico. La primera celda solar de este tipo fue reportada en 1963 por Cusano y sus colaboradores [16], las celdas constituidas por este compuesto presentan la ventaja de que tienen una degradación inferior a la del silicio amorfo y un rendimiento de 10%[5]. Por el contrario presentan la desventaja de que el Cd es un elemento altamente tóxico pero hay que considerar que la cantidad de Cd que puede contener un módulo es del orden del 0,1% en peso lo que supone entre 3 y 10 g/m^2 . Además el Cd se encuentra encapsulado, por lo que puede ser una solución para evitar su incidencia sobre el medioambiente si durante el reciclado de los módulos se toman las preocupaciones adecuadas para ello.

Las investigaciones de las celdas fabricadas a base de Telurio de Cadmio (CdTe), depositadas por la técnica de sublimación por espacio cercano CSS (Close Sublimation Space por sus siglas en ingles) están dirigidas a producir módulos fotovoltaicos cada vez más eficientes y económicos. Cabe mencionar que no es la única técnica de depósito que existe, pero que es, la técnica que se desarrolla en este trabajo. Las eficiencias reportadas de este tipo de celdas (CdTe) son más bajas que las eficiencias calculadas teóricamente [2].

La historia dice que a finales de la década de los 80's las eficiencias reportadas de una celda solar hecha a base de CdTe era de apenas el 8%. Al pasar los años las eficiencias fueron incrementando y los científicos realizaron celdas solares de heterunión como son las de tipo CdS/CdTe. Debido a estos estudios las celdas solares hechas a base de CdTe tienen una eficiencia máxima reportada 17.3% en dispositivos [4]. Cabe mencionar ya que es muy importante, que las eficiencias teóricas calculadas de este tipo de celdas son del 30% [5], ocasionando con esto un reto muy importante para los investigadores fotovoltaicos.

En la actualidad existen grupos que se encargan de el estudio de película delgada hecha a base de CdTe por el método de sublimación por espacio cercano en el que resaltan principalmente el equipo de "Bosio y Romeo"[6] y sus colaboradores, que se encuentran en la universidad de Parma, Italia. Ellos han reportado en sus trabajos una eficiencia del 15.8% en un área de 1cm^2 a nivel laboratorio pero esperan tener una eficiencia del 12% para módulos solares de un área de $0.6 \times 1.2 \text{m}^2$ [6]. En la actualidad, su equipo ocupa hasta 100 veces menos material a la hora de hacer una celda solar que como en un principio, reduciendo de esta manera el costo de producción de 1 euro por watt.[6]. También afirman que puede automatizar la producción de módulos solares hechos a base de CdTe. Otro equipo que sin lugar a duda son los de los laboratorios NREL, ubicados en Golden, CO, Estados Unidos que son ellos los que en este año ya estar estudiando el comportamiento de módulos colocados por la empresa first solar con tecnología hecha a base de CdTe, con una degradación de aproximadamente 5 años, sus

estudios básicamente se reportaran y se analizaran con la técnica AFM, sobre todo para saber como se ha comportado el tamaño de grano y la eficiencia de la misma [15].

Existen varios factores para poder llevar a cabo una deposición de CdTe por la técnica de espacio cercano de una buena calidad y alta eficiencia. Uno de los factores más importantes para la realización de películas hechas a base de CdTe por la técnica de CSS es sin duda, el costo de fabricación ya que es mucho más barato que las otras técnicas como puede ser sputtering, rocío químico y pulverización catódica. Dentro los grupos que trabajan CdTe por la técnica de Sublimación por espacio cercano, en la actualidad, sin duda dos de los más importantes son: Bosio y su colaboradores [8] y los laboratorios NREL [7] que se encuentran en Golden, CO, USA, pero eso no quiere decir que sean lo únicos en el mundo, sino, simplemente por mencionar dos equipos importantes dentro de la investigación de película delgada hecha a base de CdTe.

El CdTe depositado por la técnica de CSS, tiene varios factores importantes que deben ser tomados en cuenta para la obtención óptima de la celdas solares, entre los que se encuentran, la estructura y morfología del tamaño de grano, el efecto de la temperatura con relación de tiempo de depósito, efectos de tratamiento, el efecto del oxígeno dentro de la atmosfera en la cual se deposita el CdTe por la técnica de CSS.

La estructura y morfología del tamaño de grano del CdTe depositado por la técnica de CSS es, muy importante, ya que para disminuir perdidas por recombinación es necesario tener un tamaño de grano grande para poder reducir la frontera de grano. Para evitar pin-holes es necesario lograr una nucleación uniforme sobre el sustrato (en este caso CdS) y la técnica de CSS presenta este tipo de nucleación teniendo un espesor mínimo en el rango de 2 a 5 micras para poder evitar la creación de pin – holes. La película delgada hecha a base de CdTe actúa como capa absorbidora y esta dopada, y es de tipo p, también se necesita que la película solo crezca entre 2 a 5 micras para poder absorber toda la luz [8], cuando

se utiliza la técnica de CSS existe una diferencia de temperatura entre la fuente y el sustrato, debido a esto en la fuente se concentra una gran concentración de CdTe comparado con la baja concentración que existe en el sustrato mientras se realiza el depósito, donde se subliman los dos elementos correspondientes, tanto el Cd como el Te_2 , para después formar el CdTe en el sustrato[9]. De esa manera el crecimiento de grano y la morfología del CdTe por la técnica de CSS, se pueden simplificar en varios factores, entre los que resultan más importantes los siguientes: la presión en la cual se deposita el CdTe, el medio en el que se deposita, es decir, en presencia de que gas (normalmente es en Argon, Helio, y/o oxígeno), la separación entre la fuente y el sustrato y la temperatura de los mismos, así como el tiempo de depósito [10], pero como en todo proceso también existen algunas limitantes en estos pasos como pueden ser: la convección natural, la cinética de evaporación, condensación y transportación [10].

Existe también otros efectos dentro del depósito de CdTe por la técnica de CSS, como lo son: la temperatura, el tiempo de depósito y el ambiente (solo se hablara del efecto del oxígeno, ya que es el ambiente en el cual se realiza esta investigación) en el cual se lleva a cabo la deposición. Se ha informado de que el oxígeno es esencial para las películas delgadas de alta eficiencia, debido a que aumenta la densidad de la capa absorbidora, evitando la densidad de formación de pin – holes[11]. El efecto de oxígeno no pudiera ser tan bueno como suele suponerse ya que este impide una reproducibilidad en su manufactura a gran escala [11], y produce también óxidos no uniformes que reduce el flujo luminoso en la capa del CdTe. Otro efecto del oxígeno que se encontró en el depósito de CdTe por CSS es que impide el crecimiento de grano, mejorando la adherencia a la capa ventana que es el CdS. De esta manera la presencia del oxígeno en el depósito impide el crecimiento del tamaño de grano y disminuye la capacidad de depósito del CdTe hacia el sustrato. Teniendo como base esto, es claro que cuando hay presencia de oxígeno en el depósito de CdTe por CSS se tiene que depositar un poco más de tiempo para poder lograr espesores semejantes, uniformes y de calidad. Desde luego que el oxígeno impurifica al CdTe y crea niveles de aceptores

y de vacancias en el CdTe.[11]. Se sabe que también la presencia de oxígeno dentro del depósito disminuye el tiempo de vida de los portadores minoritarios de carga. Teniendo como base esto se sabe que el oxígeno no es esencial para obtener una celda solar hecha a base de CdTe por CSS de alta eficiencia pero su presencia presenta muchos efectos de nucleación lo que lo hace muy atractivo y se puede mejorar la eficiencia de la celda solar.

Un efecto y no menos importante que los mencionados anteriormente es el del tratamiento térmico con Cloruro de Cadmio o CdCl_2 , en el que consiste el transporte de cloruro de cadmio en fase de vapor y ha mostrado que mejora las propiedades de las celdas solares hechas a base de CdTe, por tanto favorece el voltaje de circuito abierto, el factor de llenado y la eficiencia, debido a que produce los siguientes efectos en el CdS y el CdTe [12,13]. El tratamiento térmico con cloruro de cadmio recristaliza y mejora la morfología del CdS y el CdTe, también aumenta el tamaño del cúmulo granular reduciendo los defectos en el volumen del CdTe y reduciendo la densidad de estados en la interfase con el CdS. Esos mismos cúmulos granulares crecen con mayor cohesión disminuyendo la recombinación en fronteras de grano. El tratamiento térmico también mejora la homogeneidad del material y por lo tanto mejora la interfase CdS/CdTe y promueve la interdifusión entre el CdS y el CdTe [12, 13,14].

Teniendo como base estos datos, se requiere entonces, mayor trabajo de investigación para optimizar la preparación de los materiales y el desarrollo de las técnicas de fabricación, de esta manera se espera que el CdTe sea un material muy promisorio para la realización de una celda solar hecha a base de este material. Como todo tipo de experimento, el fabricar celdas hechas a base de CdTe implica que tiene ventajas de las cuales podemos mencionar, fácil crecimiento del CdTe, una brecha de energía adecuada para su uso fotovoltaico y que son muy estables. Mientras que las desventajas que presenta este tipo de celdas son, pérdidas de absorción de CdS, desacople del CdS con el CdTe, entre otras. Teniendo como antecedente este tipo de ventajas y desventajas se trata de

investigar un poco del comportamiento de las películas de CdTe de los cuales algunos esfuerzos para su estudio son:

- La influencia concreta del oxígeno en el depósito del CdTe por la técnica de CSS.
- La influencia de tamaño de grano del CdTe en el dispositivo final.

La ventaja de depositar CdTe por la técnica de Sublimación por Espacio Cercano es sin duda, el tamaño que presenta el grano del CdTe y la uniformidad de la película delgada, permitiendo obtener dispositivos de buena calidad. El objetivo fundamental de este proyecto entonces es el de preparar películas delgadas de CdTe con la influencia del oxígeno en la atmosfera de preparación por la técnica de sublimación por espacio cercano par poder determinar cuales son las condiciones optimas para lograr una mejor eficiencia dentro del dispositivo final.

Para la elaboración del objetivo general anteriormente mencionado se presentan unos objetivos particulares para tratar de mejorar eficiencias de dispositivos hechos a base de CdTe, por la técnica de CSS.

- Preparación y estudio de películas hechas a base de CdTe por la técnica de sublimación por espacio cercano con las técnicas de Rayos X, Raman, AFM, SEM, y Característica eléctrica.
- Caracterización de los dispositivos por diferentes técnicas entre las que se incluye I-V, eficiencia cuántica

Con estos trabajos las metas que se persiguen están encaminadas a:

- Obtención de películas hechas a base de CdTe de calidad con la técnica de sublimación por espacio cercano

- Estudio de sus cambios estructurales, como lo es, el crecimiento del tamaño de grano del CdTe de la película en presencia del oxígeno.
- Obtención de un conocimiento científico y tecnológico sobre la formación de dispositivos hechos a base de CdTe,

Para presentar los resultados obtenidos, el trabajo se dividirá en los siguientes 4 capítulos:

En el capítulo II, se presentaran los conceptos básicos (generalidades) de los semiconductores, película delgada, entre otros que son importantes para comprender los siguientes capítulos.

En el capítulo III, está dedicado al depósito por CSS en el cual esta descrito todo el proceso de dicho depósito de la película, así como también hablaremos de nuestro material importante en este trabajo que es el CdTe.

En el capítulo IV, se enfocara a las técnicas de caracterización de las películas delgas hechas a base de CdTe.

En el capítulo V, se presentaran los resultados obtenidos de las caracterizaciones hechas a las películas delgadas hechas a base de CdTe con diferente cantidad de oxígeno en el depósito así como también al dispositivo.

Por último, se presentaran las conclusiones de estas experimentaciones para poder aportar un grano de arena a la comunidad científica y en el futuro este trabajo sirva como base para el mejoramiento de técnicas de depósito y de caracterización para la obtención de celdas hechas a base de CdTe, con una mejor eficiencia.

Capítulo II

Conceptos básicos

2.1 Semiconductores

Existen diferentes tipos de materiales en la naturaleza, mismos que se pueden clasificar en varias categorías de acuerdo a sus propiedades físicas o con respecto al comportamiento eléctrico, con base en ello se clasifican en: conductores, semiconductores y aislantes.

Esta clasificación es por su conductividad eléctrica, propiedad intrínseca de los materiales que proporciona la capacidad que tienen éstos de transportar la electricidad. Los metales presentan alta conductividad eléctrica, es decir, no hay obstáculo al paso de los electrones, por lo tanto son el grupo principal de los conductores y su rango es de $10^4 - 10^6$ (Ohm.cm)⁻¹ [1]. Los aislantes son también un amplio grupo y se caracterizan por que no dejan el paso a los electrones entre ellos se encuentran los materiales orgánicos y compuestos orgánicos, su rango es menor a 10^{-10} (Ohm.cm)⁻¹ [1]. A los que se encuentran con propiedades eléctricas intermedias entre los conductores y los aislantes son los llamados semiconductores, éstos también pueden ser dopados (agregar o quitar electrones) y comportarse según sea la preferencia, como aislantes o conductores y sus valores de conductividad eléctrica se encuentran entre 10^4 y 10^{-10} (Ohm.cm)⁻¹ [1].

Existe también una clasificación dentro de los semiconductores: Intrínsecos y Extrínsecos.

Los semiconductores intrínsecos son aquellos que no contienen impurezas, es decir, tienen el mismo número de electrones y huecos. En otras palabras la densidad electrónica es igual a la densidad de huecos y normalmente se encuentran así en la naturaleza, pero no todos, algunos de ellos se fabrican.

Los semiconductores extrínsecos son aquellos que son “dopados”, es decir, no necesariamente el número de electrones es igual al número de huecos y viceversa. Si se tienen más huecos que electrones se dice que es un semiconductor tipo P, y contrariamente, si se tienen más electrones se dice que es un semiconductor tipo N.

El estudio de los semiconductores implica también el análisis de un concepto muy importante al que se conoce con el nombre de ancho de bandas prohibidas.

2.2 Ancho de banda prohibido.

Supongamos que un semiconductor está a 0^0K (situación inalcanzable), los electrones estarían en los niveles más bajos de energía permitidos. En los semiconductores existen dos tipos de bandas (conducción y de valencia) y ancho de banda prohibida.

La banda de valencia es la que está ocupada por los electrones de valencia de los átomos, es decir, aquellos electrones que se encuentran en el último nivel energético de los átomos. Los electrones de la banda de valencia son los que forman los enlaces entre los átomos, pero no intervienen en la conducción eléctrica. La banda de mayor energía se llama banda de conducción que está ocupada por los electrones libres, es decir, aquellos que se han desligado de sus átomos y pueden moverse fácilmente. Estos electrones son los responsables de conducir la corriente eléctrica.

Debido a esto como habíamos mencionado anteriormente, si suponemos que estamos a 0 Kelvin el material se comporta como un aislante ya que los electrones no tienen suficiente energía para poder brincar a la banda de conducción y producir el flujo de los electrones, pero si estamos a 300 Kelvin algunos electrones de la banda de valencia pueden adquirir la suficiente energía térmica y pasar a la banda de conducción lo que tiene un comportamiento de un semiconductor.

Todos los materiales tienen un ancho de banda prohibido, excepto los materiales conductores. El ancho de banda prohibido es la diferencia de energía entre el último nivel de la banda de valencia y el primer nivel de la banda de conducción. Se le asigna E_g para denominar la energía que se aprovecha de un fotón. En la figura 2.1 se muestra en la primera imagen de izquierda a derecha, como se encuentran en estado de “reposo” tanto la banda de conducción como la banda de valencia. En la imagen de en medio de la figura 2.1, se muestra como inter actúa un fotón con energía suficiente para poder pegar a un electrón, mismo que “brincara” la banda prohibida E_g , hasta llegar a la banda de conducción, y de esta manera también dejara un hueco en la banda de valencia. Además, cuando se mueve el electrón de la banda de valencia hacia la banda de conducción, éste mismo electrón deja un sitio vacío o hueco, al que otros electrones se pueden mover y así sucesivamente. Obviamente el proceso inverso también se produce, de modo que los electrones pueden caer, desde el estado energético correspondiente a la banda de conducción, a un hueco en la banda de valencia liberando energía. A este fenómeno se le denomina recombinación.

De esta manera, en conclusión se ha creado lo que se conoce como un electrón – hueco [2]. El proceso de creación de un par electrón-hueco, es cuando un fotón proporciona una energía mayor o igual que la energía de banda prohibida o gap a un electrón y lo promociona desde la banda de valencia a la banda de conducción, y el proceso de recombinación, cuando un electrón excitado ocupa un hueco. En la banda prohibida por lo general no se encuentra ningún electrón, ya que es un espacio de paso de electrones (pero, ya se ha comprobado que en materiales amorfos existen estados localizados dentro de la banda prohibida), desde la banda de valencia a la banda de conducción. En imagen de la derecha de la figura 2.1 se aprecia el proceso de recombinación, es decir, el electrón que estaba en la banda de conducción pierde energía suficiente para volver a caer en la banda de valencia nuevamente.

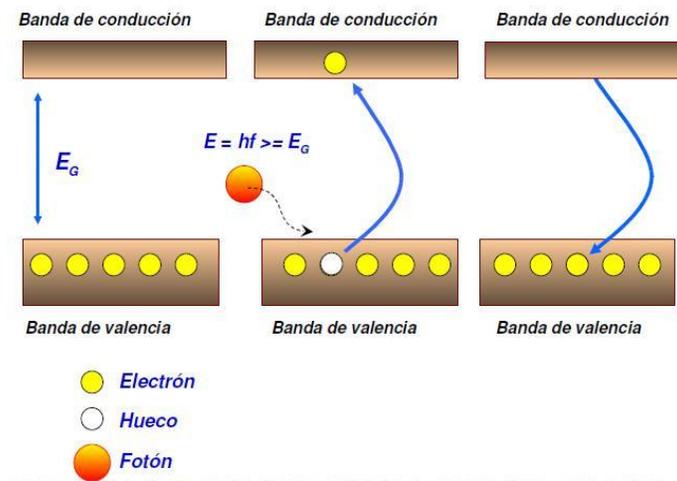


Figura 2.1.- Diagrama de bandas representa la interacción de un fotón sobre un electrón con energía para brincar de la banda de valencia hasta la banda de conducción.

Teniendo como base lo anterior, si el material fuese un aislante, las bandas de valencia y de conducción se estrecharían mientras que la banda prohibida se ensancharía, y si fuera un conductor las bandas de conducción y de valencia se agrandarían haciendo que la banda prohibida se redujera, en cuanto a los semiconductores, para entenderlo, se dice que es, el que se encuentra entre los dos procesos anteriormente mencionados, ver en la figura 2.1. Por este motivo, el ancho de banda prohibido determina que tipo de material estamos examinando, un aislante, un semiconductor o un conductor.

2.3 Densidad de portadores libres

Para calcular el número de electrones que se encuentran dentro de un semiconductor, primero, asumiremos que dicho semiconductor es neutro. La concentración de huecos en equilibrio esta dada como una función de la densidad de los electrones, utilizando la ley de acción másica tenemos que [2]:

$$n = \frac{n_i^2}{n} + N_d^+ - N_a^- \quad \text{Ec 2.1}$$

Donde n = concentración de portadores de carga, N_d es densidad efectiva de los estados de los donadores, N_a es la densidad efectiva de los aceptores, n_i es la densidad de portadores de cargas libres.

Al resolver esta ecuación nos da [2]:

$$n = \frac{N_d^+ - N_a^-}{2} + \sqrt{\left(\frac{N_d^+ - N_a^-}{2}\right)^2 + n_i^2} \quad \text{Ec 2.2}$$

De la misma manera encontraremos los huecos [2]:

$$p = \frac{N_a^- - N_d^+}{2} + \sqrt{\left(\frac{N_a^- - N_d^+}{2}\right)^2 + n_i^2} \quad \text{Ec 2.3}$$

De esta manera obtenemos la densidad de portadores libres para un semiconductor compensando y asumiendo que tanto donadores como aceptores ya se encuentran ionizados [2] Se debe mencionar que el proceso de generación (formación) de portadores libres se desarrolla el proceso de recombinación (desaparición). Así pues, una parte de los electrones retorna de la banda de conducción a la banda de valencia y ocupa los huecos que con anterioridad se habían formado.

2.4 Movilidad de los electrones en semiconductores

El flujo de la corriente en los semiconductores se da por el movimiento de los electrones (portadores de carga) que son tipo “n”, y de los huecos que existen dentro del material tipo “p”, esto se produce cada vez que, un electrón se mueve y deja un hueco, éste es ocupado por otro electrón, mismo que deja otro hueco a su paso, y así sucesivamente, de esta manera se forma la conducción de electrones y huecos en los semiconductores, a diferencia de los metales que lo único que se mueve en ellos son electrones, debido a esto la conductividad eléctrica “ σ ” se define como [3]:

$$\sigma = e(nM_n + pM_p) \quad \text{Ec 2.4}$$

Donde $M_n + M_p$ son las respectivas movilidades de los electrones y huecos [3].

2.5 Absorción óptica

La luz como la conocemos es un conjunto de partículas llamadas fotones y que tienen diferente longitud de onda y una energía, misma que se encuentra definida por la relación [4]:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ec 2.7}$$

Donde: E= Energía
 h= La constante de Planck
 c= Velocidad de la luz
 λ = Longitud de onda

Dependiendo de su energía pueden ocurrir tres fenómenos físicos diferentes: reflexión, absorción y/o transmisión, y esto a su vez puede transformarse tanto en calor como en energía eléctrica. El proceso de absorción se realiza siempre y cuando la energía de los fotones incidentes E_i es mayor o igual que la brecha de energía E_g , del material al cual se le está incidiendo luz. Este es un proceso continuo de alta absorción que permite la transición electrónica desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, en otras palabras, el proceso continuo de alta absorción permite una generación de electrones, mientras los fotones tengan la suficiente energía para la realización del proceso. Es importante que en el caso de los semiconductores absorbentes (aunque ocurre en todos los semiconductores), que la mayor parte de la radiación que se le está incidiendo sea absorbida en su mayoría para poder realizar la creación de pares de electrón – hueco.

El proceso de absorción en los semiconductores se puede dar por dos formas: Transición directa y Transición indirecta.

Transición directa.- el estado de partida así como el de llegada tienen el máximo de la banda de valencia coincide con el primer mínimo de la banda de conducción, entonces se dice que tenemos un semiconductor con banda directa o absorbedor directo [5] y solo implica la participación de fotones. (Ver figura 2.2 A).

Transición indirecta.- No solo implica la participación de un fotón, por lo cual se requiere de otra partícula que es el fonón que aporte la diferencia de energía para poder llevar a cabo la absorción. En otras palabras, el máximo de la banda de valencia NO coincide con el mínimo de la banda de conducción, a esto se le considera una transición indirecta o semiconductor con banda indirecta [5] (Ver figura 2.2 B).

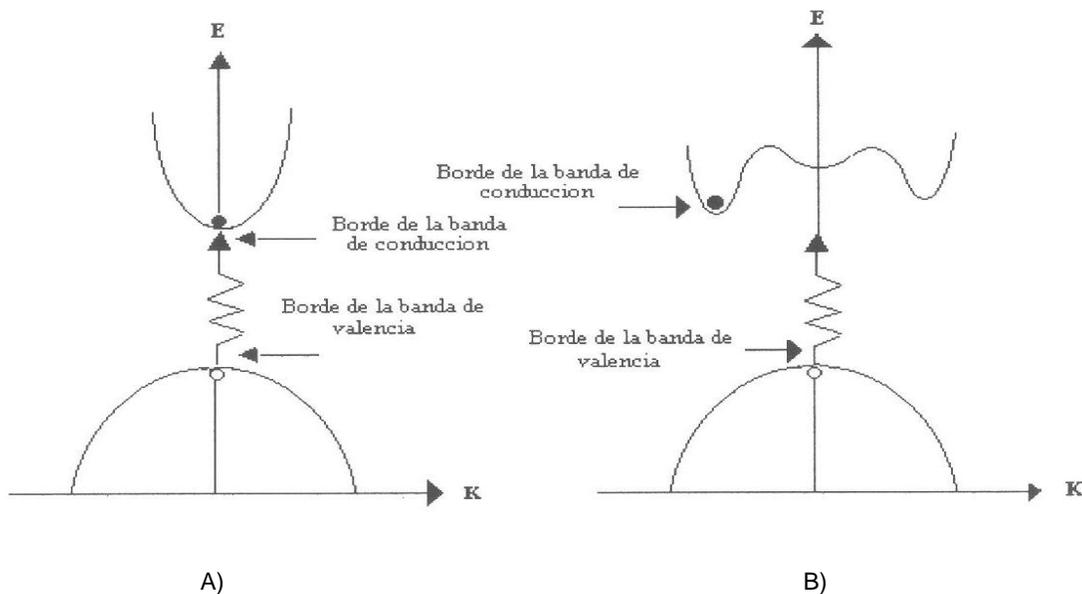


Figura 2.2.-Diagrama de E-k. A) Semiconductor con transición directa. B) Semiconductor con transición indirecta y presencia del fonón.

La absorción en los semiconductores es función de la distancia de penetración de los fotones y está regida por la ley de Lambert, que nos dice [6]:

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha x) \quad \text{Ec 2.8}$$

Donde I_0 , es la intensidad de los fotones sobre la superficie del material, $I(x)$, es la intensidad de la radiación de los fotones a la profundidad x , α , es el coeficiente de

absorción del material, el cual depende de la energía de los fotones incidentes, de la longitud de onda de los mismos fotones y de las propiedades particulares del material [6]. Los materiales que presentan una absorción grandes (en el rango de $\alpha > 10^4$) son los llamados de absorción directa, y eso requiere entre 1 y 5 micras de espesor para poder absorber aproximadamente el 90 % de la radiación luminosa incidente. Por otro lado, los materiales que presentan una absorción indirecta requieren de un espesor más grande (cientos de micras) para poder absorber la luz luminosa. La relación entre el coeficiente de absorción y la energía del fotón incidente presenta la siguiente relación [7]:

$$\alpha h\nu = c(h\nu - E_g)^n \quad \text{Ec 2.9}$$

Donde α es el coeficiente de absorción del material, ν es la frecuencia de la onda del fotón incidente, h es la constante de Plank, c es la constante de proporcionalidad, E_g es la brecha de energía y n es un exponente igual a 2 para las transiciones indirectas e igual a $\frac{1}{2}$ para las transiciones directas.

Las características eléctricas de un material semiconductor dependen de la concentración de electrones libres y de huecos. Para ver en qué forma la energía de fermi depende de la temperatura y de la concentración de impurezas, recordemos que, en caso de ausencia de impurezas (un semiconductor intrínseco), la energía de fermi está en la mitad de la banda de energía prohibida, indicando igual concentración de electrones libres que de huecos. Si se agrega una impureza donadora a un semiconductor (tipo p), entonces, a una temperatura dada y suponiendo que todos los átomos donadores están ionizados, los primeros estados en la banda de conducción se llenarán. Por lo tanto, los electrones de la banda de valencia tendrán más dificultad para superar la banda de energía prohibida por agitación térmica. En consecuencia, el número de pares electrón-hueco generados térmicamente a esta temperatura, se reducirá. Puesto que el nivel de Fermi es la medida de la probabilidad de ocupación de los estados de energía permitidos, está claro que la energía de fermi debe estar ahora más próximo a la banda de conducción para indicar que muchos de los estados de

energía en esta banda están ocupados por los electrones donadores, y que existen pocos huecos en la banda de valencia. Esta situación queda reflejada en la figura 2.3 (a) para un material de tipo n. Un razonamiento análogo nos lleva a la conclusión de que la energía de fermi debe desplazarse desde el centro de la banda prohibida hacia la banda de valencia en un material de tipo p ver figura 2.3 (b) [8].

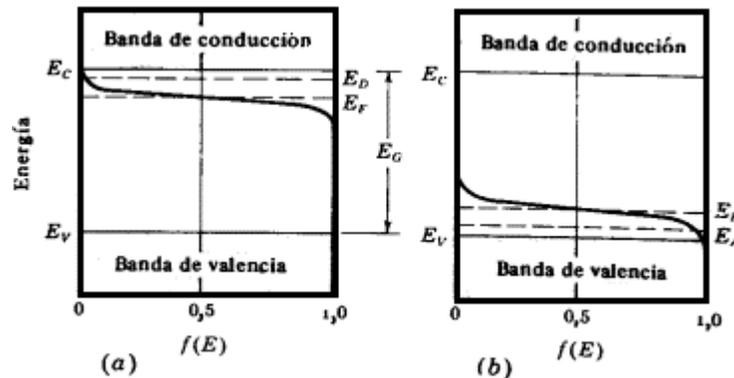


Figura 2.3. Diagrama de posiciones de nivel de fermi de una unión semiconductora con tipo n (a) y tipo p (b).

2.6 El efecto fotovoltaico

El efecto fotovoltaico es la base del proceso mediante el cual una celda solar fotovoltaica convierte la luz solar en electricidad. Principalmente, la luz solar está compuesta en el más alto sentido, por radiación electromagnética que va desde el ultravioleta hasta el infrarrojo principalmente, pasando por la luz visible que es donde se encuentran los fotones. Estos fotones son de diferentes energías, correspondientes a las diferentes longitudes de onda del espectro solar. Cuando los fotones inciden sobre una celda solar, pueden ser reflejados o absorbidos, o pueden pasar por toda la celda sin ser detectados. Únicamente los fotones absorbidos en la celda solar generan electricidad. La conversión directa de la energía solar en energía eléctrica se debe a la interacción de la radiación luminosa con los electrones de los materiales semiconductores. Este fenómeno se da en la celda solar. Los principios de operación de una celda solar se determinan en función de su construcción, realizada con materiales semiconductores. Se necesita tener dos materiales: uno tipo p y otro tipo n, mismo que al ser unidos físicamente

forman un campo eléctrico que actúa como barrera para los electrones formando una diferencia de potencial entre la capa positiva y la negativa. Cuando un fotón con energía suficiente impacta en un semiconductor crea un electrón y un hueco que serán desplazados a la zona tipo p y tipo n respectivamente, puesto que no pueden cruzar la frontera de la unión p-n de los semiconductores por su campo eléctrico, deberán buscar otra ruta para ir a la zona de menor potencial en donde existe un tipo de contacto para poder recolectar estos electrones que es finalmente lo que se busca en una celda solar, de esta manera se ha creado el efecto fotovoltaico [9]

2.7 Unión p-n

La unión p-n, es el elemento base de las celdas solares, y es en donde están presentes los efectos debidos a la generación, recombinación, difusión y deriva de los portadores de carga. La formación de una unión p-n requiere la existencia de una región de conductividad p y otra conductividad n. Si la regiones p y n son del mismo material es cuando tenemos una homounión p-n, y cuando esta unión es de diferentes materiales tenemos una heterunión p-n. Cuando los semiconductores tipo-n y tipo-p, que aparecen en la figura 2.4, se ponen en contacto se inicia un proceso de difusión; el proceso de difusión es consecuencia de la diferencia de concentraciones de portadores de carga en las dos regiones que es el mismo gradiente que determina el flujo de portadores mayoritarios, mismos que tienden a equilibrar la diferencia de de concentración de las regiones p y n. A medida que progresa el proceso de difusión, la zona de carga espacial va incrementando su anchura profundizando en cada uno de los semiconductores a ambos lados de la unión. Sin embargo, la acumulación de iones positivos en la zona n y de iones negativos en la zona p, crea un campo eléctrico (E) que actuará sobre los electrones libres de la zona n con una determinada fuerza de desplazamiento, que se opondrá a la corriente de electrones y terminará deteniéndolos.

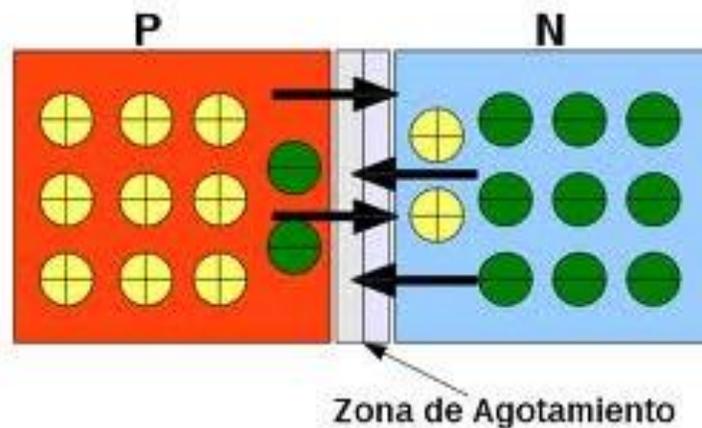


Figura 2.4. Diagrama de una unión semiconductor con tipo p y tipo n

A la región donde aparece el campo eléctrico se denomina zona de agotamiento de portadores de carga como se puede ver en la figura 2.4. Al mismo tiempo la creación del campo eléctrico impide que continúe la difusión de electrones a la región tipo p y de "huecos" a la región tipo n. De tal manera que la unión de los semiconductores queda constituido por una región negativa, otra región positiva y una región donde se encuentran los átomos ionizados (zona de agotamiento) y ausente de portadores de carga. A los portadores mayoritarios que arriban a la región empobrecida, el campo eléctrico les impide el movimiento hacia la región de conductividad opuesta; pero, estadísticamente algunos portadores poseen una energía superior y pueden vencer la barrera de potencial V_{int} creando una corriente de difusión en ambas direcciones. Estos portadores mayoritarios se difundirán más allá de la zona empobrecida, adentrándose en la región de conductividad opuesta, convirtiéndose entonces en portadores minoritarios y desplazándose una distancia igual a la distancia de difusión antes que se recombinen con los portadores mayoritarios en esa región [8].

Capítulo III

El CdTe y el Depósito por CSS

3.1 El Telurio de Cadmio “CdTe”

Fue a finales de los años 50' cuando por primera vez se depositó el CdTe en forma de película delgada, pero es en la última década en los que se ha obtenido avances significativos en el campo de la investigación que corresponde a la energía solar con celdas solares hechas a base de CdTe [1]. El Telurio de Cadmio (CdTe), es uno de los materiales que se depositaron primeramente en la forma de película delgada y ésta se puede definir como un material creado por una aglomeración de especies atómicas, moleculares o iónicas. El espesor no es el elemento más importante para definir una película delgada, sino la manera en que está formada y los efectos consecuentes que esto causa en sus propiedades y micro estructura [1].

El principio de funcionamiento de las celdas de película delgada hechas a base de CdTe, es el mismo que el de las celdas de silicio monocristalino: ambas están hechas de materiales semiconductores que crean el par electrón – hueco cuando se les hace incidir luz, y a los que se depositan materiales para recoger y transportar la carga eléctrica al igual que las celdas de silicio. La utilización de películas hechas a base de CdTe para la construcción de dispositivos fotovoltaicos es cada día más importante. La capa de absorción en celda, por lo general dopado tipo p, debe tener una alta capacidad de absorción (capacidad de absorción de la luz en el CdTe es $> 10^4 \text{ cm}^{-1}$) y un espacio de banda adecuado para proporcionar una película de alta calidad, misma que lo proporciona el CdTe, en un dispositivo hecho a base de este material. En el Telurio de Cadmio (CdTe), los científicos tienen un interés en este material, debido a que cuenta con una eficiencia teórica de aproximadamente del 30% [2], que es la conversión de fotones que llegan del sol a electrones que produce el material CdTe. El CdTe es también es un material altamente promisorio debido a que su óptima brecha prohibida de energía es de 1.45 eV, es decir, en términos de eficiencia del espectro solar, coincide con el pico

máximo del espectro solar. El CdTe puede ser impurificado tipo p o tipo n según se requiera y a la gran variedad de métodos para la obtención películas delgadas de buena calidad. Pero normalmente se impurifica para ser de tipo p en el uso de celda solar.

En la tabla 3.1 se puede ver las propiedades ópticas, cristalográficas y físicas del CdTe [3,5]

Propiedades ópticas	
Rango de transmisión	0.9 μm - 24 μm
Coeficiente de absorción, $\alpha(\text{cm}^{-1})$	6×10^4 para 0.6 μm .
Brecha de energía a 300K	1.45 eV
Índice de refracción	2.831 a 1 μm
Propiedades cristalográficas	
Orientación	(100), (110), (111)
Estructura del cristal	Cúbica $a = 0.6481 \text{ nm}$ Tipo Zinblenda
Propiedades físicas	
Color	Gris oscuro (metálico)
Densidad	6.2 g/cm^3
Punto de fusión	$1040 \text{ }^\circ\text{C}$
Conductividad térmica	6.28 W/m K
Constante dieléctrica	9.65
Afinidad electrónica	4.28 eV
Calor específico	0.21 J/gK
Coeficiente de expansión térmica	$5.9 \times 10^{-6} /\text{K}$
Masa efectiva m^*/m	0.090 electrones, 0.72 huecos
Movilidad (300K)	$1050 \text{ cm}^2/\text{V s}$ electrones $100 \text{ cm}^2/\text{V s}$ huecos
Capacidad calorífica	0.205 J/g C

Tabla 3.1 Propiedades ópticas, cristalográficas y físicas del CdTe [3,5]

Los científicos han trabajado durante varios años depositando el CdTe, esto ha sido posible mediante el esfuerzo y dedicación de los mismos, existen muchas formas de depositar CdTe, pero por mencionar las más comunes para el crecimiento del CdTe son las siguientes:

3.2.1 Sputtering.- es un proceso físico en el que se produce la vaporización de los átomos de un material sólido (CdTe en este caso) denominado "blanco" mediante el bombardeo de éste por iones energéticos y se utiliza para crear películas delgadas. El Sputtering está causada principalmente por el intercambio de momento entre los iones y los átomos del material, debido a colisiones que se presentan en la deposición. La transferencia de masa de Cd y Te ocurre a través de la extracción del CdTe por medio de Ar^+ , seguido por la producción del sustrato y la condensación. Típicamente, la deposición se lleva a cabo a una temperatura del sustrato inferior a $300^{\circ}C$ y a presiones de $\sim 10mTorr$. Se ha depositado películas de 2 micras de espesor con temperatura de $200^{\circ}C$, misma que presentan un diámetro medio de grano ~ 300 nm y casi orientación aleatoria [4] (Ver figura 3.1)

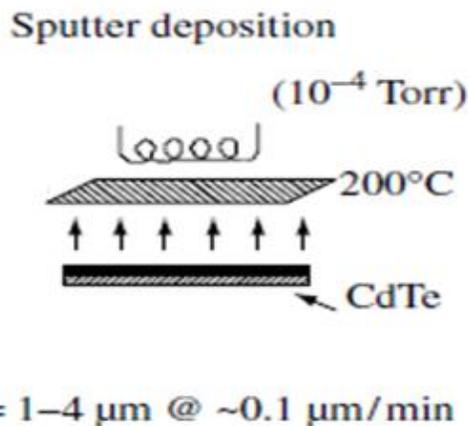


Figura 3.1 Representación esquemática de deposición del CdTe por el método sputtering.

3.2.2 Pulverización catódica reactiva.-es básicamente lo mismo que sputtering, como se ve en la siguiente descripción. El crecimiento de la película se efectúa a partir de átomos arrancados de un elemento químico (casi siempre el Argón), mediante bombardeo de iones produciendo un plasma y estos iones son arrancados del blanco, ocasionados por un flujo de corriente eléctrica directa o

radiofrecuencia para poder así descargar otro elemento (generalmente el oxígeno). Las propiedades de la película son determinadas generalmente por la potencia generada de corriente eléctrica, el gas empleado y la presión. Este tipo de deposición presentan un crecimiento de grano aproximado de $0.1 \mu\text{m}/\text{min}$ [4] (Ver figura 3.2)

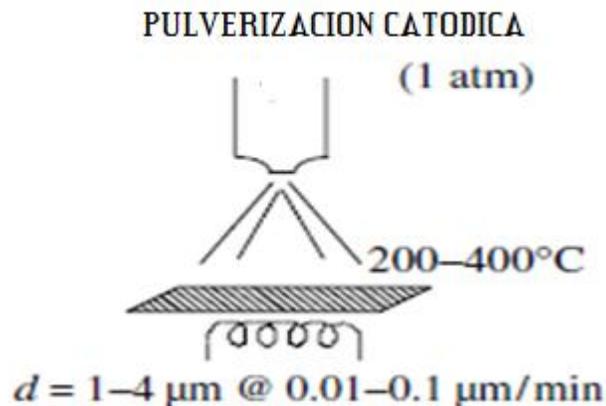


Figura 3.2 Representación esquemática de deposición del CdTe por el método pulverización catódica.

3.2.3 Rocío químico.- a partir de una solución etélica, acuosa o otra, existe una mezcla para formar sales del compuesto a obtener, que se mezcla con un gas transportador, misma que produce una pulverización del sustrato caliente que va acompañado de una reacción química. También hay casos que se someten la solución a vibraciones ultrasónicas. Las propiedades de la película dependen de la distancia boquilla-sustrato, temperatura, flujo de gases y de la solución [4] (Ver figura 3.3)

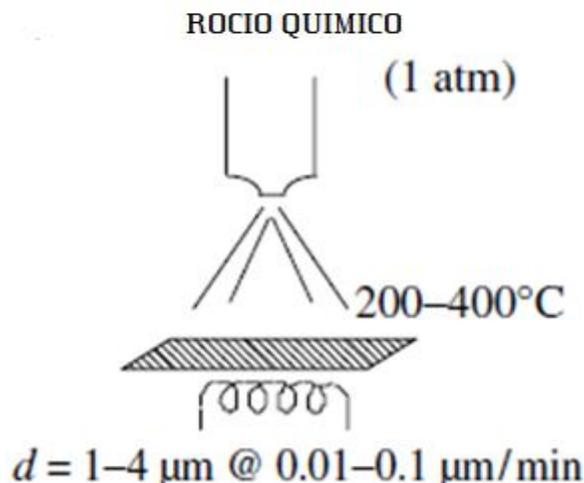


Figura 3.3 Representación esquemática de deposición del CdTe por el método rocío químico.

3.2.4 Electrodeposición.- esta técnica permite un depósito sobre un sustrato conductor mediante electrolisis, aplicando una densidad de corriente eléctrica en el sustrato y un electrolito., es decir, en otras palabras, consiste en la reducción galvánica de Cd y Te de Cd^{+2} y de $HTeO_2^+$ iones del ácido acuoso y esos mismo iones son utilizados para crear el CdTe. Tiene un crecimiento de grano aproximado de $0.1\mu m/min$ [4]. En las películas depositadas por electro depósito tenemos una gran adherencia y una buena cristalización y presentan una estructura tipo Zinc blenda [4] (Ver figura 3.4).

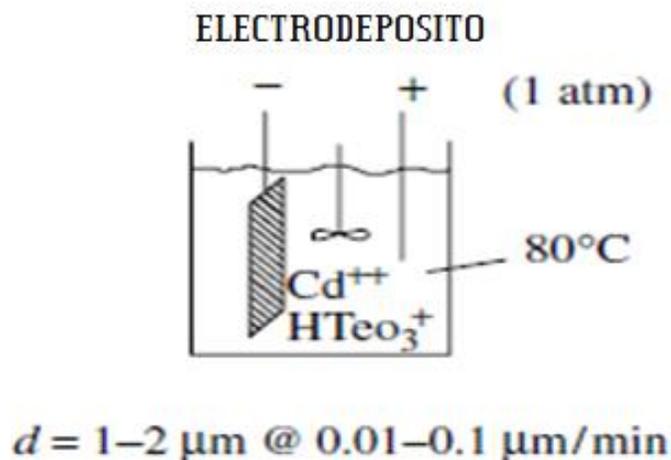


Figura 3.4 Representación esquemática de deposición del CdTe por el método electrodeposito.

3.2.5 Sublimación por espacio cercano (CSS)

La técnica de depósito llamada CSS (por sus siglas en inglés Close Space Sublimation), es sin duda uno de los métodos más promisorios para la elaboración de películas delgadas de alta calidad. En el método de sublimación por espacio cercano CSS, para el depósito de películas semiconductoras tiene un proceso que es muy similar a la técnica de transporte de vapor químico por espacio cercano, CSVT, (por sus siglas en inglés) que fue desarrollada entre los años 60's y 70's [5]. La diferencia entre estas dos técnicas radica en que el agente transportador, es la convección que actúa entre la fuente y el sustrato, para después dar lugar a la condensación y se realiza el depósito, que se utiliza en la técnica de transporte de vapor químico por espacio cercano, (CSVT), y este método se aplica, muy exitosamente, en el crecimiento de cristales simples así como en diferentes capas

de materiales semiconductores como el Galio y el Arsénico [6], mientras que en la sublimación por espacio cercano es simplemente la sublimación la que produce la transportación del agente a estudiar.

Se ha encontrado que las condiciones de transporte son independientes de la atmosfera a las cuales son sometidas las películas y que pueden afectar el proceso de depósito de películas delgadas como puede ser la pureza de la fuente entre otros. De esta manera el sistema tiene que estar controlado en cuanto a su presión se refiere, así como también el material a depositar. Al utilizar el método por sublimación por espacio cercano, la fuente y el sustrato solamente deben de estar separados por algunos milímetros. Se ha encontrado que los factores que pueden afectar la deposición por CSS es el espacio entre la fuente y el sustrato, la pureza de la fuente y la temperatura de depósito [7]. La técnica de sublimación por espacio cercano (CSS), ha sido muy exitosa en la aplicación de películas hechas a base de CdTe [4] (Ver figura 3.5).

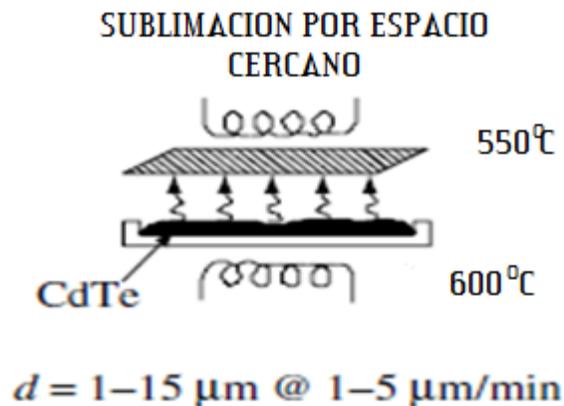


Figura 3.5 Representación esquemática de deposición del CdTe por el método css.

3.3 Deposito de CdTe por la técnica de CSS

En la técnica de depósito de CdTe por Sublimación por espacio cercano se emplea el proceso en una cámara de depósito donde se encuentra la fuente y el sustrato, mismas que se encuentran incomunicadas por un tubo de cuarzo normalmente. El

equipo cuenta también con una bomba para realizar un vacío y se llega a la presión deseada para ser más “puro” el depósito. También se cuenta con un controlador de flujo en el cual se le introduce como oxígeno y argón para realizar el depósito [8]. En un tubo de cuarzo se introduce tanto el material que en este caso es el CdTe y se procede a realizar un vacío con una bomba, cerrada herméticamente, para posteriormente agregar gases y a proceder a incrementar la temperatura con una cierta presión. (Ver figura 3.6). Para la realización del depósito de CdTe se empieza con pre vacío para eliminar cualquier tipo de impurezas que pudiera existir dentro de la cámara de cuarzo, se llega a una presión aproximada de 2×10^{-2} Torr. Llegando a la presión deseada se prosigue a una estabilización de 200 °C durante 10 min para eliminar cualquier tipo de humedad. Para poder llevar a cabo el calentamiento se realiza desde afuera del tubo de cuarzo y está hecho con lámparas de cuarzo que tienen una potencia de 500 W cada una y se ocupan ocho (4 para la fuente y 4 para el sustrato). Se calienta la fuente a una temperatura de 600 °C y el sustrato estará a una temperatura menor, que es de 550 °C en este punto crítico se lleva a cabo el proceso de sublimación del CdTe que es el paso del estado sólido a vapor.

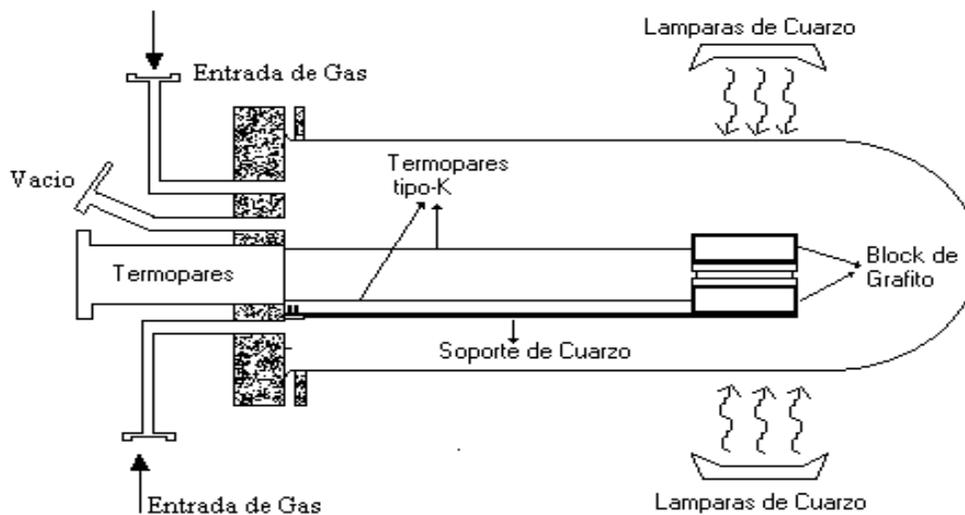


Figura 3.6 Diagrama de la máquina para la realización de Sublimación por espacio cercano (CSS) dentro de Centro de Investigación en Energía.

En este proceso se controlara la presión que es de aproximadamente de 1 Torr para todos los depósitos, y se introducen los gases (Argón y Oxígeno en este caso) para crear una atmosfera con estos gases, que se regulan de igual manera para el proceso de depósito del CdTe. El proceso de transporte en la técnica de Sublimación por Espacio Cercano (CSS) se da más fácilmente, gracias a estos gases mencionados anteriormente. Este método de deposición utiliza dos bloques de grafito. El grafito (abajo) que sirve para poner el CdTe se le conoce con el nombre de fuente y en el otro grafito (arriba) que se le conoce como el nombre de sustrato, es donde se deposita el material después del proceso de sublimación. La distancia entre la fuente y el sustrato oscila 5 mm. Mientras que el tiempo de depósito es de aproximadamente de 10 min, pero la velocidad de depósito del CdTe se determina por el grado de sobre saturación del Cd y Te en la superficie del sustrato, y para un crecimiento uniforme del grano [4]. El método de CSS es la técnica más exitosa para preparar películas delgadas de CdTe de buena calidad. (Ver figura 3.6).

La temperatura en la que se deposita CdTe por CSS (entre 500 y 650 °C), las películas del CdTe presentan una estructura cúbica (ya que si se incrementa la temperatura la estructura tiende a ser una estructura tipo hexagonal)[10], siendo tipo p, Las películas de CdTe, presentan una conductividad tipo p, y grandes tamaños de grano, se pueden preparar en poco tiempo y tienen un espesor de 3 a 4 μm. aproximadamente [10]. El CdTe presenta una estructura cristalina de tipo Zinc blenda, con una constante de red de 6.481 Å. (Ver figura 3.7), también presentan un alto coeficiente de absorción alrededor de $4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ [4].

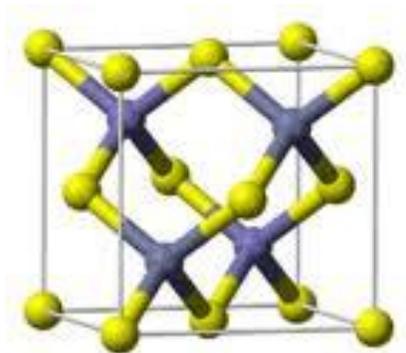


Figura 3.7. Diagrama de una estructura cristalina tipo Cúbica Zinc Blenda [14]

Se ha reportado que la resistividad eléctrica de las películas hechas a base de CdTe por el método de Sublimación por Espacio Cercano es función de la reacción de la misma composición [7]. Las películas depositadas por este método son de tipo p, si la relación molar Te/Cd es mayor que 1, y son de tipo n, si la relación molar misma anteriormente mencionada es menor a 1 [7]. Para resumir, las condiciones a las cuales generalmente se depositan películas delgadas hechas a base de CdTe para obtener películas delgadas con un espesor aproximado de 6 µm son [15]:

- Temperatura del sustrato y fuente oscilan entre 500 °C y 650 °C respectivamente.
- Atmosfera de Oxígeno y Argón o Helio.
- Presión dentro del sistema de 0.5 a 3 Torr
- Separación entre sustrato – fuente de entre 2- 7 mm
- Tiempo máximo de depósito de 2 y 8 minutos
- CdTe con una pureza del 99.9999%.[15].

3.4 Reacción química en el depósito del CdTe por la técnica de CSS

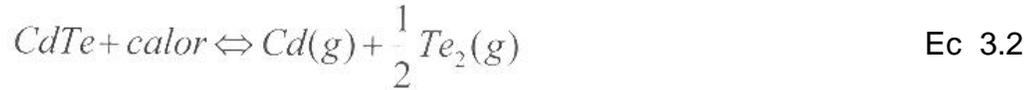
La reacción química en el depósito de CdTe por la técnica de CSS se da prácticamente por tres procesos que son:

1. Generación elemental de vapor
2. Transporte de vapor
3. Condensación y reacción para formar el CdTe

Mediante espectroscopia de masas se tiene que para elementos del grupo 2B (Me)-6B(X) la descomposición en vaporización se da a partir de [9]:



En el proceso de sublimación en la técnica de CSS para el caso de CdTe se presenta mediante la siguiente reacción [10]:



En un sólido de CdTe, la presión de vapor en un ambiente químicamente inerte depende solamente de la temperatura y está dada por la ecuación de Antoine [10]:

$$\text{Log}[P_{sat}] = 6.823 - \frac{10000}{T} \quad \text{Ec 3.3}$$

En donde T, es la temperatura en 0 K y P_{sat} es la presión de saturación expresada en atmosferas. Dentro de la técnica de Sublimación por Espacio Cercano, los vapores de Cd y Te_2 son transportados al sustrato que se encuentra a una temperatura más baja que la de la fuente. Dado que la temperatura de la fuente es más alta causa vapores de Cd y Te_2 para poder así reaccionar y formar el CdTe. La velocidad del depósito como la habíamos mencionado anteriormente lo determina el grado de saturación y la velocidad del material entregado a la superficie del sustrato. Se debe mencionar que, en la práctica, para sustratos a 500 °C y velocidades de depósito de 5µm/min las películas depositadas son de una sola fase de CdTe [11].

3.5 Proceso de transporte del CdTe

El proceso de transporte que ocurre en el CdTe al sublimarse y llegar al sustrato, en donde existen varias limitantes entre ellas son [6]:

- La convección natural.
- Cinética de evaporación.
- Difusión.
- Temperatura.

Teniendo como base estos factores, y basándonos en el análisis teórico de las propiedades térmicas del sistema, el gas entre la fuente y el sustrato es considerado como un flujo inmóvil, de esta manera queda eliminado el proceso de convección natural. Cuando en el ambiente se encuentra un gas inerte como en nuestro caso que es de Argón, el proceso de transporte se da en la simplificación

de la evaporación, misma que presenta la fuente y la condensación que se da en el sustrato mientras que el oxígeno se adhiere y forma óxidos en el depósito [16]. La máxima energía de Gibbs disponible, que no es otra cosa que un potencial termodinámico da la condición de equilibrio y de espontaneidad, se encuentra en la diferencia entre la temperatura de la fuente con el sustrato y la energía libre del CdTe. Para la limitante de difusión, la energía total de Gibbs, en el caso de equilibrio sólido-vapor entre la fuente y el sustrato, es equivalente al incremento de la energía de Gibbs para los procesos de evaporación y condensación. Para obtener el equilibrio entre el sustrato y la fuente se describe por la reacción [12]:



En la cual la energía de Gibbs está dada por [12]:

$\Delta G_{CdTe} = 68.64 - 44.94 \times 10^{-3} T$ Kcal/mol produciendo constantes de equilibrio entre la fuente y el sustrato [12]:

$$K(0) = P_{Cd}(0)P_{Te_2}^{1/2}(0) = \exp\left[\frac{-\Delta G_{CdTe}(T_{so})}{RT_{so}}\right] \quad \text{Ec 3.5}$$

$$K(h) = P_{Cd}(h)P_{Te_2}^{1/2}(0) = \exp\left[\frac{-\Delta G_{CdTe}(T_{sub})}{RT_{sub}}\right]. \quad \text{Ec 3.6}$$

Otra importante limitante y no menos importante es la distancia que existe entre la fuente y el sustrato, y la atmosfera en la cual se lleva a cabo el proceso de transporte de la fuente al sustrato. Los primeros reportes de estas limitantes fue hecha por Anthony [12], y sus colaboradores, en la cual dicen que al disminuir la distancia entre fuente y sustrato aumenta la velocidad del depósito, teniendo como resultado en sus experimentos, valores de 5 y 18 $\mu\text{m}/\text{min}$ a una separación de 1mm, con atmosfera de Argón y Helio. A 2 mm de separación las películas crecen a 2 y 8.5 $\mu\text{m}/\text{min}$, con Argón y Helio [13]. Y cuando la separación entre el sustrato y

la fuente es grande (entre 3-6mm) la velocidad de crecimiento con atmosfera de Helio es tres veces más grande que con atmosfera de Argón, y se debe a su peso molecular y que el diámetro del Helio es más pequeño que el del Argón. Bosio [15] por su parte reporta una tasa de crecimiento con una separación de 2-7 mm entre la fuente y el sustrato, es de 6 μm por 2 minutos.

En cuanto al efecto de la temperatura como limitante en el proceso de depósito fue estudiado por K.W. Michell [14], y sus colaboradores, en la cual utilizo la relación que se presenta a continuación para la velocidad de crecimiento, R, claro en función de la temperatura [14]:

$$R(\mu / \text{min}) = R_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad \text{Ec 3.7}$$

Donde:

$$R_0 = 1.98 \times 10^{14} \mu/\text{min} \text{ a } 132.034 \text{ P } (1.316 \times 10^{-3} \text{ atm})$$

$$= 8.42 \times 10^8 \mu/\text{min} \text{ a } 101.33 \times 10^3 \text{ P } (1.0)$$

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

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

Mirando las ecuaciones anteriores nos podemos dar cuenta que conforme incrementa la temperatura, también incrementa la velocidad de depósito, alcanzando con esto un espesor de 0.15 $\mu\text{m}/\text{min}$ a 700 $^{\circ}\text{C}$ en atmosfera con Hidrógeno y con dos diferentes presiones respectivamente [14].

3.6 Análisis Térmico

Siguiendo con los análisis en deposición de CdTe por la técnica de Sublimación por Espacio Cercano, sería el análisis térmico, y éste estudio lo realizo Thomas C. Anthony y sus colaboradores en los años 80's [12]. Su estudio trato básicamente de obtener valores más precisos de la temperatura en la fuente y en el sustrato, ya

que estas temperaturas son tomadas con diferentes tipos de termopares diseñados para alcanzar temperaturas altas dentro de los grafitos en los cuales se deposita el CdTe y el sustrato donde se deposita el mismo CdTe. Para realizar un análisis térmico dentro de nuestro sistema debemos considerar los siguientes puntos:

- Transferencia de calor conductiva.
- Transferencia de calor convectiva.
- Transferencia de calor por radiación.

La transferencia de calor por convección se debe al flujo lateral de la atmosfera del gas ambiente que se encuentra entre la fuente y el sustrato.

La transferencia de calor, Q, entre cada placa está dada por la siguiente ecuación [12]:

$$Q = C_{av} (T_s - T_g) \frac{W}{m^2}, \quad \text{Ec 3.8}$$

Donde Ts es la temperatura de la superficie de las placas en 0C, Tg es la temperatura del gas que pasa entre las placas y Cav es el coeficiente promedio de transferencia de calor que se calcula a partir de la dinámica de fluidos, quedando de esta manera [17]:

$$C_{av} = 0.662 \left(\frac{k}{L} \right) (\text{Re}_L)^{1/2} (\text{Pr})^{1/3} \frac{W}{m^2 K}, \quad \text{Ec 3.9}$$

Donde ReL, es el número de Reynolds dado por [17]:

$$\text{Re}_L = \frac{\rho V_\infty L}{\mu}, \quad \text{Ec 3.10}$$

Y Pr, es el número de Prandtl, dado por [17]:

$$Pr = \frac{\mu C_p}{k}$$

Ec 3.11

Ambos números son dos constantes adimensionales comúnmente encontrados en problemas de mecánica de fluidos. En las expresiones anteriores L , es la longitud de la placa; V_α es la velocidad del gas entre las placas; k , μ , ρ , y C_p son la conductividad térmica, viscosidad, densidad y calor específico del gas, respectivamente y todo esto está expresado generalmente en el sistema inglés. La transferencia de calor reportada por Anthony [12], fue de 550 W/m². Él asumió que la velocidad de flujo del gas fue de 30 cc/min, la cual es uniforme a través de todo el tubo de cuarzo. Teniendo una diferencia de temperatura entre la fuente y el sustrato de 200 °C en un ambiente de Hidrógeno. De este experimento y de otros que se hicieron posteriormente se concluye que la transferencia de calor se da por convección y que para velocidades de flujo de 30 cc/min, la influencia de transferencia de calor por convección en la superficie de las placas puede ser despreciada para su estudio. Cuando dos placas paralelas se calientan de tal forma que la placa de abajo está más caliente que la placa de arriba, la transferencia de calor por convección natural puede ocurrir y por consiguiente tiene un valor significativo con respecto a la transferencia de calor por conducción, pero solo esto ocurre cuando el número adimensional de Grashof [18] es más grande de 1700 [11,12].

El número de Grashof se obtiene de la siguiente manera [12,18]:

$$Gr = \frac{g\beta\rho^2 h^3 \Delta T}{\mu^2}$$

Ec 3.12

En donde β es el coeficiente de expansión térmica y g es la aceleración debida a la gravedad, evidentemente y como en ecuaciones mencionadas anteriormente expresados en unidades del sistema inglés.

Para las ecuaciones de transferencia de calor por radiación y conducción son bien conocidas. Para entender esto, la velocidad de transferencia de calor por radiación entre dos placas paralelas, como lo es, en nuestro caso a temperaturas T1 y T2 es [12,18]:

$$Q = \frac{\sigma F (T_1^4 - T_2^4)}{\left(\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1 \right)} \left[\frac{W}{m^2} \right], \quad \text{Ec 3.13}$$

En donde ε_1 y ε_2 son las emisividades de la placa, σ es la constante de Stephan – Boltzmann y F es el factor geométrico que esta cerca de la unidad para el caso que está considerando.

Para el caso conciso de la transferencia de calor por conducción se escribe con la ecuación de Fourier y es de la siguiente manera [12,17]):

$$Q = -\kappa \frac{dT}{dx} \left[\frac{W}{m^2} \right]. \quad \text{Ec 3.14}$$

En donde K es una constante de proporcionalidad llamada de conductividad térmica, Q es la transferencia de calor producida por conducción.

3.7 Tratamiento térmico

El tratamiento térmico es el proceso que comprende el calentamiento de CdTe en estado sólido a temperaturas definidas, manteniéndolas a esa temperatura por suficiente tiempo para conseguir mejorar sus propiedades físicas, especialmente la dureza, la resistencia y la elasticidad, seguido de un enfriamiento a las velocidades deseadas, normalmente es a temperatura ambiente, pero se puede usar cualquier mecanismo. En el tratamiento térmico en las películas delgadas hechas a base de CdTe se comprobó que los defectos son eliminados casi en su totalidad, es decir lo que busca el horneado es mejorar la movilidad induciendo

cristalinidad y así, de esta manera, mejorar de forma significativa la conductividad eléctrica. También al someterse la película a dicho horneado se trata de eliminar desordenes debido al crecimiento y uno de los objetivos del tratamiento térmico es producir recristalización (hacer que crezcan los granos) con el fin de eliminar fronteras de grano las cuales actúan como centros de recombinación [15]. El tratamiento que tienen las películas hechas a base de CdTe en laboratorio es en un rango de 350 °C y los 500 °C durante distintos tiempos de recocido en un ambiente por lo general de oxígeno, nitrógeno, argón entre otros gases [11] para mejorar la película en las propiedades anteriormente mencionadas. Sin embargo, el efecto importante del recocido en una película hecha a base de CdTe en un ambiente con oxígeno es la incorporación misma de este elemento a la película, ya que ayuda a que la película sea más cristalina sin afectar sustancialmente su estequiometría y garantiza que la conductividad del CdTe en la película sea de tipo p [11].

3.8 Técnica experimental

Las películas delgadas hechas a base de CdTe se depositaron de la siguiente manera. Primeramente se depositó Sulfuro de Cadmio (CdS) con la técnica de baño químico sobre vidrio conductor de óxido de Estaño (SnO_2 : F), con una capa aproximada de 100 nm, para después pasar al depósito de Telurio de Cadmio (CdTe). La cantidad de CdTe depositada fue con una masa de 34 miligramos, y el rango de espesor de la película es de 3.5 a 4.5 μm por la técnica de espacio cercano (CSS), con un diferencial porcentual de oxígeno en su atmósfera. El calentamiento del equipo para llevar a cabo la sublimación del CdTe fue suministrado por 8 lámparas de tungsteno, 4 para la fuente y 4 para el sustrato. En total se estudian 5 grupos de películas con diferentes porcentajes de Oxígeno de 0, 25, 50, 75 y 100 % dentro de la atmósfera, esto se realizó para saber que tan influyente es el O_2 en las películas de CdTe, tanto para saber sus características morfológicas, como en sus características eléctricas, el otro gas que se utilizó fue el Argón. Se utilizó el equipo localizado en las instalaciones del CIE (ver figura 3.8), las diferentes presiones que se obtuvieron dentro del depósito a diferentes

porcentajes de O₂ con Ar, fueron las siguientes, 6.2×10^{-1} Torr, 1 Torr, 1.1 Torr, 1.3 Torr, 1.6 Torr, respectivamente para los diferentes porcentajes de oxígeno. Todos los depósitos fueron estabilizados con una temperatura de 200 °C por un tiempo de 10 minutos, inmediatamente después se incremento la temperatura hasta llegar a temperatura del sustrato de 550 °C y 600 °C para la fuente, con un rango de tiempo de depósito de 3 a 8 minutos.

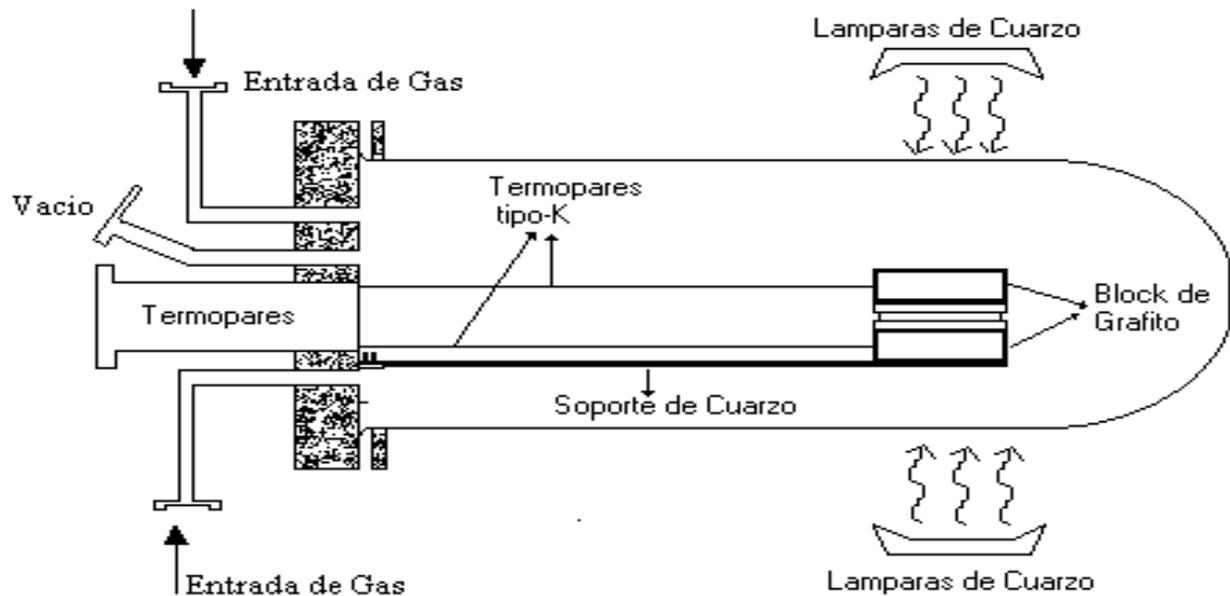


Figura 3.8 Diagrama de la máquina para la realización de Sublimación por espacio cercano (CSS) dentro de Centro de Investigación en Energía.

Como se muestra, en la tabla 3.1, la técnica de sublimación por espacio cercano es la más apropiada para hacer un depósito de CdTe, ya que tiene la mayor velocidad de depósito, una calidad de película delgada uniforme, bajo costo a nivel laboratorio, se puede hacer en área grande, por estos motivos es por lo que se cree que llevándola a nivel industrial sería muy promisorio [19].

Técnicas de deposito del CdTE	Velocidad del deposito	Espesor de pelicula
Electrodeposito	0.01- 0.1 $\mu\text{m}/\text{min}$	1-2 $\mu\text{m}/\text{min}$
Rocio químico	0.01- 0.1 $\mu\text{m}/\text{min}$	1-4 $\mu\text{m}/\text{min}$
Pulverización Catódica	0.01- 0.1 $\mu\text{m}/\text{min}$	1-4 $\mu\text{m}/\text{min}$
Sputtering	0.1 $\mu\text{m}/\text{min}$	1-4 $\mu\text{m}/\text{min}$
CSS	1-5 $\mu\text{m}/\text{min}$	1-15 $\mu\text{m}/\text{min}$

Tabla 3.1 Tabla comparativa del deposito de CdTe en su crecimiento con diferentes técnicas de depósito [19].

Capítulo IV

Técnicas de caracterización

4.1 Generalidades de las técnicas

Las técnicas de caracterización en un material son de suma importancia para su estudio, dado que con ello, se puede conocer las propiedades que poseen dichos materiales. Actualmente se tienen una gran variedad de equipos para caracterizar un material, así como también de técnicas variadas para poder estudiar dicho material en cuanto a su característica cualitativa como cuantitativa dentro de su misma composición. Dentro de las diferentes características que existen se pueden realizar estudios microscópicos, análisis de sustancias, estructura molecular, análisis de elementos, por mencionar algunas. En este capítulo y en el siguiente se hablara solo de algunas técnicas de caracterización que se utilizaran para caracterizar el CdTe , cabe aclarar, que no son todas las técnicas existentes dentro del estudio de materiales, y son: Difracción de rayos X, Espectroscopia Raman, Microscopia de fuerza atómica (AFM), Microscopia electrónica de Barrido (SEM), Resistividad, Eficiencia de conversión, Eficiencia cuántica. Se debe aclarar que cada una de las técnicas de caracterización tiene una particular fuerza y debilidad, ya que unas se enfocan en algunas ocasiones a estudiar una característica, como puede ser sus características eléctricas, y otros se enfocan en información molecular, o resolución espectral, entre otros A continuación se describirán las técnicas realizadas en nuestro material (CdTe) para su análisis y estudio de este particular trabajo.

4.2 Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos x (XRD), es sin duda una de las técnicas más utilizadas para el estudio de sólidos y en particular de los semiconductores. Este tipo de técnica permite el estudio estructural de muestras monocristalinas y policristalinas. Por lo tanto los rayos X pueden ser utilizados para explorar la

estructura de la materia cristalina mediante experimentos de difracción de rayos X por ser su longitud de onda similar a la distancia entre los átomos de la red cristalina. La difracción de rayos X es una de las herramientas más útiles para estudiar su estructura. Esta técnica es muy conveniente ya que es una técnica no destructiva para el material. En ciencias de los materiales, con la difracción de rayos X, nos indica el arreglo cristalino de la película semiconductor a estudiar, incluye también el arreglo de átomos y moléculas en varias fases y estructuras submicroscópicas, mientras que en biología estudia arreglo de las moléculas para detectar membranas diminutas. Esta posibilidad permite tratar con todo tipo de materiales, incluso con compuestos, remitiéndonos a las fórmulas que tratan el coeficiente de absorción másico. La única limitación reside en la densidad del material a examinar. Una de las ventajas de utilizar esta técnica es que es una prueba no destructiva para el material.

La utilidad fundamenta de esta prueba es que da información acerca de la fase cristalina de la muestra, identificación de la estructura cristalina, defectos de la red, entre otros. Además que se destaca por su sencillez con respecto a otro tipo de técnicas de caracterización, esto se debe a que se requiere pocos preparativos para la muestra, por mencionar algunos, es el de que para realizar esta prueba no se necesita hacer contactos eléctricos La técnica de difracción de rayos X básicamente en un proceso de interferencias constructivas de ondas de rayos X que se produce en determinadas direcciones de espacio con los átomos de la muestra, y estos, significa que las ondas tienen que estar en fase, lo que ocurre cuando su diferencia de trayectoria es cero o un múltiplo entero de longitudes de onda [1], como se muestra en la figura 4.1.

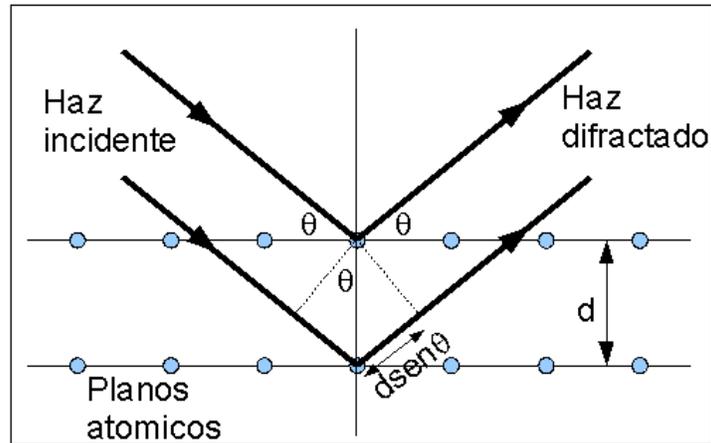


Figura 4.1. Interacción del haz incidente de los rayos X con los átomos de la muestra.

En otras palabras, esta técnica basa su principio en la difracción de un haz monocristalino de rayos X, que incide directamente en la muestra a analizar por la conocida ley de Bragg [1].

Ec. 4.1

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Donde: θ es el ángulo de incidencia entre el plano atómico y el haz incidente,
 n es un número entero,
 d es la distancia interplanar y,
 λ es la longitud de onda del rayo X.

Teniendo como base la ecuación anterior podemos predecir los máximos de difracción de un haz de rayos X monocromático que se hace incidir sobre una muestra cristalina y que origina una base de datos o haces difractados cuyas intensidades y direcciones van a depender de lo estructura reticular y composición tanto física como química del material [2].

Este tipo de rayos X son producidos fácilmente ya que permiten que los haces de electrones de muy alta energía se enfrenten contra un ánodo metálico que es el lugar donde chocan estos electrones, así pues, los rayos X producidos de esta forma poseen líneas espectrales características del material utilizado como centro de choque de los electrones [3]. Las líneas producidas por los rayos X se originan debido al paso de electrones de capas internas del átomo a estados de mayor

energía, pero el que la regresara a su estado base emitiendo rayos X, liberando de esta forma energía excedente. Teniendo como base lo anterior mencionado, tenemos que, la utilidad fundamental de esta técnica radica en que su propósito es dar información sobre la fase cristalina de la muestra, su identificación de la estructura cristalina, tamaño de grano, defectos de red, tensión de la película depositada.

4.2.1 Parámetro de red

Dentro de los resultados de difracción de rayos X se puede llevar a cabo el resultado de parámetro de red, teniendo como base que las muestras de CdTe presentan un fase cubica tipo zinc blenda como se menciona en el capítulo III, un sistema cúbico de red para este material esta dado por [4,5]:

$$a_{(hkl)} = d_{(hkl)} [h^2 + h^2 + l^2]^{1/2}. \quad \text{Ec. 4.2}$$

Donde a = es el parámetro de red plano (hkl),

$d_{(hkl)}$ = la distancia interplanar del plano (hkl), proporcionado por el análisis de los rayos X,

(hkl) = Son los índices de Miller, las direcciones de los diferentes planos que presenta la muestra.

De la ecuación anterior, podemos ver que para cada plano (hkl) se tiene un valor de parámetro de red y un método para el refinamiento del parámetro de red es el de Nelson – Taylor [4,5]. El método consiste en la obtención de un resultado de parámetro de refinación, $f(\theta)$, en cada uno de los ángulos (θ) de los cuales es impactado por los rayos X, donde aparezca cada uno de los planos, y este está dado por [4,5]:

$$f(\theta) = \frac{\cos^2(\theta)}{\sin(\theta)} + \frac{\cos^2(\theta)}{\theta} \quad \text{Ec. 4.3}$$

De esta manera se obtiene el parámetro de red refinado al graficar $a_{(hkl)}$ en función de $f(\theta)$, y así, en esta grafica podemos obtener la ecuación de la recta que está dada de la siguiente forma [4,5]:

$$a_{(hkl)}(f(\theta)) = mf(\theta) + a_{ref} \quad \text{Ec. 4.4}$$

Donde a_{ref} es el parámetro de red refinado y m la pendiente de la recta.

4.2.2 Diámetro promedio de cristal

El diámetro promedio de los cristales del CdTe son calculando utilizando la relación de Scherrer [6]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Ec. 4.5}$$

Donde θ es el ángulo de Bragg, $\beta^2 = (\text{FWHM})^2 - b^2$,
 (FWHM) el ancho del pico a la mitad de la altura total de la muestra analizada,
 $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, para el caso de la radiación Cu K_{α} ,
 D es el diámetro promedio de los granos y
 K es un factor aproximado igual a la unidad.

4.2.2 Orientación preferencial de planos

La orientación preferencial de los planos $\{hkl\}$ se puede describir por [7]:

$$R_i = \frac{\frac{I_i}{I_{oi}}}{\frac{1}{N} \sum_i \frac{I_i}{I_{oi}}} \quad \text{Ec. 4.6}$$

Donde i representa el pico $\{hkl\}$,

R_i es el coeficiente de textura del plano i ,

I_i es la intensidad media

I_{oi} es la intensidad del pico i para una muestra de igual composición y estructura sin orientación preferencial.

N es el número de picos analizados.

Si $R_i < 1$, no existe orientación preferencial.

Si $R_i > 1$, existe orientación preferencial.

Otra manera de analizar el grado de orientación preferencial con respecto a un pico específico como por ejemplo i' ($h'k'l'$) se determina por la relación de Foster [8]:

$$R_i = \text{Log}_{10} \left[\frac{\left(\frac{I_i}{I_{i'}} \right)_{\text{película}}}{\left(\frac{I_i}{I_{i'}} \right)_{\text{polvo}}} \right] \quad \text{Ec. 4.7}$$

Donde R_i es el grado de orientación cristalográfica,

i es la intensidad de los picos en las direcciones hkl ,

Los subíndices de películas y polvo se refieren a los espectros de difracción de polvo sin orientación preferencial.

Como puede observarse, de la ecuación, la dependencia de la orientación preferencial se realiza con respecto a la dirección $\langle h'k'l' \rangle$.

4.2.3 Deformación

Las películas hechas a base de CdTe depositadas sobre sustrato de vidrio como es el caso, presentan una deformación que se localiza entre la película depositada y el sustrato. La deformación inicia en las películas cuando se esta depositando el CdTe sobre el vidrio conductor y/o en los diferentes tratamientos que se le hacen a la película. La deformación por lo tanto afecta las propiedades mecánicas de la película, así como también su estructura, la adhesión de las películas, y por consiguiente las propiedades optoelectrónicas, de ahí que esta deformación es importante en el estudio de las películas.

La deformación de la película puede ser intrínseca, causada por las condiciones existentes durante el depósito (temperatura, gases, impurezas, etc.), mientras que por otro lado, la deformación también puede ser extrínseca a la película causada principalmente por el desacople entre los coeficientes de expansión térmica y los

parámetros de red de la película y el sustrato. Para calcular la deformación que existe en las diferentes películas hechas a base de CdTe con diferente porcentaje de O₂ se utiliza la siguiente ecuación [9]:

$$\varepsilon = \frac{(d - d_0)}{d_0} = \frac{(a - a_0)}{a_0}, \quad \text{Ec. 4.8}$$

Donde d, es la distancia interplanar,

d₀, es la distancia interplanar de la película libre de esfuerzo

a, es la constante de red y

a₀, es la constante de red libre de esfuerzo

4.3 Microscopia de Fuerza Atómica

La Microscopia de fuerza atómica o AFM (por sus siglas en inglés Atomic Force Microscope), permite visualizar los materiales con imágenes (cierto tipo de “fotografías” o mapas topográficos) en tres dimensiones y así obtener muchas de sus propiedades con una resolución espacial en escala manométrica, con esto se puede observar y manipular características a nivel molecular y atómico.

Su funcionamiento básico se basa en la interacción local entre la punta y la superficie de una muestra, proporciona imágenes tridimensionales de superficies con alta resolución espacial en tiempo real. El AFM es utilizado en la caracterización de materiales para determinar sus propiedades física (topografía y rugosidad principalmente de las películas), a partir de la detección de las minúsculas fuerzas atómicas o moleculares de interacción entre una punta o aguja minúscula, que va recorriendo a cierta distancia la superficie del material a estudiar, midiendo las fuerzas entre los átomos del material y dicha aguja [14] como se puede ver en la figura 4.2.

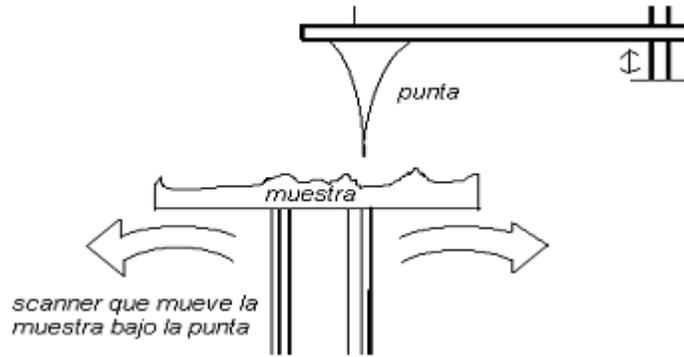


Figura 4.2. Simulación de la técnica AFM [14].

El Microscopio de Fuerza Atómica utiliza múltiples modos de operación de acuerdo a las características físicas de la muestra y de las propiedades a medir y entre las más utilizadas son las siguientes:

Contacto: Mide la topografía de la muestra deslizando la punta sobre su superficie.

Tapping: También llamado contacto intermitente, mide la topografía de la muestra tocando intermitentemente su superficie.

Imagen de Fase: Proporciona una imagen contrastada generada por las diferencias de adhesión en la superficie de la muestra.

No Contacto: Mide la topografía de acuerdo a las fuerzas de Van der Waals que existen entre la superficie de la muestra y la punta.

4.4 Microscopia electrónica de barrido

La Microscopia electrónica de barrido, o SEM (Scanning Electron Microscope por sus siglas en inglés), es aquel que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen y con ello el análisis de las características microestructural de la muestra sólida. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación.

Esta técnica es para estudiar las características morfológicas y topográficas de la superficie de la muestra o en su lugar capas muy cercanas a la capa superior de la muestra y también la influencia del sustrato en el crecimiento de las muestras o películas. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEM sólo requiere que estas sean conductoras. En el microscopio electrónico de barrido la muestra generalmente es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones o una imagen digital.

La energía del electrón es típicamente entre 10 y 30 keV para la mayoría de las muestras. El uso de electrones tiene dos principales ventajas con respecto al microscopio óptico, una de ellas es que se pueden amplificar muchas veces más que lo que es posible en un microscopio óptico, debido a que su longitud de onda del electrón es mucho menor a la longitud de onda del fotón y la profundidad de campo es muchas veces mayor. Simplificando lo anterior tenemos que el funcionamiento de SEM es cuando los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por las lentes condensadores, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea.

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz, y los átomos de la muestra; puede haber por ejemplo, electrones rebotados. La energía que pierden los electrones al "Chocar" contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios), y producir rayos X. El más común de éstos es el que detecta electrones secundarios, y es con el que se hacen la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido [10].

4.5 Espectroscopia Raman

Las moléculas tienen modos vibracionales y rotacionales que se excitan con energías generalmente mucho menores que las que se requieren para excitar niveles electrónicos. También las redes de los sólidos tienen modos vibracionales característicos en rangos similares de energías. La energía de excitación de estos niveles corresponde a la de los fotones en el rango de las microondas o del infrarrojo. Sin embargo es posible detectar transiciones rotacionales y vibracionales características, ya sea de moléculas o redes, usando fuentes de luz láser en el espectro de luz visible [15]. Esta técnica de caracterización se enfoca principalmente en el estudio de composición química y estructural de la muestra. Su funcionamiento básico es la aplicación de un haz de luz monocromática, generalmente en un rango de luz que va desde el ultravioleta cercano hasta el infrarrojo cercano, con un cambio de longitud de onda con la radiación dispersa inelástica para poder tener la información anteriormente mencionada. Los fotones al cambiar su longitud de onda de menor a mayor o inversamente pueden analizar el estado de energía de vibración de la muestra a estudiar, de esta manera el aumento o disminución de la energía de excitación esta relacionada con la separación de la energía vibracional de la muestra. A esta técnica se le conoce como espectroscopía Raman [13]. El efecto de Raman se produce cuando un fotón incide sobre una molécula e interacciona con la nube de electrones de los enlaces de esa molécula. El fotón incidente excita la molécula a un estado virtual [13]. Se estudia la zona de frecuencias cercanas a la del láser que es donde se podrán observar los corrimientos, evitando llegar a la frecuencia precisa del láser ya que la intensidad de ésta es mucho mayor que la de los corrimientos Raman. En el efecto Raman espontáneo, la molécula es excitada desde el estado fundamental a un estado de energía virtual y se relaja desde el estado vibracional excitado, lo que genera la llamada dispersión Raman Stokes (Rayo de Raman proyectado). Si la molécula ya estaba en un estado vibracional excitado, la dispersión Raman se denomina dispersión Raman anti-Stokes (Rayo de Raman antiprojectado) [15]. Ver figura 4.3. La espectroscopía Raman permite analizar la estructura molecular, cristalina o amorfa de muchos materiales ya que los modos vibracionales y

rotacionales son característicos de cada material. En términos clásicos, la espectroscopía Raman es la interacción de los fotones puede ser vista como la perturbación del campo eléctrico de la molécula.

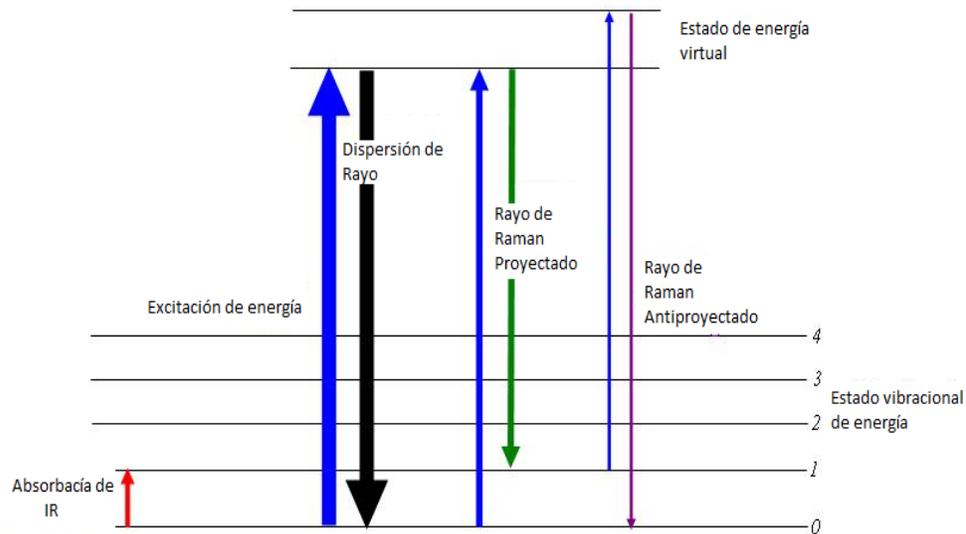


Figura 4.3 Se muestra el nivel de energía de los estados implicados en la señal de Raman. El grosor de la línea es proporcional a la fuerza de la señal de las diferentes transiciones [16].

4.6 Resistividad

La resistividad ρ es la resistencia eléctrica específica de un material y se mide en ohmios por metro ($\Omega \cdot m$). y es una propiedad importante no solo para el caso de un material semiconductor sino también para los dispositivos semiconductores. La resistividad en los materiales semiconductores depende de la densidad de los electrones y huecos n y p , y de las movilidades de los electrones y huecos M_n y M_p de acuerdo a la siguiente relación [2]:

$$\rho = \frac{1}{q(n\mu_n + p\mu_p)} \quad \text{Ec. 4.9}$$

De este modo, la resistividad puede ser calculada a partir de la medición de la densidad de portadores y su respectiva movilidad. Para materiales extrínsecos en los cuales la densidad de portadores mayoritarios es mucho mayor que los minoritarios, es suficiente con conocer la densidad de portadores mayoritarios y su respectiva movilidad. Existen varias formas de medir la resistividad entre las más comunes es la de los cuatro puntos y la de la de dos puntos siendo esta última una de las más sencillas.

De esta manera, el método de los dos puntos es más sencillo de implementar, por que como su nombre lo indica, solo se necesita de dos puntas para realizar esta caracterización, lo que cabe mencionar es que la interpretación de los datos es mucho más complicado. Por ejemplo, si se tienen 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 [2]:

$$R_T = V/I = 2R_P + 2R_C + 2R_{SP} + R_s \quad \text{Ec. 4.10}$$

Donde R_P es la resistencia de la punta,

R_C es la Resistencia del contacto entre las puntas y el semiconductor,

R_{SP} es la Resistencia extendida debajo de cada punta,

R_s es la Resistencia del semiconductor.

Debemos mencionar que la medición de la resistividad no esta tan evidente para los semiconductores depositados en forma de películas de sustratos conductores. A continuación se da un breve relato de la obtención de la resistividad por el método de las dos puntas:

El sustrato conductor forma un contacto óhmico con el semiconductor (se usa prueba de las dos puntas) en la famosa configuración “sándwich”. Así, de esta manera, la curva $I - V$ en polarización directa e inversa darán una línea recta simétrica, y la resistividad se determina por la pendiente de dicha recta mediante la siguiente relación [2]:

$$\rho = V * A / I * d$$

Ec. 4.11

Donde A es el área del electrodo y,
d es el espesor de la película.

4.7 Eficiencia de conversión

La eficiencia de conversión de una celda, es el porcentaje de potencia convertida en energía eléctrica de la luz solar total absorbida por una celda solar, cuando una ella está conectada a un circuito eléctrico. En otras palabras es la relación entre la energía eléctrica generada y la energía luminosa incidente [12].

$$\eta \% = \frac{\text{Energía Generada}}{\text{Energía Incidente}} \times 100$$

Ec. 4.12

Y la otra se puede determinar mediante el cálculo usando la relación del punto de potencia máxima, P_m , dividido entre la luz que llega a la celda irradiancia (E, en W/m^2), bajo condiciones de pruebas estándar (STC por sus siglas en ingles) y el área superficial de la celda solar (A_c en m^2) [12].

$$\eta = \frac{P_m}{E \times A_c}$$

Ec. 4.13

La STC (condiciones de pruebas estándar) especifica una temperatura de 25 °C y una irradiancia de 1000 W/m^2 con una masa de aire espectral de 1,5 (AM 1,5). Esto corresponde a la irradiación y espectro de la luz solar incidente en un día claro sobre una superficie solar inclinada con respecto al sol con un ángulo de 41,81° sobre la horizontal. Esta condición representa, aproximadamente, la posición del sol de mediodía en los equinoccios de primavera y otoño, con una superficie orientada directamente al sol. Las celdas solares que utilizan semiconductores cristalinos tienen una eficiencia mayor a las utilizadas por los materiales pirocristalinos, debido a que las imperfecciones de la estructura de este último disminuyen el número de pares de electrón-hueco [11].

4.8 Eficiencia cuántica

La eficiencia cuántica (QE) es la relación entre el número de pares electrón – huecos generados entre el número de fotones incidentes de una determinada energía, que es aplicada a la celda solar. También existe lo que llamamos respuesta espectral que es la razón entre la corriente generada de la celda solar y la luz incidente en la misma. De esta manera y con estos conceptos la eficiencia cuántica está dada como una función de cualquiera de longitud de onda o energía [12]. Si todos los fotones de una cierta longitud de onda son absorbidos y recogemos los portadores minoritarios resultantes (por ejemplo, los electrones en un material tipo p), entonces la eficiencia cuántica en esa longitud de onda particular tiene un valor de uno. La eficiencia cuántica de los fotones con energías por debajo de la banda prohibida es cero. La región para obtener una eficiencia cuántica ideal es en la región desde el infrarrojo hasta el ultravioleta pasando por la luz visible y tiene una forma cuadrada como se muestra en la figura 4.4, donde el valor de la eficiencia cuántica es bastante constante en todo el espectro de longitudes de onda medidas. Es decir, para entender un poco más la figura 4.4, supóngase que en un dispositivo capta la radiación solar proveniente del espacio, el dispositivo o celda solar solo captará, para una mejor transformación cuántica, la energía del espectro solar en la zona de luz visible y en esa zona producirá un electrón – hueco, en la zonas de la luz ultravioleta e infrarrojo casi no se producirá dicho fenómeno, pero esto no del todo es cierto ya que para que esto pase idealmente, el fotón deberá tener la energía mínima suficiente para ser capaz de vencer la brecha de energía del material, y producir un electrón – hueco, cumpliendo con esto, se obtiene una eficiencia cuántica ideal. [12]

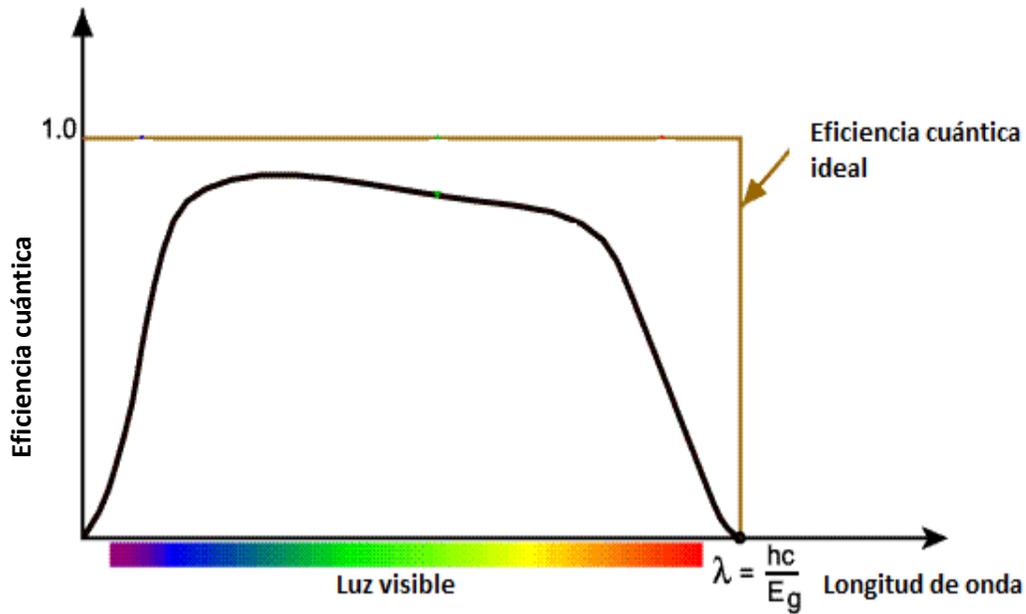


Figura 4.4 Gráfica de eficiencia cuántica característica del Silicio, acompañado de una gráfica de una eficiencia cuántica ideal [12].

Sin embargo, el análisis cuantitativo para la mayoría de las celdas solares se reduce debido a los efectos de la recombinación, donde los portadores de carga no son capaces de moverse en un circuito externo. La eficiencia cuántica se puede administrar en función de la longitud de onda o de la energía. Si todos los fotones de una cierta longitud de onda son absorbidos y los portadores minoritarios resultantes son recogidos, la eficiencia cuántica que se determinará en longitud de onda es igual a la unidad.

Capítulo V

Resultados y conclusiones.

En este capítulo se describirá los resultados obtenidos de las diferentes caracterizaciones que se le hicieron a varias películas delgadas hechas a base de CdTe en cuanto a su estructura, morfología y propiedades eléctricas. El método de obtención de las películas es el descrito en la parte 3.8 de este trabajo.

Caracterización Estructural

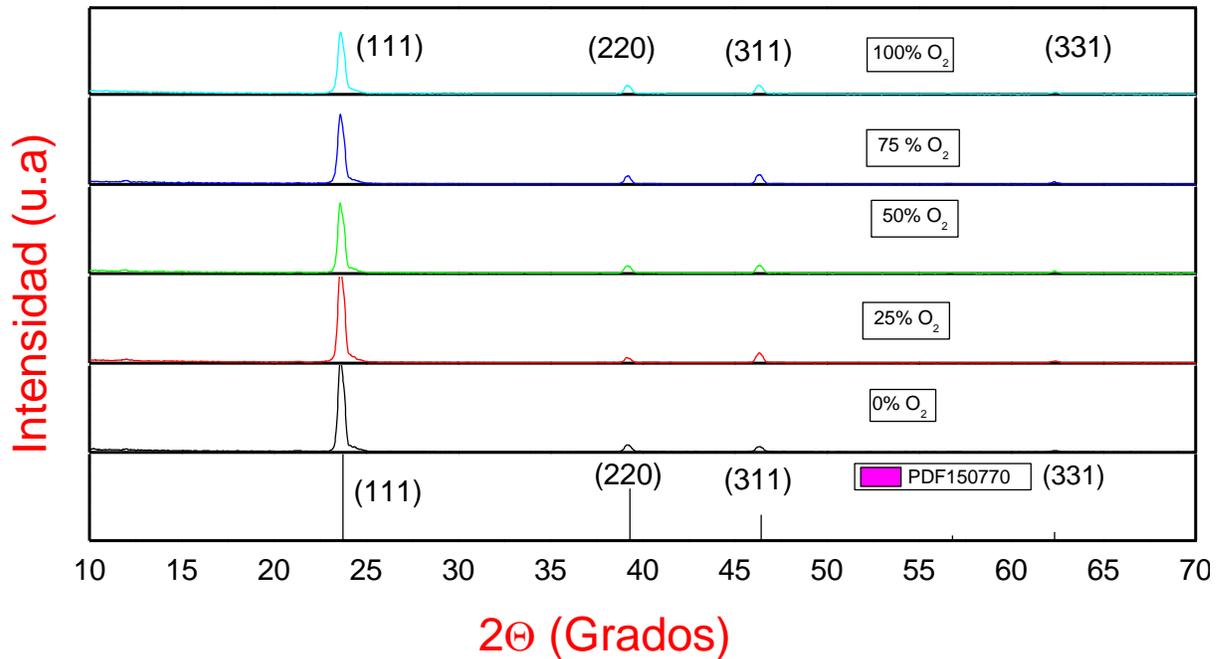
5.1 Rayos X

El análisis de estos resultados se realizó con la ayuda de un difractómetro de rayos X, marca Rigaku utilizando $\text{CuK}\alpha$, de 1.5454 Å. Una grafica característica de un patrón de rayos X, muestra en el eje Y la cantidad de conteos mientras que el eje X los ángulos de 2θ del detector que avanza [2]. Para entender los picos que muestra la grafica, es decir que estos son el resultado de la difracción realizada. El procesamiento de un patrón consiste, en la medición del área bajo los picos que es proporcional a la intensidad y en la posición angular de los mismos, para determinar la distancia interplanar, d .

5.1.1 Caracterización estructural

En la grafica 5.1 se tiene el patrón de difracción de la películas hechas de CdTe con diferente porcentaje de O_2 , en el deposito de dicha película. Los espectros se obtuvieron variando 2θ en el rango de 20 – 70 grados, con un ángulo rasante de incidencia igual a 1.5 grados de inclinación. La carta estándar del CdTe cúbico o patrón de difracción de polvo del CdTe es No. 15-0770 del JCPDS-2000. Las películas de CdTe depositadas muestran una fuerte orientación preferencial en los planos (111) paralelos al sustrato, mientras que los demás picos son muy pequeños en comparación con el pico (111). Las estructuras que presentan este tipo de picos que corresponden al tipo cúbica zinc – blenda y con una cristalización aceptable [1]. También se pueden identificar otros planos de difracción

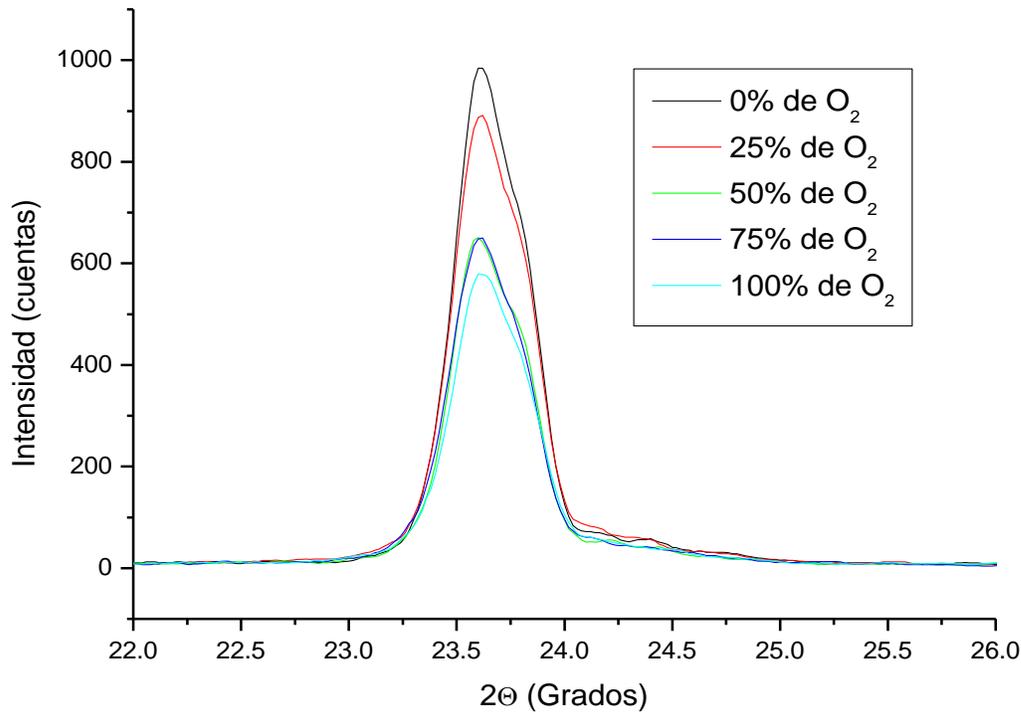
con menor intensidad pero correspondientes también al CdTe cúbico zinc – blenda de la misma fase y estos son los planos (200), (311) y (331).



Grafica 5.1 Comparativa de espectro de difracción de las diferentes películas hechas de CdTe con diferente porcentaje de O₂ junto con el patrón de difracción con el número 150770 del JCPDS-2000 del CdTe Cubico.

En la grafica 5.2 se muestra la comparación del pico (111) de los cinco grupos de películas a analizar. Se puede analizar que los patrones de difracción que en la intensidad de los picos disminuye esto se debe al incremento del O₂ en el depósito [2]. Los grupos de películas analizadas presentan un espesor en un rango de 3.5 a 4.5 μm. por la técnica de espacio cercano (CSS), con un diferencia porcentual de oxígeno en su atmosfera. Todas ellas fueron hechas con temperaturas de 550 °C para el sustrato y de 600 °C para la fuente. En total se estudian 5 grupos de películas con diferentes porcentaje de Oxígeno de 0, 25, 50, 75 y 100 % dentro de la atmosfera con un rango de tiempo de depósito de 1 a 9 minutos. El tiempo fue el siguiente: 0% de O₂ 1 min, 25% de O₂ 3min, 50% de O₂ 5.5 min, 75% de O₂ 7 min y 100% de O₂ 9 min. El tiempo variado para alcanzar mismo espesor para las películas. A pesar de que se observan cambios en las intensidades de los picos en las diferentes películas hechas a base de CdTe con diferente porcentaje de O₂ estos picos siguen mostrando una orientación preferencial en la dirección <111>.

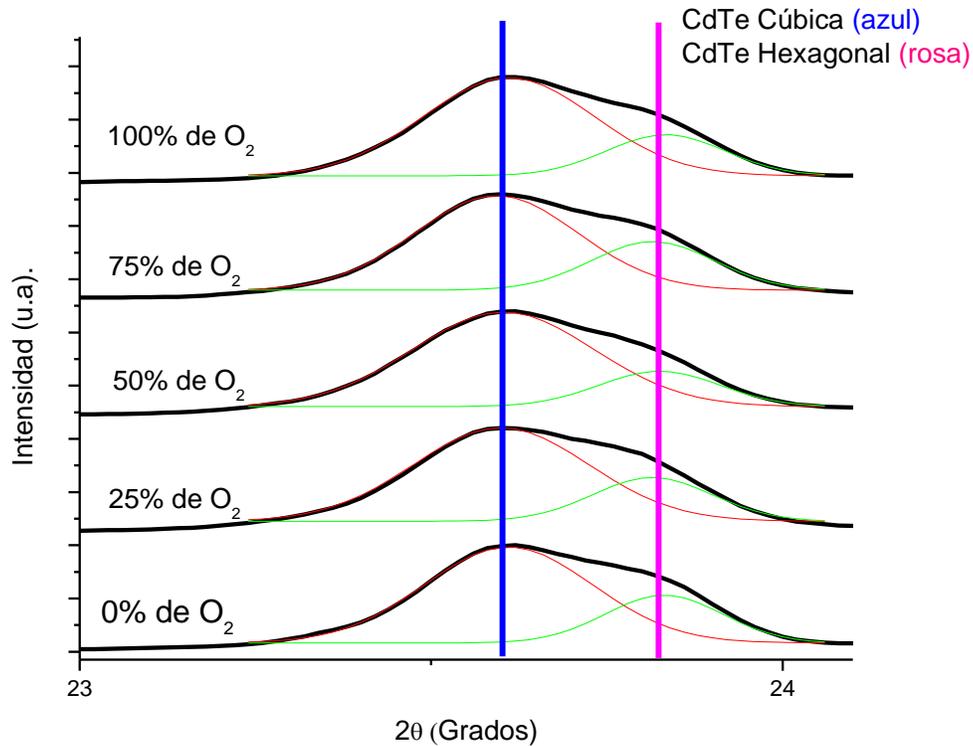
Se puede observar que todas las películas muestran una buena cristalinidad esto se sabe por el grosos del pico. Al analizar el pico más grande con una orientación preferencial se puede observar una especie de “hombro” como se puede observar en la grafica 5.2.



Gráfica 5.2 Comparativa de espectro de difracción de las diferentes películas hechas de CdTe con diferente porcentaje de O_2 en el pico más alto que es (111).

El resultado que nos arroja el análisis de este pico con una orientación preferencia (111), es que también se encuentra presente el CdTe en forma hexagonal con una patrón de difracción con el No.19-0193 del JCPDS-2000 como se puede observar claramente en la grafica 5.3, este tipo de estructura del CdTe empieza a presentarse cuando pasa o se iguala los $600^\circ C$, [2]. Partiendo de este caso, nos damos cuenta que la temperatura es un factor significativo sobre todo para el espesor de la película y el crecimiento en el tamaño de grano [1]. Cuando se trata de obtener un espesor de una película de 3.5 a $4.5 \mu m$ en presencia de oxígeno con una temperatura en el sustrato de $550^\circ C$ y una de $600^\circ C$ para la fuente, es

necesario mantener por más tiempo el depósito para poder llegar al espesor deseado. De esta manera se comprueba que, en todos los casos presentados, con ausencia y presencia de oxígeno la forma del CdTe hexagonal se presenta, es decir, en otras palabras el oxígeno no tiene que ver con la presencia del CdTe Hexagonal.



Grafica 5.3 Comprobación de la existencia de CdTe cúbico y hexagonal en la región de 2θ entre 23 y 24 ocasionado por una temperatura igual o mayor que $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ en la fuente y $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el sustrato [2].

5.1.2 Tamaño de cristal

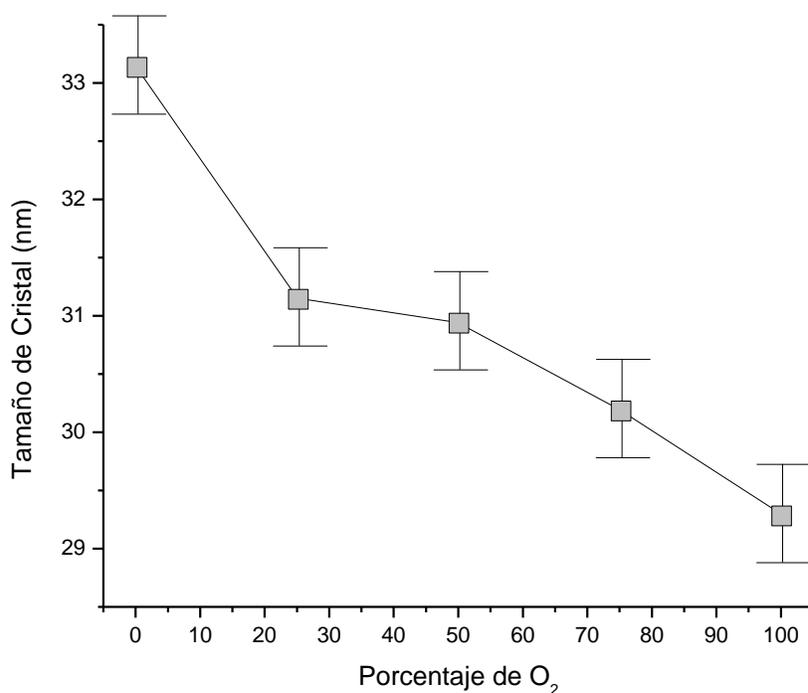
El diámetro promedio de los cristales del CdTe son calculando utilizando la relación de Scherrer [3,4]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Ec. 5.1}$$

Donde θ es el ángulo de Bragg, $\beta^2 = (\text{FWHM})^2 - b^2$,
(FWHM) el ancho del pico a la mitad de la altura total de la muestra analizada,

$\lambda = 1.54056 \text{ \AA}^0$, para el caso de la radiación Cu K_{α} ,
D es el diámetro promedio de los granos y
K es un factor aproximado igual a la unidad.

Los resultados de estos cálculos se escriben a continuación. Para las películas con 0% de O_2 se nota un crecimiento de cristal 33.2 nm, para la película con 25% de O_2 el tamaño de cristal tiene de 31.1 nm, mientras que para la película de 50% de O_2 el tamaño de cristal es de 31nm, para las películas que se les incremento un 75% de O_2 se obtuvo un tamaño de cristal de 30.3 nm, por último la película con 100% de O_2 tiene un crecimiento de cristal de 29.3 nm. Esto se puede observar en la grafica 5.4 y se determina que, a mayor cantidad de O_2 el tamaño de cristal del CdTe disminuye dentro de la película como se puede ver claramente en dicha grafica.

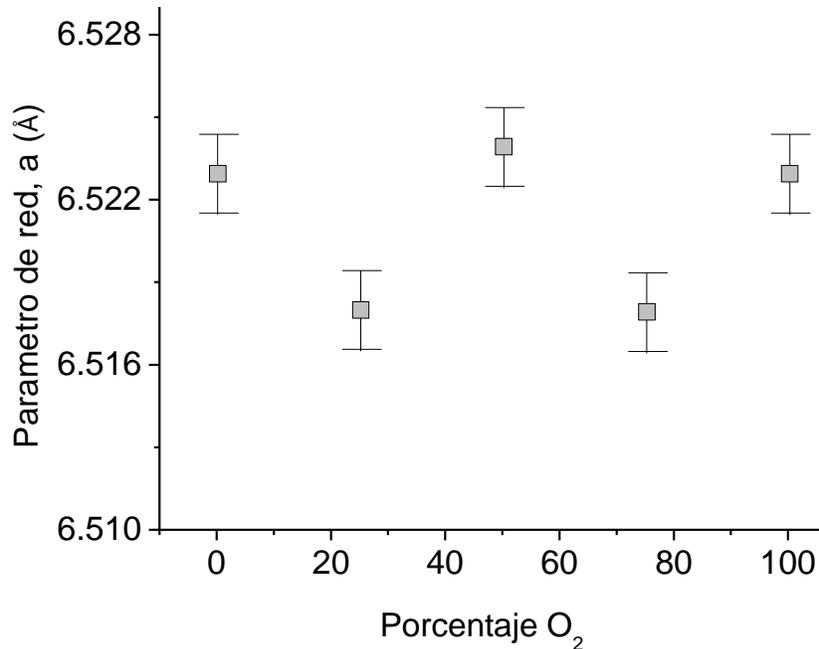


Grafica 5.4 Comparativa de tamaño de cristal vs porcentaje de O_2 en la cámara de CSS.

La grafica 5.4, también presenta resultados interesantes ya que presenta resultados con las misma tendencia [1,5] que los reportados en este trabajo, lo que sugiere que a mayor cantidad de oxígeno menor será el tamaño de cristal de la película hecha a base de CdTe

5.1.3 Parámetro de red

El parámetro de red, a_0 , de las cinco diferentes películas con diferente porcentaje de O_2 , fueron calculados a partir de las posiciones de los picos de los espectros de difracción de rayos X, en el cual se utilizó el método de refinación Nelson y Taylor [6,7]. Este método consiste en lo siguiente: los parámetros de red calculados para las cinco grupos de muestras diferentes, de los diferentes picos se grafican en función de $\cos^2 \Theta (\sin^{-1} + \Theta^{-1})$ y luego se realiza un ajuste lineal. Por mencionar un ejemplo como se muestra en la grafica 5.5 si se tiene un porcentaje de 25% de oxígeno el parámetro de red es de 6.516 Å. La relación entre los parámetros de red y la función $\cos^2 \Theta (\sin^{-1} + \Theta^{-1})$ es una relación lineal. El intercepto en $\cos^2 \Theta (\sin^{-1} + \Theta^{-1})=0$, dará la constante de red para cada una de las muestras analizadas [6,7]. Para el CdTe en polvo No. 15-0770 del JCPDS-2000 que se utilizo, el parámetro de red es de 6.481Å. Para las muestras con diferente porcentaje de O_2 presenta un parámetro de red, muy similar en un rango entre 6.516 a 6.528 Å lo que permite incidir que la cantidad de O_2 introducida dentro del depósito de la película delgada hecha a base de CdTe no influye en el parámetro de red de las misma, como se muestra en la grafica 5.5.

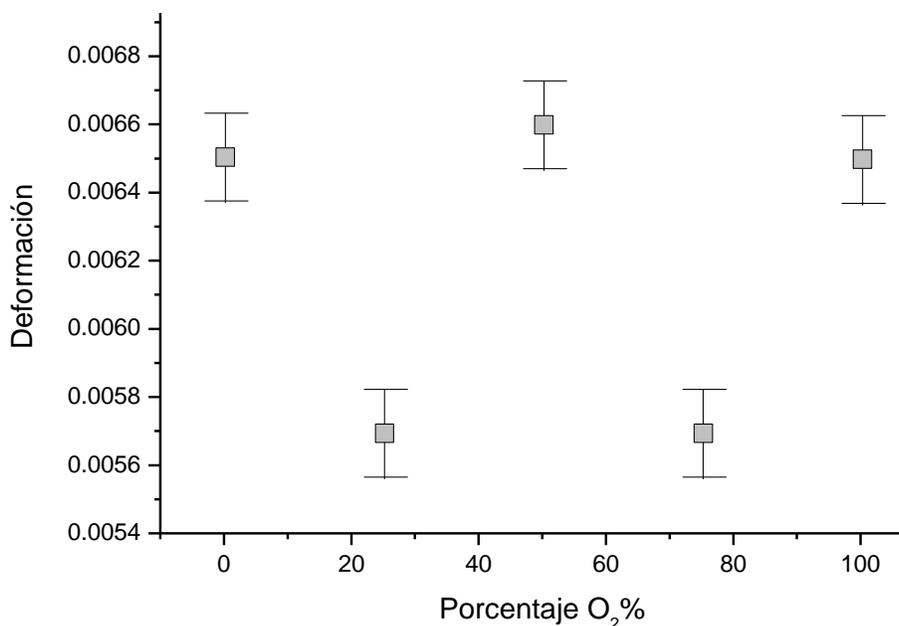


Gráfica 5.5 Variación del parámetro de red en películas hechas a a base de CdTe vs porcentaje de O₂ depositadas por la técnica CSS.

La variación del parámetro de red en función en la película delgada hecha a base de CdTe con diferente cantidad de O₂ no mostrar una tendencia, es decir, el oxígeno no implica una variación en el parámetro de red.

5.1.4 Deformación

Para calcular la deformación que existe en las diferentes películas hechas a base de CdTe con diferente porcentaje de O₂ se utiliza la ecuación mencionada en el capítulo IV (Ec 4.8) de este trabajo, y en la grafica 5.6 se pueden observar los resultados obtenidos.



Gráfica 5.6 Variación de la deformación en películas hechas a base de CdTe vs porcentaje de O₂ depositadas por la técnica CSS.

De la grafica anterior observamos que los cinco grupos de películas depositadas con diferente porcentaje de O₂ no presentan una tendencia de deformación entre ellos, lo que podemos concluir que la introducción del gas de oxígeno no incide en una gran deformación.

5.1.5 Orientación preferencial

La obtención de resultados de orientación preferencial se realiza a partir del análisis de la difracción de rayos X como se menciona en el capítulo anterior. Se analizaron cinco grupos de muestras con diferentes porcentajes de oxígeno. Es evidente que el pico más intenso es el que se muestra en el plano (111) como puede apreciarse en la grafica 5.1. La orientación preferencial de los cristales a lo largo del plano (hkl) de los cinco grupos de películas con diferente porcentaje de oxígeno se puede describir por el coeficiente de textura que se vio en el capítulo 4.2.2, ecuación 4.6 de este trabajo. El grado de orientación preferencia preferida puede ser evaluado por la desviación estándar de cada uno de los valores de cada plano a analizar mediante la siguiente ecuación [13]:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (P_i - P_{io})^2}{N}}$$

Ec 5.2

Donde P_{io} es el coeficiente de textura de la muestra en polvo que siempre es igual a 1. El σ es solo indicador del grado de orientación preferencial de la muestra y es su valor el que se utiliza para comparar los diferentes planos de los cinco grupos de muestras con diferente porcentaje de oxígeno, cuando un valor de σ igual a cero nos dice que la orientación preferencial es aleatoria [8]. En la tabla 5.1 se muestran los resultados obtenidos a partir de las ecuaciones 4.6 y 5.1 de este trabajo en donde se puede incidir que como en todos los casos σ es menor que 0.6 nos indica que no pese un orientación preferencia significativa [14]. Cabe mencionar que a mayor cantidad de O_2 el valor de la orientación preferencial comienza a disminuir, lo cual da lugar a un incremento en la probabilidad de nucleación aleatoria en los granos del CdTe. [8]

	Coeficiente de textura					σ
	Planos	111	220	311	331	
% de Oxígeno						
0		0.4	0.43	0.76	0.6	0.58
25		0.41	0.39	0.77	0.56	0.57
50		0.4	0.38	0.71	0.53	0.54
75		0.39	0.41	0.72	0.5	0.51
100		0.37	0.41	0.69	0.43	0.48

Tabla 5.1 Coeficiente de textura y grado de orientación preferencial del CdTe con diferente porcentaje de oxígeno por la técnica de CSS

5.2 Propiedad morfológica

5.2.1 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).

Se realizó la prueba de Microscopia atómica con el aparato marca y modelo Veeco; Dimension icon with scanasyst, en el modo fuerza constante. De este microscopio se obtuvieron los siguientes resultados para su análisis y su

conclusión, ya que se realizaron varias pruebas con diferente porcentaje de oxígeno, que se le introdujo a la atmosfera cuando se esta depositando CdTe, con una temperatura de la fuente de 600°C y de 550°C para el sustrato; para la realización de una película delgada hecha a base del material mencionado.

Las figuras 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6; muestran las imágenes que tienen una dimensión de 10×10 micras, se observa de cómo se fue incrementando el oxígeno a diferentes porcentajes, y como se ve que el tamaño de grano del CdTe no incrementa, es decir, que a mayor porcentaje de oxígeno, el tamaño de grano no crece, esto se debe principalmente al los centros de nucleación que va formando el oxígeno. Todas estas fotografías fueron tomadas con el modo de fuerza constante. En las figuras 5.2 y 5.3, se observan cúmulos de pequeños granos de CdTe de aproximadamente de entre 0.1 y $0.5 \mu\text{m}$ promedio, que parecen aglomerarse para formar granos cada vez más grande [9], esto se debe principalmente al la presencia del oxígeno dentro del depósito, mismo que comprobamos en las figuras 5.4, 5.5 y 5.6 donde se aprecia la desaparición de estos cúmulos de CdTe y donde el tamaño de grano promedio es aproximado de entre 2 y $2.9 \mu\text{m}$.

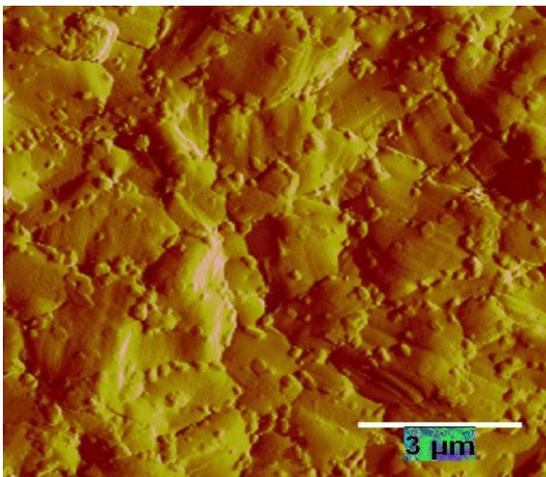


Fig. 5.2 imagen 2D de AFM con una cantidad de O_2 del 100 %

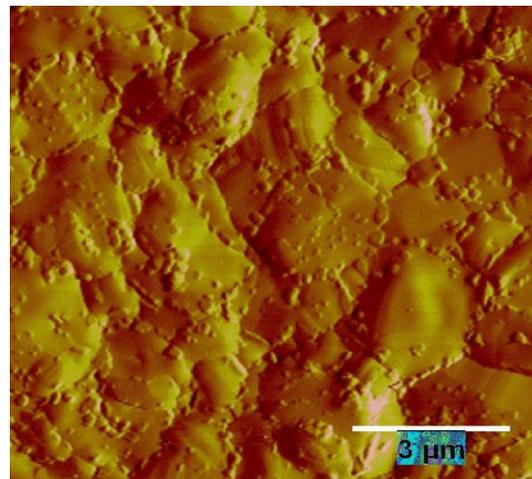


Fig. 5.3 imagen 2D de AFM con una cantidad de O_2 del 75 %

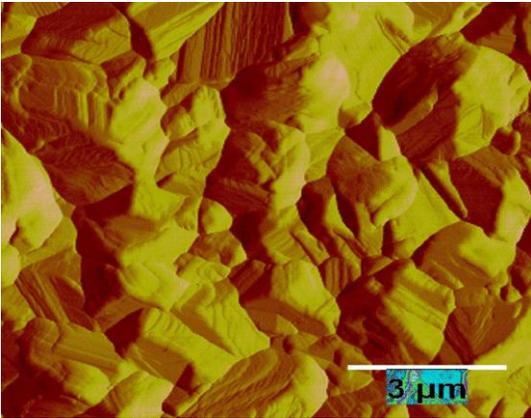


Fig. 5.4 imagen 2D de AFM con una cantidad de O₂ del 50 %

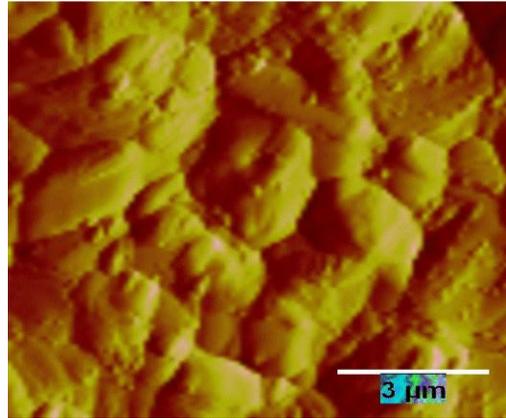


Fig. 5.5 imagen 2D de AFM con una cantidad de O₂ del 25 %

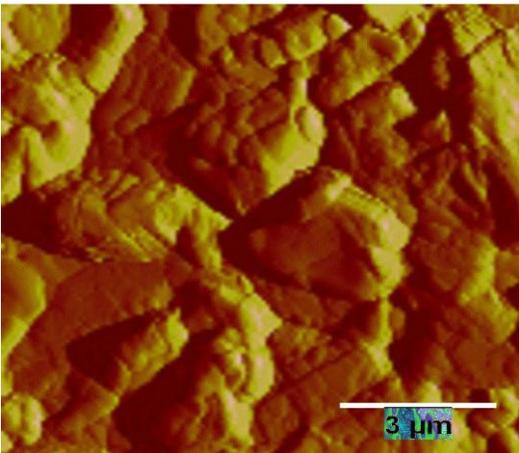
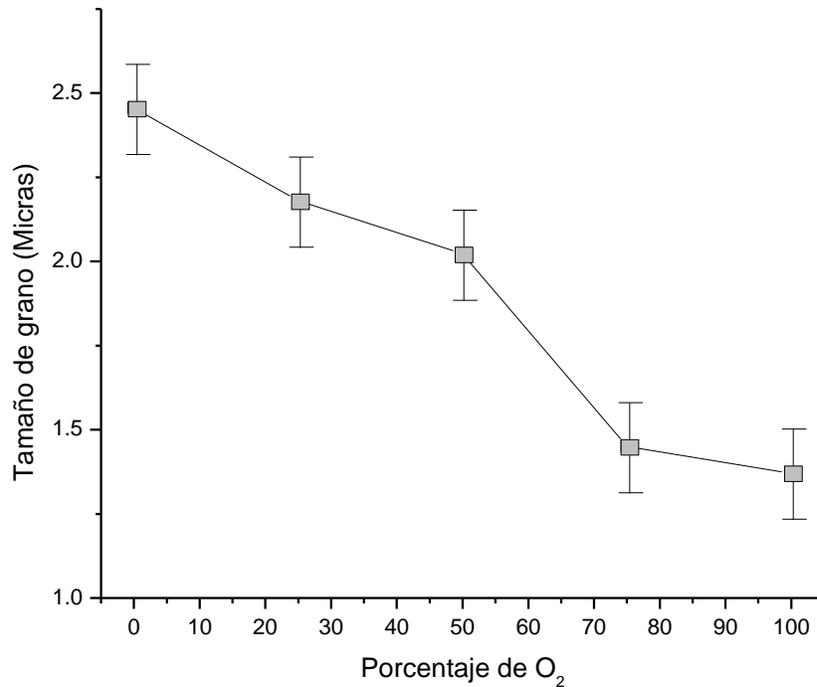


Fig. 5.6 imagen 2D de AFM con una cantidad de O₂ del 0 %

Como puede apreciarse si existe una diferencia significativa en cuanto a tamaño de grano con diferente porción de oxígeno. Como se muestra en la grafica 5.8 la conclusión que se puede obtener a realizar la prueba de Microscopia de Fuerza Atómica, es decir que, a mayor cantidad de oxígeno el tamaño de grano deja de crecer.



Grafica 5.8 Representación de cómo es que el tamaño de grano incrementa a menor cantidad de O₂ cabe mencionar que el tamaño de grano es similar en la técnica SEM

Las imágenes mostradas en la figuras 5.7, 5.8, 5.9, 5.10, y 5.11 hechas por la técnica de AFM en 3 dimensiones, tal vez uno podría pensar que la rugosidad de las películas presentaran una rugosidad aleatoria, pero esto no es así, ya que como se puede ver en la tabla 5.2, nos muestran claramente el efecto del oxígeno en la rugosidad de la película, parece ser muy compacta y de se podría decir que de superficie es casi lisa como se muestran en las figuras 5.7, 5.8, 5.9, 5.10, y 5.11 [12], esto se debe principalmente al efecto de formación de centros de nucleación provocados por el oxígeno dentro de la película y no permite un crecimiento de grano, también se observa que a mayor cantidad de oxígeno la rugosidad como se muestra en la tabla 5.2, será menor debido a los mismo efectos de nucleación [2].

% de Oxígeno	0	25	50	75	100
Rugosidad (nm)	149	144	130	120	117

Tabla 5.2 Rugosidad presentada en la película hecha de CdTe con la técnica de CSS con diferente porcentaje de oxígeno

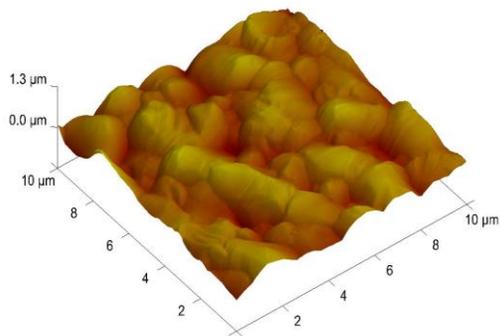


Fig. 5.7 Imagen 3D de AFM con una cantidad de O₂ del 0 %

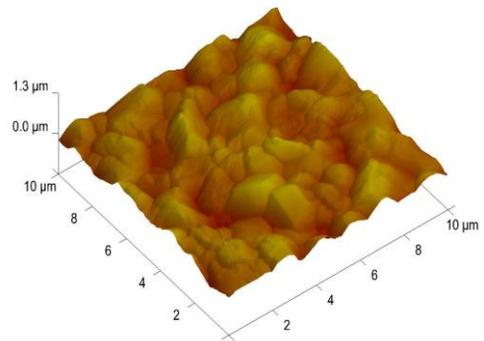


Fig. 5.8 Imagen 3D de AFM con una cantidad de O₂ del 25 %

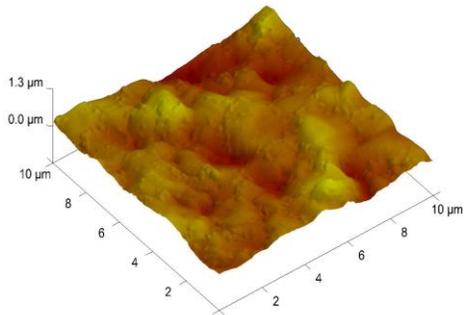


Fig. 5.9 Imagen 3D de AFM con una cantidad de O₂ del 50 %

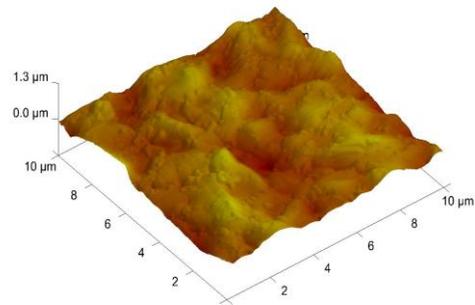


Fig. 5.10 Imagen 3D de AFM con una cantidad de O₂ del 75 %

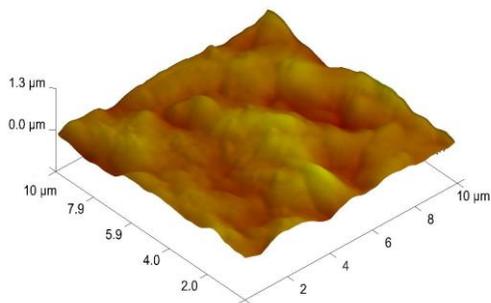
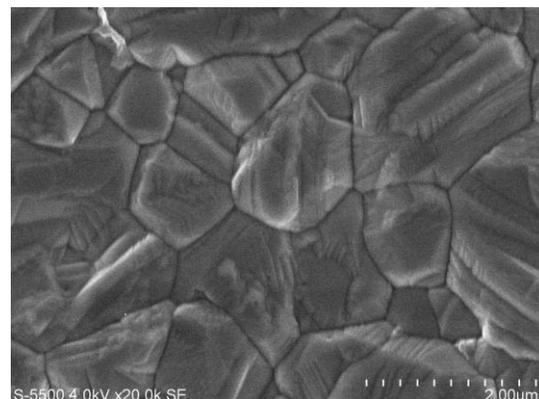
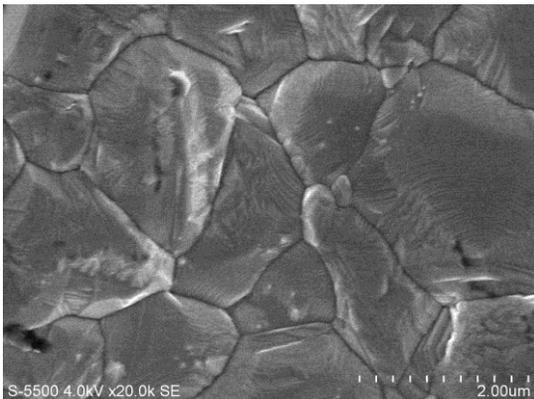


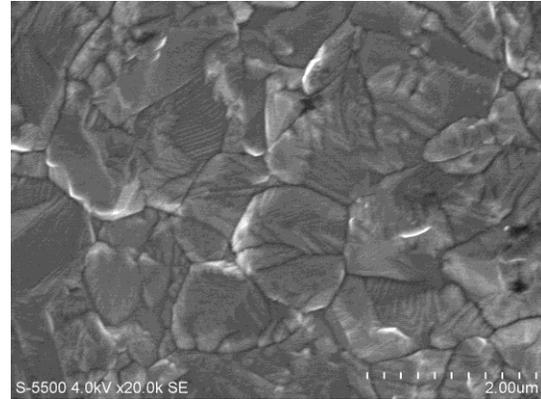
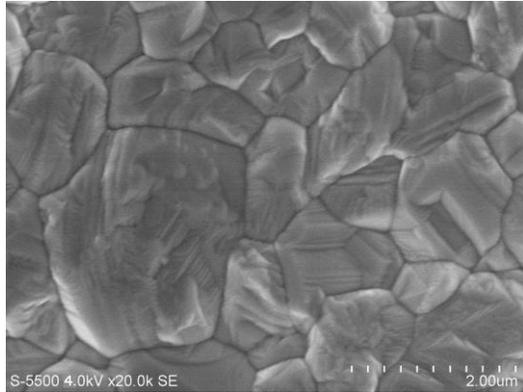
Fig. 5.11 Imagen 3D de AFM con una cantidad de O₂ del 100 %

5.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

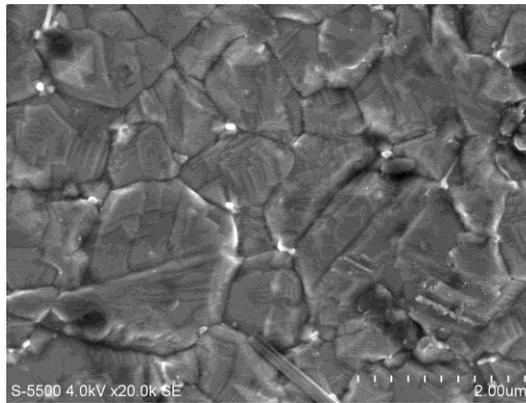
El estudio morfológico de estructura de las películas hechas a base de CdTe con diferente porcentaje de oxígeno en el depósito se realizó con la ayuda de un microscopio electrónico de barrido. De la misma manera, que el tamaño de grano, la morfología de las películas es función del porcentaje de oxígeno depositado en cada una de las muestras de CdTe. El problema que radica en estas películas es que presentan un tamaño de grano no homogéneo, como se puede apreciar en las imágenes 5.12, 5.13, 5.14, 5.15, y 5.16. La disminución en el tamaño de grano al incrementar oxígeno se debe al efecto de nucleación que causa el oxígeno en la superficie de la película. Las imagen 5.12, 5.13, 5.14, 5.15, y 5.16 corresponde a las diferentes películas depositada con un incremento de oxígeno, de esta manera se puede mirar en las imágenes que a mayor cantidad de oxígeno menor es el crecimiento de grano, donde se aprecia también que la estructura es compacta, y también presenta una forma aleatoria en el crecimiento de granos, aunque en algunos casos se empieza a presentar una forma de grano hexagonal[10], pero con una superficie con cierta irregularidad como se nota en la imágenes dentro de los granos existen fronteras entre ellos, misma que representan la irregularidad de la película de CdTe, indicando que a mayor cantidad de oxígeno las fronteras de grano son más debido a que hay mayor cantidad de granos [10], estos resultados se pueden corroborar con la técnica AFM ya que presentan la misma tendencia y misma.



5.12 y 5.13. Imagen de SEM de CdTe con 0% y 25% (Izquierda y derecha respectivamente) de oxígeno con la técnica CSS.

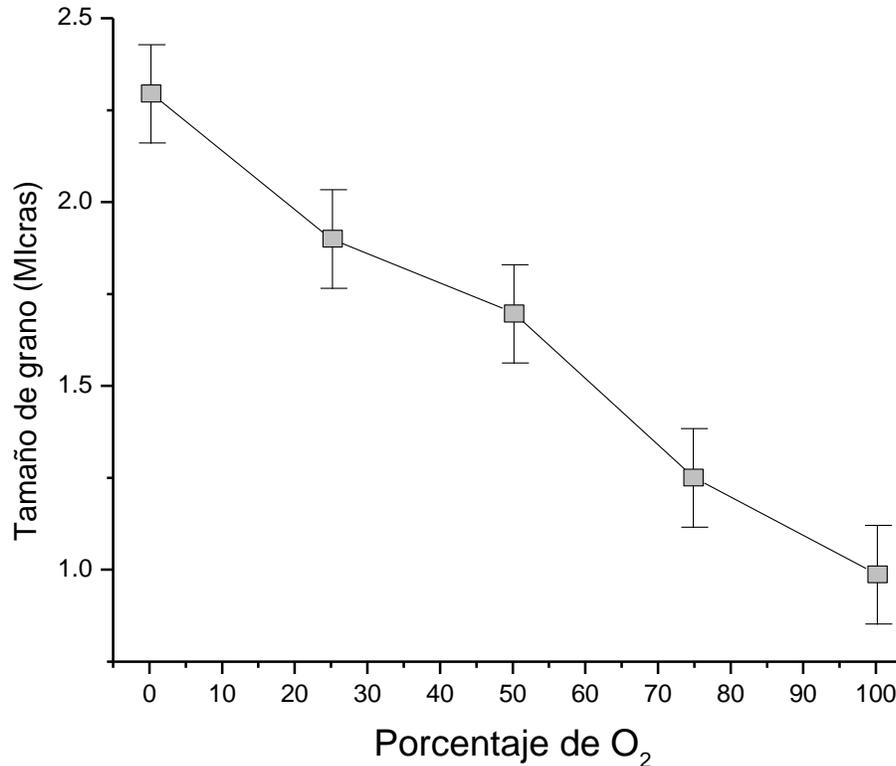


5.14 y 5.15 Imagen de SEM de CdTe con 50% y 75% (Izquierda y derecha respectivamente) de oxígeno con la técnica CSS.



5.16. Imagen de SEM de CdTe con 100% de oxígeno con la técnica CSS.

A continuación se presenta la grafica 5.9 en donde se observa el tamaño de grano realizado con la técnica SEM o donde los resultados presentan la misma tendencia que los resultados de la técnica AFM, la cual no indica que a mayor cantidad de oxígeno el tamaño de grano es más pequeño.

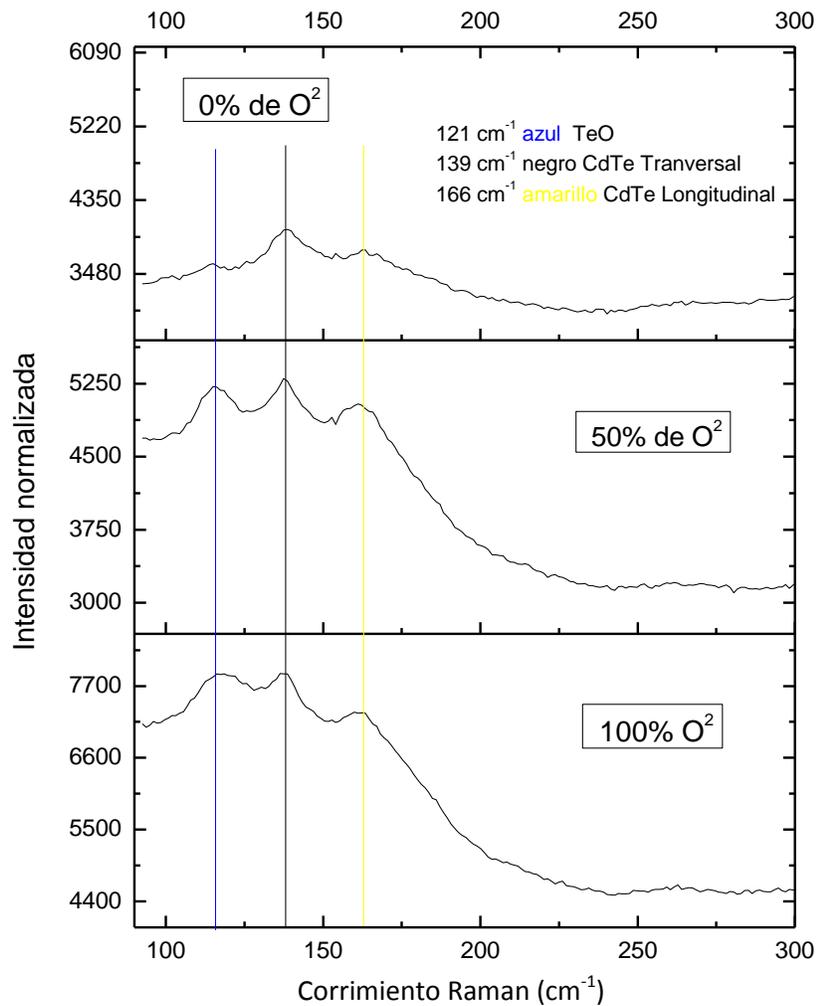


Grafica 5.9 Representación de SEM, de cómo es que el tamaño de grano incrementa a menor cantidad de O₂ cabe mencionar que el tamaño de grano es similar en la técnica AFM

5.3 Espectroscopía Raman

Los resultados de la técnica de caracterización de espectroscopia Raman, se realizaron con un equipo JobinYvon RAM HR800 Raman spectrometer junto con un microscopio Olympus BX41, la fuente de excitación fue con un laser de He – Ne de 632.8 nm. Esta técnica trata de ver el comportamiento vibracional de fonones de las partículas del CdTe, con diferentes porcentajes de oxígeno porque es como se depositaron las muestras y así poder ver cual es la función en cuanto a cantidad estructural se refiere del mismo dentro de la película hecha a base de CdTe. El la grafica 5.10 se muestran los resultados obtenidos por la técnica de Raman, de ahí se puede analizar los picos que se encuentran en la región de corrimiento Raman desde 100 hasta 300 cm⁻¹ y se presenta 3 casos con diferente porcentaje de Oxígeno, en la preparación de la película hecha a base de CdTe, en donde queda demostrado la presencia del oxígeno, observado en el rango de 121

cm^{-1} existe formación de óxido de telurio, en 139 cm^{-1} se presenta el CdTe en su forma transversal, mientras que para el 166 cm^{-1} en su forma longitudinal [8]. Se puede también analizar la relación existente entre Raman y AFM, que cuando el pico es más alto en la intensidad en la técnica de Raman, la rugosidad disminuye como se puede observar en la técnica de AFM (Imágenes 5.7, 5.9, 5.11 con porcentaje de oxígeno de 0,50 y 100% respectivamente), lo que nos lleva a la conclusión que a menor rugosidad de la película, la intensidad de Raman es mayor [11]. Se debe mencionar que la espectroscopia Raman no puede determinar con precisión la rugosidad de la muestra, solo da una idea de cómo se comporta la misma rugosidad. Se debe mencionar que en la técnica de XRD no se encuentran óxidos de Teluro, como si se puede observar en la técnica Raman, este se debe a que la técnica de XRD es más un análisis más superficial de toda la película de CdTe mientras que Raman analiza con más delicadeza de la película, por sus vibraciones de onda son más finas, por este motivo sí se encontraron óxidos en la técnica Raman que es como se debía de esperar ya que se incorporó oxígeno en el depósito de CdTe por la técnica de CSS.

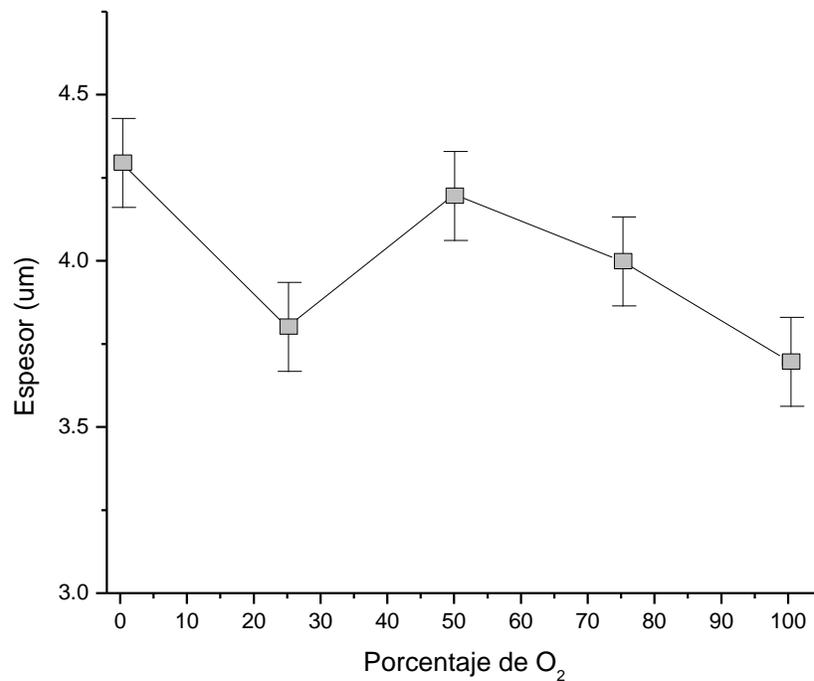


Grafica 5.10 Intensidad de las películas de CdTe con diferente porcentaje de oxígeno en el corrimiento Raman.

5.4 Presencia y efecto del O₂ en crecimiento de película

Al introducir oxígeno en la deposición de una película hecha a base de CdTe, por la técnica de CSS, la película sufrirá cambios estructurales y en su composición, a continuación se presentaran los resultados obtenidos con unas caracterizaciones necesarias para confirmar esta afirmación. La presencia del oxígeno puede activar un gran significado ya que al ser introducido en la atmosfera empieza a ocurrir el fenómeno de centros de nucleación, el cual impide el crecimiento de grano y se puede traducir en un decrecimiento de la película delgada. Debido a este efecto del oxígeno, para que las películas delgas hechas a base de CdTe sean comparables

deben de tener un mismo espesor o por lo menos estar dentro de un rango considerable como se presenta en la grafica 5.11, para poder llevar a cabo un espesor dentro del rango de 3.5 a 4.5 μm se realizo un tiempo de depósito diferente, así de esta manera los tiempos de depósito quedaron de la siguiente: El tiempo fue el siguiente: 0% de O_2 1 min, 25% de O_2 3min, 50% de O_2 5.5 min, 75% de O_2 7 min y 100% de O_2 9 min.

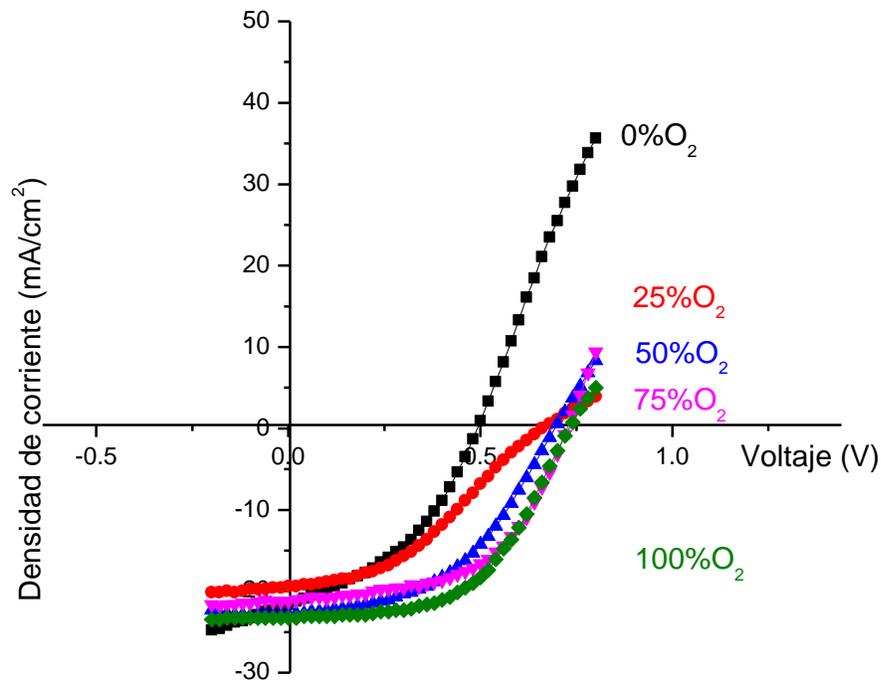


Grafica 5.11 Espesor de película de CdTe depositado por la técnica CSS en un rango de 1 μm de diferencia vs incremento de porcentual de O_2 . El tiempo que se utilizo para las muestras es: 0% de O_2 1 min, 25% de O_2 3min, 50% de O_2 5.5 min, 75% de O_2 7 min y 100% de O_2 9

5.5 Características de dispositivo: Densidad de Corriente vs. Voltaje, con diferente porcentaje de Oxígeno.

Un paso decisivo es comprender las características fotovoltaicas de los dispositivos para entender mejor el funcionamiento de una celda solar. Se caracterizaron 5 grupos de muestras hechas a base de CdTe con la técnica CSS con diferente porcentaje de oxígeno (0, 25, 50, 75 y 100). La técnica se realizo de la siguiente

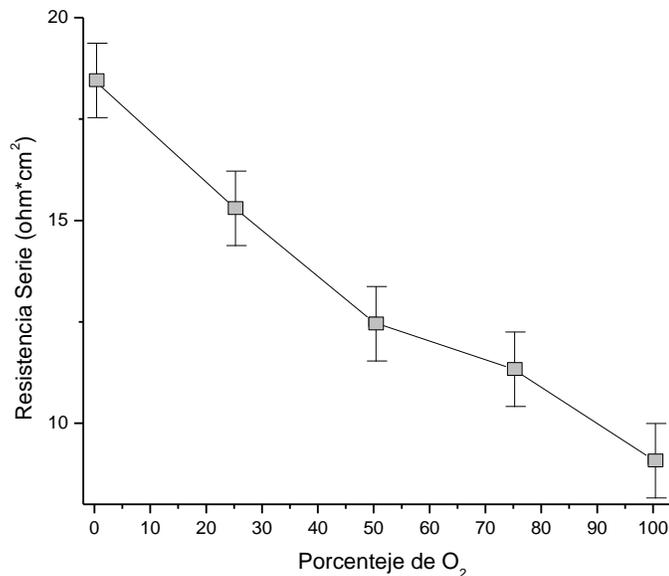
manera, se hace incidir un haz de luz (simulando 1 KW/m^2) sobre el dispositivo, el cual está controlado por un aparato llamado Keithley 236 source measure unit y se obtienen automáticamente los valores los cuales son analizados por una PC, para obtener resultados buscados en esta técnica. La grafica 5.12 se muestran los resultados de la densidad de corriente vs voltaje, de las películas hechas a base de CdTe con diferente porcentaje de oxígeno preparadas con la técnica de CSS. En el cual se puede interpretar que a mayor cantidad de O_2 tiene más voltaje a circuito abierto, así como un incremento en su corriente



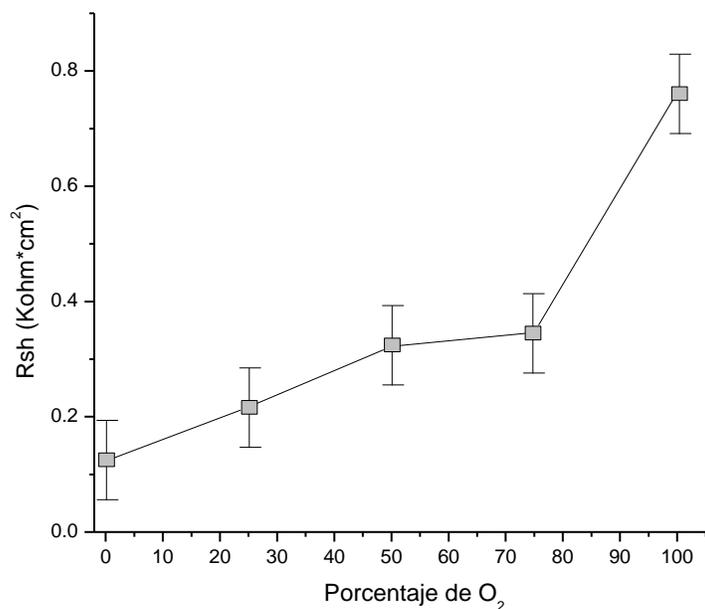
Grafica 5.12 Curva de densidad de corriente vs voltaje con cinco muestras diferentes en porcentajes de O_2

5.6 Resistencia en Serie y resistencia en paralelo vs Porcentaje de oxígeno

En la grafica 5.13 se muestra el comportamiento que tiene la resistencia en serie del dispositivo, se caracterizaron 5 grupos de muestras hechas a base de CdTe con la técnica CSS con diferente porcentaje de oxígeno (0, 25, 50,75 y 100%), La resistencia en serie se determino como el inverso de la pendiente de $J - V$ para altas corrientes en polarización directa. La resistencia en paralelo se muestra en la grafica 5.14, también con una diferencia porcentual de oxígeno. La resistencia en paralelo se determino del inverso de la pendiente de la curva $J - V$ en polarización inversa. De la grafica 5.13 se puede inferir que a mayor cantidad de oxígeno será menor la resistencia en serie, que es lo que se busca en una celda solar de eficiencias altas, reducir la resistencia en serie, para que el flujo de electrones no encuentre tantas resistencias en serie a su paso por la celda solar. En la grafica 5.14 se muestra el comportamiento que tiene la resistencia en paralelo del dispositivo con una diferencia de oxígeno dentro del depósito de la película hecha a base de CdTe, de la grafica se puede inferir que a mayor cantidad de oxígeno será mayor la resistencia en paralelo. De hecho, para obtener una buena eficiencia en una celda solar, lo que se pretende es evitar la resistencia en serie y aumentar la resistencia en paralelo.



Grafica 5.13 Resistencia en Serie vs diferentes en porcentajes de O₂



Grafica 5.14 Resistencia en Paralelo vs diferentes en porcentajes de O₂

5.7 Voltaje a circuito abierto y Corriente Corto Circuito vs Porcentaje de oxígeno

En la grafica 5.15 se muestra el comportamiento que tiene el voltaje a circuito abierto, se caracterizaron 5 grupos de muestras hechas a base de CdTe con la técnica CSS con diferente porcentaje de oxígeno (0, 25, 50,75 y 100%), de la grafica se puede inferir que a mayor cantidad de oxígeno mayor será el voltaje a circuito abierto, esto se debe a dos posibles causas:

1.- Cuando el oxígeno se incorpora en la atmosfera dentro del depósito de CdTe en la técnica de CSS, como ya hemos visto en las técnicas de caracterización de AFM y SEM, el tamaño de grano no crece, es decir a mayor cantidad de oxígeno el tamaño de grano será menor, mismos que pueden ser lo suficientemente pequeños para que en sus fronteras de grano pasen los electrones evitando cortos en el dispositivo, que se traducen en un incremento de voltaje.

2.- Cuando el oxígeno incrementa en el depósito de CdTe por la técnica de CSS podría estar cambiando el perfil de dopamiento del CdTe el cual sería traducido en un incremento de voltaje

En la grafica 5.16 se muestra el comportamiento que tiene la la densidad de corriente del dispositivo con una diferencia de oxígeno dentro del depósito de la película hecha a base de CdTe, de la grafica se puede inferir que a mayor cantidad de oxígeno mayor será mayor la densidad de corriente. La celda solar que presenta una densidad de corriente elevada representara en su eficiencia un rango elevado, cuando uno realiza un dispositivo busca que la densidad de corriente sea alta para presentar una eficiencia alta en el dispositivo.

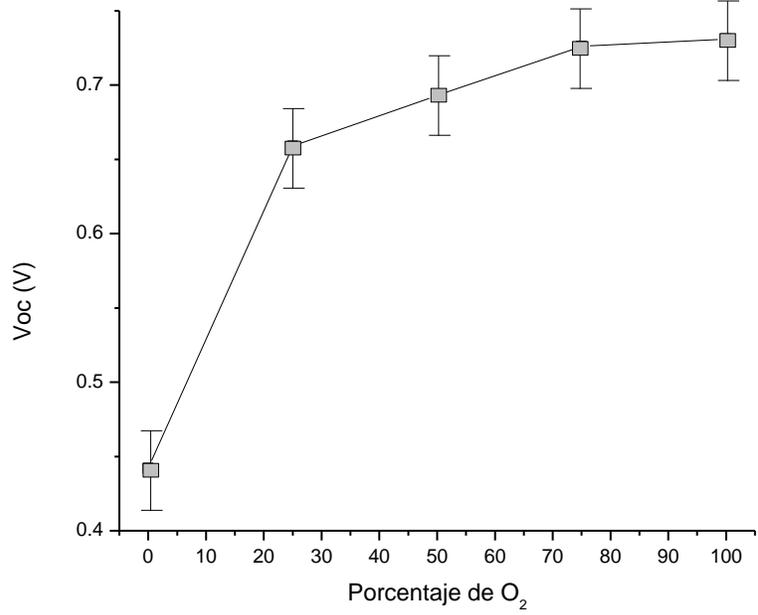
En la tabla 5.3 se muestra el cálculo de factor de idealidad del diodo y la densidad de corriente de saturación, se calculo con la siguiente formula [15]:

$$I = I_{sat} \left(e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right) \quad \text{Ec 5.3}$$

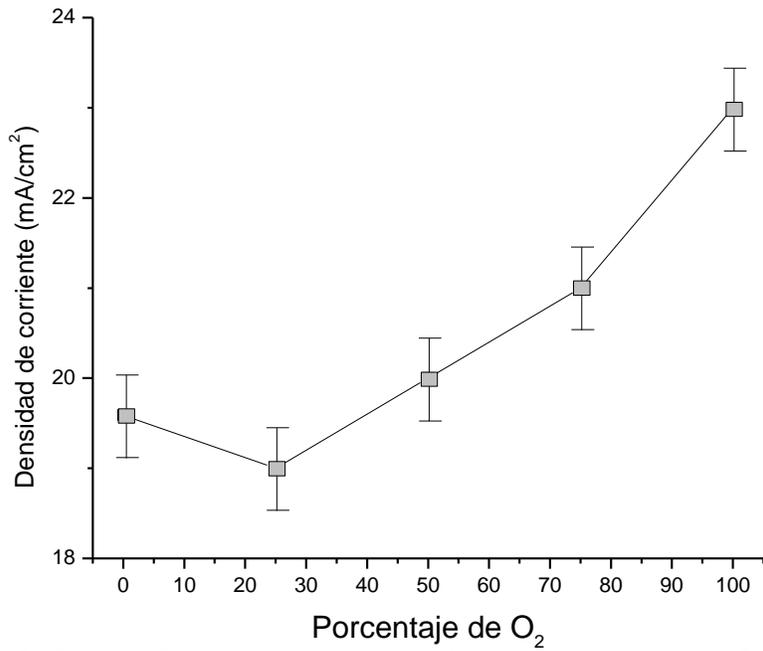
- Donde I_{sat} = Densidad de corriente de saturación
- n = Factor de idealidad del diodo
- K = constante de Boltzman
- T = Temperatura
- V = voltaje
- q = carga de electrón
- I = Densidad de corriente

% de Oxígeno (%)	0	25	50	75	100
Densidad de corriente de saturación J_0 (mA/cm ²)	0.9×10^{-4}	0.6×10^{-4}	0.9×10^{-5}	0.5×10^{-5}	0.4×10^{-6}
Factor del diodo	1.88	1.83	1.8	1.8	1.78

Tabla 5.3 Densidad de corriente se saturación y factor del diodo del CdTe con diferente porcentaje de oxígeno por la técnica de CSS



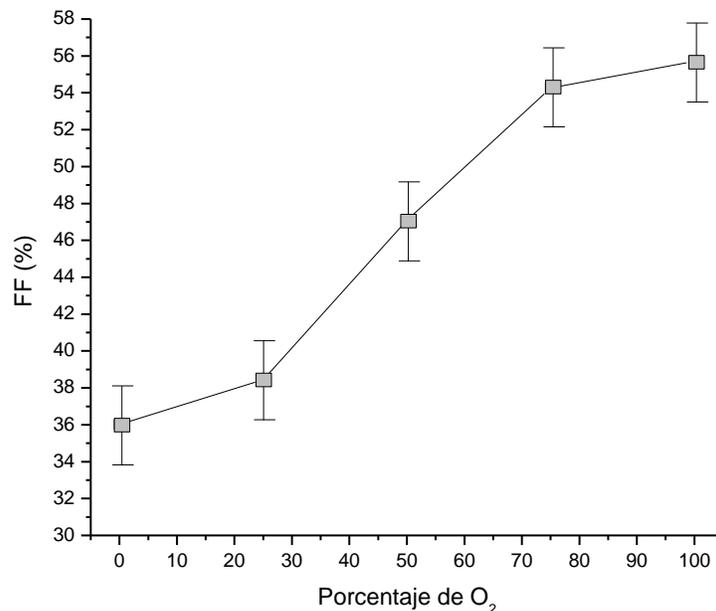
Grafica 5.15 Grafica de voltaje a circuito abierto vs diferentes en porcentajes de O₂ depositado por la técnica de CSS.



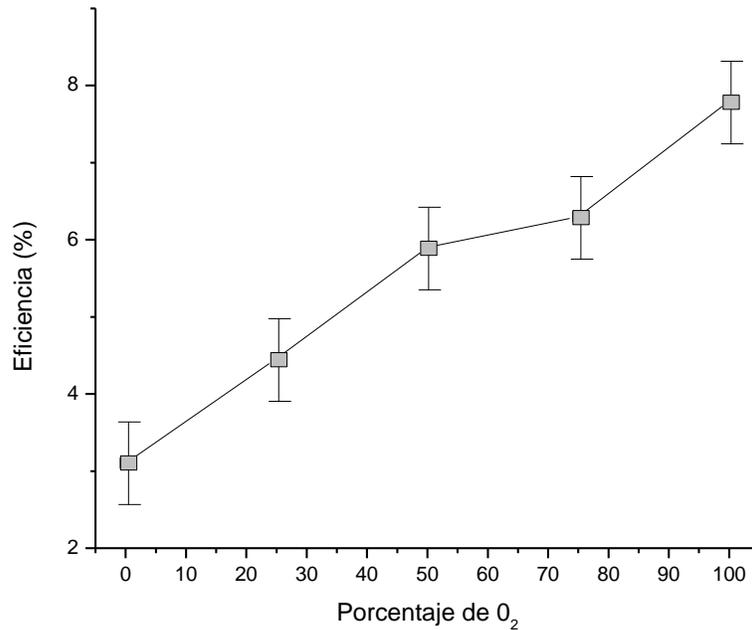
Grafica 5.16. Densidad de corriente vs diferentes en porcentajes de O₂

5.8 Factor de forma y eficiencia del dispositivo vs Porcentaje de oxígeno

El factor de forma dentro de un dispositivo fotovoltaico es muy importante ya que representa la eficiencia de la celda solar, el factor de forma no es otra cosa que la razón de el voltaje máximo por la corriente máxima entre el voltaje de circuito abierto por la corriente de corto circuito. Se caracterizaron 5 grupos de muestras hechas a base de CdTe con la técnica CSS con diferente porcentaje de oxígeno (0, 25, 50,75 y 100%). En la grafica 5.17 se muestra el comportamiento que tiene el factor de forma con una diferencia porcentual de oxígeno dentro del depósito de la película hecha a base de CdTe, de la grafica se puede inferir que a mayor cantidad de oxígeno mayor será el factor de forma dentro del dispositivo. En la grafica 5.18 se muestra el comportamiento que tiene la eficiencia del dispositivo con una diferencia de oxígeno dentro del depósito de la película hecha a base de CdTe, de la grafica se puede inferir que a mayor cantidad de oxígeno mayor será la eficiencia del dispositivo [2] que finalmente es lo que se busca dentro de un dispositivo, mejorar la eficiencia del mismo. Se caracterizaron 5 grupos de muestras hechas a base de CdTe con la técnica CSS con diferente porcentaje de oxígeno (0, 25, 50,75 y 100%)



Grafica 5.17 Grafica de factor de llenado vs diferentes en porcentajes de O₂



Grafica 5.18 Grafica de eficiencia del dispositivo vs diferentes en porcentajes de O₂

5.9 Resistividad

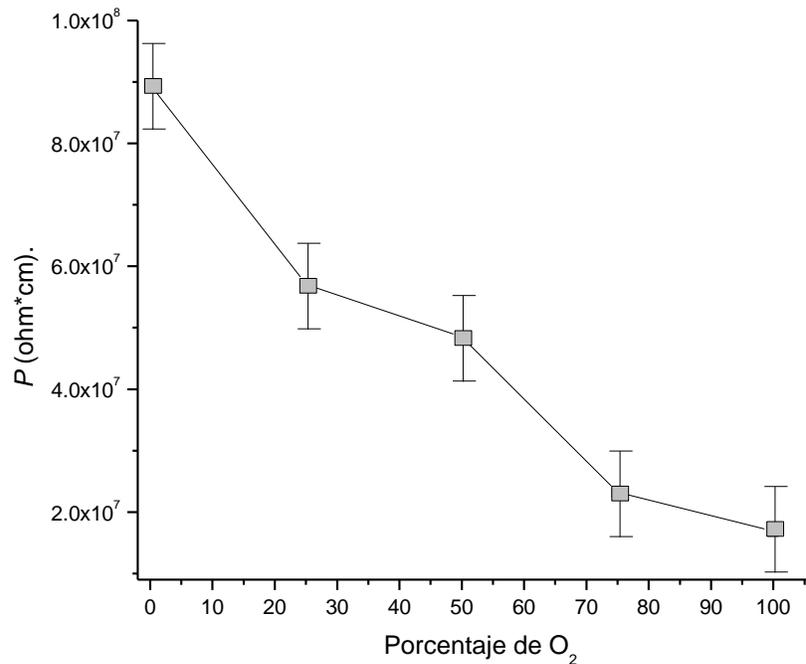
Para el cálculo de la resistividad por el método de las dos punta se utilizó la siguiente ec [15] :

$$\rho = V * A / I * d \quad \text{Ec. 5.4}$$

Donde: A es el área del electrodo y,
d es el espesor de la película.

De esta manera, los resultados de esta técnica de caracterización se observan en la grafica 5.19 donde se pueden ver la resistividad, se caracterizaron 5 grupos de muestras hechas a base de CdTe con la técnica CSS con diferente porcentaje de oxígeno (0, 25, 50,75 y 100%). Se puede inferir que la resistividad de la película decrece con la cantidad de oxígeno depositado. Este efecto de disminución de

resistividad con diferente porcentaje de oxígeno se puede atribuir posiblemente al dopamiento que causa el oxígeno en el CdTe

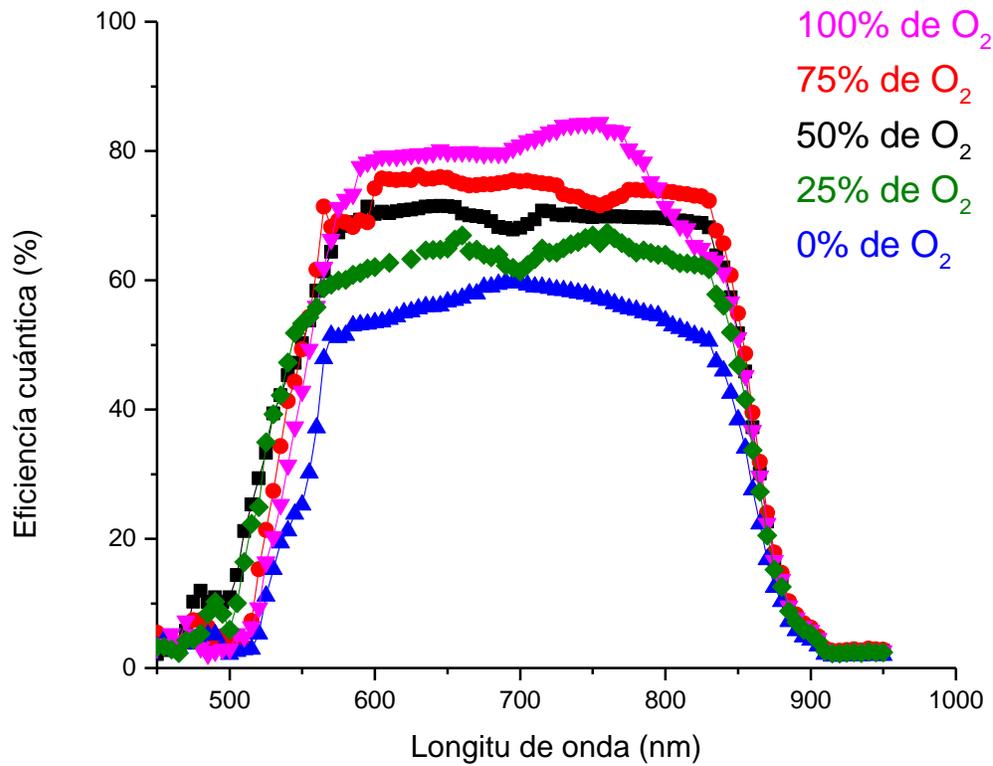


Gráfica 5.19 Resistividad vs diferentes en porcentajes de O₂

5.10 Eficiencia cuántica

La eficiencia cuántica (EQ) no es otra cosa que el cociente entre la cantidad de pares electrón – hueco con respecto al número de fotones incidentes para cada longitud de onda de una celda solar. El equipo para medir eficiencia cuántica consta de una lámpara de hecha de tungsteno, un chopper, un monocromador capaz de separar la luz proveniente de la lámpara en sus diferentes longitudes de onda, para después poder hacerlas incidir en la celda solar, los datos son recolectados por un PC y después son analizados para obtener los resultados. La grafica 5.20 presenta los resultados obtenidos del análisis de la eficiencia cuántica, en un rango de 450 a 950 nm, en donde se puede analizar el comportamiento típico de una celda solar hecha a base de CdTe [16], la caída en eficiencia cuántica en aproximadamente 500 nm se debe al CdS, mientras que el incremento de eficiencia

cuántica en los 850 nm se debe al CdTe, los portadores de carga son generados fundamentalmente en el CdTe. De la grafica 5.20, se puede deducir que a mayor cantidad de oxígeno mayor será su eficiencia cuántica.



Grafica 5.20 Eficiencia cuántica vs diferentes en porcentajes de O₂

Conclusiones

Durante la realización de este trabajo de tesis se realizaron los objetivos previstos en su desarrollo, que estuvieron encaminados a ver el efecto del Oxígeno en las celdas hechas a base de CdTe por la técnica de CSS. Se depositó CdS por baño químico para posteriormente depositar CdTe. El depósito de CdTe con diferente porcentaje de oxígeno (0%, 25%, 50%, 75% y 100%) se realizó con una temperatura de 600 °C para la fuente y 550 °C para el sustrato, por la técnica de sublimación por espacio cercano. Así pues con diferentes técnicas de caracterización se puede inferir las siguientes conclusiones de lo que representa la presencia de oxígeno en la atmósfera de depósito del CdTe por la técnica de CSS:

- La técnica de CSS es buena, porque en ella se puede observar que al depositar CdTe, éste presenta buenas propiedades estructurales y grandes tamaños de grano. A parte la técnica de CSS es un método económico, confiable y factible.
- Las películas hechas a base de CdTe elaboradas por la técnica de CSS presentan una estructura tipo zinc – blenda con una fuerte orientación en el plano (111), aunque empieza a presentar también una forma tipo hexagonal [2] y no al oxígeno que se le incorpora en el depósito de CdTe por CSS. Mientras los valores de parámetro de red presentados en todos los casos superan los valores del parámetro de red de la muestra en polvo, lo que indica que todas las películas se encuentran bajo una tensión.
- La presencia del oxígeno en la atmósfera en el depósito de CdTe por CSS, hace que el tamaño de grano del CdTe muestre un no crecimiento en el tamaño de grano como se observó claramente en las técnicas de AFM y SEM, es decir, a menor cantidad de oxígeno mayor será el tamaño de grano del CdTe.
- A mayor cantidad de oxígeno mayor tendría que ser el tiempo de depósito para llegar mismo espesor, esto se debe a los centros de nucleación que forma el oxígeno con el CdTe impidiendo el crecimiento del CdTe.

- Al observar los resultados obtenidos en la técnica de I – V y eficiencia cuántica se puede inferir que a mayor presencia de oxígeno mayor será la eficiencia del dispositivo, lo cual, nos lleva a la conclusión de que a la hora de realizar un dispositivo hecho a base de CdTe por la técnica de CSS es mejor introducir oxígeno dentro de la atmósfera para obtener mejores eficiencias. Se alcanzó una eficiencia máxima de conversión del 8 % hecha a base de CdTe para este trabajo de investigación.

Bibliografía

CAPÍTULO I

1. Energías renovables www.generalelectric.com
2. Universidad General de Energía de San Martín.
<http://www.tandar.cnea.gov.ar/doctorado/Tesis/MartinezBogado.pdf>
3. J.C. McClure, V.P. Singh, G.B. Lush, E. Clark, G. Thompson, Solar Energy Matter and Solar Cells 55 (1998) 141.
4. <http://investor.firstsolar.com/releasedetail.cfm?ReleaseID=639463>
5. “Energía solar fotovoltaica. Situación en el mundo”, Mayo 2009.
<http://www.cai.es/sestudios/pdf/Informe%20fotovoltaico.pdf>
6. Bosio, Romeo, Mazzamuto “Polycrystalline CdTe thin films for photovoltaic applications” 52 (2006) 247-279. ELSEVIER.
7. Y. Yan, D.S. Albin, and M.M. Al-Jassim “The Effects of Oxygen on Junction Properties in CdS/CdTe Solar Cells” NREL
8. Bosio, Romeo, Mazzamuto “Polycrystalline CdTe thin films for photovoltaic application” University of Parma, Italia. Elsevier 52 (2006) 247-279.
9. Cruz-Campa, Zubia “CdTe thin film growth model under CSS conditions. Elsevier. Solar Cells 93 (2009) 15-18.
10. Bube, Fahrenbruch, and Sincler “Cadmium Telluride films and solar cells”. IEEE.vol e31 , 5 may 1984.
11. Rose, Levi, Matson and Sheldon “The role of oxygen in CdS/CdTe solar cells deposited by close-spaced sublimation NREL 1617 Cole Blvd, Golden, CO 80401.
12. Rames Dhere et. Al. CdTe Solar cells, National Center for Photovoltaics; XII IMRC workshop CdTe solar cells (2003).
13. Dieter Bonnet, Peter Meyers, J.Mater Res. Vol 13 Nr.10 Cadmium Telluride. Material for thin film solar cells, October 1998.
14. P. D. Paulson, V. Dutta, “Thin solid films 370, (2000), 299.
15. www.nrel.gov/cdte.
16. Adolf Goetzberger, Christopher Hebling, Hans-Werner Schock. “Photovoltaic materials, history, status and outlook” Materials Science and Engineering R 40 (2003) 1–46

CAPÍTULO II

1. N. Zanio, Cadmium Telluride, in : R.K. Willardson, A.C.Beer (Eds.), Semiconductors and Semimetals, vol. 13, Wiley, New York, 1978.

2. A.L. Farhenbruch, R.H.Bube, Fundamentals of solar cells, Photovoltaic solar energy conversion, Academic Press, New York, 1983.
3. P.V. Pávlov, A.F. Jojlov. Física del estado sólido. Ed. Mir, 1985.
4. K.V. Shalimova. Física de semiconductores. Ed. Mir, 1975.
5. O. Vigil, A. Martel. Física de semiconductores. IPN, México D.F. 2000
6. Bialynicki-Birula, I (1994). «On the wave function of the photon». Acta Physica Polonica A 86.
7. Saha, Pal, and Chaudhuri, V.V. Rao, H.D. Banerjee, Phys. Stat. Sol. A 114 (1989) 721.
8. Charles Kittel. Introduction to solid state physics (7th ed). John Wiley and Sons, Inc, New York. 1996
9. Romero Tous “Fundamentos de energía solar fotovoltaica” Ed. CEAC 2010

CAPÍTULO III

1. Johanson Thomas, Kelly Henry. “Renewable Energy” , Island Press,1993.
2. A.L. Farhenbruch, R. H. Bube. Fundamentals of solar cells, photovoltaic solar energy conversion, academic press, 1983
3. A.L. Farhenbruch, R.H. Bube. Fundamentals of solar cells. Photovoltaic solar energy conversion, academic press, 1983.
4. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. Antonio Luque and Steven Hegedus John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England 2003
5. Sientific, Techical and technological information center; 1997.
6. T.L.Chu. Solar Cells, 23 (1988) 31.
7. F.H. Nicoll. J. electrochem. Soc, 110 (1963) 1165
8. Shirley S. Chu, T.L. Chu. K.D. Han, Y.Z. Liu, and M.K. Mantravati. Abstract No. 1171, Southern Methodist University Dallas, Texas 75275.
9. By. P. Goldfinger and M. Jeunehomme. Trans. Faraday Soc. 59 (1963) 2851.
- 10.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.
- 11.Beatriz Escobar Morales; Desarrollo de la heterounion CdTe para aplicaciones fotovoltaicas, Temixco, Morelos. Abril del 2003. UNAM
- 12.Thomas C. Anthony. Alan L. Fahrenbruch, and Richar H. Bube. J. Vac. Sci. Technol. A, 2 (1984) 1296.
- 13.K.W. Mitchell, C. Eberspacher, F. Cohen, J. Avery, G. Duran and W. Bottenberg. Proc. 18th IEEE PVSC (1985) 1359.

14. Michel Gonzales Alculdia; Crecimiento y caracterización de película delgada de CdTe:Al, Altamira, Tamaulipas. Abril 2005. IPN
15. Bosio, Romeo, Mazzamuto "Polycrystalline CdTe thin films for photovoltaic applications" 52 (2006) 247-279. ELSEVIER.
16. Presence of oxygen in the lattice of CdTe thin films. A. Picos Vega, H Arizpe-Chavez, O. Zelaya-Angel and F.J. Espinoza-Beltrán.
17. Mecánica de fluidos aplicada. Robert Mott. Prentice Hall. 1996.
18. Fundamentos de transferencia de calor. Incropera. DeWitt. Prentice Hall. 1999.
19. A. Morales-Acevedo, et. Al; Proceeding of the IEEE-PVSC, (2002), 624.

CAPÍTULO IV

1. Charles Kittel. Introduction to solid state physics (7th ed). John Wiley and Sons, Inc, New York. 1996.
2. J. Mckelvey. Física del estado sólido y de semiconductores; Ed. Limusa, 1983
3. Joel Pantoja Enríquez, Formación e investigación de la unión CdTe/CdS desarrollada sobre sustratos metálicos, Temixco, Morelos. 2000.
4. A. Taylor, H. Sinclair, Proceedings of the Physical Society, 57 (1945) .
5. J.B. Nelson and D.P. Riley, Proc. Phys. Soc; 57 (1945).
6. Erick Lifshin. "X-ray characterization of materials", Wiley-VCH, NY (1999)37.
7. C.S. Barrett. Structure of metals crystallographic methods, Ed. Board 1980.
8. N.F. Foster, J.Vac. Sci. Technol, 6, (1969) 111.
9. B.M. Clemens, J.A. Bain , MRS Bull. 17 (1992)47.
10. M.J. Yacamán, J.R. Gasga, Microscopía electrónica, ed. F.C.E., México 1995.
11. ASTM G 173-03, "Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface," ASTM International, 2003.
12. Michael Canellos (2006) Solar cell breaks efficiency record, ZDNet News [Enero de 2007]
13. Schrader, B. Infrared and Raman Spectroscopy; Schrader, B. ed., VCH Publishers Inc.: New York, 1995; Chapter 4.
14. J. Wiley and Sons. Introducción a la nanotecnología. Ed. Reverte. 2007.
15. E.D. Olsen. Métodos ópticos de análisis. Ed. Reverte. 1990.
16. www.wikipedia.org/wiki/espectroscopia_raman

CAPÍTULO V

1. M.Mendoza, R.Pérez, G.Delgado, A. Cruz “Structural, morphological, optical and electrical properties of CdTe films deposited by CSS under an argon–oxygen mixture and vacuum” *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011) 2023–2027.
2. Bosio, Romeo, Mazzamuto “Polycrystalline CdTe thin films for photovoltaic applications” 52 (2006) 247-279. ELSEVIER.
3. Erick Lifshin. “X-ray characterization of materials”, Wiley-VCH, NY (1999)37.
4. Harold P. Klug and Leroy E. Alexander. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous material. Jhon Wiley and Sons, Inc. (1954)491.
5. K.H. Kim and J.S. Chun, *Thin solid films*, 141 (1986) 287.
6. A. Taylor, H. Sinclair, *Proceedings of the Physical Society*, 57 (1945) .
7. J.B. Nelson and D.P. Riley, *Proc. Phys. Soc*; 57 (1945).
8. Perez German. “Preparación y caracterización de películas delgadas de CdTe depositadas por CSS. Temixco, Morelos 2002.
9. M. Jassim, Y.Yan, H.R. Moutinho “TEM, AFM and cathodoluminescence characterization of CdTe films” *Thin Solid Films* 387 (2001).
- 10.A. Romeo , S. Buecheler , M. Giarola “Study of CSS- and HVE-CdTe by different recrystallization processes” *Thin Solid Films* 517 (2009) 2132-2135.
- 11.Ison, Rao, Dutta. “Characterization of spray deposited CdTe films grown under different ambient conditions” *Solid State Sciences* 11 (2009)
- 12.A. Romeo, D.L. BaK tzner, H. Zogg, C. Vignal, A.N. Tiwari. “Influence of CdS growth process on structural and photovoltaic properties of CdTe/CdS solar cells” *Solar Energy Materials & Solar Cells* 67 (2001) 311-321
- 13.T. Aramoto, S. Kmazawa, H. Higuchi, T.Arita, S. Shibutani, T. Nishio, J . Nakajima,T. Tsuji, A. Hanafusa, T. Hibino, K. Omura and Murozono, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) 6304
- 14.G. Hernandez, X. Mathew, J. P. Enriquez, B. E. Morales “Structural characterization of CdTe thin films developed on metallic substrates by close spaced sublimation” *journal of materials science* 39 (2004) 1515 – 1518
- 15.J. Mckelvey. *Física del estado sólido y de semiconductores*; Ed. Limusa, 1983
- 16.Xuanzhi Wu “High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells” *Solar Energy* 77 (2004) 803–814