



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

“DEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE
CDS POR LA TÉCNICA
DE CSS PARA APLICACIONES EN CELDAS SOLARES”

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. GONZALO ANGELES ORDÓÑEZ

TUTOR:

DR. XAVIER MATHEW



Temixco, Mor., Junio de 2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente: **Dra. Nini Rose Mathews**

Secretario: **Dr. Xavier Mathew**

Vocal: **Dr. Joel Pantoja Enríquez**

1er. Suplente: **Dr. José Santos Cruz**

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

PREFACIO

Wisdom, like an inheritance, is a good thing and benefits those who see the sun.

Ecclesiastes 7:11 NIV

Esta tesis es el producto de parte de la investigación de deposición de sulfuro de cadmio (CdS) por la técnica de sublimación en espacio cercano que se ha hecho en el Laboratorio de Celdas Solares, el cual está a cargo del Dr. Mathew, a quien estoy profundamente agradecido por darme la oportunidad y la confianza en tal investigación, y por su generosidad. Se espera que parte de dicha investigación se convierta en tecnología patentable para producir celdas solares a base de CdS y telururo de cadmio. También agradezco a los tutores y los miembros del jurado por sus sugerencias y correcciones.

El trabajo que se hace en el laboratorio es un trabajo en el que se involucran muchas personas directa o indirectamente. Prácticamente todas las personas pertenecientes al Laboratorio de Celdas Solares colaboraron en mi investigación de alguna manera.

A mi juicio merecen especial mención el Mtro. Gildardo Casarrubias (a quien agradezco por sus consejos e invaluable apoyo, además me ayudó en el equipo de CSS y las pruebas de SEM), el Dr. Erik Ramírez Morales, la Dra. Nini Rose Mathews, el Ing. José Antonio Zarco (con quien compartí el equipo de CSS), el Ing. Eduardo Pedroza Landa, el Ing. Christian Colín García, el Dr. David Reyes Coronado, el Dr. Arturo Martínez Ayala y el Dr. Aduljay Remolina Millán, quien me aconsejó, realizó las pruebas de AFM y diseñó los troqueles para los blancos de CdS. También reconozco la gran valía del Ing. Eulises Regalado Pérez, no sólo por su ayuda en el laboratorio sino en la teoría, la tesis misma (incluyendo algunas de las figuras) e investigación bibliográfica.

Fuera del laboratorio, el Mtro. Andrés Alanís me ayudó en la elaboración de muchas de las figuras. Muchas gracias, Andrés. La ayuda de la Mtra. Ma. Luisa Ramón García en la caracterización con XRD fue sumamente valiosa. El Ing. Jaime Villalobos Gómez se encargó de la fabricación de troqueles para los blancos de CdS.

Durante mi estancia en el CIE, aprendí de mis compañeros y profesores durante los cursos de maestría. En especial recuerdo las enseñanzas de la Dra. Julia Tagüeña Parga (con quien estuve en varios cursos), la Dra. Hailin Zhao Hu y el Dr. Aarón Sánchez Juárez, el primer investigador que conocí del CIE.

Dedico esta tesis a mis padres, Elena Ordóñez Díaz y Teódulo Ángeles Zurita (quien hoy ocupa su columna en el Eterno Oriente), puesto que sin ellos no existiría esta tesis. No exagero si digo que esta tesis no sería posible sin Ma. del Socorro Rodríguez Alonso, mi media naranja. Ella me apoyó desde el principio en todos los aspectos imaginables. Le reconozco sus sacrificios, amor, fe y confianza. A ella le dedico la tesis también.

A nivel institucional, agradezco al CIE y la UNAM, el apoyo educativo en cuanto a profesores, cursos, conferencias e instalaciones y por la oportunidad de investigar. Además, obtuve información en la Biblioteca Central de la UNAM, la biblioteca del CIE, la de la FES Aragón, y sobre todo de la red de bibliotecas la UNAM ya sea para obtener libros o artículos impresos o consultarlos por Internet. De manera expedita, amable y personalizada recibí ayuda de los bibliotecarios del CIE: Bib. Fernando García Pérez, Patricia García, Carlos A. Ramírez Vázquez e Ing. Atanacia Vargas Rivas.

También recibí valiosa ayuda de la Coordinación de Posgrado del CIE. Especialmente siento gratitud por el finado Dr. Ignacio Torres Alvarado, la Lic. Cristina Brito Bahena, Ma. Lourdes Araujo Carranza y el Dr. Jorge Islas Samperio.

El apoyo económico para mis estudios de maestría provino de la beca otorgada por CONACyT. Para la fase final de la investigación y la escritura hubo fondos de los proyectos SENER-CONACyT número 117891, CONACyT número 129169 y ICyTDF-318/2009.

No dudo que haya infinidad de imprecisiones y errores en esta investigación aunque traté que toda la información fuera lo más fidedigna posible. Cualquier corrección, comentario o sugerencia son bienvenidos a gonzaloangeleso@gmail.com

Atentamente,

Gonzalo Angeles Ordóñez

RESUMEN

Esta tesis resume la deposición de películas de sulfuro de cadmio (CdS) para ser utilizado en celdas solares. El CdS fue depositado por la técnica de sublimación en espacio cercano (CSS por *close space sublimation*), la cual es una técnica de película delgada. Mediante búsqueda bibliográfica se compararon las técnicas de deposición comúnmente empleadas para el CdS. Se hicieron estudios de caracterización de las películas de CdS y de las celdas solares, las cuales se fabricaron adicionando una capa de telururo de cadmio (CdTe) con la misma técnica y se depositaron los contactos posteriores mediante evaporación térmica de una delgada capa de cobre y otra de oro.

En la CSS, el CdS se sublima al ser calentado en la fuente y se volatiliza como azufre y cadmio, los cuales suben y se depositan en el sustrato, calentado a una temperatura inferior, el cual está inmediatamente encima de la fuente. El sustrato fue de óxido de estaño dopado con flúor soportado por vidrio. El sustrato actúa como el contacto anterior de la celda solar.

El CdS es un compuesto químicamente estable que se presenta naturalmente en dos formas cristalinas; una es conocida como greenockita (forma hexagonal) y otra como hawleyita (forma cúbica). Las celdas solares fueron fabricadas con CdS como la capa ventana y el CdTe como absorbedor. El CdS es un semiconductor que al depositarse por sublimación en espacio cercano queda dopado como tipo n. De hecho las celdas de conversión fotovoltaica más eficiente que actualmente se fabrican de película delgada tienen al CdS como capa ventana. La capa ventana sirve para que la energía solar llegue al absorbedor, en el cual se crean las cargas eléctricas para generar electricidad y ayudar a crear el campo eléctrico en la unión con el absorbedor, conocida como región de agotamiento.

Aunque se logró la deposición de las películas de CdS en varios espesores, la mayoría se hizo dentro del rango de 100 a 200 nanómetros (nm) aproximadamente. Los espesores logrados son cercanos a los óptimos para este tipo de celdas solares. Sin embargo, se notó falta de uniformidad espacial en toda la película.

La temperatura de la fuente se mantuvo a 600 °C en todas las deposiciones de CdS y dentro de un ambiente de argón exclusivamente. Las caracterizaciones que se hicieron fueron de transmitancia, difracción de rayos X, microscopia de fuerza atómica y microscopia electrónica de barrido. A las

celdas solares se les hicieron mediciones de corriente contra voltaje (I-V) y de eficiencia cuántica.

Se hicieron dos investigaciones comparativas en general. En una se compararon películas de aproximadamente 100 nm de espesor depositadas a diferentes temperaturas del sustrato. El estudio de difracción de rayos mostró que el CdS depositado tuvo la estructura cristalina tipo hexagonal, la cual es la más adecuada para celdas solares. Los otros estudios revelaron diferentes morfologías de los granos, lo cual se puede atribuir fundamentalmente a diferentes temperaturas del sustrato, el cual se varió dentro del rango de 480 a 550 °C. Se encontró que los mejores dispositivos fueron con la película de CdS depositada a una temperatura de 530 °C en el sustrato.

Además de comparar películas de CdS depositadas a diferentes temperaturas, se compararon películas usando polvo y blancos a 500 °C en el sustrato. Se encontró que las películas con blanco parecían más uniformes pero fueron más difíciles de depositar y reproducir. Los mejores dispositivos que lograron fueron con películas de CdS de alrededor 200 nm de espesor. Aunque se sabe que un espesor mejor es de 100 nm, las celdas solares hechas con tales espesores no fueron mejores posiblemente debido a que al ser más delgadas hay más huecos, que pueden crear fugas de corriente, las cuales disminuyen la eficiencia.

ABSTRACT

This thesis summarizes the deposition of cadmium sulfide films for use in solar cells. Cadmium sulfide was deposited by the technique of close space sublimation (CSS), which is a thin film technique. Literature search was carried out to compare deposition techniques commonly employed for cadmium sulfide. Studies were undertaken to characterize the films of cadmium sulfide and solar cells, which were produced by adding a layer of cadmium telluride by the same technique and subsequent contacts of a thin layer of copper and other gold were deposited by thermal evaporation.

In CSS, cadmium sulfide sublimates when heated in the source and volatilizes as sulfur and cadmium, which go up and deposit on the substrate, which is heated at a lower temperature and is over the source. The substrate was tin oxide doped with fluorine supported by glass. The substrate acts as the front contact of the solar cell.

Cadmium sulfide is a chemically stable compound which occurs naturally in two crystalline forms. One is known as greenockite (hexagonal) and the other as hawleyite (cubic). Solar cells were fabricated with cadmium sulfide as the window layer and cadmium telluride as the absorber. Cadmium sulfide is a semiconductor that when deposited by CSS is doped as n-type. In fact the most efficient photovoltaic devices currently manufactured with thin film have cadmium sulfide as the window layer. The window layer is used to transmit the solar energy so that it can reach the absorber, in which electric charges are generated to produce electricity, and to help to create the electric field at the junction with the absorber, known as the depletion region.

Although there was the deposition of films of cadmium sulfide in various thicknesses, most were within the range of 100 to 200 nanometers (nm) approximately. The thicknesses achieved are close to optimal for this type of solar cells. However, it was noted spatial nonuniformity in the entire film.

The source temperature was maintained at 600 °C in all cadmium sulfide depositions and in an atmosphere of argon only. The characterizations made were transmittance, X-ray diffraction, atomic force microscopy and scanning electron microscopy. Measurements of current versus voltage (IV) and quantum efficiency were made on the solar cells.

Two research comparisons were carried out. First, the comparison of films of approximately 100 nm thick deposited at different temperatures of the substrate. The study of X-ray diffraction showed that the cadmium sulfide deposited was of hexagonal crystal structure, which is most suitable for solar cells. The other studies revealed different morphologies of the grains, which can be attributed primarily to different substrate temperatures, which were varied in the range of 480 to 550 °C. It was found that the best devices were with the CdS film deposited at a temperature of 530 °C on the substrate.

In addition to comparing cadmium sulfide films deposited at different temperatures, films were compared using powder and targets at 500 °C in the substrate. It was found that films deposited with targets seemed more uniform but were more difficult to deposit and reproduce. The best devices were achieved with cadmium sulfide films of about 200 nm thick. Although it is known that a better thickness is 100 nm, solar cells made with such thickness were not better possibly due to the fact that being thinner they may have more holes, creating current leaks, which reduce efficiency.

ÍNDICE

PREFACIO	3
RESUMEN	5
ABSTRACT	6
1. Celdas Solares de CdTe y Deposición de Película Delgada de CdS	13
1.1 Energía Sustentable	13
1.2 Conversión Fotovoltaica	14
1.2.1 El Efecto Fotovoltaico	14
1.2.2 Tecnologías Fotovoltaicas, Películas Delgadas y el Medio Ambiente	15
1.2.3 Estructura de Celda Solar CdTe/CdS	16
1.3 Deposición de Película Delgada	18
1.3.1 Película Delgada y Factores que Determinan sus Propiedades	18
1.3.2 Pasos para el Proceso de la Deposición de Película Delgada	19
1.4 Técnicas de Deposición de Película Delgada	20
1.4.1 Técnicas de Deposición Física	21
1.4. 2 Técnicas de Deposición Química	22
1.5 Deposición de Película Delgada de CdS	23
1.5.1 Deposición por Baño Químico: CBD	23
1.5.2 Evaporación Térmica	23
1.5.3 Pulverización Catódica: Sputtering	24
1.5.4 Rocío Piroclítico	25
1.5.5 CVD y MOCVD	26
1.5.6 Serigrafía	26
1.5.7 CSS	27
1.6 Comparación de Técnicas para depositar CdS	28
1.6.1 Ventajas y Desventajas de Diferentes Técnicas para Depositar CdS	28
1.6.2 Celdas Solares de CdTe con CdS Depositado por Diferentes Técnicas	30
1.6.3 Porqué Depositar CdS por CSS para Celdas Solares con CdTe	31
1.7 Objetivos de la Investigación	31

2. Sulfuro de Cadmio para Celdas Solares y su Deposición por CSS	33
2.1. Sulfuro de cadmio	33
2.1.1 Introducción	36
2.1.2 Minerales de Sulfuro de Cadmio, su Preparación y Usos	34
2.1.3 Propiedades del CdS	36
2.1.4 Efecto FV en el CdS y su Uso como Capa Ventana	38
2.2 Deposición y sustrato	40
2.3 CdS depositado por CSS	41
2.3.1 Introducción	41
2.3.2 Consideraciones Generales en la Sublimación y Deposición de CdS por CSS	41
2.3.3 Modelo del Proceso de CSS para el CdS	43
2.4 Caracterización del CdS	46
2.4.1 Introducción	46
2.4.2 SEM	47
2.4.3 AFM	49
2.4.4 XRD	51
2.4.5 Absorción óptica	54
3. Celdas Solares de CdS/CdTe y su Caracterización	57
3.1 Celdas Solares de CdS/CdTe	57
3.1.1 Principios de Celdas Solares	57
3.1.2 Efecto FV en Celdas Solares de CdS/CdTe	59
3.1.3 Celdas Solares de CdS/CdTe	60
3.2 Caracterización de Celdas Solares	63
3.2.1 El Circuito Equivalente	63
3.2.2 Características de las Celdas Solares en la Práctica	64
3.2.3 STC	66
3.2.4 Eficiencia Cuántica	67
4. Experimentos y Resultados	69
4.1 Condiciones Experimentales y Equipos Utilizados	69
4.1.1 Condiciones Experimentales	69
4.1.2 Secuencia de Fabricación de las Celdas Solares y Equipos Empleados ...	70
4.1.3 Pruebas y Equipos de Caracterización del CdS	71
4.1.4 Pruebas y Equipos de Caracterización de los Dispositivos CdS/CdTe	72
4.2 Deposición de CdS	73
4.2.1 Deposición de Películas de CdS	73
4.2.2 Deposición de CdS con "Blancos	74

4.3 Caracterización de Películas de CdS y Dispositivos	75
4.3.1 Transmitancia de Películas de CdS	75
4.3.2 XRD del CdS	77
4.3.3 Comparación de AFM de Depositiones de CdS y de Substrato	78
4.3.4 SEM de Depositiones de CdS	79
4.3.5 Respuesta I-V de Dispositivos	80
4.3.6 Eficiencia Cuántica de Dispositivos	81
4.4 Variación de temperatura del sustrato y resultados	82
4.4.1 Transmitancia de las Películas de CdS	83
4.4.2 Análisis de XRD del CdS	84
4.4.3 Comparación de AFM de Depositiones de CdS	86
4.4.4 SEM de Depositiones de CdS	87
4.4.5 Respuesta I-V de Dispositivos	90
4.4.6 Eficiencia Cuántica de Dispositivos	91
CONCLUSIONES. TRABAJO FUTURO	93
REFERENCIAS	95

TABLAS

Tabla	Descripción	Página
1.1	Técnicas para depositar CdS	28
1.2	Celdas solares de acuerdo al método de deposición del CdS	30
2.1	Algunas Propiedades del Sulfuro de Cadmio	36
4.1	Tamaño de cristal de CdS por CSS a diferentes temperaturas del sustrato	85
4.2	Tamaño de grano de CdS por CSS a diferentes temperaturas del sustrato de acuerdo a imágenes por AFM	87
4.3	Tamaño de grano de CdS por CSS a diferentes temperaturas del sustrato de acuerdo a imágenes por AFM	90
4.4	Mediciones I-V de celdas solares con CdS depositado a varias temperaturas de sustrato	91

FIGURAS

Figura	Descripción	Página
1.1	La estructura básica de una celda solar CdTe / CdS	17
2.1	Tabla Periódica de los elementos	34
2.2	Greenockita	34
2.3	Esquema de la deposición de CdS por CSS	42
2.4	Deposición de CdS por CSS	43
2.5	Ilustración de un aparato de SEM	47
2.6	Diagrama de un microscopio de fuerza atómica	49
2.7	Ilustración del principio de operación del STM y AFM	50
2.8	Difracción de Bragg	52
2.9	Diagrama de Beer-Lambert absorción de un haz de luz a medida que viaja a través de una cubeta de ancho l	55
3.1	Zona de agotamiento	55
3.2	Diagrama de bandas de una heterounión P-N	59
3.3	Esquema de la estructura y el proceso de conversión FV en una heterounión CdS/CdTe.	60
3.4	Estructura de una celda solar de CdS/CdTe	61
3.5	Circuito equivalente de una celda solar	64
3.6	Gráfica de las mediciones I-V	65
3.7	Densidad de energía espectral de la radiación solar	67
3.8	Eficiencia cuántica externa	68
4.1	Sistema de CdS del Laboratorio de Celdas Solares	70
4.2	Proceso de deposición, cloración y evaporación de contactos traseros	71
4.3	Fotos de película de CdS por CSS al microscopio con un aumento de 10x	73
4.4	Blanco de CdS y troqueles para comprimir los polvos	74

Figura	Descripción	Página
4.5	Fotos de película de CdS a partir de un blanco por CSS al microscopio con un aumento de 10x	75
4.6	Transmitancia de 3 películas de CdS	76
4.7	Reflexiones de dos películas de CdS por CSS, con blanco y polvo	77
4.8	Imágenes de Tec 7, de una película por CBD, dos películas de CdS por CSS, con blanco y polvo	79
4.9	SEM con procesamiento de imágenes de Tec 7 y muestra de CdS por CSS	80
4.10	Curvas de I-V de celdas de CdS/CdTe; CdS por CSS	81
4.11	Curvas de eficiencia cuántica de celdas de CdS/CdTe; CdS por CSS a 600/500 °C	82
4.12	Transmitancia de 4 películas de CdS por CSS a 600 °C en la fuente y 480-550 °C en el sustrato	83
4.13	Reflexiones de 4 películas de CdS por CSS a diferentes temperaturas del sustrato	84
4.14	Deconvolución para identificación de greenockita, reflexión 002, y casiterita	85
4.15	Imágenes por AFM en 3D de películas de CdS por CSS con blanco una temperatura de fuente de 600 °C y temperaturas de sustrato de 480 a 550 °C	86
4.16	Imágenes por SEM de películas de CdS por CSS a una temperatura de fuente de 600 °C y temperaturas de sustrato de 480, 500, 530 y 550 °C	88
4.17	Imágenes tratadas provenientes de SEM de películas de CdS por CSS a una temperatura de fuente de 600 °C y temperaturas de sustrato de 480, 500, 530 y 550 °C	89
4.18	Medición de promedio de I-V de 4 dispositivos con CdS por CSS a 4 temperaturas de sustrato	90
4.19	Eficiencia cuántica de un dispositivo con CdS por CSS a 530 °C en el sustrato	91

CAPÍTULO 1. Celdas Solares de CdTe y Deposición de Película Delgada de CdS

Teníamos que esperar a la noche para descansar del sol y de aquella luz blanca del camino.

Luego los días fueron haciéndose más largos. Habíamos salido de Zenzontla a mediados de febrero, y ahora que comenzaba marzo amanecía muy pronto. Apenas si cerrábamos los ojos al oscurecer, cuando nos volvía a despertar el sol el mismo sol que parecía acabarse de poner hacía un rato.

JUAN RULFO, EL LLANO EN LLAMAS.



<http://planetgreen.discovery.com/fashion-beauty/remove-cellulite-green-lifestyle.html>

1.1 Energía Sustentable

El grupo en el CIE que investiga la relación entre energía y medio ambiente ha adoptado la siguiente definición sobre energía sustentable. Tal definición fue acuñada por el Consejo de Internacional de Academias de Ciencia e Ingeniería (Manzini 2010, p. 120).

Un sistema energético sustentable debe de suministrar la energía necesaria a las generaciones presentes y las futuras de tal manera que: (1) se preserve la integridad de los sistemas naturales evitando las causas del cambio climático; (2) se logre suministrar los servicios de energía básicos a más de 2,000 millones de habitantes en el mundo que ahora carecen de acceso a formas modernas de energía; and (3) se logre la reducción de riesgos en

seguridad, al igual que el surgimiento de conflictos geopolíticos, originados por la competencia entre países debida a la desigual distribución geográfica de los recursos energéticos.

1.2 Conversión Fotovoltaica

Como las tecnologías fotovoltaicas (FV) aprovechan el sol como fuente de energía para producir electricidad disponible, pueden ser consideradas como un aprovechamiento sustentable de la energía, ya que cumplen con los tres criterios arriba mencionados. La energía proveniente del Sol ha sido utilizado como la principal fuente de energía en la biosfera durante millones de años, es accesible a todas las personas y, aunque el recurso solar es más abundante en el planeta en lugares alrededor del Ecuador, sus distribución es mucho menos desigual que la de los combustibles fósiles.

1.2.1 El Efecto Fotovoltaico

La tecnología fotovoltaica es capaz de transformar la energía radiante a la electricidad mediante el efecto fotovoltaico, que es descrito por Loferski (1972) como:

"La generación de una fuerza electromotriz (EMF) como resultado de la absorción de radiación ionizante."

Nótese que puede presentarse en gases, líquidos y sólidos, pero es en sólidos, especialmente en los semiconductores, que las mayores eficiencias de conversión de energía solar en electricidad se han observado hasta ahora.

Tres procesos son esenciales para el efecto fotovoltaico (Loferski 1972) se lleve a cabo en los semiconductores:

- 1o.** Los pares de portadores de carga positivos y negativos generados por la radiación deben ser más que los que se crean en el equilibrio térmico.
- 2o.** Dichas cargas de más de signo contrario deben estar separados por cierta junta electrostática, ya sea una unión metal-semiconductor o una unión p-n.
- 3o.** Los portadores de carga generados tienen que ser móviles y continuar separados más tiempo que el tiempo requerido para viajar a la unión separadora de cargas.

1.2.2 Tecnologías Fotovoltaicas, Películas Delgadas y el Medio Ambiente

Las celdas fotovoltaicas más ampliamente utilizadas (y comercializadas) son a base de silicio, el cual se purifica a un alto grado. El silicio puede ser monocristalino o policristalino. También existe silicio amorfo. Para alcanzar altas purezas, se requiere un gasto energético considerable.

Por otro lado, otra tecnología fotovoltaica que podría desafiar la supremacía en el mercado de las celdas solares de silicio es la llamada de película delgada, que utiliza una gran variedad de materiales. Las celdas fotovoltaicas de película delgada basadas en CdTe (teluro de cadmio) y CdS (sulfuro de cadmio) han demostrado una gran eficiencia y competitividad. Hay algunas ventajas de las celdas de CdTe/CdS sobre las de silicio que son fáciles de discernir. A saber, tener una brecha de energía directa (el silicio tiene una indirecta) y, por tanto, el uso de mucho menos material para absorber la energía solar.

También las técnicas de producción de película delgada consumen menos energía que la necesaria para producir el silicio usado en celdas solares. La compañía First Solar ha liderado en la producción de módulos fotovoltaicos a base de CdTe/CdS y tiene como uno de sus fortalezas el bajo costo de producción. Otro fortaleza es que ha logrado una alta eficiencia de conversión energética en sus módulos de alrededor del 14%. De hecho, recientemente lograron un récord para módulos de CdTe de 14.4 % (Danko 2012).

Los estudios de análisis del ciclo de vida ya se han hecho en CdTe/CdS celdas solares. Dichos estudios han demostrado un desempeño favorable en lo ambiental, económico y energético de tales celdas. Esto es porque contaminan mucho menos que otras tecnologías como el silicio cristalino (Fthenakis et al. 2007) y también pueden tener un tiempo de recuperación de energía (una "amortización" del gasto energético) muy corto, del orden de poco más de un año. Mientras que en el mismo estudio, el tiempo más rápido de la recuperación de los módulos de silicio cristalino es un poco más de dos años (Fthenakis and Kim 2006).

1.2.3 Estructura de Celda Solar CdTe/CdS

La celda solar CdTe/CdS en básicamente está compuesto por 4 capas:

Primero. Un óxido conductor transparente (TCO por las siglas en inglés *transparent conducting oxide*) que actúa como un contacto frontal. De hecho, el TCO es una capa depositada sobre un material de vidrio mucho más grueso. Se le conoce comúnmente como el sustrato. Sin embargo, Burgelman (2006, p. 283, 285) afirma es correcto denominarla capa de ventana puesto que es por donde entra la luz.

Segundo. Una película de CdS que ha sido denominada como la capa ventana, pero que es más apropiadamente llamada la capa *buffer* o de amortiguamiento, de acuerdo a Burgelman (2006, p. 283).

Tercero. Una película de CdTe que es la capa absorbente o de absorción; se deposita en la parte superior del CdS.

Cuarto. El contacto trasero, que se pone sobre la capa de CdTe. Es generalmente un metal en aleación, como el cobre con el oro, un semimetal o un semiconductor. Lo que se busca es que se establezca un contacto óhmico y que tenga una baja resistencia eléctrica.

Un tipo TCO muy común es el óxido de estaño (SnO_2), usualmente dopado con flúor ($\text{SnO}_2:\text{F}$), y abreviado como FTO (Bosio 2006, p. 250, 251). También están el ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$), AZO ($\text{ZnO}:\text{Al}$) y CTO (Cd_2SnO_4). Una película que se puede depositar sobre un TCO para mejorar el desempeño de la celda solar y de alta resistividad (Wu 2001a) es el ZTO (Zn_2SnO_4).

La película absorbidora es donde llegan fotones de la luz que llegan a generar la corriente eléctrica. Por tener el CdTe una brecha de energía directa, su borde de absorción es muy fuerte y, por tanto, más del 90% de la luz incidente es absorbida en unos pocos micrómetros del material. La fotocorriente máxima disponible a partir de una celda de CdTe bajo el espectro estándar global normalizado a 100 mW/cm^2 es de 30.5 mA/cm^2 y la eficiencia teórica máxima de CdTe es más del 27% (Bosio 2006, p. 248).

Es común que el contacto trasero en las películas de CdTe de tipo p se haga mediante compuestos que contienen cobre, como aleaciones Cu-Au, Cu₂Te, ZnTe:Cu o Cu₂S, con los cuales se puede lograr un contacto óhmico adecuado. Bosio et al (2006) comprobaron que un compuesto de antimonio con telurio, Sb₂Te₃, resulta tener un contacto óhmico con películas de CdTe delgadas de tipo p y con una baja resistencia. Para terminar el contacto trasero, depositaron una delgada capa (100 nm) de Mo y W por sputtering.

Todo está soportado por un sustrato de vidrio, como se puede apreciar en la figura 1.1. Obsérvese que la luz solar penetra primeramente a través del vidrio (que tiene que ser transparente a la radiación), luego por el TCO y el CdS (los cuales también deben dejar pasar la radiación) y finalmente llega al CdTe que absorbe la energía. Hay dos contactos. El que se conecta al TCO, denominado frontal, y el que se está en contacto del CdTe. Al ser el CdS y el CdTe diferentes materiales, a su unión se le denomina heterounión, en contraste a las celdas de silicio, en las cuales ambas capas son de silicio (homounión), una dopada tipo n y la otra del tipo p.

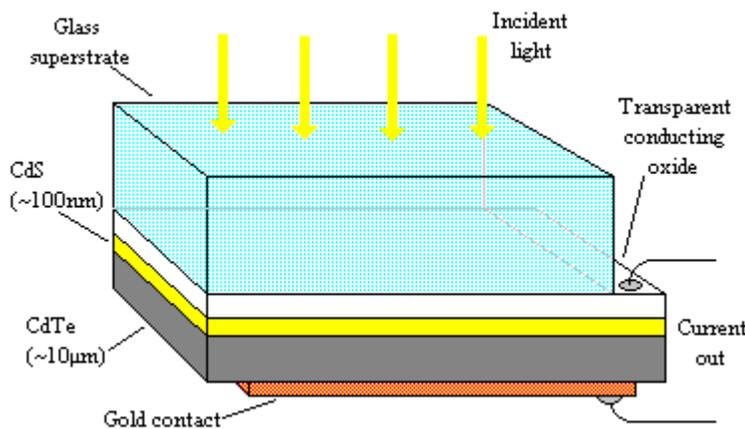


Fig. 1.1 La estructura básica de una celda solar CdTe / CdS.

Fuente: http://www.dur.ac.uk/images/physics/researchgroups/CMPsite/AIM/cds_cdte_solarcell.gif

1.4 Deposición de Película Delgada

Primeramente se expondrá sobre lo que es una película delgada y los pasos principales para su deposición. Luego se tratará acerca de las técnicas de deposición de película delgada, especialmente aquellos procesos que se utilicen para depositar películas delgadas para fabricar semiconductores.

1.4.1 Película Delgada y Factores que Determinan sus Propiedades

¿Qué se entiende por *película delgada*? Un material que se deposita átomo por átomo, o molécula por molécula, o de ion por ion se puede definir como un material de película delgada. Sin embargo, un material que tiene un espesor delgado suele llamarse una *película gruesa* si se formó a partir de un líquido o una pasta. En otras palabras, una *película delgada* podría ser más gruesa que una *película gruesa*, porque el término delgada se refiere más bien a como se realiza la formación del material. La definición de película delgada se basa en que la forma mediante la cual se crea la película determina su microestructura y propiedades. Una definición alternativa, más bien arbitraria pero práctica la ofrece Ramasamy (2004); dice que una película delgada es una capa sólida cuyo espesor oscila entre unos pocos angstroms a 10 micrómetros.

Por otra parte, las propiedades que tienen las películas delgadas determinan la clase de uso que se les puede dar tanto en la industria de la microelectrónica como de la optoelectrónica. Aplicaciones concretas de películas delgadas las podemos encontrar en la fabricación de semiconductores, dispositivos fotovoltaicos, grabado de datos, sensores, vidrios decorativos, dispositivos ópticos, etc.

Algunos de los factores que afectan a las propiedades físicas, eléctricas y ópticas de películas delgadas son la siguiente:

- ☼ La tasa de deposición
- ☼ La temperatura del sustrato
- ☼ La viscosidad de la solución
- ☼ Las condiciones del medio ambiente
- ☼ La concentración de la solución

- ☼ La no-homogeneidad de la película
- ☼ La variación estructural y composicional de la película
- ☼ La pureza del material a depositar
- ☼ El método de deposición

1.4.2 Pasos para el Proceso de la Deposición de Película Delgada

Todos los procesos de deposición de película delgada se pueden dividir en cinco etapas según Arthur (1998). Tales pasos son:

1. **Generación de un suministro de átomos o moléculas de un material fuente**, que puede ser sólida, líquida o gaseosa. Esto se logra mediante el suministro de energía a tal material por medio de calefacción, o mediante la adición de energía cinética haciendo que partículas con alta energía choquen con el material, o por una reacción química para producir especies volátiles.
2. **El transporte de los átomos constituyentes o moléculas en el sustrato**. Desde un punto de vista tecnológico, esta es una parte esencial de la deposición, porque la forma de transporte determinará la uniformidad de la película sobre el sustrato. Sustratos más grandes son más difíciles de cubrir uniformemente en comparación con los sustratos pequeños.
3. **La deposición de átomos o moléculas en el sustrato**. La condición de la superficie del sustrato es la cuestión clave en esta parte del proceso. Si la superficie del sustrato no está limpia, en otras palabras, está contaminada con una fracción de una monocapa de átomos de impurezas, la movilidad de los átomos de la superficie de la película que llegan puede ser reducido a un grado que la orientación de los cristales de la película tiene poca relación con la del sustrato, y la estructura es probable que resulte policristalina. A la inversa, si la superficie del sustrato está esencialmente limpia, los átomos de que llegan a la película probablemente que se adsorberán en sitios relacionados con la orientación del sustrato, y la película pueden quedar orientada o incluso epitaxial.
4. **Tratamiento después del crecimiento**. En esta parte del proceso, el recocido de la película a

temperaturas elevadas puede producir una película con propiedades superiores como un resultado del crecimiento del grano cristalino en la película o de los cambios en la composición producidos por difusión de los constituyentes. Además, rayos enfocados de energía, tales como láseres pueden utilizarse para recrystalizar una película amorfa o policristalino.

5. Análisis del proceso. Las técnicas o pruebas analíticas son esenciales en la mejora de los parámetros de deposición para aumentar la calidad de la película en términos de estructura o la pureza, o ambos. Estos procedimientos pueden implicar la limpieza superficial y caracterización del sustrato antes de crecimiento, el análisis in situ durante el crecimiento utilizando, por ejemplo, difracción de electrones para controlar la estructura de la película o las mediciones ópticas de la tasa de crecimiento, y el análisis después del crecimiento. Este último podría consistir en la perfilometría de la composición de las películas usando diversas espectroscopias de superficie junto con un rayado iónico controlado de la película. También se pueden hacer mediciones ópticas o eléctricas de las propiedades de película, o el análisis estructural por medio de difracción de electrones o de rayos X. La retroalimentación de los resultados de estas técnicas ha sido crucial en la mejora de los procesos de deposición.

1.4.3 Técnicas de Deposición de Película Delgada

Hay una gran cantidad de técnicas de deposición de los materiales para formar una película delgada y variantes de ellas. Una clasificación conveniente para estas técnicas los divide en líneas generales de dos categorías: deposición física y la deposición química. En el primer tipo de procesos, la deposición de la película es por átomos directamente transportados desde la fuente al sustrato. Como la mayoría de ellos son transportados a través de la fase gaseosa, que son llamados también métodos de deposición físicas de deposición de vapor (PVD por las siglas en inglés de *physical vapor deposition*). En el segundo tipo, la película se forma por reacción química en la superficie de sustrato, en muchos casos, los procesos implican la deposición de vapor, con lo que se les conoce también como deposición de vapor químico (usualmente abreviado como CVD por *chemical vapor deposition*). Sin embargo, Vossen y Kern (1991) consideran una técnica de deposición híbrido, que deposita el material a través de un proceso físico-químico. Por cuestiones de espacio y simplificación, adelante se clasifican las técnicas de deposición como físicas o químicas. Sirve como introducción de las técnicas que se han utilizado con éxito para la deposición de CdS.

1.4.3.1 Técnicas de Deposición Física

Principalmente basado en Glocker (1995), algunas de las técnicas de deposición físicas (con sus respectivos nombres en inglés) son las siguientes:

☼ Evaporación térmica (*Thermal evaporation*)

- Evaporación por resistencia (*Resistance evaporation*)
- Evaporación por rayo de electrones (*Electron beam evaporation*)
- Evaporación por vapores de iones (*Ion vapor evaporation*)
- Deposición por arco catódico (*Cathodic arc deposition*)
- Ablación láser (*Laser ablation*)

☼ Epitaxia por rayo molecular, MBE (*Molecular beam epitaxy*)

- MBE metalorgánico (*Metalorganic MBE*)
- Fuente gaseosa de MBE (*Gas-source MBE*)
- Epitaxia por rayo químico (*Chemical beam epitaxy*)
- Fuentes de partículas energéticas, por plasma (*Energetic particle sources*)

☼ Pulverización catódica (*Sputtering*)

- Pulverización catódica por descarga luminiscente (*Glow discharge sputtering*)
- Pulverización catódica por RF (radio frecuencia) o por magnetrón (*RF/Magnetron sputtering*)
- Pulverización catódica por haz iónico (*Ion-beam sputtering*)

☼ Serigrafía (*Screen printing*)

- ☼ Transporte de vapor en espacio cercano (*Close-space vapor transport*) y sublimación en espacio cercano (*close space sublimation*, pero también se encuentra escrita como: *close-space sublimation* y *close-spaced sublimation*). Son más conocidas por sus siglas en inglés: CSVT y CSS, respectivamente.

☼ Deposición por transporte de vapor, VTD (*Vapor transport deposition*)

1.4.3.2 Técnicas de Deposición Química

Algunas de las técnicas de deposición química son:

☼ Deposición química de vapor (*Chemical vapor deposition, CVD*)

- CVD fotoasistida (*Photoassisted CVD*)
- CVD térmicamente activado (*Thermally activated CVD*)
- CVD a baja presión (*Low-Pressure CVD*)
- CVD a presión atmosférica (*Atmosphere-Pressure CVD*)
- CVD metalorgánica
- Metal-Organic CVD (*Metal-Organic CVD*)
- CVD reforzado con plasma (*Plasma-Enhanced CVD*)
- Epitaxia de capas atómicas (*Atomic layer epitaxy*)

☼ Deposición (también mencionada como crecimiento) por baño químico, CBD por *Chemical Bath Deposition*

☼ Electrodeposición (*Electrodeposition*)

☼ Rocío pirolítico (*Spray Pyrolysis*)

☼ Sol-gel

☼ Recubrimiento por rotación (*Spin coating*)

☼ Recubrimiento por inmersión (*Dip coating*)

1.5 Deposición de Película Delgada de CdS

Las películas delgadas de sulfuro de cadmio para celdas solares usan algunas de las técnicas anteriores para su deposición. Los métodos de deposición principales son el CDB, la pulverización catódica, rocío pirolítico, CSVT y CSS. También pueden ser depositada por CVD, y serigrafía. A continuación, se da una breve explicación de cada uno de estos métodos.

1.5.1 Deposición por Baño Químico: CBD

Según Jiménez (2009, p. 20), la deposición (o depósito) por baño químico se realiza mediante una reacción química que ocurre generalmente en una solución acuosa y que se deposita en un sólido (el sustrato). Nair (1988, p. 314) añade otros elementos para la definición de la técnica de baño químico. Se parte de reactivos que se mezclan en la solución, la cual, junto con las condiciones particulares para la formación de la película, como temperatura, la concentración, el pH y, en caso necesario, la agitación, favorece la formación de iones que se depositan y reaccionan químicamente.

Para el caso de películas delgadas para celdas solares, se depositan películas de semiconductores mediante sustratos sumergidos en soluciones diluidas que contienen iones metálicos y una fuente de iones de hidroxilo, sulfuro o seleniuro. Por lo que escribe Saloniemi (2000), podemos afirmar que la deposición por baño es la forma más antigua y el más estudiada de depositar película delgada. Hauser y Biesalski (1910) publicaron por primera vez sobre la deposición por baño químico de películas delgadas de PbS y PbSe.

1.5.2 Evaporación Térmica

Los procesos físicos de deposición de películas delgadas en vacío, tales como la evaporación y la pulverización catódica, necesitan generar un la vaporización del material deseado para ser depositado sobre un sustrato. La vaporización de un sólido o líquido es el proceso de cambiar su fase de vapor, impulsado por una entrega de energía. Las fuentes son los medios para causar este cambio de fase. El suministro de la energía necesaria para la vaporización es el mismo para la evaporación y la pulverización catódica, pero las fuentes de energía son diferentes.

El proceso de evaporación es el cambio de fase de sólido a vapor utilizando calor. En la evaporación de película delgada, la presión de vapor sobre la superficie de las sustancias que se evaporan (o *evaporantes*) es entre 0.1 y 1 Torr, dependiendo de la velocidad de evaporación cuando se produce el cambio de fase. El material en evaporación o evaporante es el que ha de ser depositado. De acuerdo a Graper (1995a), la fuente puntual aproximada del evaporante no es uniforme, lo que significa que la capa depositada sobre el sustrato difícilmente se puede distribuir de manera uniforme.

Generalmente se utilizan bajas presiones, de 10^{-6} ó 10^{-5} Torr, para evitar la reacción entre el vapor y la atmósfera. En estas bajas presiones, el camino libre medio de los átomos del vapor es del mismo orden que las dimensiones de la cámara de vacío, por lo que estas partículas viajan en línea recta desde la fuente de evaporación hacia el sustrato.

La evaporación térmica al vacío por resistencia o, simplemente, la evaporación térmica por resistencia fue la primera técnica práctica para depositar película delgada. Ofrece una combinación de confiabilidad y economía.

La fuente de resistencia evaporación calentada es el corazón del sistema de evaporación por resistencia. El proporcionamiento de energía viene del calentamiento de las fuentes de evaporación mediante una corriente eléctrica. El evaporante se coloca sobre la fuente de evaporación, que es un metal refractario. En general, estas fuentes son de Mo, Ta y W. Hay tres clases en que son diseñadas: bobinas, barcos y diseños de propósito especial. Estos metales se calientan por fuentes de alimentación que operan de 1 a 20 V y que llegan a proporcionar hasta 5 kW de potencia (Graper 1995b).

1.5.3 Pulverización Catódica: Sputtering

Las descargas luminiscentes han sido ampliamente estudiadas desde mediados del siglo de XIX. Ya en 1852 la erosión del material del cátodo en una descarga luminiscente fue informada por William Robert Grove, aunque no fue hasta mucho más tarde que el proceso de erosión de un cátodo por bombardeo iónico fue conocido con el nombre de *sputtering* en inglés, usándose también el término de *pulverización catódica* en español (Gough 1999, p. 2067).

La pulverización catódica es uno de los métodos más comúnmente utilizados para la deposición de películas delgadas. Su popularidad se debe a la simplicidad de los procesos físicos involucrados, su versatilidad y flexibilidad (Shah 1995). Los dos más usados son el de descarga luminiscente y el denominado RF.

La descarga luminiscente, que emplea corriente continua (CC), es una de las técnicas más simples de pulverización catódica, y está limitada a blancos que sean conductores de la electricidad. El blanco, en la forma de una placa, se hace del material a ser depositado y está conectado a una fuente de alimentación de CC capaz de producir algunos kilovolts. Los sustratos están enfrente de dicho blanco. Tales sustratos pueden ser enfriados o calentados. Después de aspirar la cámara a la presión base y del llenado con el gas de ionización (argón comúnmente), una tensión negativa se aplica al blanco para iniciar el plasma. Los iones positivos en el plasma golpean (o bombardean) la superficie del blanco y expulsan átomos del blanco que son principalmente neutros, los cuales se depositan sobre la superficie del sustrato formando una película. Cuando el estado normal de bombardeo iónico se alcanza, un brillo intenso es producido y sostenido en parte por los electrones secundarios, que son emitidos desde el blanco y de ionización por impacto. Presiones comunes que se utilizan están entre 20 y 200 mTorr.

RF es una abreviatura común para radiofrecuencia. En la pulverización catódica de RF, cuando se aplica una corriente alterna por encima de 50 kHz, las oscilaciones de electrones causan una ionización de gas suficiente para mantener una descarga sin la necesidad de las emisiones de electrones secundarios y puede usarse un material eléctricamente aislante como blanco. La pulverización catódica por RF puede ser sostenida entre el 1 y el 15 mTorr. Un generador de alta frecuencia es necesario para crear energía electromagnética usada en esta técnica; dichas ondas electromagnéticas están en el orden de los MHz. La radio frecuencia más común es de 13.56 MHz.

1.5.4 Rocío Pirolítico

En el proceso de rocío pirolítico, las sustancias llamadas precursores están en una solución que es pulverizada por medio de un gas neutral (por ejemplo, nitrógeno). Dicha pulverización hace que se depositen los precursores en el sustrato en forma de finas gotas o rocío, reaccionando para formar el compuesto químico que constituirá la película. Los precursores son reactantes químicos que son

seleccionados de tal forma que solamente los componentes químicos de la película se depositen y que el resto de las sustancias de la solución se evaporen a la temperatura de la deposición.

El equipo de pulverización de pirólisis se compone principalmente de una boquilla de pulverización, una solución del precursor, un calentador del sustrato, un controlador de temperatura y un compresor de aire o un gas propulsor. Para medir el flujo de solución de precursor y el aire, se usan medidores de flujo de líquido y gas. Se han usado frecuentemente arreglos de deposición por rociado vertical y sesgado, ya sea con boquilla estacionaria o en movimiento lineal. Para conseguir una deposición uniforme, se han utilizado dispositivos móviles, de tal forma que se mueva, la boquilla, el sustrato o ambos (Patil 1999, p. 186).

1.5.5 CVD y MOCVD

Las técnicas de deposición química de vapor se basan en reacciones químicas homogéneas y heterogéneas. Varios productos químicos gaseosos, líquidos y sólidos se utilizan como fuentes (precursores) de las sustancias que componen la película. Para hacer posible la deposición de vapor químico, un conjunto de fenómenos se producen en el gas y en la superficie del sustrato. Estos fenómenos se pueden dividir en tres pasos (Vescan 1995):

- 1. Una fase gaseosa.** En primer lugar hay reacciones homogéneas, que son seguidas por el transporte de masa o difusión de los reactivos a la superficie del sustrato.
- 2. Fenómenos de superficie.** Se componen de la adsorción de los reactivos en la superficie, donde ocurren reacciones heterogéneas. Después de una migración en la superficie, el material se deposita.
- 3. En fase gaseosa.** Hay una desorción de los subproductos de reacción desde la superficie, se vuelven volátiles y se difunden en la corriente del gas principal.

1.5.6 Serigrafía

De acuerdo a Burgelman (1998), primeramente en la serigrafía, un patrón se define fotográficamente en una malla de acero inoxidable por medio de una capa de emulsión. Una pasta del material a ser impreso se presiona a través de la pantalla por medio de una rasqueta. Para el proceso de depósito

por litografía, los parámetros a considerar son: la viscosidad de la pasta, el número de malla (*mesh number*), la distancia de ajuste entre la pantalla y el sustrato, y la presión y la velocidad de la rasqueta. Después del aplanado, la película húmeda impresa se seca (por ejemplo, a 120 °C durante 60 min). La película se compone de conglomerados sueltos de granos muy pequeños (1-2 micras).

La sinterización es la etapa que sigue a la serigrafía en la fabricación de películas delgadas. La sinterización cambia los conglomerados sueltos en una película compacta, donde los granos grandes (por ejemplo, hasta 10 micras) están íntimamente conectados en forma electrónica y óptica. El proceso utiliza altas temperaturas (generalmente de 500 a 800 °C), y se realiza generalmente en un horno con una atmósfera inerte de nitrógeno y una correa de transporte.

1.5.7 CSS

La sublimación describe la transición directa de fase entre un estado sólido y gaseoso. Una deposición en sublimación en espacio cercano (CSS) depende de (Wakeling 2010):

- ☼ El proceso de sublimación en la superficie de la fuente.
- ☼ El transporte del vapor desde la fuente hasta la superficie del sustrato.
- ☼ El proceso de sublimación inversa en la superficie del sustrato. Es decir, la transición de vapor a sólido.

A este último proceso también se le denomina simplemente como sublimación. Condensación, depósito o deposición son otras palabras empleadas. En esta tesis, se llegan a usar como sinónimos, aunque preferentemente nos referimos a esta sublimación inversa como deposición.

En la sublimación por espacio cercano, el material fuente se apoya en un soporte que puede tener un área que puede ser menor, igual o mayor que el sustrato; el contenedor de la fuente y la cubierta que sirve para cubrir el sustrato sirven como susceptores para el calentamiento radiativo y conducen el calor a la fuente y al sustrato, respectivamente. Un espaciador aislante permite el aislamiento térmico parcial entre la fuente y el sustrato, de manera que un diferencial de temperatura pueda mantenerse durante toda la duración de la deposición. El ambiente de deposición típicamente contiene un gas no reactivo tal como N₂, Ar o He (MacCandless 2003).

La técnica de CSS se le conoce como CSVT (*close-space vapor transport*) también. La deposición por transporte de vapor, VTD (*Vapor transport deposition*) es parecida en los fundamentos físicos al proceso de CSS.

1.6 Comparación de Técnicas para Depositar CdS

Las técnicas de deposición de película delgada de CdS mencionadas anteriormente se comparan y se comentan a continuación. Primeramente se exponen escuetamente las ventajas y desventajas de las técnicas más usadas de deposición. Luego se recopilan algunos dispositivos fotovoltaicos resaltando diferentes técnicas para depositar el CdS.

1.6.1 Ventajas y Desventajas de Diferentes Técnicas para Depositar CdS

La siguiente tabla hace un resumen, que no es exhaustivo, para poder comparar rápidamente los puntos fuertes y débiles de las técnicas de deposición más comúnmente usadas para el CdS.

Tabla 1.1 Técnicas para depositar CdS

Técnica de Deposición	Ventajas	Desventajas
Deposición por Baño Químico, CBD	<ul style="list-style-type: none"> ☀Baja inversión en equipamiento. ☀Proceso barato en pequeña escala. ☀Proceso ya bien conocido para depositar CdS. 	<ul style="list-style-type: none"> ●Generación de residuos líquidos. Preocupación ambiental por su peligrosidad, cantidad generada y disposición final. ●Dificultades para escalamiento a nivel industrial.
Evaporación Térmica	<ul style="list-style-type: none"> ☀Técnica simple y bien dominada. ☀Puede usarse en una línea de producción. ☀Altas tasas de depósito del material. 	<ul style="list-style-type: none"> ●Problemas de uniformidad y calidad de la película.
Sputtering	<ul style="list-style-type: none"> ☀Facilidad de escalamiento de producción. ☀Uniformidad excelente de la película. Homogeneidad de la superficie y el control de espesor. ☀Versatilidad. Casi cualquier materiales pueden ser bombardeada desde el sólido. ☀Una buena adhesión de la película. ☀Altas tasas de deposición. 	<ul style="list-style-type: none"> ●Altos costos de inversión. ●Mayor tendencia a introducir impurezas en el sustrato de deposición que por evaporación.

Técnica de Deposición	Ventajas	Desventajas
Rocío Piroclítico	<ul style="list-style-type: none"> ☼ No requiere de sustratos de alta calidad. ☼ No requiere vacío en ninguna etapa. ☼ La tasa de deposición y el espesor de las películas se pueden controlar fácilmente en un amplio intervalo. ☼ Opera a temperaturas moderadas (100-500° C) 	<ul style="list-style-type: none"> ● Falta de uniformidad de la película con mayor tamaño de grano debido al tamaño de las gotitas de pulverización incontrolable. ● Baja proporción de átomos que se deposita efectivamente con respecto a los suministrados. ● Baja tasa de deposición.
CVD y MOCVD	<ul style="list-style-type: none"> ☼ Versatilidad. Pueden depositar cualquier elemento o compuesto. ☼ De alta pureza. Típicamente 99.99-99.999%. ☼ Alto rendimiento de deposición. ☼ El material se puede depositar muy por debajo del punto de fusión. ☼ Económico en alta producción. 	<ul style="list-style-type: none"> ● La mayoría de los hidruros y carbonilos, que son usados en estos procesos, son venenosos. ● Las sustancias metalorgánicas son pirofóricas; es decir, se inflaman espontáneamente en contacto con el aire. ● Algunos elementos son difíciles de conseguir en los compuestos de pureza suficiente a un costo razonable. ● Contaminación de la película porque algunos radicales de la gasificación se pueden incorporar.
Serigrafía	<ul style="list-style-type: none"> ☼ Simplicidad y robustez en la operación. ☼ Puede ser aplicado industrialmente. ☼ El costo del equipo relativamente bajo, por lo que es atractivo para una producción de pequeña a mediana escala. 	<ul style="list-style-type: none"> ● En el caso para el CdS, las capas resultan demasiado gruesas (típicamente mayor a 10 micras) para celdas solares. ● Las altas temperaturas de proceso. ● Bajo rendimiento de deposición.
CSS	<ul style="list-style-type: none"> ☼ Compacidad y simplicidad de operación. ☼ Hay transporte directo de cada componente del material y alto rendimiento de deposición. ☼ Posibilidad de implementar línea de producción junto con la deposición de CdTe. 	<ul style="list-style-type: none"> ● Altas temperaturas de proceso. ● Dificultad para deposición de películas uniformes de CdS.

1.6.2 Celdas Solares de CdTe con CdS Depositado por Diferentes Técnicas

Esta tabla sirve para dar un vistazo a algunos desarrollos de celdas solares en base a sulfuro de cadmio y telururo de cadmio. Se busca tener diferentes formas de depositar el CdS. Se puede apreciar que la más alta eficiencia es de 16.5%, la cual Green (2012) la describe como de $16.7 \pm 0.5\%$ en su reporte anual sobre celdas solares, citando a Wu (2001).

En un comunicado de prensa, First Solar anunció que una celda tomada en su línea de producción y medida por NREL llegó a la eficiencia récord de 17.3% (Gifford 2011). En cuanto al proceso de deposición de las películas semiconductoras, Biccari (2001) asevera que First Solar utiliza VTD (deposición de transporte por vapor) para depositar tanto el CdTe como el CdS. El CdS se evapora en una atmósfera inerte y es llevado hacia el sustrato con un flujo de gas inerte. Es similar a CSS pero el ambiente de la fuente y el del sustrato están disociados. Así la diferencia de temperatura puede ser más grande y el proceso resulta más simple industrialmente. El VTD puede utilizar bajas temperaturas y ser muy rápido.

Tabla 1.2 Celdas solares de acuerdo al método de deposición del CdS

Año	Estructura de Celda Solar Proceso de Deposición de CdS	Eficiencia (%)	Grupo/Empresa	Referencia
1984	Serigrafía	12.8	Matsushita	Matsumoto 1984
1997	Vidrio/ITO/CdS/CdTe/Ag CVD Sin tratamiento	15.1	Matsushita	Rios-Flores 2012
1997	Vidrio/ITO/CdS/CdTe/Ag MOCVD Tratamiento en atmósfera de aire	16	Matsushita	Rios-Flores 2012
2000	Vidrio/SnO ₂ :F/SnO ₂ /CdS/CdTe/Cu _x Te CSS	15.1	University of South Florida	Ferekides 2000
2001	Vidrio/CTO/ZTO/CdS/CdTe/Grafito dopado/Ag CBD Sin tratamiento	16.5	NREL	Wu 2001
2005	Vidrio/ITO/CdS/CdTe MOCVD Recocido en atmósfera de aire	15.3	Osaka University	Rios-Flores 2012
2010	Vidrio/ITO/CdS/CdTe/Sb ₂ Te ₃ -Cu Sputtering en atmósfera de CHF ₃	15.8	University of Parma	Rios-Flores 2012

1.6.3 Porqué Depositar CdS por CSS para Celdas Solares con CdTe

En base a lo anteriormente asentado, se puede señalar que la celda solar más eficiente cuyo CdS es depositado por CSS resulta tener una eficiencia de alrededor del 15%, ligeramente inferior al de otros dispositivos cuyos CdS se depositaron por técnicas; aunque con diferentes configuraciones. Sin embargo, el método utilizado por First Solar (para depositar CdS CdTe), que es parecido al CSS pero a mayor escala, ha demostrado que se pueden lograr eficiencias más altas. Todos los métodos para depositar CdS dan eficiencias razonables si se tiene en cuenta que una eficiencia igual o mayor del 10% a nivel de producción es aceptable. Por lo que dichas técnicas se podrían utilizar para depositar el CdS en la producción celdas solares en conjunción con el CdTe. Se tiene la posible salvedad con la técnica de CBD, que a pesar de haber sido uno de las técnicas por más tiempo que se han usado para depositar CdS a nivel laboratorio y de dar excelentes eficiencias, es muy complicado el implementar una línea de producción con tal técnica.

Por otra parte, la deposición de CdS por CSS ofrece la gran ventaja de que los resultados a nivel laboratorio puedan escalarse a nivel industrial debido a que esta misma técnica se presta a ello y porque la deposición más exitosa de CdTe ha sido por medio de CSS. Es decir, desde el punto de vista industrial es muy atractivo poner una línea de producción donde el CdS y el CdTe se depositen por CSS. Todos los dispositivos de alta eficiencia de CdTe/CdTe utilizan un tratamiento térmico que usualmente involucra el cloruro de cadmio (CdCl_2). Dicho tratamiento también se puede dar utilizando la técnica de CSS.

1.6 Objetivos de la Investigación

El trabajo de la presente tesis busca investigar la factibilidad de depositar películas de CdS por medio de la técnica de CSS. Dichas películas deben de ser de buena calidad para ser utilizadas con CdTe en la fabricación de celdas solares. La buena calidad de la película descansa en parte en su uniformidad y una alta transmitancia en una longitud de onda mayor al borde de absorción.

Para investigar sobre las películas depositadas, se utilizaron las siguientes técnicas de caracterización:

Perfilometría.

Transmitancia.

XRD.

AFM.

SEM.

Para averiguar el efecto de las películas de CdS en la fabricación de la celda solar, se usaron mediciones de I-V del dispositivo y eficiencia cuántica.

Se espera que con la mejor comprensión y control del depósito de películas de CdS por CSS, haya mejoras en los dispositivos con CdTe y se gane conocimiento para su futuro escalamiento a una pequeña línea de deposición.

CAPÍTULO 2. Sulfuro de Cadmio para Celdas Solares y su Deposición por CSS

2.1 Sulfuro de cadmio

2.1.1 Introducción

En forma natural solamente existen un par de compuestos de cadmio. Se trata de los minerales raros: la greenockita (CdS) y la otavita, un oxicarbonato de fórmula CdCO_3 . Pero ninguno es una fuente de importancia económica de metal cadmio o sus compuestos. En cambio, los compuestos de cadmio se derivan generalmente de cadmio metálico, que se produce como un subproducto en la fundición o la electrólisis de plomo-zinc. Típicamente, este cadmio metálico se quema como un vapor, para producir el óxido de cadmio marrón-negro, CdO, el cual sirve como un material de partida conveniente para la mayoría de los compuestos de cadmio de importancia económica (Herron 2003, p. 507).

El sulfuro de cadmio está compuesto de un átomo de cadmio y otro de azufre, por lo que su masa molecular es de 144.47 g/mol. Se dice que es un compuesto II-VI porque el cadmio pertenece al grupo IIB de la tabla periódica de elementos y el azufre está en la segunda fila del grupo VI. Podemos observar en la tabla periódica (que se coloca más abajo) que el cadmio es un metal de transición cuyo número atómico es 48 y su valencia es 2 (tiene su orbital d lleno de electrones, siendo sus últimas capas $4d^{10}5s^2$) en tanto que el azufre tiene un número atómico de 16 y puede adoptar varias valencias para formar un compuesto, que son 6, 4, 2 y -2 (cuyos orbitales externos son $3s^23p^4$). Es precisamente con esta última valencia que el azufre se une al cadmio para formar el sulfuro de cadmio, por lo que se puede esperar que los dos átomos se enlacen iónicamente. De hecho, su ionicidad es del 69% (ver Tabla 2.1).

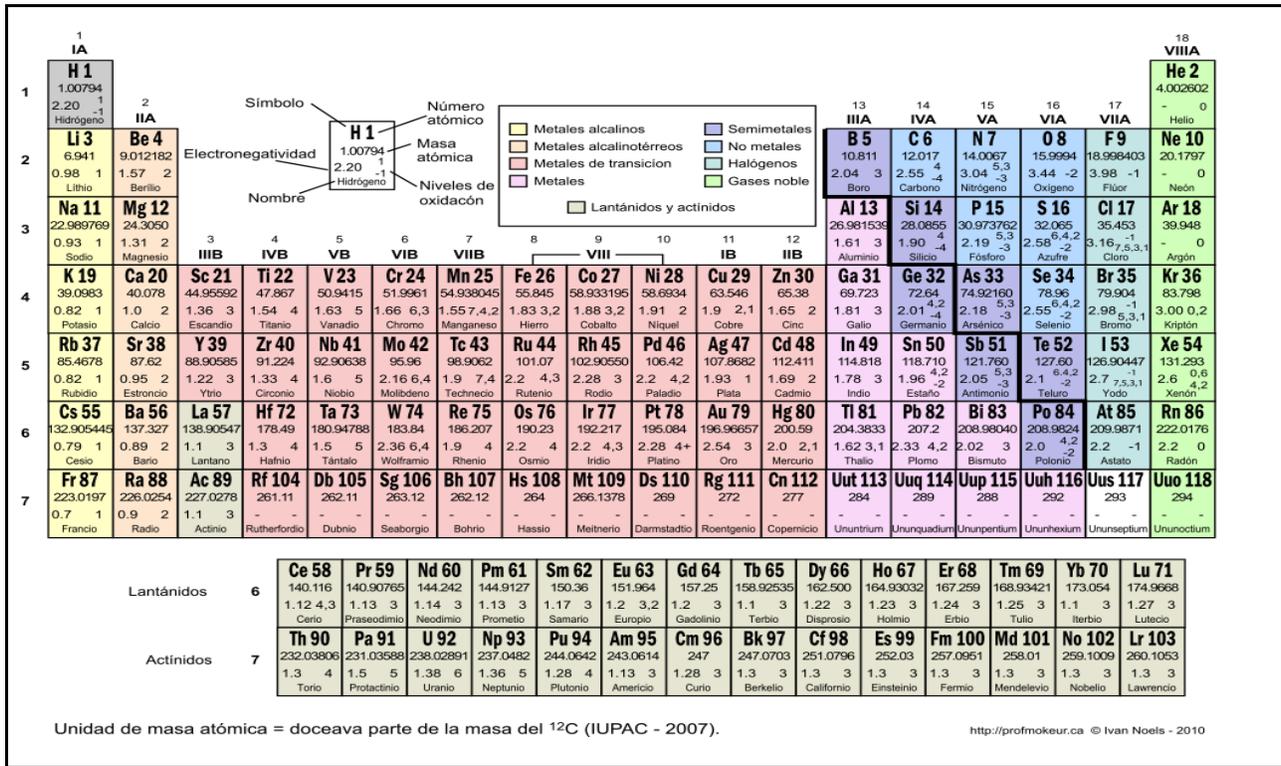


Figura 2.1 Tabla Periódica de los elementos. Modificado de Prof Mokeur 2012.

2.1.2 Minerales de Sulfuro de Cadmio, su Preparación y Usos

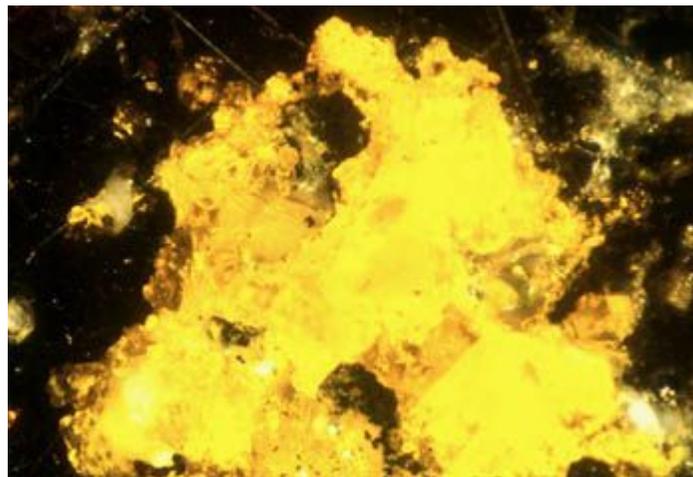


Figura 2.2 Greenockita (1 mm de ancho). Se ven brillantes reflejos amarillos internos, integrados en tennantita y galena (negro). Fuente: <http://www.museumwales.ac.uk/en/800/?mineral=260>

A presión atmosférica, el CdS es un sólido, usualmente en forma de polvo, de color amarillento, que va de un amarillo brillante a un color más bien rojizo. Existe en forma natural y se le encuentra principalmente en menas que contienen sulfuro de zinc ZnS, el cual se presenta fundamentalmente en dos formas de cristal: wurzita y blenda. La wurzita presenta una simetría cristalina de forma hexagonal, mientras que la blenda es cúbica. El CdS también presenta estas dos formas cristalinas, siendo la wurzita la más abundante y estable. En mineralogía se le conoce como greenockita, así puesto en 1840 en honor de Lord Greenock (Wikipedia 2012). Este CdS también se le puede encontrar con la denominación w-CdS. Su dimorfo es el mineral conocido como hawleyita, que presenta una red cristalina cúbica de blenda. A presiones muy altas que pueden existir también como un tipo de estructura de sal gema. Se oxida por calentamiento en aire a 700 °C, especialmente en presencia de humedad.

El CdS se pueden preparar variando en color de blanco a naranja-rojo profundo, dependiendo del método de preparación y tamaño de partícula del material resultante. Cuanto menor sea el tamaño de partícula más claro es el color y el vidrio coloreado con sulfuro de cadmio es incoloro en cuando se tiene la primera masa fundida donde el tamaño de partícula de las CdS es menor que 2 nm. Tras el recocido a 700 °C, un color amarillo-naranja se desarrolla a medida que aumenta de tamaño de partículas, como resultado de la agregación en la matriz de vidrio. La reacción directa entre el H₂S y el vapor de Cd, o entre el azufre y el metal cadmio, o su óxido a alta temperatura, produce CdS (Herron 2003, p. 507).

Los pigmentos de cadmio, en general, son muy resistentes al sulfuro de hidrógeno (H₂S), al dióxido de sulfuro (SO₂), la luz, el calor y otras condiciones atmosféricas y son colorantes densos y pesados que tienen un buen poder de recubrimiento y brillantes tonos oscuros. Los colorantes de CdS encuentran su uso en plásticos, pinturas, jabones, caucho, papel, vidrio, tintas de impresión, esmaltes cerámicos, textiles, y fuegos artificiales. Pigmentos luminiscentes basados en CdS-ZnS también se producen.

Otros usos de la CdS aprovechan sus propiedades semiconductoras. Se utiliza como componente para una celda fotovoltaica de película delgada. Además, es un fotoconductor, y es electroluminiscente. Estas propiedades han encontrado uso en fósforos (sustancias fluorescentes), fotomultiplicadores, detectores de radiación, transistores de película delgada, diodos y rectificadores, láseres de haz de electrones, y detectores de humo.

2.1.3 Propiedades del CdS

Algunas de sus propiedades se muestran en la siguiente tabla. Hay discrepancia y dispersión de la información sobre ellas. Por lo que los datos mostrados deben considerarse sólo como una guía. Por ejemplo, Burgelman (2006) asienta que la banda prohibida (también conocida como brecha de energía) del CdS a 300 K es de 2.42 eV, mientras que la tabla muestra un valor de 2.50 eV. Una conciliación posible es que su banda prohibida puede variar de 2.42 a 2.50 eV. Según, Sastré-Hernández (2009, p. 11), es de 2.45 eV para película delgada y 2.5 eV para monocristales. Ahora bien, por baño químico (CBD), se reportan valores más bajos. Por ejemplo, Chaure et al. (2003) reportan una brecha de energía de 2.25 eV.

Tabla 2.1 Algunas Propiedades del Sulfuro de Cadmio (Wang 2007, p. 327-328)

Propiedad	Valor
Punto de fusión a 100 atm	2023 K para wurtzita
Banda prohibida E_g a 300 K	2.50 eV para blenda y 2.50 para wurtzita
dE_g/dT para wurtzita	5.2×10^{-4} eV/K
Estructura	Wurtzita y blenda
Longitud del enlace para blenda	2.530 μm
Parámetro de red para blenda a_0	0.582 nm a 300 K
Distancia del vecino más cercano	0.252 nm a 300 K para blenda
Densidad de blenda a 300 K	4.87 g/cm ³
Constantes de red de wurtzita a 300 K	
$a_0=b_0$	0.4135 nm
c_0	0.6749 nm
c_0/a_0	1.632 nm
Densidad de wurtzita a 300 K	4.82 g/cm ³
Simetría de blenda/wurtzita*	$F\bar{4}3m / P6_3mc$

Propiedad	Valor
Afinidad Electrónica, χ	4.79 eV
Fases estables a 300 K	Blenda y wurtzita
Calor de cristalización, ΔH_{LS}	58 kJ/mol
Capacidad calorífica, CP	13.2 cal/mol K
Ionicidad	69 %
Presión de equilibrio en el punto	3.8 atm en el punto congruente de fusión
Capacidad específica de calor	0.47 J/g K
Conductividad térmica	0.2 W cm ⁻¹ K ⁻¹
Coefficiente de expansión lineal	3.0x10 ⁻⁶ K ⁻¹ para blenda y 4.5x10 ⁻⁶ K ⁻¹ para wurtzita
Constantes dieléctricas $\epsilon_0/\epsilon_\infty$	8.6/5.3
Índice de refracción de wurtzita	2.529

Nota: * De Kantorovich 2004, p. 32; Kisi y Elcombe 1989.

En cuanto a la banda prohibida de los dimorfos del CdS, la tabla se dan los mismos valores para la blenda y la wurtzita, esto puede ocurrir, pero generalmente se consideran valores diferentes. Ekuma et al. (2011a) reportan investigaciones que dan valores experimentales para la estructura de blenda de 2.4, 2.42, 2.40 y 2.37 eV, y calculan una banda prohibida directa de 2.39 eV en el punto gama, utilizando la Aproximación de la Densidad Local por Primeros Principios (*Ab Initio Local Density Approximation*). Específicamente usaron el potencial por la aproximación funcional de la densidad local (*local density functional approximation, LDA*) y la combinación lineal de los orbitales atómicos (*linear combination of atomic orbitals, LCAO*). En otro artículo de Ekuma et al. (2011b), calculan que la banda prohibida directa de la wurtzita en el punto gama es de 2.47 eV. Además, asientan reportes de valores experimentales de 2.55 y 2.58 para monocristales de w-CdS y de 2.42 eV para películas policristalinas. Además, se reporta un rango de 2.26 a 2.5 eV, en un estudio en el que se relacionaron dichos valores con las tensiones entre la película y el sustrato.

2.1.4 Efecto FV en el CdS y su Uso como Capa Ventana

La película delgada en que se centra este trabajo de tesis es de sulfuro de cadmio. El CdS es la llamada capa ventana y está depositada sobre el sustrato, que es un óxido transparente, como se dijo anteriormente. En resumen, la función del CdS en la celda solar con la capa absorbidora de CdTe es la de formar un diodo en el cual el CdTe absorbe los fotones de luz, los cuales provocan el movimiento de electrones en el CdTe. Tales electrones son los que al salir por el contacto óhmico constituyen la corriente eléctrica generada. Más abajo se detalla la importante función del CdS en la celda solar y su interacción con el CdTe.

De acuerdo a Shirland (1965), el efecto fotovoltaico en el CdS fue descubierto por Donald C. Reynolds en el Laboratorio de Investigación Aeroespacial de la Fuerza Aérea en 1954. Más adelante, en 1955, el concepto de celda solar de película delgada de CdS fue propuesto por Allan Carlson, cuyo grupo demostró su viabilidad en el año 1955. La celda solar en base a CdS que hicieron fue de CdS/Cu₂S. Era un dispositivo que tenía un sustrato, una capa policristalina de CdS, una capa de barrera, un contacto superior, cables, y una protección para la barrera. Los componentes esenciales eran la película de CdS y la capa de barrera. Era una configuración de pared frontal, donde la entrada de la luz era por el lado opuesto al que estaba el CdS. La investigación de este tipo de celda de CdS continuó, y, de hecho, se llegó a producir para aplicaciones en el espacio por la NASA, hasta principios de 1970s debido a que presentaban un alto grado de degradación con el tiempo.

La celda solar con CdS como capa ventana y CdTe como absorbidor más eficiente de que se tiene documentación hasta la fecha fue fabricada por Wu (2001). Se trata de una celda policristalina CTO/ZTO/CdS/CdTe con una eficiencia total confirmada por NREL del 16.5% en un área de 1.032 cm². Teniéndose un voltaje de circuito abierto (V_{oc}) de 845.0 mV, una densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}) de 25.88 mA/cm² y un factor de llenado (FF) de 75.51%. El CdS fue depositado por baño químico (CDB) y el CdTe por sublimación en espacio cercano CSS a temperaturas entre 570 y 625 °C durante 3-5 minutos en una atmósfera de mezcla de oxígeno y helio. Seguido de un tratamiento térmico a 400-430 °C durante 15 minutos con vapor CdCl₂. El contacto de trasero se hizo de CuTe: HgTe dopado pasta de grafito, seguido por una capa de pasta de Ag.

La capa ventana o buffer que forma el CdS es la parte n de la celda solar, mientras que el CdTe es la

parte p, o positiva. El CdS tiene una fuerte tendencia a ser un semiconductor del tipo n por lo que no es necesario doparlo para su uso en celdas solares. Como señala Burgelman (2006, p. 283-284), la capa ventana/buffer de CdS tiene que llenar varios requerimientos que se mencionan a continuación.

Cumple una función cristalográfica y morfológica debido a que sirve como base para el crecimiento del absorbedor, el CdTe en el caso con el CdS. Por lo que el CdS debería ser más bien grueso y tener granos grandes. También, dicha capa debería ser compacta, debido a que huecos o material por depositarse en el sustrato pueden causar una derivación de corriente (usándose el término *shunt* muchas veces). Para tal efecto, una mínimo de unas decenas de nm parece ser necesario.

Durante la deposición de CdTe o durante un tratamiento térmico a altas temperaturas después, se presenta una interdifusión con el CdS. El CdS debe ser lo suficientemente grueso para no ser completamente consumido durante tales fenómenos. De hecho dicha interdifusión ocurre en el tratamiento llamado de cloración, que es a base de cloruro de cadmio (CdCl_2).

En cuanto a las propiedades eléctricas y cristalográficas, el desacople que existe entre el CdS y el CdTe da lugar al incremento de los estados de interface con densidad N_i , los cuales pueden afectar el desempeño del dispositivo. Sin embargo, a pesar de la falta del desacople, que es 9.7%, la interfaz muestra un buen comportamiento sin las típicas pérdidas de recombinación asociadas con la unión estados del interfaz.

En dicha interfaz o unión con el CdS y el CdTe, se llegan a formar fases mezcladas de CdTe-CdS. Para el lado del CdTe absorbedor, se forma una fase de CdTe rica en sulfuro, $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$, siendo $x \ll 1$. Además, se forma una fase de CdS rica en telurio, $\text{CdS}_{1-y}\text{Te}_y$, siendo $y \ll 1$, en la capa ventana de CdS. La banda prohibida de las fases mezcladas depende parabólicamente de la composición x o y , teniendo un valor mínimo de 1.40 eV a una composición de 25% (atómica) de CdS en CdTe. Este efecto mueve la eficiencia cuántica del dispositivo a mayores longitudes de onda con valores de unas cuantas decenas de nm. Alrededor de una longitud de onda de 520 nm, la mezcla $\text{CdS}_{1-y}\text{Te}_y$, aumenta la absorción de la capa ventana (lo que constituye una pérdida), y cerca de la longitud de 860 nm, hay un aumento de la absorción debido a la fase $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$, lo que constituye una ganancia. Normalmente, la ganancia en el infrarrojo no compensa la pérdida en la región del verde en el espectro electromagnético.

Como se menciona anteriormente, la absorción óptica por parte de la capa ventana debe evitarse. Por lo que debe ser lo más delgada posible, o un material de una banda prohibida mayor debería escogerse. Sin embargo, la capa de CdS ha sido la mejor para combinarse con el CdTe, a pesar de los intentos de reemplazarla con semiconductores tales como CdZnS, ZnS, ZnSe, SnO₂.

2.2 Deposición y Sustrato

De acuerdo a Escobar (2003), el crecimiento de películas delgadas por métodos que involucran la evaporación se puede dividir en dos fases: nucleación y desarrollo. La nucleación tiene lugar cuando los átomos evaporados llegan a la superficie, o sustrato, y son adsorbidos por ella, llamándose entonces *adátomos* (átomos adsorbidos). El adátomo tiene un tiempo de residencia finito sobre la superficie, durante el cual puede interactuar con otros adátomos y formar un conglomerado estable para ser adsorbidos químicamente a la superficie (liberando calor de condensación). Si no son adsorbidos, los adátomos se reevaporan. Se le conoce como coeficiente de condensación a la probabilidad de que un átomo sea incorporado al sustrato.

Una vez que se inició el proceso de nucleación, continúa el crecimiento por medio de las llamadas islas, que son pequeños núcleos de deposición. Las islas aumentan su tamaño si la tasa de deposición es mayor a la evaporación. A la disminución del número de islas debido a que se llegan a unir se le llama coalescencia. Al ocurrir una coalescencia a gran escala, se llega a formar una capa, que idealmente cubriría toda la superficie. Muchas de las propiedades de las películas delgadas, tales como la recristalización, tamaño de grano y cambios de orientación suceden durante la coalescencia.

En cuanto al sustrato, una buena adhesión de la película a él es obviamente necesaria. Escobar (2003) señala que afecta las propiedades de transporte eléctrico del material, limitando el recorrido de los portadores. Además, el sustrato influye tanto el crecimiento como la orientación de las películas. El sustrato puede ser de materiales diversos tales como vidrio, metales, polímeros, semiconductores, etc.

2.3 CdS depositado por CSS

2.3.1 Introducción

Anteriormente, se describió brevemente el proceso de la técnica de sublimación en espacio cercano (CSS). Ahora se explicará más detalladamente con información relativa al sulfuro de cadmio, apoyándose teóricamente en Mayor (2012) y Cruz-Campa (2009), quienes hicieron investigación de cómo se deposita el telururo de cadmio por medio de un aparato de CSS. Debido a que otros autores como Bosio (2006, p. 267) han explicado que el proceso de deposición de ambos semiconductores es parecido. La Figura 4.1 (ver el Capítulo 4) ilustra los componentes principales de un sistema de CdS.

2.3.2 Consideraciones Generales en la Sublimación y Deposición de CdS por CSS

En la sublimación por espacio cercano, el CdS se sublima a partir de una fuente sólida, ya sea en forma de un blanco o de polvos (Bosio 2006). La deposición de películas de CdS por el método se basa en la disociación reversible de CdS a alta temperatura en un ambiente de gas inerte a una presión en el intervalo 1a 100 mbar. Al disociarse, los átomos de Cd y de S se volatilizan en forma de vapor y se recombinan en la superficie del sustrato, después de depositarse, en forma de una película de CdS. En la siguiente figura (2.3) se ilustra tal fenómeno, así como las temperaturas en las cuales usualmente opera un sistema de CSS. Para la fuente, se tienen temperaturas que varían de 650 a 750 °C, y al sustrato se le calienta entre 480 y 520 °C. Dado que la velocidad de sublimación depende en alto grado de la temperatura de la fuente y la presión del gas en el tubo de reacción (o cámara de depósito), la velocidad de deposición de CdS varía de manera similar. De lo anterior, se puede deducir que los parámetros más críticos del proceso para la deposición de la película de CdS son las temperaturas de deposición del sustrato y de la fuente, y las condiciones ambientales, es decir, el gas, usualmente argón y oxígeno, y la presión en la cámara. El argón actualmente se usa en lugar del helio debido a que también es inerte y puede sustituirlo en el CSS, con la ventaja de que el argón tiene un mucho menor costo y es más abundante.

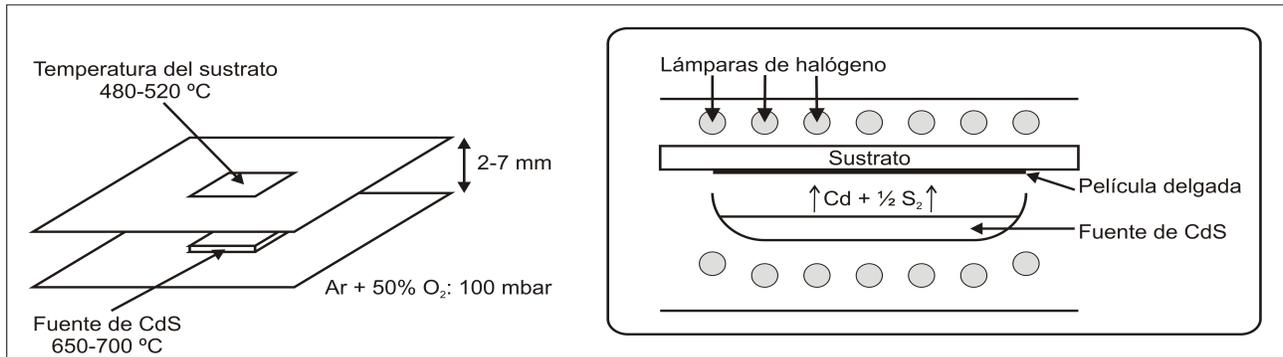
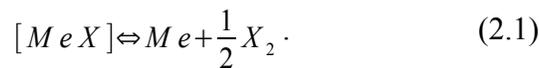
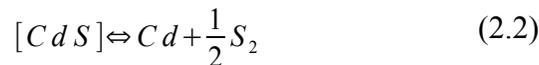


Figura 2.3 Esquema de la deposición de CdS por CSS (Bosio 2006, p. 260).

Goldfinger and Jeunehomme (1963) afirman que investigaciones de espectrometría de masas demostraron que los compuestos binarios IIB(Me)-VIA(X) se descomponen al vaporizarse en el siguiente proceso general:



Por lo tanto, para el caso del sulfuro de cadmio se sublima disociándose en átomos de cadmio y moléculas diatómicas de azufre de acuerdo a la siguiente reacción:



Sin embargo, como señalan Greenwood y Earnshaw (1998, p. 660-661), el sulfuro gaseoso no consiste en solamente moléculas diatómicas. Contiene las moléculas que están en el rango S_n con $2 \leq n \leq 10$, incluyendo las especies con números impares. La concentración real de cada especie depende de la temperatura y presión. En el vapor saturado hasta 600 °C, S_8 (la molécula con ocho átomos de azufre) es la especie más común seguido por S_6 y S_7 . Entre 620 y 720 °C, S_7 y S_6 son ligeramente más numerosas que S_8 pero la concentración de las tres especies cae rápidamente con respecto a los de S_2 , S_3 y S_4 . Por encima de 720 °C, S_2 es la especie predominante.

Por lo tanto, se podrían formar otras moléculas de azufre aparte del S_2 , si ellas interaccionan antes de llegar al sustrato y dependiendo de la temperatura también. Una temperatura de 700 °C en la fuente podría asegurar que los vapores de azufre fueran de S_2 fueran los principales.

2.3.3 Modelo del proceso de CSS para el CdS

Cruz-Campa y Zubia (2009) proponen un modelo que toma en cuenta las separaciones pequeñas y presiones bajas de los sistemas CSS. El modelo proporciona tasa de crecimiento de CdTe, combinando un método simplificado que considera dos casos: crecimiento limitado por difusión y el limitado por sublimación. El modelo propuesto se comparó favorablemente con datos experimentales. Una ilustración de su modelo propuesto, pero modificado para CdS, se presenta a continuación (en la Figura 2.4). Como es de esperarse, el CdS al descomponerse en vapores de Cd y S₂ sube hacia el sustrato que está menos caliente y alrededor del cual hay menor concentración de vapores.

Tomando en cuenta la descripción de tal modelo, la deposición es causada por dos fenómenos principalmente. El primero es la difusión que existe, debido a un gradiente de concentración, entre la fuente y el sustrato. Al evaporarse el material de la fuente, ahí existe mayor concentración de vapor de las especies que se subliman, cadmio y azufre en el caso del CdS, por lo que hay un transporte hacia el sustrato. El segundo caso es limitado por la sublimación del material. Se calculan ambos casos y se considera el mínimo de los dos como una forma práctica de determinar cuál régimen es el dominante, expresado en unidades de espesor del material depositado por unidad de tiempo (m/s en el modelo referido). Matemáticamente se puede expresar como:

$$GR = \text{mínimo} (GR_{\text{dif}}, Gr_{\text{subl}}).$$

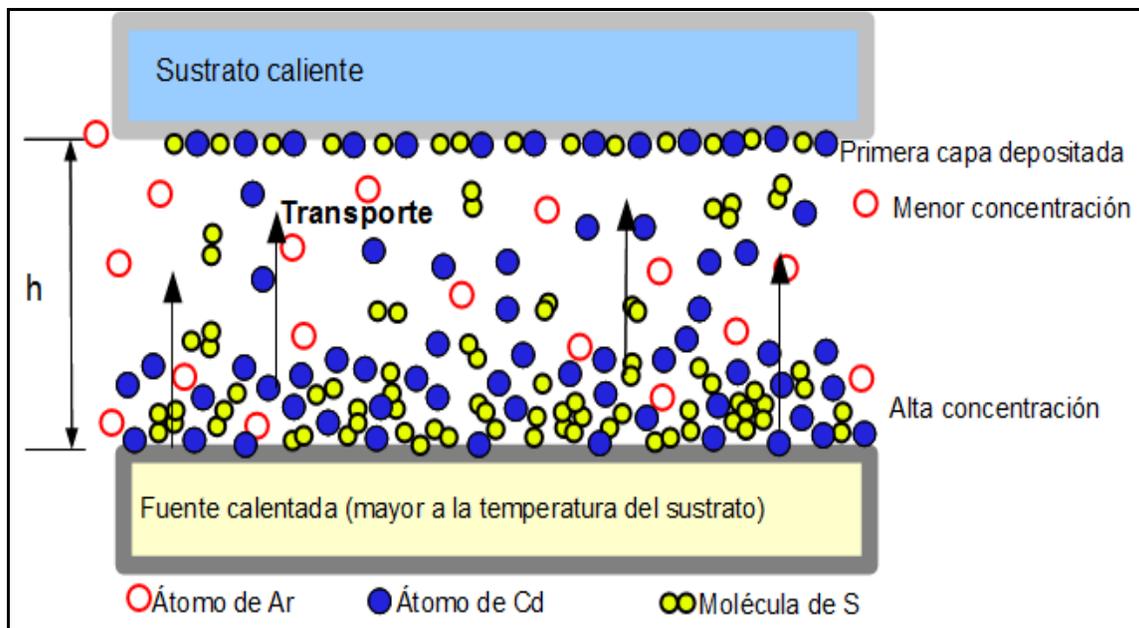


Figura 2.4 Deposición de CdS por CSS

Deposición limitada por difusión

Para un caso deposición CSS limitada por difusión de transporte, se inicia suponiendo que el CdS se sublima estequiométricamente (al igual que el CdTe). En este caso, sólo es necesario derivar el flujo de un componente para conocer el flujo total. El flujo de cadmio en un ambiente predominantemente de helio viene dada por la primera ley de Fick. Dicha ley para una dimensión es:

$$J = -D \frac{\partial \phi}{\partial x}, \quad (2.3)$$

donde J es el flujo de difusión, es decir la cantidad de la sustancia por área y por unidad de tiempo y sus unidades son $\frac{mol}{m^2 s}$; D es el coeficiente de difusión o difusividad en dimensiones tales como $\frac{m^2}{s}$;

ϕ es la concentración volumétrica para mezclas ideales en $\frac{mol}{m^3}$ y x es la posición, en unidades de longitud como m.

Para el modelo mencionado, el flujo de cadmio viene dado por:

$$F_{Cd} = -D_{Cd}^{He} \frac{C_{su}^{Cd} C_{so}^{Cd}}{h}, \quad (2.4)$$

donde C_{su}^{Cd} y C_{so}^{Cd} son las concentraciones de cadmio en el sustrato y en la fuente, respectivamente (m^{-3}); D_{Cd}^{He} es el coeficiente binario de difusión del cadmio en el helio, en $\frac{m^2}{s}$; y h es la separación física entre la fuente y el sustrato (m).

Dichos parámetros se determinan considerando relaciones con la ley general de los gases, las temperaturas, tanto de la fuente como del sustrato y la promedio, las masas molares del cadmio y el gas inerte, la presión de vapor de equilibrio del CdTe y la presión de la cámara. Una vez que todos los parámetros para la ley de Fick se hayan determinado, la tasa de crecimiento, en (m/s) se puede obtener por la siguiente relación:

$$G R_{diff} = \alpha F_{Cd} \frac{m_{CdS}}{\rho_{CdS} N_A}, \quad (2.5)$$

donde α es un parámetro ajustable con valores que van de 0 a 1; m_{CdS} , es la masa molar del CdS (kg/mol); N_A es el número de Avogadro; y ρ_{CdS} es la densidad del CdS (kg/m³).

Obsérvese que entre mayor es la distancia entre la fuente y el sustrato, se deposita menos cantidad de película. En cambio, al tenerse mayor diferencia de temperatura mayor es el flujo del material, F_{Cd} , y, por tanto, la tasa de deposición. Sin embargo, la cantidad que se ponga en la fuente, de acuerdo a las ecuaciones empleados no afecta la tasa de deposición aparentemente. Esto podría reflejarse en el ajuste del parámetro α .

Deposición limitada por sublimación

En el caso de la deposición de CSS limitada por sublimación (es decir, cuando el sistema está limitado por la sublimación y no la difusión), la tasa neta de transporte de masa en el régimen molecular es proporcional a la diferencia de presión de vapor de equilibrio entre la fuente y el sustrato. Suponiendo que todos los átomos que llegan a sustrato se llegan a adherir, la tasa de transporte de masa neta (m/s) viene dada por:

$$G R_{subl} = \left(\frac{m_i}{\rho_i} \right) \frac{\alpha \beta (P_{so}^i T_{so} - P_{su}^i T_{su}) N_A}{\sqrt{\pi m_i R T_{av}}}, \quad (2.6)$$

donde α and β son coeficientes cuyos valores están entre 0 y 1; P_{so}^i y P_{su}^i son las presiones de vapor (Pa) de la sustancia i (CdS en nuestro caso) a ser evaporada en la fuente y el sustrato, respectivamente; m_i representa la masa molar del material de la fuente (kg/mol); R es la constante universal de los gases [J/(kg mol)]; T_{so} , T_{su} , y T_{av} son las temperaturas de la fuente, el sustrato, y su promedio, respectivamente (K); N_A es el número de Avogadro; y ρ_i representa la densidad de la sustancia evaporada (kg/m³).

Podemos observar que en el caso limitado por la sublimación, la distancia entre la fuente y el sustrato no afectaría el proceso. Esto puede suceder cuando la distancia es muy pequeña. Además, el gas inerte tampoco influye. En cambio, la diferencia de temperatura, las presiones de vapor y la densidad del material son las que determinan la tasa de deposición. También es importante

notar que no necesariamente todo el material se depositará en el sustrato, lo cual constituye una variable que desconocemos y que seguramente influye en la deposición. De hecho, el tipo de sustrato puede favorecer una deposición. Para el CdS, ciertos sustratos favorecen su deposición mientras en otros difícilmente se deposita.

2.4 Caracterización del CdS

2.4.1 Introducción

Algunas de las técnicas analíticas que se han aplicado exitosamente a películas delgadas de CdTe y CdS para celdas solares con el fin de investigar su microestructura, microquímica, y las propiedades electrónicas se ponen a continuación de acuerdo al tipo de análisis (McCandless y Site 2003, p. 626):

Morfología y Estructura:

Microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM)

Microscopía electrónica de transmisión (*Transmission Electron Microscopy*, TEM)

Microscopía de fuerza atómica (*Atomic Force Microscopy*, AFM)

Difracción de Rayos X (*X-Ray Diffraction*, XRD)

Composición Química a Granel:

Espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDS)

Difracción de rayos X (*X-Ray Diffraction*, XRD)

Espectroscopia de electrones Auger (*Auger Electron Spectroscopy*, AES)

Espectroscopia de masas de iones secundarios (*Secondary Ion Mass Spectroscopy*, SIMS)

Composición Química de la Superficie:

Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (*X-ray Photoemission Spectroscopy*, XPS)

Difracción de rayo X en ángulo razante (*Glancing Incidence X-Ray Diffraction*, GIXRD)

Propiedades Optoelectrónicas:

Absorción óptica

Elipsometría

Raman

Fotoluminiscencia (*Photoluminescence*, PL)

A continuación solamente se describirán las técnicas que se utilizaron para la caracterización de las películas de sulfuro de cadmio depositadas en nuestro equipo de sublimación en espacio cercano.

2.4.2 SEM

El Microscopio electrónico de barrido, SEM, utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. 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, lo que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas con un gran aumento. Las muestras sometidas bajo esta técnica requieren que estas sean conductoras y pequeñas. Las partes más destacables se ilustran en la figura 2.5.

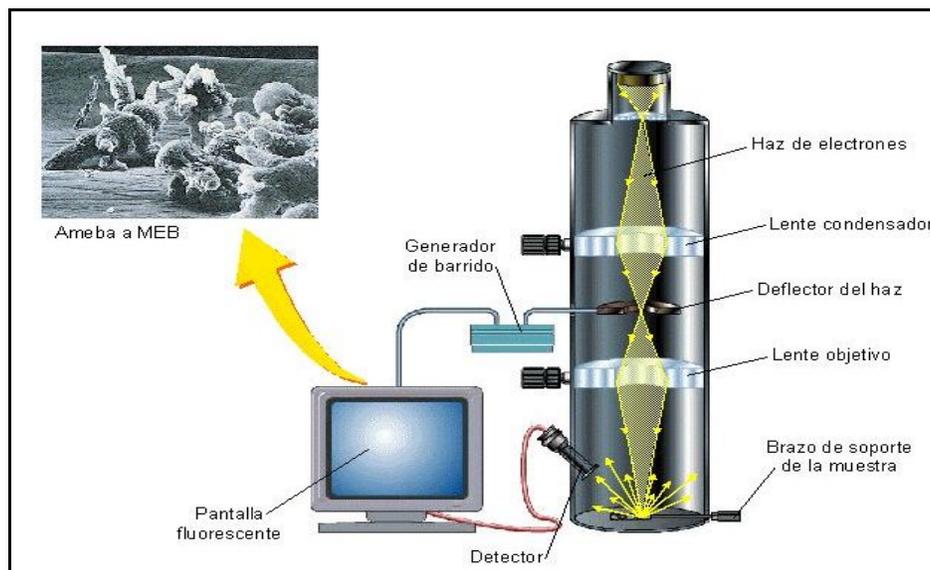


Figura 2.5 Ilustración de un aparato de SEM.

Fuente: <http://inmascg1.blogspot.mx/2012/02/los-atomos-se-pueden-ver.html>

Los tipos de señales producidas por un SEM incluyen los electrones secundarios, electrones retrodispersados (BSE, *back-scattered electrons*), rayos X característicos, luz (catodoluminiscencia) y electrones Auger (Zhang, Li y Kumar 2009, p. 184-186). Detectores de electrones secundarios son comunes en todos los SEM, pero es raro que una sola máquina cuente con detectores para todas las señales posibles. Las señales son el resultado de la interacción del haz de electrones con los átomos en la superficie o cerca de ella de la muestra. De hecho hay cierta penetración del haz de electrones en el material, la cual generalmente se considera de 1 a 5 μm . Una fórmula empírica para saber dicha penetración es:

$$x = \frac{0.1 E_0^{1.5}}{\rho} , \quad (2.7)$$

donde x es la profundidad en m, E_0 es el voltaje de aceleración en keV y ρ es la densidad (g/cm^3) del material bajo observación (Potts, 1987, p. 336).

En el modo de detección más común o estándar, llamado formación de imágenes de electrones secundarios o SEI (*secondary electron imaging*), el SEM puede producir imágenes de muy alta resolución de una superficie de la muestra, revelando detalles menor que 1 nm de tamaño. Debido al haz de electrones muy estrecho, las micrografías SEM tienen una gran profundidad de campo produciendo un aspecto tridimensional característico que resulta útil para entender la estructura de la superficie de una muestra. Esto se ejemplifica por la micrografía de una amiba que se muestra arriba.

Una amplia gama de aumentos es posible, desde alrededor de 10 veces (aproximadamente equivalente a la de una potente lupa) a más de 500,000 veces, alrededor de 250 veces el límite de aumento de los mejores microscopios ópticos.

Los electrones retrodispersados son los electrones de haz que se reflejan en la muestra por la dispersión elástica. La intensidad de su señal aumenta con el incremento del número atómico (Z) y no reporta cambios significativos al incrementarse el voltaje de aceleración y son afectados por características por debajo de la superficie de la muestra (Zhang, Li y Kumar 2009, p. 187-188). Se utilizan a menudo en el análisis con SEM junto con los espectros a partir de los rayos X característicos. Debido a que la intensidad de la señal de los electrones retrodispersados está fuertemente relacionada con el número atómico de la muestra, las imágenes BSE pueden proporcionar información sobre la distribución de los diferentes elementos en la muestra. Los rayos X

característicos se emiten cuando el haz de electrones elimina un electrón de la capa interna de la muestra, causando un electrón de energía más alta llene la vacancia que había dejado el electrón eliminado en dicha capa interna y la liberación de energía. Estos rayos X característicos se utilizan para identificar la composición y medir la abundancia de elementos en la muestra.

2.4.3 AFM

El Microscopio de fuerza atómica (AFM, a veces también llamado *scanning force microscopy*, SFM)) es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los piconewtons (10^{-12} N). Al rastrear una muestra, es capaz de registrar continuamente su topografía mediante una punta afilada de forma piramidal o cónica. La punta va acoplada a palanca microscópica muy flexible de sólo unos 200 μm . En forma muy simplificada, las partes principales de un AFM son la punta, que está en voladizo, un escáner piezoeléctrico, fotodiodos, un láser y un sistema electrónico de detección y respuesta. Esto se ilustra a continuación.

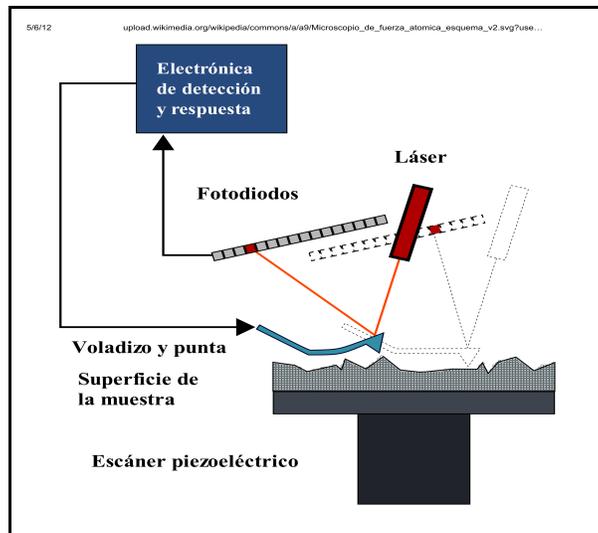


Figura 2.6 Diagrama de un microscopio de fuerza atómica. Fuente: http://es.wikipedia.org/wiki/Microscopio_de_fuerza_atómica

La técnica por AFM es un tipo muy alta resolución de la microscopía de barrido por sonda, con una resolución demostrada del orden de fracciones de un nanómetro; esto es más de 1,000 veces mejor que el límite de difracción óptica. La información es recogida al "sentir" la superficie con una sonda mecánica. Los elementos piezoeléctricos que facilitan movimientos que son pequeños, pero exactos y

precisos (comandados por el sistema electrónico) hacer posible un análisis muy preciso. En algunas variaciones, potenciales eléctricos también pueden ser escaneados basados en sondas conductoras en voladizo.

Su precursor fue el microscopio de efecto túnel (*scanning tunneling microscope*, STM). Este fue desarrollado por Gerd Binnig y Heinrich Rohrer, en la década de 1980 en IBM en Zurich. La creación de la técnica de STM les valió el Premio Nobel de Física en 1986. Binnig, Quate y Gerber inventaron el primer microscopio de fuerza atómica en 1986. El primer microscopio de fuerza atómica disponibles en el mercado fue introducido en 1989. El AFM es una de las herramientas más importantes para la formación de imágenes, y medir y manipular la materia a escala nanométrica.

A continuación, se hace una breve descripción del principio de operación de un STM, así como la de un AFM, que realizaron Binnig y Quate (1986) por medio de la siguiente figura. La punta sigue el contorno B, en un caso para mantener la constante corriente de túnel (STM) y en la otra para mantener una fuerza constante entre la punta y la muestra (*sample* en la figura). Para el AFM, la punta puede ser aislante o conductora). El mismo STM puede percibir fuerzas cuando una fuerza periódica sobre la adátomo A varía su posición en el espacio y modula la corriente túnel en el STM. La fuerza puede provenir de un voltaje de corriente alterna en la punta, o de un campo magnético aplicado externamente para adátomos con un momento magnético.

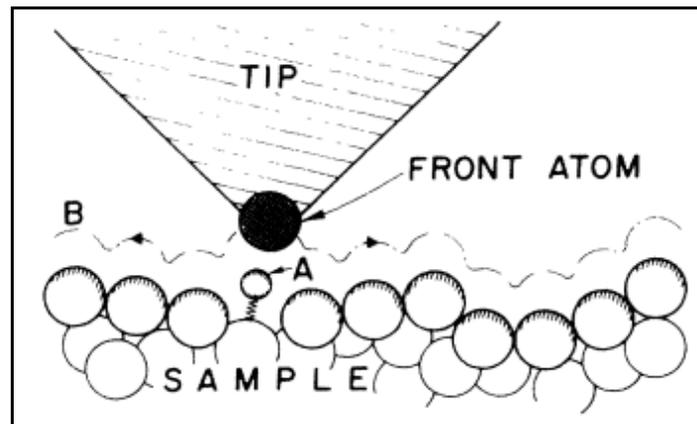


Figura 2.7 Ilustración del principio de operación del STM y AFM (Binnig y Quate 1986).

2.4.4 XRD

Algunas de las técnicas analíticas que se han aplicado a películas delgadas de CdTe y CdS para celdas

La técnica de análisis referida tradicionalmente por muchos investigadores en ciencias de materiales como XRD (*X-Ray Diffraction*, XRD), traducida al español como difracción de rayos X, actualmente tiende a ser llamada cristalografía de rayos X (*X-ray crystallography*). La cristalografía de rayos X es un método de determinar la disposición de los átomos dentro de un cristal, en el que un haz de rayos X golpea un cristal y hace que el haz de luz que se extienda en muchas direcciones específicas. A partir de los ángulos e intensidades de estos haces difractados, se puede producir una imagen tridimensional de la densidad de electrones dentro del cristal. De esta densidad de electrones, las posiciones medias de los átomos en el cristal pueden ser determinadas, así como sus enlaces químicos, orden cristalino, orientación y tamaño de cristal. Además, la estructura determinada por un análisis de XRD, puede revelar otra información sobre el material como la textura, la conductividad eléctrica, la expansión térmica y la dureza, ya que estas propiedades difieren en cada una de las direcciones del cristal (Zhang, Li y Kumar 2009, p. 142).

En una medida de difracción de rayos X, el cristal está montado sobre un goniómetro y gradualmente girado mientras se bombardea con rayos X, produciendo un patrón de difracción de puntos espaciados regularmente conocidos como reflexiones. Las imágenes bidimensionales tomadas en diferentes rotaciones se convierten en un modelo tridimensional de la densidad de electrones dentro del cristal mediante el método matemático de transformadas de Fourier, combinados con los datos químicos conocidos para la muestra. Pueden ocurrir errores de poca resolución (borroso) o incluso pueden resultar si los cristales son demasiado pequeños, o no lo suficientemente uniformes en su composición interna.

Para los métodos de difracción de rayos X, se utiliza la dispersión elástica, en la cual los rayos X dispersados tienen la misma longitud de onda que la que tienen a la entrada. La principal característica de que aprovecha esta técnica son las propiedades periódicas que los cristales tienen. Los cristales son líneas regulares de átomos, y los rayos X son ondas de radiación electromagnética, las cuales se hacen incidir en los cristales. Los átomos dispersan las ondas de los rayos X, principalmente a través de los electrones de los átomos. Así como una ola del mar al golpea un faro

produce ondas circulares secundarias que emanan desde el faro, así un rayo X golpeando un electrón produce ondas esféricas secundarias que emanan del electrón. Este fenómeno se conoce como dispersión elástica, y el electrón se conoce como el dispersor. Una serie regular de dispersores produce una matriz regular de ondas esféricas. A pesar de estas ondas se anulan entre sí en la mayoría de las direcciones a través de la interferencia destructiva, se suman de manera constructiva en una serie de instrucciones específicas, determinadas por la ley de Bragg:

$$2d \sin \theta = n \lambda, \quad (2.8)$$

donde d es el espaciamiento entre planos de difracción, θ es el ángulo de incidencia, n es cualquier número entero, y λ es la longitud de onda del haz. Estas direcciones específicas aparecen como manchas en el patrón de difracción y se llaman reflexiones. Así, la difracción de rayos X es el resultado de de una onda electromagnética de rayos X que incide sobre una matriz regular de dispersores (la disposición repetitiva de átomos dentro del cristal).

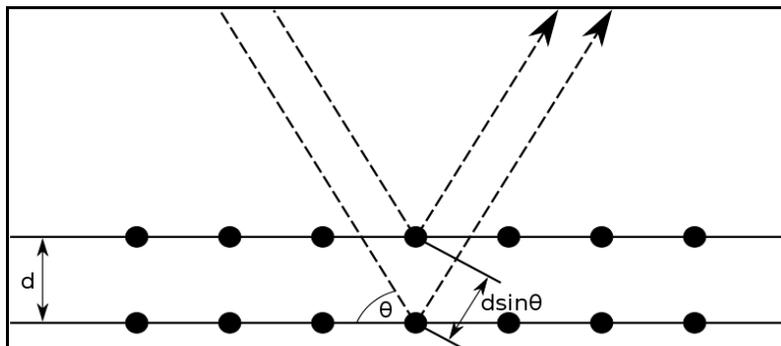


Figura 2.8 Difracción de Bragg. Fuente: <http://en.wikipedia.org/wiki/File:BraggPlaneDiffraction.svg>

La figura 2.8 sirve para explicar la condición de Bragg en una forma intuitiva. Dos rayos de longitud de onda y fase idénticas se aproximan a un sólido cristalino, y son dispersados por dos átomos diferentes (y en planos diferentes) dentro del cristal. El haz inferior atraviesa un tramo extra cuantificado como $2d \sin \theta$. La interferencia constructiva se produce cuando esta longitud es igual a un múltiplo entero de la longitud de onda de la radiación, $n\lambda$.

Para producir los rayos X monocromáticos en sistemas pequeños los electrones arrancados por calentamiento en un cátodo y acelerados a través de un fuerte potencial eléctrico de alrededor de 50 kV. Al haber alcanzado una velocidad alta, los electrones chocan con una placa de metal, emitiendo

radiación de *Bremsstrahlung* de espectro continuo y algunas líneas espectrales fuertes correspondiente a la excitación de electrones en orbitas interiores del metal. El metal más utilizado es el cobre, el cual tiene una alta conductividad térmica y produce fuertes líneas K_{α} , y K_{β} . La línea K_{β} se suprime a veces con una delgada lámina de níquel (aproximadamente de 10 micras). De hecho, la radiación, con una longitud de onda de 1.54 Å, es la más usada en el análisis XRD. Su longitud de onda es comparable a la distancia atómica en un cristal.

Un factor de forma se utiliza en difracción de rayos X y la cristalografía para correlacionar el tamaño de las partículas sub-micrómetros, es decir cristalitos, en un sólido a la ampliación de un pico en un patrón de difracción. Es usual usar la ecuación de Debye-Scherrer para hacer una estimación del denominado tamaño de cristal. Esta ecuación es (Toyama et al. 2006 y Sastré-Hernández 2009, p. 39):

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad , \quad (2.9)$$

donde K es el factor de forma, λ es la longitud de onda de rayos X, β es el ensanchamiento de línea en la mitad de la intensidad máxima (FWHM) en radianes, y θ es el ángulo de Bragg; D es el tamaño medio de la red cristalina, que puede ser menor o igual al tamaño de grano. El factor de forma es adimensional y tiene un valor típico que varía de 0.9 a 1, de acuerdo a la forma real del cristalito. Usualmente conocido como el tamaño de cristal. La ecuación de Scherrer se limita a las partículas a escala nanométrica. No es aplicable a los granos más grandes de aproximadamente 0.1 micras. Para mayor información al respecto se puede consultar a Barret y Massalski (1980).

Otra información importante sobre la estructura de películas policristalinas que se puede obtener del análisis de XRD es la orientación preferencial. De acuerdo a Kim y Chun (1980), la orientación preferida de un plano de cristal determinado (hkl) en una película policristalina se puede describir por el método de Harris (Barret y Massalski 1980, p. 204-205). mediante la expresión:

$$C_i = \frac{\frac{I_i}{I_{0i}}}{\left(\frac{1}{N}\right) \sum_{i=1}^N \frac{I_i}{I_{0i}}} \quad , \quad (2.10)$$

donde C_i es el coeficiente de textura del plano (hkl), I_i es la intensidad medida, I_o es la

intensidad de la norma ASTM del polvo correspondiente y N es el número de reflexiones. En la ecuación se puede deducir que para una muestra de polvo distribuido al azar el coeficiente de textura de cada plano de cristal es la unidad, mientras que para el crecimiento preferido el C_i de cada plano de cristal se desvía de la unidad.

La desviación estándar uno de los valores de C_i de la condición en polvo es (Kim y Chun 1980):

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (C_i)^2 - 1} \quad (2.11)$$

2.4.5 Absorción Óptica

En física, la absorción de radiación electromagnética es la manera por la cual se toma la energía de un fotón por la materia, por lo general los electrones de un átomo la realizan. Así, la energía electromagnética se transforma en otras formas de energía, por ejemplo, al calor. La absorción de la luz durante la propagación de ondas a menudo se denomina atenuación. Cuando dicha absorción se encuentra en el rango de la luz visible, se le conoce como absorción óptica. Por lo general, la absorción de las ondas no depende de su intensidad (absorción lineal), aunque en determinadas condiciones (por lo general, en la óptica), el medio cambia su transparencia en dependencia con la intensidad de las ondas que atraviesan, y la absorción saturable (o absorción no lineal) se produce.

En la óptica, la ley de Beer-Lambert, también conocida como la ley de Beer o la ley de Lambert-Beer o la ley de Beer-Lambert-Bouguer, relaciona la absorción de la luz a las propiedades del material a través del cual la luz se desplaza. La ley indica que existe una dependencia logarítmica entre la transmisión (o transmisividad), T , de la luz a través de una sustancia y el producto del coeficiente de absorción de la sustancia, α , y la distancia que la luz viaja a través del material (es decir, el longitud de la trayectoria), l . El coeficiente de absorción puede, a su vez, ser escrito como un producto de cualquiera de una absortividad molar (coeficiente de extinción) del absorbente, ϵ , y la concentración c molar de absorción de especies en el material, o una sección transversal de absorción, σ , y el (número) de densidad N' de los absorbentes. La figura 2.9 ilustra tal concepto.

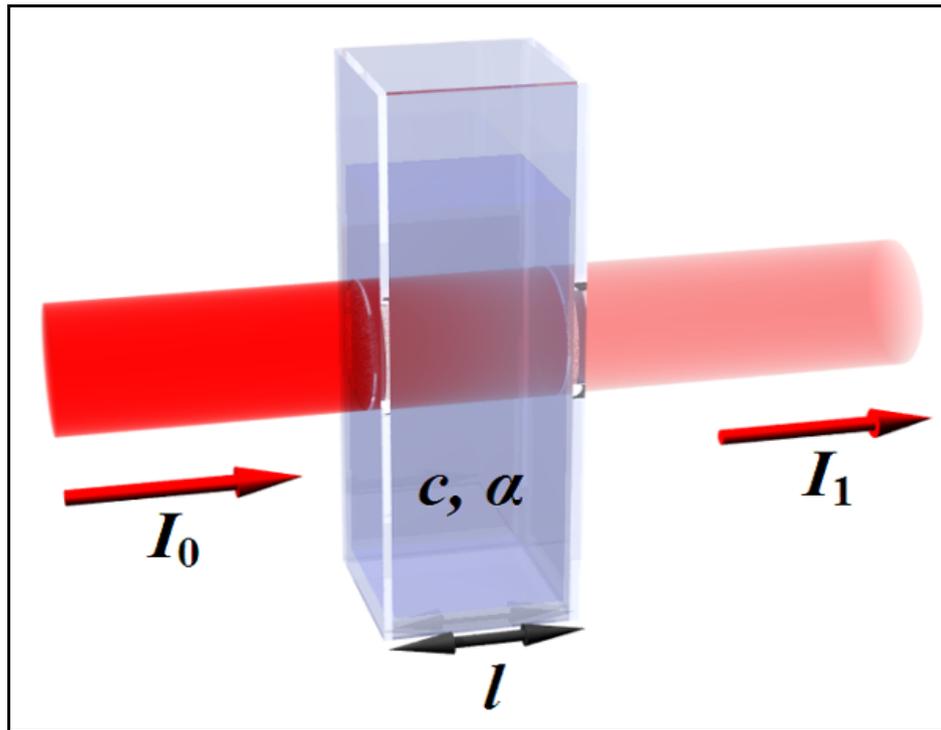


Figura 2.9 Diagrama de Beer-Lambert absorción de un haz de luz a medida que viaja a través de una cubeta de ancho l . Fuente: http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/04/Beer_lambert.png

Para los líquidos, estas relaciones se suelen escribir como:

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\alpha l} \quad (2.12)$$

Mientras que para los gases, y en particular entre los físicos y para la espectroscopia y espectrofotometría, se escriben normalmente como:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha l} \quad (2.13)$$

En las anteriores ecuaciones, I_0 e I son las intensidades de la luz incidente y de la luz transmitida, respectivamente; y α y α' son los coeficientes de absorción para líquidos y para gases, respectivamente.

La transmisión (transmisividad o transmitancia) se expresa en términos de una absorbancia que, para los líquidos, se puede definir como:

$$A' = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (2.14)$$

Mientras que, para los gases, generalmente se define como

$$A = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (2.15)$$

Esto implica que la absorbancia se hace lineal con el coeficiente de absorción:

$$A' = \alpha' l \quad (2.16)$$

y

$$A = \alpha l. \quad (2.17)$$

Zhan, Li y Kumar (2009, p. 259-260) señalan que estas relaciones son válidas sólo a bajas concentraciones, donde $\alpha' = \epsilon c$.

En las mediciones de transmisión de película delgada, usualmente se emplean equipos de espectroscopia ultravioleta-visible (UV/VIS). UV/VIS o espectrofotometría ultravioleta-visible es una espectroscopia de fotones y una espectrofotometría. Utiliza radiación electromagnética (luz) de las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético.

Finalmente, existe otra relación que es importante considerar en películas delgadas. Se trata de la relación entre el coeficiente de absorción y la brecha de energía de un semiconductor de película policristalina. Se hace una aproximación a la relación establecida por Tauc. La ecuación Tauc establece que

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m. \quad (2.18)$$

Donde A es la constante óptica, α es el coeficiente de absorción, E_g es la brecha de banda óptica, es la h constante de Planck ($4.135667516 \times 10^{-15}$ eV s), es ν la frecuencia y el valor de m es 1/2 para las transiciones directas y 2 para las transiciones indirectas (Slav 2011).

CAPÍTULO 3. Celdas Solares de CdS/CdTe y su Caracterización

3.1 Celdas Solares de CdS/CdTe

3.1.1 Principios de Celdas Solares

La conversión de energía fotovoltaica en las celdas solares se compone de dos pasos esenciales. En primer lugar, la absorción de la luz genera un par electrón-hueco. Dicho electrón y el hueco son separados por la estructura del dispositivo continuamente. De tal forma de que los electrones van a la terminal negativa y los huecos a la positiva, originándose la generación de energía eléctrica (Markvart 2005, p. 6).

Las celdas solares eficientes actualmente se basan en materiales semiconductores y constan de una unión creada entre dos materiales semiconductores diferentes o un mismo material, pero con dopaje diferente, uno dopado de tipo N y otro de tipo P. Un material de dopado N tiene abundancia de electrones y un material de dopado P tiene más huecos. Al realizarse la unión P-N, los niveles de Fermi son forzados a coincidir en la interfase que dan lugar a una banda de flexión. Físicamente hay una difusión de los electrones del semiconductor N al P y casi instantáneamente se crea un equilibrio eléctrico en la interfase, de tal forma que se crea una zona llamada de agotamiento; llamada así porque ya no hay espacio para movilizar más cargas ahí. La capa de agotamiento queda ionizada con cargas negativas del lado P y, por lo tanto, con cargas positivas del lado N. En la capa de agotamiento prácticamente no hay cargas en movimiento. Sobre la región de agotamiento hay un campo eléctrico que afectará a la estructura de bandas y es esencial para la separación de cargas. Ver la Figura 3.1.

Cuando la celda se ilumina con luz, un flujo de fotones golpea el material. Algunos de los fotones son reflejados y algunos otros atraviesa todo el dispositivo y no sirven de nada. Pero una parte de los fotones se absorbe en el material y si la longitud de onda es lo suficientemente corta, es decir, la energía es mayor que la brecha de energía, un par electrón-hueco se genera. Si los portadores de carga pueden difundirse a la capa de agotamiento y se recombinan, existe una alta probabilidad de que sean separados por el campo eléctrico y se recojan mediante unos contactos metálicos y fluyan por una carga externa. Así, la energía de la luz es convertida en una energía potencial cuando el fotón es absorbido. Si los portadores de carga son separados en la unión, dan lugar a una tensión y

la radiación electromagnética se han convertido en energía eléctrica (Hellgren 2005).

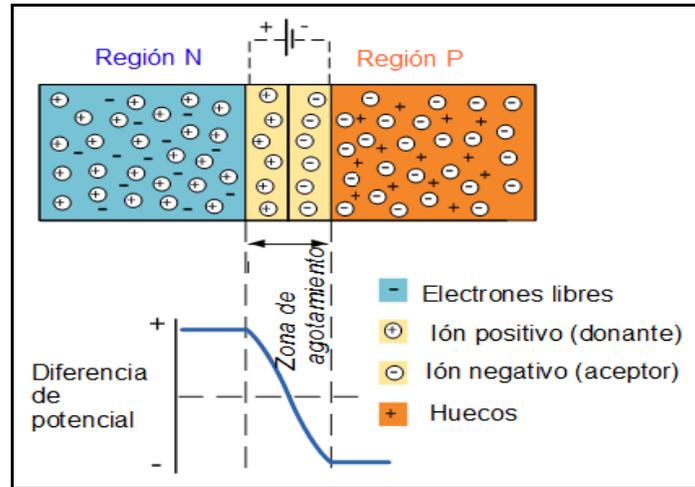


Figura 3.1 Zona de agotamiento. Modificado <http://www.cuer.co.uk/wp-content/uploads/2010/09/diode4.gif>

La figura 3.2 es un diagrama de banda de energía de una unión de semiconductores P-N. Donde E_{G1} and E_{G2} son la brecha de energía de los dos semiconductores diferentes, E_v , E_f y E_c son los niveles de la banda de valencia, de Fermi y de la banda de conducción, respectivamente, y χ_1 y χ_2 son la afinidad electrónica de los materiales. La afinidad electrónica es la energía necesaria para separar un electrón desde la parte inferior de la banda de conducción a un nivel de energía exterior del material. Obsérvese que al ser los materiales diferentes, las brechas de energía y las afinidades electrónicas son diferentes. A tal unión se le llama heterounión, también conocida como heteroestructura.

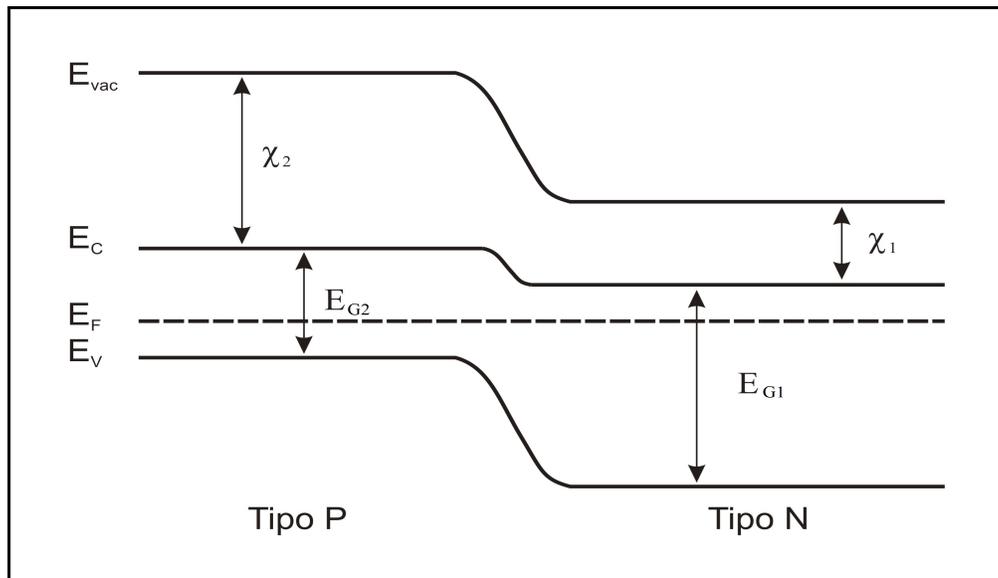


Figura 3.2 Diagrama de bandas de una heterounión P-N. Modificado de Wakeling 2010, p. 5.

3.1.2 Efecto FV en Celdas Solares de CdS/CdTe

En el caso de las celdas solares de película delgada de CdS/CdTe, cuando la luz solar incide, los fotones con energía menor al valor del ancho de la banda prohibida de energía de la capa ventana de CdS (mayor 2.42 eV) son absorbidos por el absorbedor CdTe si tienen una energía mayor a su brecha de energía del (1.47 eV). Esto genera pares electrón-hueco en el CdTe. Estos portadores de carga son separados por el campo eléctrico interno, que se encuentra en la unión p-CdS/n-CdTe, y producen una fotocorriente eléctrica debida a los portadores minoritarios de carga y que es colectada por los contactos frontal del TCO y posterior de una aleación metálica. Esto se ilustra esquemáticamente en el la figura 3.3.

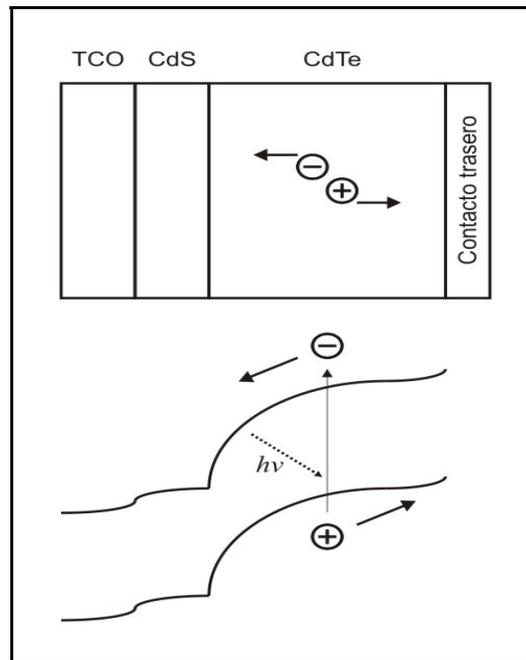


Figura 3.3 Esquema de la estructura y el proceso de conversión FV en una heterounión CdS/CdTe. Modificado de Markvart 2005, p. 6, 8.

Obsérvese que el CdS es el semiconductor tipo N y que el espesor de su es más delgada que la del CdTe, el cual es el semiconductor P. La parte frontal es el CdS, el cual debe de transmitir lo más posible la luz incidente a la capa absorbadora, que es el CdTe, donde prácticamente todos los pares electrón-hueco son producidos. El contacto frontal está formado por un óxido conductor transparente. Estas celdas solares son típicamente unos pocos micrómetros de espesor. El espesor del CdS para una mayor eficiencia se considera que debe ser de alrededor de 100 nm.

3.1.3 Celdas Solares de CdS/CdTe

La estructura esquemática de una celda policristalina de CdTe/CdS solar de película delgada que puede alcanzar altas eficiencias actualmente se muestra en la figura 3.4. La celda está en la configuración de super-estrato, con la luz que viene hacia la unión por debajo y a través del substrato.

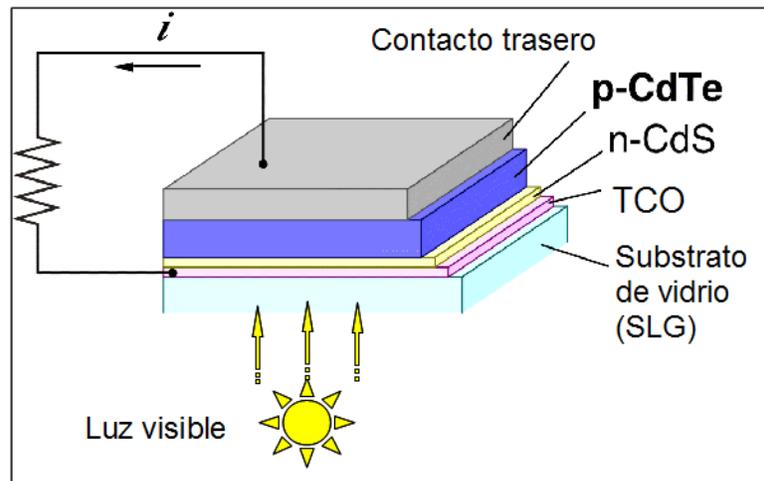


Figura 3.4 Estructura de una celda solar de CdS/CdTe. Modificado de http://www.mtl.kyoto-u.ac.jp/groups/awakura-g/photos/CdTe1_3.gif

A continuación se describen todas las capas que constituyen la celda incluyendo el sustrato (Bosio 2006):

☼ El sustrato puede ser de vidrio de cal sodada (SLG por *soda-lime glass*), el vidrio común de ventana, o puede usarse el vidrio especial libre de álcali. La elección de este último asegura que no haya la difusión de especies contaminantes en las películas que depositadas y permite una mayor libertad en el procesamiento de la celda. Por otra parte, es bastante caro, por lo tanto la investigación orientada a producción a gran escala emplea SLG, a pesar del problema de la difusión de sodio o de potasio y de que tiene una temperatura de menor de reblandecimiento con respecto al libre de álcali.

☼ La capa frontal de contacto se hace comúnmente de un TCO como ITO (óxido de indio y estaño), IFO (óxido de indio dopado con flúor) o FTO (flúor óxido de estaño dopado). En la parte superior de esta capa conductora eléctrica a menudo se deposita unos pocos nanómetros (50-200) de una capa amortiguadora o *buffer* tal como TO (óxido de estaño) puro, ZnO (óxido de zinc) o Ga₂O₃ (óxido de galio). Esta capa tiene la función de una barrera contra la probable difusión de átomos de Na y K. Generalmente, estas capas son más bien resistivas, presentando resistividades eléctricas en el intervalo de 10² a 10⁵ Ω·cm. También son eficaces para evitar un aumento de la corriente de saturación inversa (I_0) de la unión si algunos agujeros (*pinholes*) están presentes en la película muy delgada de CdS posteriormente depositada.

☼ La capa de ventana, que es la película de CdS, representa la parte de tipo N de la unión. En celdas solares de CdTe altamente eficientes, las películas de CdS se depositan ya sea por CSS (CdS:O) o por bombardeo iónico (CdS:F). Con el fin de maximizar la fotocorriente de la celda solar, es necesario minimizar su espesor de la película de CdS y esto es ayudado por la presencia de la capa buffer mencionada entre las CdS y las películas de TCO. Se considera que el espesor de capa de CdS debe estar en el intervalo de 70 a 120 nm.

☼ En celdas solares eficientes de CdTe/CdS, CSS es la técnica que más comúnmente se utiliza para depositar las películas de CdTe, cuyo espesor va de 4 a 7 μm . Este método de deposición es particularmente adecuado para una producción a gran escala, ya que es muy rápido (sólo 1 ó 2 minutos se necesitan). El mejor rendimiento de la celda se obtiene si las películas de CdTe se depositan en una atmósfera oxidante.

☼ Un tratamiento térmico se lleva a cabo habitualmente después de la deposición del CdTe a una temperatura entre 380 y 420 °C en un medio que contiene cloro (por ejemplo con un gas freón que contenga cloro). El tratamiento involucra Cl_2 se ha vuelto común en las celdas de CdTe/CdS, ya que se necesita con el fin de volver a cristalizar las nano-granos, si es que están presentes, y para eliminar los defectos estructurales en el interior de la película de CdTe.

☼ La mayoría de los investigadores hacen el contacto en las películas de CdTe tipo P mediante compuestos de cobre que contienen, como una aleación de Cu-Au, Cu_2Te , ZnTe:Cu o Cu_2S . Se cree que el Cu es necesario hacer un contacto óhmico de tipo P con CdTe. De hecho, el cobre, al difundirse por difusión en el CdTe disminuye su resistividad y durante un tiempo que da un rendimiento más alto en las celdas solares. Por otra parte, las celdas solares CdS/CdTe hechas con los contactos que no contengan cobre se comportan como si tuvieran una alta resistencia en serie. El grupo de investigación de la Universidad de Parma deposita 100 nm de Sb_2Te_3 por medio de sputtering y reporta que se crea un contacto estable y óhmico. En la misma cámara de sputtering, luego se deposita un electrodo metálico de 100 nm de espesor de Mo o W.

3.2 Caracterización de Celdas Solares

La forma usual de caracterizar las celdas solares es por los resultados de la conversión fotovoltaica de luz solar a potencia eléctrica. Las características principales que normalmente se miden son los voltajes de salida de la celda solar, su corriente eléctrica, su factor de llenado (o para algunos conocido como factor de forma), su eficiencia de conversión y su eficiencia cuántica. Por su construcción y funcionamiento eléctrico, a una celda solar se le puede considerar como un diodo.

3.2.1 El Circuito Equivalente

Una celda solar ideal puede ser representada por una fuente de corriente conectada en paralelo con un diodo rectificador. En la oscuridad se comporta como un diodo. Cuando se conecta una carga a través de los terminales, una diferencia de potencial se produce, induciendo una corriente que fluye contra la corriente fotogenerada, I_{ph} . La curva de corriente contra voltaje (I-V) se describe mediante la ecuación de Shockley para una celda solar:

$$I(V) = I_{ph} - I_0 \left(e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right) \quad , \quad (3.1)$$

donde el segundo término es la corriente en la oscuridad y I_0 es la corriente de saturación, I es la corriente a través de la carga, q la carga elemental, k_B es la constante de Boltzmann y V es la tensión sobre la carga. Esto se llama la aproximación de superposición ya que la corriente inversa de un celda iluminada no es la misma que la corriente en oscuridad (Hellgren 2005, p. 22).

En una celda solar real, el circuito eléctrico es algo más complicado. La celda presenta dos tipos de resistencia eléctrica, en serie y en paralelo (resistencias de derivación o *shunt*). La resistencia en serie, R_h es dependiente de la "fricción" del material y los contactos. La resistencia en paralelo, R_{Sh} , se explica por una corriente de fuga y está conectada eléctricamente en paralelo con la fuente de corriente. Idealmente, queremos R_s se aproxime a cero y R_{Sh} a infinito. Cuando se incorporan los efectos de dichas resistencias, la ecuación anterior se modifica como la ecuación (3.2), la cual es la ecuación del diodo con la resistencia parásita:

$$I(V) = I_{ph} - I_0 \left(e^{\frac{q(V+IR_s)}{n k_B T}} - 1 \right) - \frac{V + IR_s}{R_{sh}}, \quad (3.2)$$

donde n es un factor de idealidad, que varía entre 1 y 2. El circuito equivalente se muestra en la figura 3.5. I_{ph} es la corriente foto-generada, o sea, la corriente inducida por la luz, I_D es la corriente del diodo o también llamada la corriente en oscuridad, y V es de la tensión en los bornes.

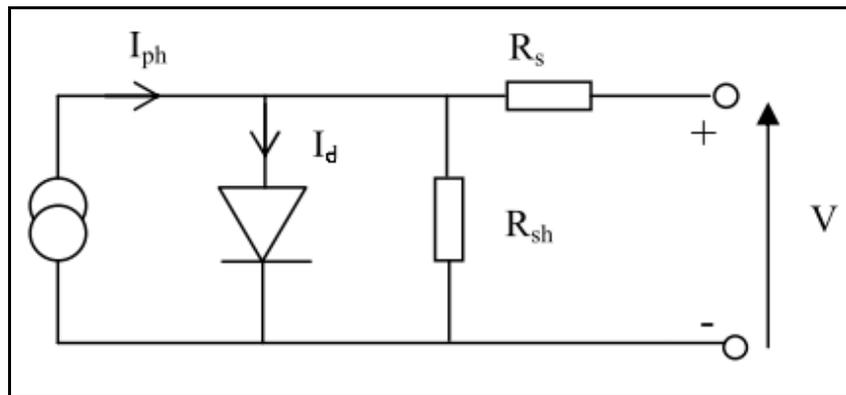


Figura 3.5 Circuito equivalente de una celda solar (Hellgren 2005, p. 23).

3.2.2 Características de las Celdas Solares en la Práctica

Las variables características para una celda solar son la tensión de circuito abierto (V_{oc}), la corriente de corto (I_{sc}), el punto de máxima potencia (V_m , I_m), que son el voltaje y la corriente que proporcionan la máxima potencia. Dos variables importantes son el factor de relleno (o de forma), FF, y la eficiencia, η .

La tensión o voltaje de circuito abierto se define como la tensión en la carga infinita (no hay conexión entre los terminales) y, por definición, no hay circulación de corriente a través del circuito. La corriente de cortocircuito se produce cuando los terminales están directamente conectados entre sí, es decir, ninguna resistencia o carga en el circuito. El punto de máxima potencia, el MPP, es el punto de la curva I-V en el cual el producto de la tensión por la corriente es maximizado. Tales valores se ilustran a continuación.

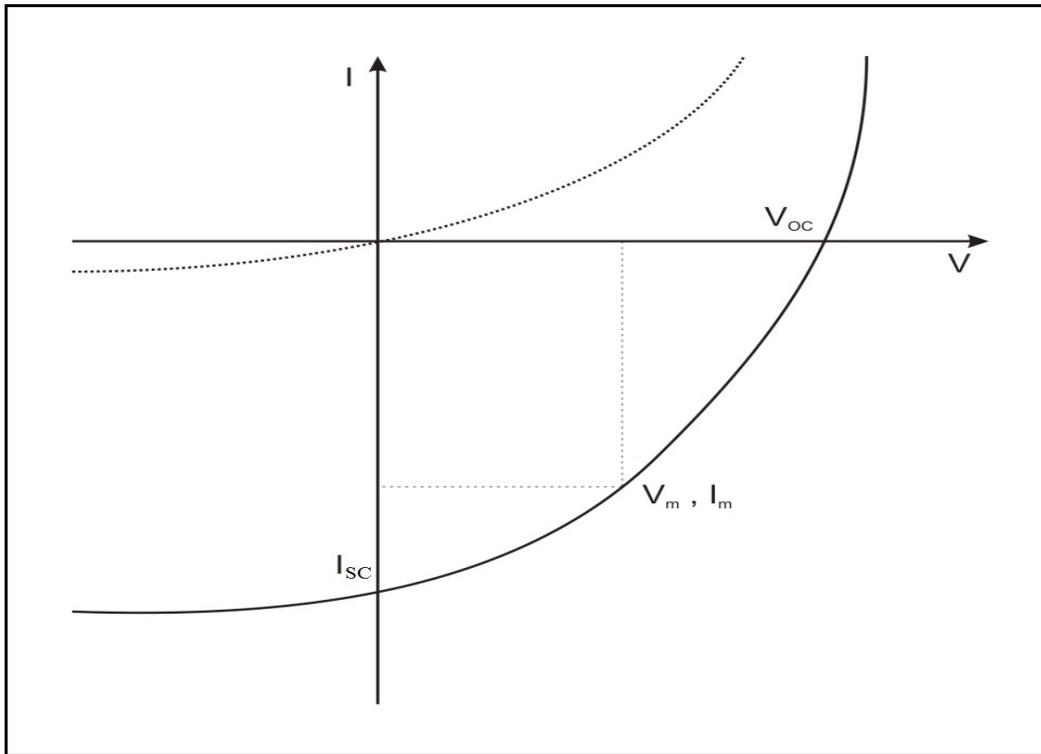


Figura 3.6 Gráfica de las mediciones I-V. Modificado de Wakeling 2010, p. 6.

El factor de forma se define como:

$$FF = \frac{I_m V_m}{I_{SC} V_{OC}} \quad (3.3)$$

El factor de relleno es un número adimensional entre uno y cero que describe la calidad de la celda solar. Una interpretación geométrica es que el FF da la cuadratura de la curva I-V; ahí que denominarlo como factor de forma tiene sentido.

Para una celda solar en la práctica, la eficiencia es de importancia primordial y está dada por:

$$\eta = \frac{P_m}{P_s} = \frac{I_m V_m}{E A} \quad (3.4)$$

donde P_s es la potencia incidente (o la potencia solar), E es la irradiancia solar (o densidad de potencia en W/m^2) y A es el área total de la celda.

3.2.3 STC

Para comparar el rendimiento de conversión energética de diferentes módulos fotovoltaicos se han definido condiciones de prueba estándar, STC (de *Standard Test Conditions*). Estas condiciones definen el desempeño de la celda o el módulo fotovoltaico bajo las siguientes condiciones:

- ☀ Una luz solar incidente de 1000 W/m^2 (100 mW/cm^2).
- ☀ Una temperatura de la celda de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ($77 \text{ }^\circ\text{F}$).
- ☀ Una AM de 1.5 (AM = masa de aire).

La masa de aire determina el impacto de radiación y la combinación espectral de la luz que llega a la superficie terrestre. La figura 3.7 ilustra este concepto. La curva exterior representa el espectro del Sol a las afueras de la atmósfera. La densidad de potencia total es de $1,366 \text{ kW/m}^2$. La curva rellena de color amarillo es el espectro solar normalizado en la superficie de la Tierra, que como ya se mencionó es para una AM1.5, la cual se interpreta como una masa de aire en un ángulo de 37° de la línea horizontal en un día claro. La densidad de potencia total para esta curva es de 1.0 kW/m^2 . La curva discontinua es el espectro de la radiación solar en la posición de la Tierra mediante el modelado del Sol como un radiador de cuerpo negro a 5800 K . Además, en la barra de debajo se ilustra la relación del espectro solar con la visión humana en colores.

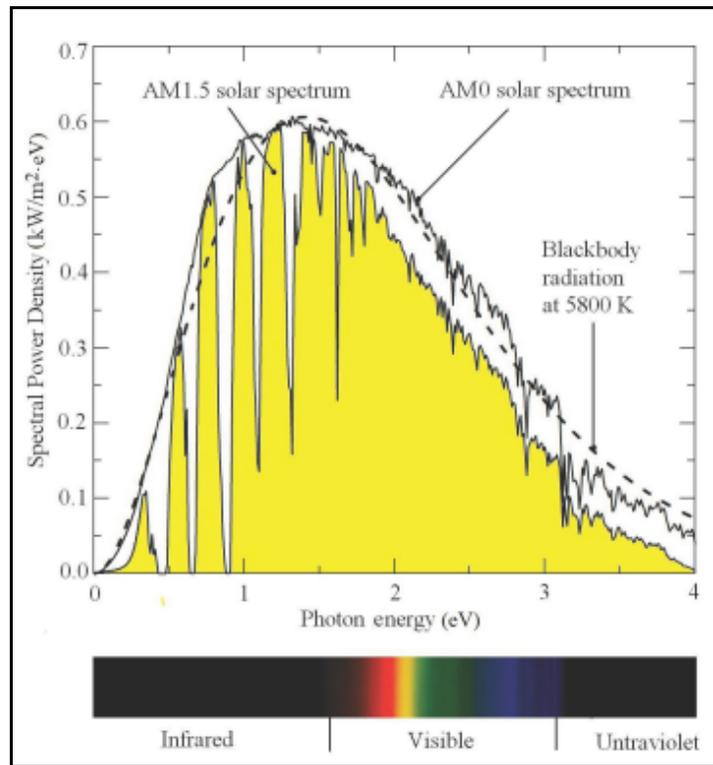


Figura 3.7 Densidad de energía espectral de la radiación solar. (Chen 2011).

3.2.4 Eficiencia Cuántica

La eficiencia cuántica, QE (por sus siglas en inglés como *Quantum Efficiency*) de una celda solar se define como la relación del número de electrones en el circuito externo producido por un fotón incidente de una longitud de onda dada, λ . Así, uno puede definir dos tipos de eficiencia cuántica, una externa e interna (denotado por $EQE(\lambda)$ y $IQE(\lambda)$, respectivamente). Difieren en el tratamiento de los fotones reflejados desde la celda: todos los fotones que inciden en la superficie de la celda se tienen en cuenta en el valor de EQE , pero sólo los fotones que no se reflejan son considerados en el valor de IQE .

Si la eficiencia cuántica interna se sabe, la corriente total fotogenerada está dada por

$$I_{ph} = q \int_{\lambda} \Phi(\lambda) \{1 - R(\lambda)\} IQE(\lambda) d\lambda \quad , \quad (3.5)$$

donde $\Phi(\lambda)$ es el flujo de fotones incidentes en la celda en función de la longitud de onda y $R(\lambda)$ es el

coeficiente de reflexión de la superficie superior. La integración se lleva a cabo sobre toda la longitud de onda, λ , de la luz absorbida por la celda solar. Los valores de la eficiencia cuántica interna y externa se miden para evaluar el rendimiento de una celda solar mediante el uso de filtros de interferencia o monocromadores (Markvart 2005, p. 11-12).

En forma práctica, la eficiencia cuántica externa se puede medir mediante la siguiente expresión (Mendoza 2007, p. 16):

$$EQE = \frac{n_e}{n_{ph}} = \frac{hI}{qP\lambda}, \quad (3.6)$$

donde n_e es la cantidad de electrones generados por n_{ph} , que son los fotones enviados por la fuente luminosa; h es la constante de Planck; I es la corriente medida en el circuito; P es la potencia la radiación luminosa monocromática incidente; y q es la carga elemental.

La figura 3.8 ilustra las mediciones de eficiencia cuántica en dos celdas de CdTe como absorbedor. Obsérvese que los rangos usuales de longitud de onda van de unos 300 a poco más de 900 nm. Entre más cuadrada sea la curva y más altura tenga, mejor es la celda. En este caso, se puede observar que la curva sólida representa a la celda más eficiente.

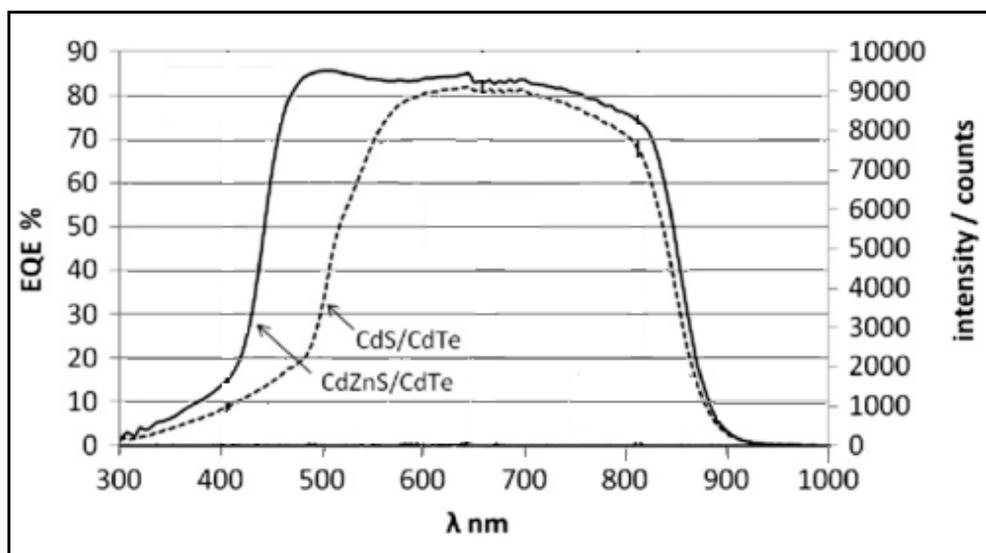


Figura 3.8 Eficiencia cuántica externa. (Modificado de Brooks 2012).

CAPÍTULO 4. Experimentos y Resultados

El presente capítulo contiene información sobre algunas deposiciones de CdS por CSS que se hicieron durante mi trabajo de investigación en el Laboratorio de Celdas Solares en el CIE. Algunas de las películas de CdS fueron utilizadas para producir celdas solares en el mismo laboratorio. También se mencionan algunas caracterizaciones de las películas de CdS y de los dispositivos, usando los equipos con que cuenta este laboratorio, excepto para la caracterización con los equipos de perfilometría, XRD y SEM.

4.1 Condiciones Experimentales y Equipos Utilizados

En las siguientes secciones se dan a conocer las condiciones bajo las cuales se realizaron las deposiciones de CdS por CSS, el proceso de fabricación de la celdas solares, y las características generales de los equipos utilizados para las deposiciones de las películas y los usados para la caracterización de las películas de CdS por un lado y para caracterizar los dispositivos fotovoltaicos por el otro.

4.1.1 Condiciones Experimentales

La deposición del CdS se realizó en el equipo de CSS del Laboratorio de Celdas Solares. Dicho equipo se compone de una cámara de cuarzo, en la cual se hace la deposición del CdS en bajo vacío. El CdS (en forma de polvo o como blanco) se coloca en un crisol de grafito. Sobre el crisol se coloca un trozo de TCO de 3x3 cm, el cual se cubre por un pedazo de grafito cuadrado. El crisol inferior y la tapa son los susceptores de calor para la fuente y el sustrato, respectivamente. El sistema de calentamiento está constituido por lámparas de cuarzo con una potencia total de 4,000 W. Un diagrama del sistema de CdS se presenta en la Figura 4.1, que se pone a continuación. Para mayor información sobre el sistema se puede consultar a Pantoja Enríquez (2003).

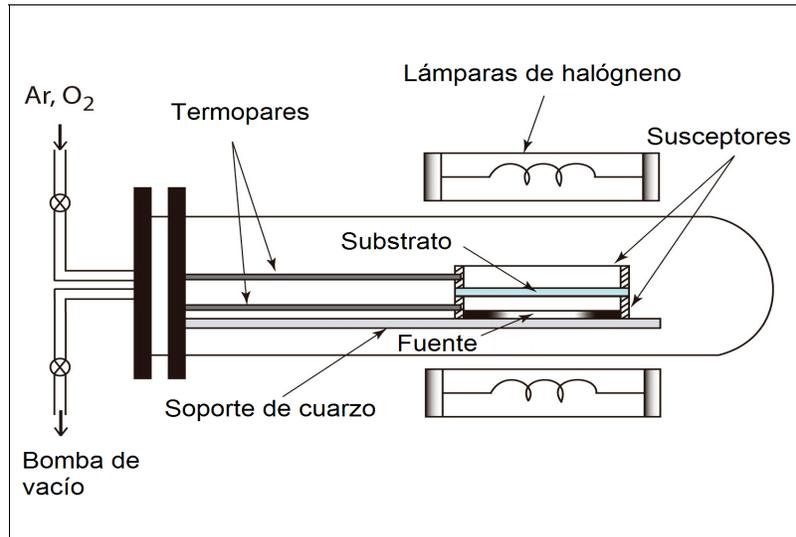


Figura 4.1. Sistema de CdS del Laboratorio de Celdas Solares

Durante los experimentos, la temperatura de la fuente se mantuvo en 600 °C mientras que la temperatura del sustrato estuvo entre 480 y 550 °C. Gas argón de alta pureza (99.998%) fue el único utilizado en la deposición del CdS, el cual fue de 99.99% de pureza. Antes de la entrada del gas de arrastre, se obtuvieron presiones de vacío en un rango de 0.2 a 0.011 mbar. El TCO fue SnO₂:F (FTO), denominado Tec 7, proveniente del fabricante Pilkington. Tiene un espesor de 2.2 mm y un resistencia de hoja de 6 a 8 ohms/cuadro. El TCO fue limpiado con detergente líquido alcalino diluido al 2% (pH de 11.4) en baño de ultrasonido.

4.1.2 Secuencia de Fabricación de las Celdas Solares y Equipos Empleados

Para la fabricación de las celdas solares, la deposición de CdS es seguida por una capa de telururo de cadmio (CdTe) a partir de blanco o polvo con una pureza de 99.99%, la cual se depositó por el mismo sistema de CSS en una ambiente de mezcla de argón y oxígeno al 50% cada uno. Luego se hizo un tratamiento térmico con cloruro de cadmio (CdCl₂) a 400 °C aproximadamente en otro sistema de CSS, dentro de un ambiente de oxígeno y argón. Esto mejora substancialmente el funcionamiento del dispositivo fotovoltaico al aumentar la corriente de corto circuito y la eficiencia; se piensa que la mejora es debida a la recristalización de los granos de CdTe, los cuales se reorganizan y aumentan de tamaño, además de que con la introducción de oxígeno se aumenta el número de portadores de carga tipo p (Bosio et al 2006).

La celda solar queda terminada al depositarse los contactos, que fueron producto de la evaporación térmica de cobre (3 nm de espesor aproximadamente) y oro (30 nm aproximadamente). Se utilizó un sistema de evaporación térmica fabricado por Intercovamex con la designación TE12P. Se evaporaron los metales a una presión aproximada de 3×10^{-5} torr.

El proceso final consistió de un recocido a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 20 minutos. Se ha observado en nuestro laboratorio que este recocido es favorable para la eficiencia de la celda solar. El proceso anteriormente descrito hasta la parte de los contactos traseros se ilustra en la Figura 4.2.

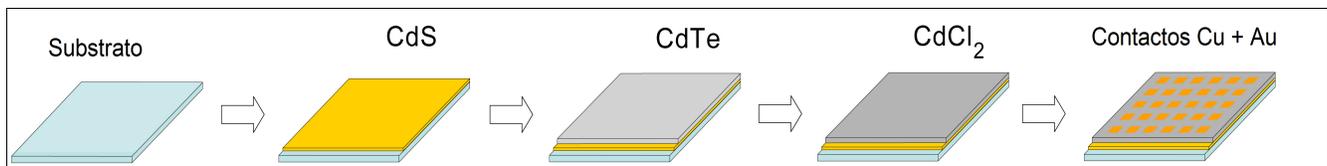


Figura 4.2 Proceso de deposición de CdS y CdTe, cloración y evaporación de contactos traseros

4.1.3 Pruebas y Equipos de Caracterización del CdS

Se hicieron las caracterizaciones de las películas de CdS con los equipos que se mencionan a continuación siguiendo la secuencia en que se hicieron las mediciones generalmente.

1. **Perfilometría.** Se midió el espesor con un perfilómetro Ambios XP-200, el cual cuenta con una resolución mínima de escalón de 1 nm.
2. **Transmitancia.** Se midió la transmitancia (o transmisión) de radiación electromagnética en un rango de 250 a 2,500 nm en un espectrofotómetro Shimadzu modelo UV-3101.
3. **XRD.** Se hizo la medición a un ángulo de 0.5° dentro de un rango de 10 a 70° de 2θ . Se usó un equipo Rigaku DMAX 2200. La potencia de la lámpara de rayos-X es del orden de los 2.2 kW.

4. **AFM.** Se examinaron las muestras con un equipo de AFM de Bruker: Dimension Icon, que tiene una resolución vertical menor a 0.1 nm. Los barridos que se hicieron fueron de 2.5x2.5 μm y 5x5 μm .

5. **SEM.** Se usaron dos microscopios electrónicos de barrido de la marca Hitachi: el SU-1510 y el S-5500. El primero tiene una resolución de electrones secundarios de 3 nm a 30 keV y con un detector de Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva o EDX (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*), que sirve para determinar los elementos químicos presentes en la muestra. El segundo tiene una resolución lateral de 0.4 nm a 30 keV. Con este, se tomaron imágenes a 2keV con ampliificaciones a 50, 60 y 100 mil veces (50kX, 60 kX y 100 kX).

4.1.4 Pruebas y Equipos de Caracterización de los Dispositivos CdS/CdTe

Las celdas solares fueron caracterizadas fundamentalmente sometiéndolas a una prueba I-V. También se hicieron mediciones de eficiencia cuántica. El equipo de I-V tiene un sistema de adquisición de datos, una unidad de fuente y medición eléctricas Keithley 236 y una lámpara de halógeno de 500 W. La irradiancia incidente sobre la celda solar fue de 100 mW/cm^2 . En cuanto al equipo para eficiencia cuántica, los componentes principales son un amplificador y medidor Lock-in SR530 (con una capacidad mínima de lectura de corriente de 500 nA) conectado a un sistema de control y adquisición de datos, un monocromador Oriel modelo 7400, y una fuente de poder de corriente continua. Se usó una lámpara de halógeno además.

4.2 Deposición de CdS

En este apartado, compuesto de dos partes, se describe brevemente que se lograron hacer deposiciones de CdS usando por una parte polvo y por otra un blanco a varias temperaturas y condiciones. Un problema importante fue la falta de uniformidad de las películas. Con la finalidad de mejorarla se hizo el blanco.

4.2.1 Deposición de Películas de CdS

Se pudieron depositar películas de CdS a varias temperaturas del sustrato (580, 500, 530 y 550 °C) y a una sola temperatura de la fuente: 600 °C. Esto último debido a que el equipo difícilmente puede aumentar la temperatura de la fuente más allá de esta cifra. El Ar usado fue de un flujo que varió de un máximo de 65 cc/min. hasta 15 cc/min. Las presiones (medidas con sensores de vacío MKS tipo CEP) variaron de 2.4 hasta 0.8-0.7 mbar, respectivamente. Se encontró que las películas con el menor flujo, fueron más uniformes y con menos huecos. En cuanto al tiempo, se obtuvieron deposiciones desde un minuto hasta casi 20 min. Dentro de los rangos mencionados de estos parámetros, hubo deposición. El espesor de las películas fue de alrededor de 50 nm hasta algunas películas de 3 micras. Aunque hubo deposición de CdS, se observó que faltaba uniformidad en las películas (ver Figura 4.3), por lo que se procedió a elaborar un blanco para lograrla.

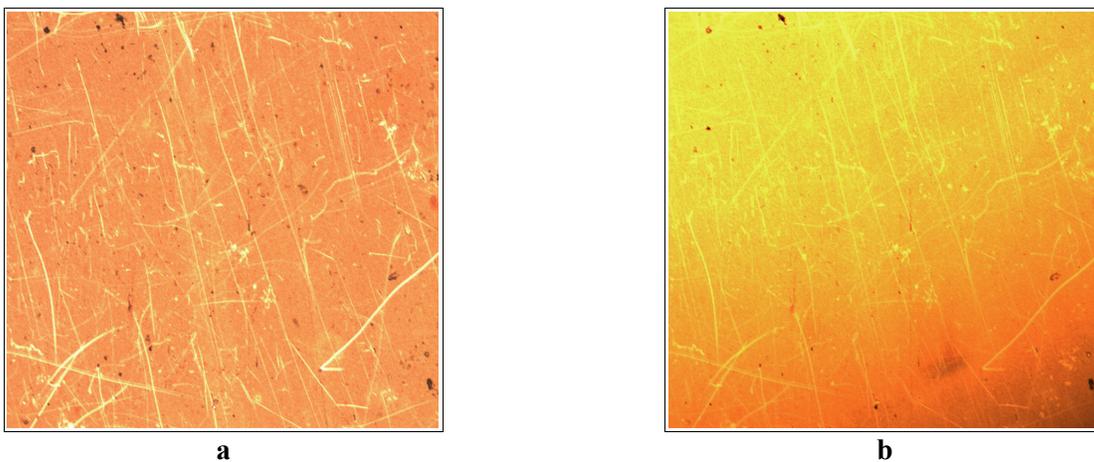


Figura 4.3 Fotos de película de CdS por CSS al microscopio con un aumento de 10x. La figura *a* es con transmisión y *b* con reflexión.

En la Figura 4.3 se puede apreciar que se depositó a través de la superficie del TCO, pero hay

múltiple ralladuras que pueden ser indicio de falta de uniformidad. Esta película de CdS se depositó a una temperatura de 500 y 600 °C en el sustrato y la fuente, respectivamente. El espesor medido fue de alrededor de 100 nm. La fuente fue en forma de polvo. La cantidad puesta de CdS en el crisol no fue mayor de 15 mg.

4.2.2 Deposición de CdS con Blancos

Se formaron blancos cuadrados de CdS sometiendo los polvos en una prensa a una presión entre 300 y 350 kg/cm². En la Figura 4.4, está la foto de un blanco con los troqueles usados. Los blancos se utilizaron para depositar CdS por CSS para lograr una mejor uniformidad en la película. Se hicieron cuadrados para conformarse a la forma del crisol pero los blancos resultaron quebradizos, sobre todo en las esquinas.

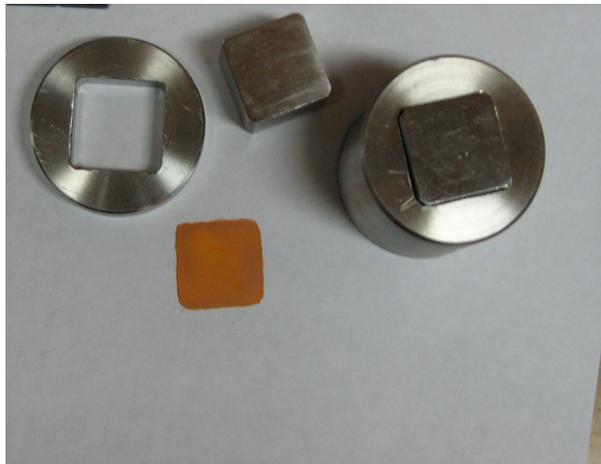


Figura 4.4 Blanco de CdS y troqueles para comprimir los polvos

Aunque la deposición resultaba más lenta, se observó mayor uniformidad en las películas con blanco. La Figura 4.5 ilustra una deposición con blanco. Si se comparan con las fotos de la Figura 4.3, se notan menos defectos en las películas a partir de blancos de CdS. Sin embargo, todavía se notan defectos, y a simple vista se nota que hay más material depositado en las orillas. Estas películas se depositaron a 500 y 600 °C para el sustrato y la fuente, respectivamente. La medición del perfilómetro fue de alrededor de 100 nm.

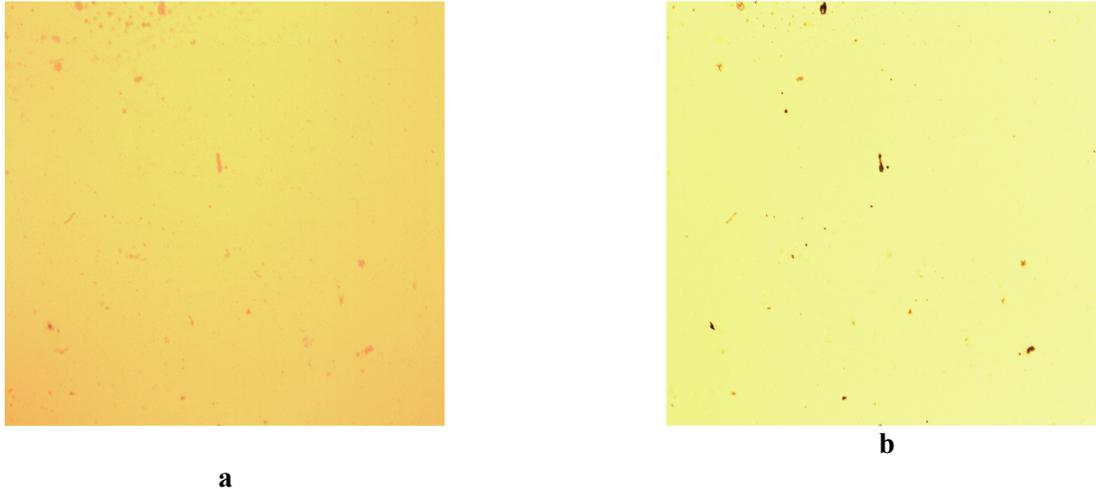


Figura 4.5 Fotos de película de CdS a partir de un blanco por CSS al microscopio con un aumento de 10x. La figura *a* es con transmisión y *b* con reflexión.

4.3 Caracterización de Películas de CdS y Dispositivos

Después de depositar algunas películas de CdS por CSS usando un blanco y otras con polvo, se compararon entre ellas y con película depositada por CBD. Para tal efecto se hicieron cuatro pruebas de caracterización a las películas de CdS y dos pruebas a los dispositivos resultantes de las películas de CdS por CSS.

4.3.1 Transmitancia de películas de CdS

Generalmente se busca una alta transmitancia en la capa del CdS. Así que una de las primeras pruebas que se hacen es el de transmitancia. Se compararon 3 tipos de CdS; una fue depositada por baño químico (CBD) y las otras dos por CSS a 600 y 500 °C en la fuente y en el sustrato, respectivamente. Una de ellas fue depositada usando un blanco de CdS y la otra partiendo de polvo. Las tres películas tenían aproximadamente 100 nm de espesor.

Como se puede ver en la gráfica de la transmitancia de las 3 películas en la Figura 4.6, la película hecha a partir del blanco tuvo la transmitancia más alta, llegando a un máximo de alrededor de 80%. La película por CBD quedó en segundo término y llegó a un máximo de casi 65% en la misma región del espectro electromagnético que la anterior (unos 700 nm). La película por polvo presentó la

transmitancia menor y, a diferencia de las otras dos, su máximo fue alrededor de 1000 nm. Las tres películas presentar una aguda caída de la transmitancia en la longitud de onda de la absorción del CdS, los 512 nm. Sin embargo, se puede notar dos diferencias. Una es que la absorción de la película por polvo fue casi a cero a dicha longitud; la otra es que la película por blanco detuvo la caída de su transmitancia a unos 400 nm.

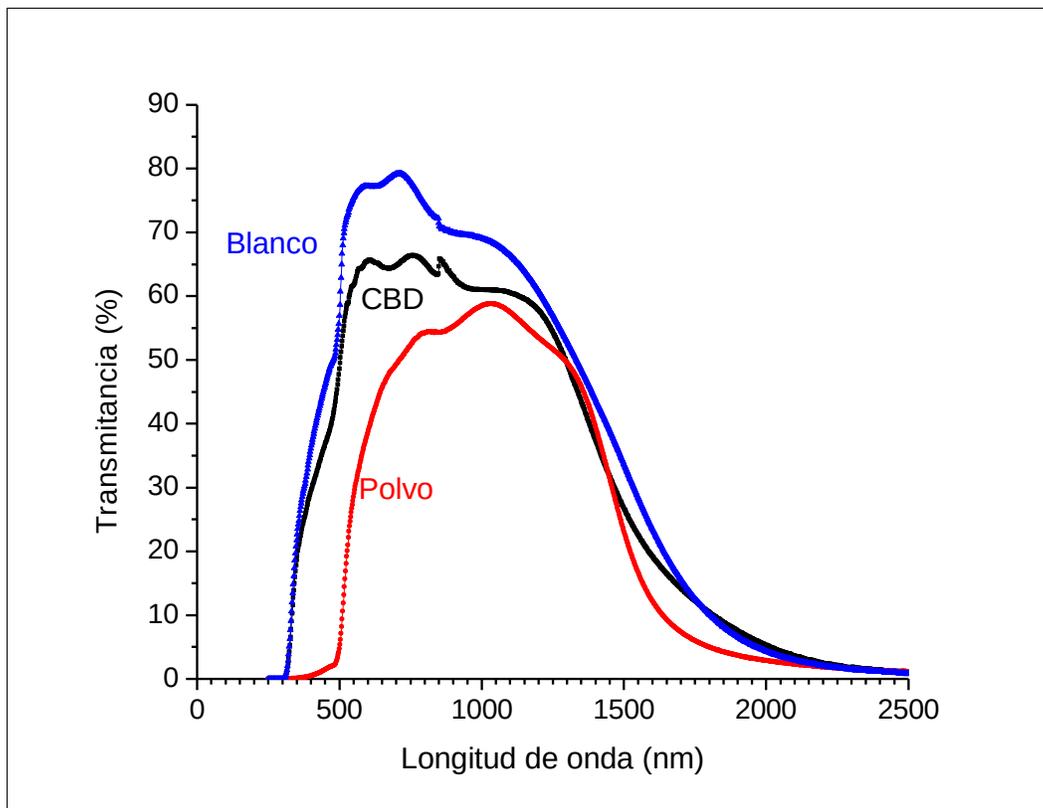


Figura 4.6 Transmitancia de 3 películas de CdS

Se calcularon sus bandas prohibidas usando la ecuación de Tauc (ecuación 2.18). Los valores resultaron bajos: 2.29, 2.36 y 2.39 eV para las películas por CBD, CCS con polvo y con blanco, respectivamente. Para el caso de la película por CBD, dicho valor está más cercano a valores reportados con tal técnica (ver sección 2.1.3); en cambio los valores por CSS están a menos del 3% de un valor bajo reportado para película delgada como es el de 2.42 eV. Para capa ventana entre mayor sea este valor, es mejor.

4.3.2 XRD del CdS

Las películas de CdS depositadas por CSS presentan prácticamente en forma exclusiva la forma hexagonal o greenockita. En nuestras deposiciones de CdS, en la rango de 5 a 70 °C de 2 de XRD se han encontrado seis reflexiones para películas de alrededor de 100 nm. Por ejemplo, en la Figura 4.7 está la gráfica de las reflexiones de dos películas a 600 y 500 °C en la fuente y en el sustrato, respectivamente: una depositada por polvo y la otra con el blanco.

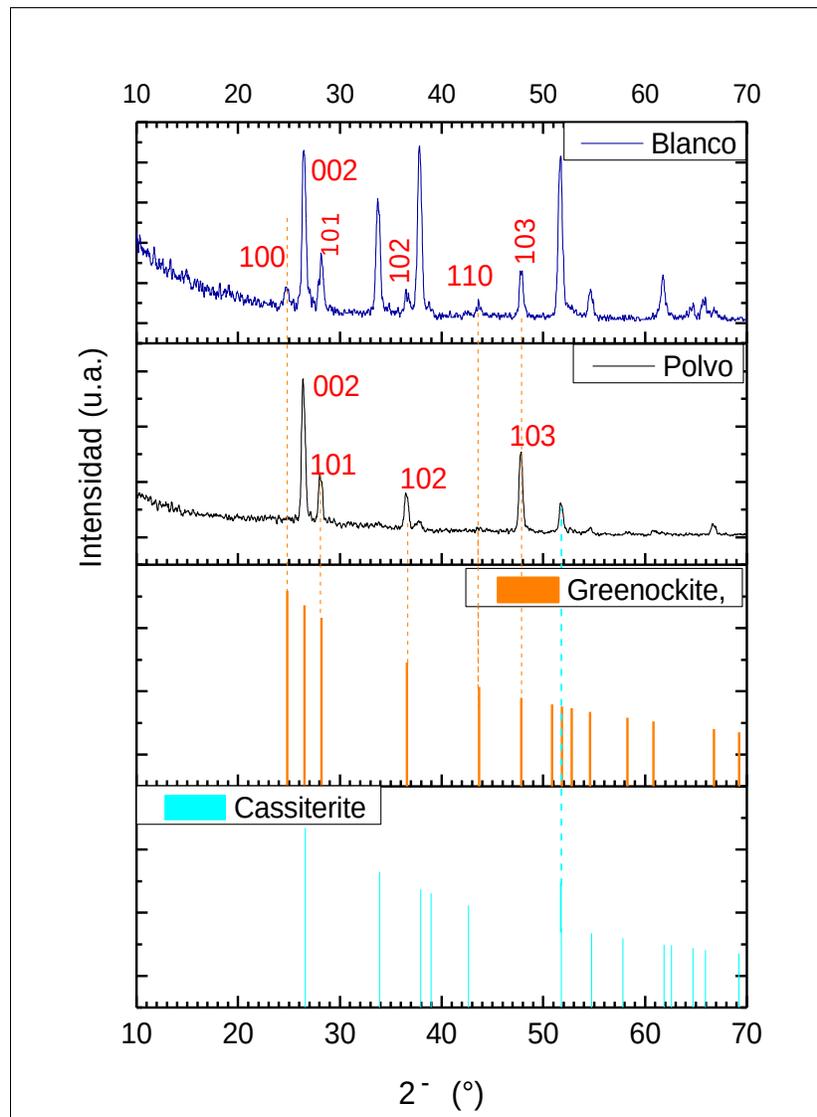


Figura 4.7 Reflexiones de dos películas de CdS por CSS, con blanco y polvo

La película usando el blanco presenta las reflexiones 100, 002, 101, 102, 110 y 103, las cuales en notación $hkil$ [donde $i=-(h+k)$] son 10-10, 0002, 10-11, 10-12, 11-20 y 10-13, respectivamente. En la

película por polvo presenta visiblemente dichas reflexiones, excepto las 100 y 110. Los otros picos que aparecen corresponden al sustrato, que es SnO₂, en la forma cristalográfica denominada casiterita.

Schaffner et al. (2011) depositaron películas de CdS por CSS en un rango de 610 a 710 °C para la fuente y desde 470 hasta 570 °C para el sustrato. Para todas sus películas, reportaron cuatro reflexiones hasta los 70°: 002, 101, 102 y 103. Además, reportaron que no se encontró deposición de hawleyita, estructura de tipo blenda.

4.3.3 Comparación de AFM de Deposiciones de CdS y de Sustrato

Con el fin de comparar la morfología de varias películas de CdS y el sustrato (Tec 7), se tomaron imágenes por AFM a deposiciones con diferentes técnicas de deposición. Una película por CBD y dos por CSS, una usando polvo y otra con blanco. Ambas se depositaron a 600 y 500 °C en la fuente y en el sustrato, respectivamente. El barrido del AFM fue de 2x2 μm.

En la figura 4.8 se aprecia que el sustrato es tiene una forma característica de picos puntiagudos, cuya forma no presentan las deposiciones de CdS. La películas depositada con polvo resultó ser mucho más rugosa que el sustrato y las otras películas de CdS (35.2 nm). Comparando las diferentes deposiciones de CdS, se ve que con el blanco la película es más uniforme y menos rugosa (20.9 nm). Parecería que las película con blanco es mejor por uniformidad, pero la depositada por polvo visualmente aparenta mayor tamaño de grano, lo cual podría ser favorable para una capa ventana.

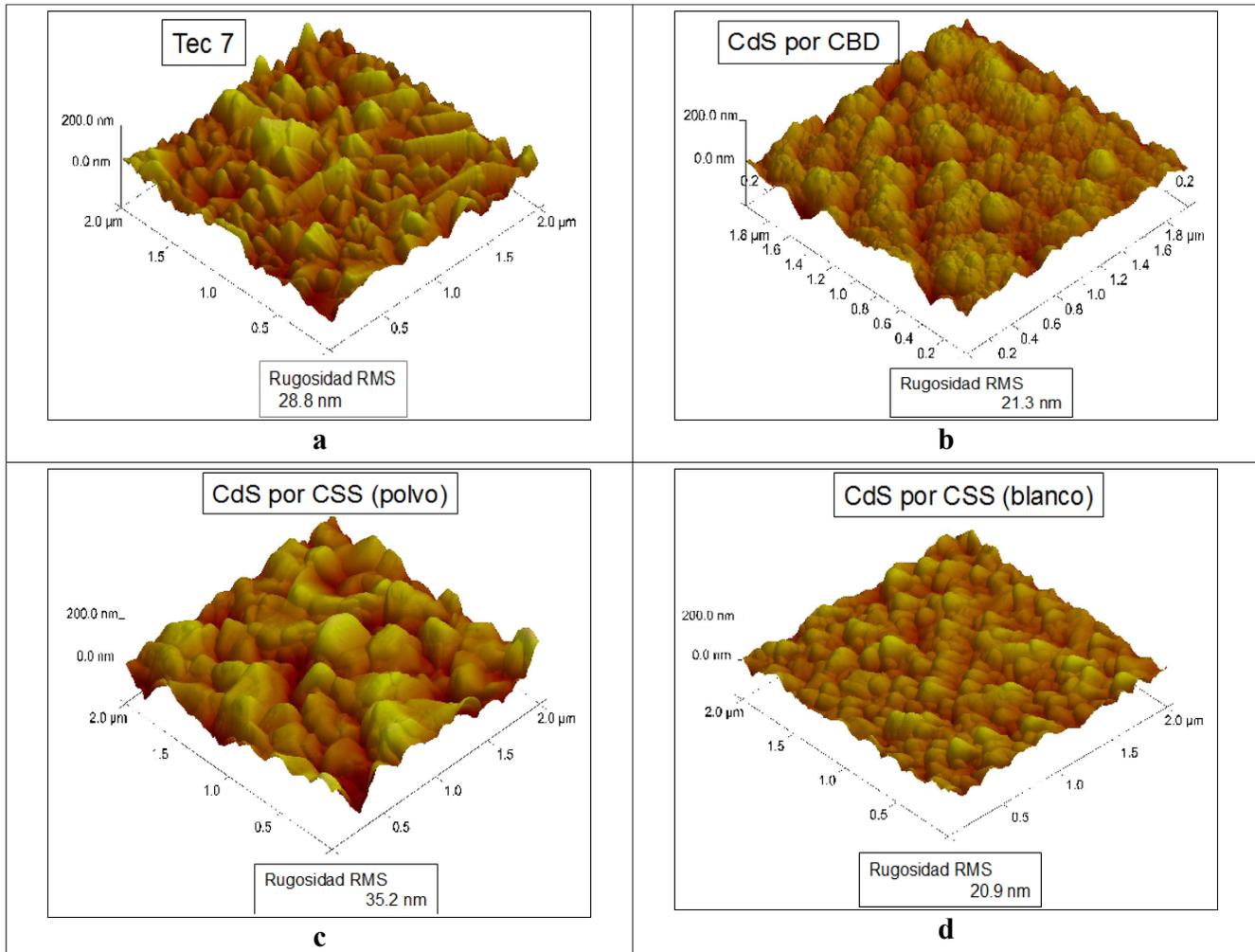


Figura 4.8 Imágenes de Tec 7 (a), de una película por CBD (b), dos películas de CdS por CSS, con blanco y polvo, c y d, respectivamente

4.3.4 SEM de Deposiciones de CdS

Debido a que el haz de electrones del SEM penetran en el material a examinar y a lo delgado de las películas de CdS, se pensó que talvez las imágenes obtenidas de las muestras podrían corresponder al TCO. Se procedió entonces a usar un voltaje de aceleración relativamente pequeño y compararlo con el sustrato, Tec 7 en nuestro caso. El CdS fue depositado por CSS a 600/500 °C, a partir de polvo. El espesor de la muestra es de aproximadamente 100 nm. La imagen de la muestra de Tec 7

fue sometida a un voltaje de 5 keV y la de CdS a 1.5 keV; ambas tienen un aumento de 100 kX. Con el fin de tener mayor nitidez y contraste, mediante un software fueron tratadas las imágenes. Se pusieron a una escala de grises del 8, se aumentó el contraste y se usaron dos filtros: alto gaussiano y aplanado. Las imágenes obtenidas están en la figura 4.9.

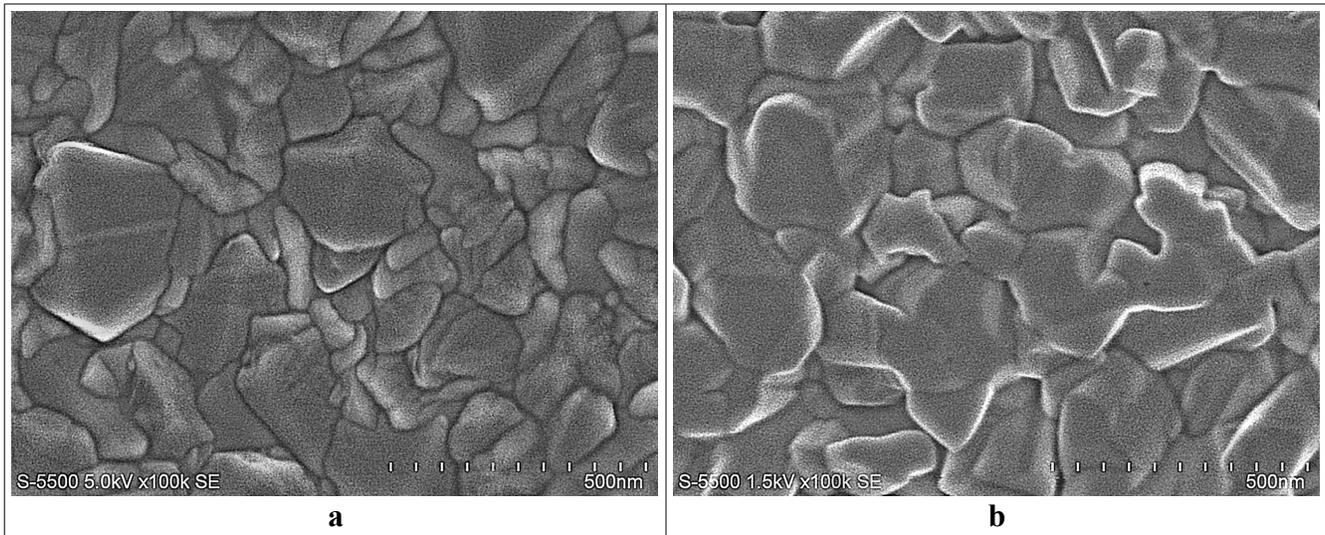


Figura 4.9 SEM con procesamiento de imágenes de Tec 7 (a) y muestra de CdS por CSS

Se puede apreciar una morfología muy diferente de granos. Los de la figura de la derecha, que corresponden al Tec 7 se ven más compactos y de menor dimensión. Algunos de los granos CdS se ven saliendo o en perspectiva, y se puede apreciar formas de aglomeración. Con la fórmula para conocer cuánto aproximadamente penetran los electrones del SEM en la muestra de CdS (ver fórmula 2.7 en sección 2.42), se tiene un valor de unos 38 nm. Considérese que la densidad del CdS es de 4.82 g/cm^3 (densidad para la wurzita).

4.3.5 Respuesta I-V de Dispositivos

A varias de las películas de CdS se les depositaron CdTe y contactos posteriores (ver sección 4.1.2). A continuación se dan los resultados de dos dispositivos con CdS depositado por CSS a $600/500 \text{ }^\circ\text{C}$ con polvo y con espesores de aproximadamente 200 nm cada uno. Se usó argón para ambos, pero una deposición fue a de 30 cc/min y la otra a 20 cc/min. El primer dispositivo (G8) medido en seis celdas tuvo en promedio una eficiencia de 5.6%, factor de forma de 61.4%, densidad de corriente de corto circuito de 13.3 mA/cm^2 y voltaje de circuito abierto de 0.68 V. La mejor celda tuvo una

eficiencia de 6.7%, factor de forma de 66.2%, densidad de corriente de corto circuito de 14.2 mA/cm² y voltaje de circuito abierto de 0.72 V.

El segundo dispositivo (G10) medido en siete celdas tuvo en promedio una eficiencia de 4.1%, factor de forma de 52.5%, densidad de corriente de corto circuito de 11.5 mA/cm² y voltaje de circuito abierto de 0.68 V. La mejor celda tuvo una eficiencia de 4.9%, factor de forma de 58.3%, densidad de corriente de corto circuito de 12.4 mA/cm² y voltaje de circuito abierto de 0.69 V.

Las curvas I-V de los dispositivos de G8 (izquierda) y G10 (derecha) están contenidas en la Figura 4.10.

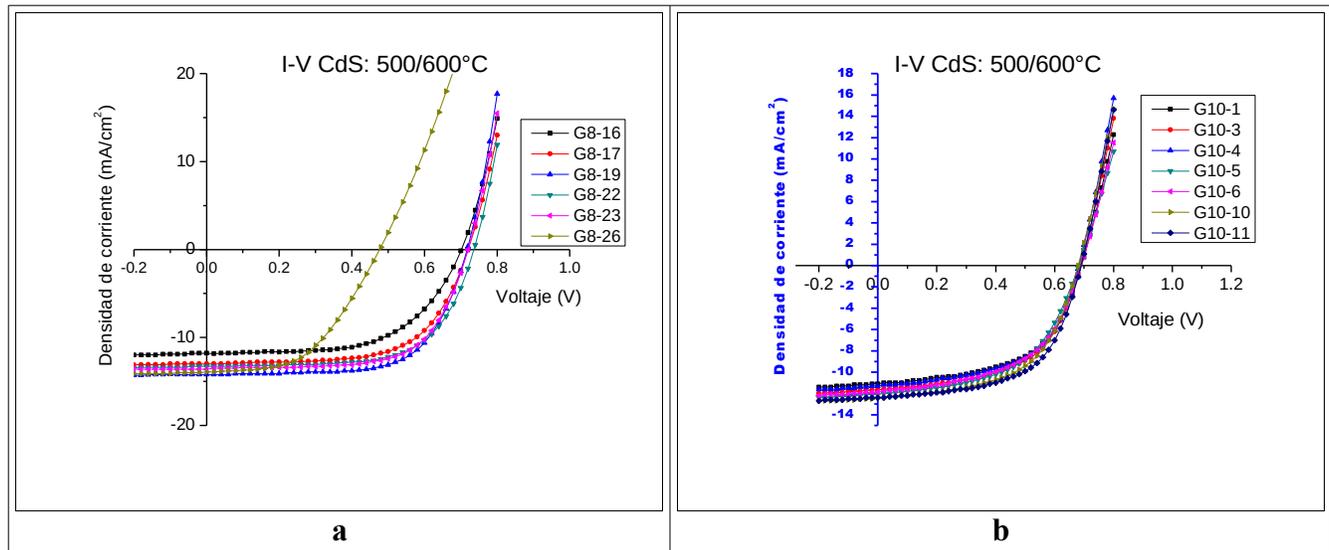


Figura 4.10 Curvas de I-V de celdas de CdS/CdTe; CdS por CSS. Ambas miden aproximadamente 200 nm y en atmósfera de Ar. El CdS de la derecha fue depositado a 30 cc/min y el de la otra a 20 cc/min

4.3.6 Eficiencia Cuántica de Dispositivos

La eficiencia cuántica de los dos dispositivos anteriores fue medida y sus gráficas están en la Figura 4.11. Se pueden apreciar claramente las caídas en los bordes de absorción a la derecha un poco más allá de los 800 nm [855 nm para de 1.45 eV, un valor común asignado a la brecha de energía del CdTe (Wakeling 2010, p. 23)] y a la izquierda a menos de 550 nm (512 nm para 2.42 eV), correspondientes al CdTe y CdS, respectivamente. Como había de esperarse al tener mayor

eficiencia de acuerdo a la prueba de I-V, la celda del dispositivo G8 (gráfica a), tiene mejor comportamiento en su eficiencia cuántica.

En cuanto a las diferencias en las dos celdas, en la primera (a) la caída de la eficiencia, representando la absorción del CdTe, empieza a los 825 nm y llega a aproximadamente 10% a los 850 nm. Algo similar ocurre en la celda de la Figura b, aunque a los 850 nm la eficiencia es de como 5%. En general, la eficiencia de la celda de la Figura b es menor. Estas diferencias se pueden deber a variabilidad en el proceso de deposición del CdS como del CdTe. Aunque no se midieron ni la rugosidad ni la uniformidad de las películas de CdS, posiblemente fue más uniforme el CdS de la primera película, lo que favorecería un mejor desempeño de la celda solar.

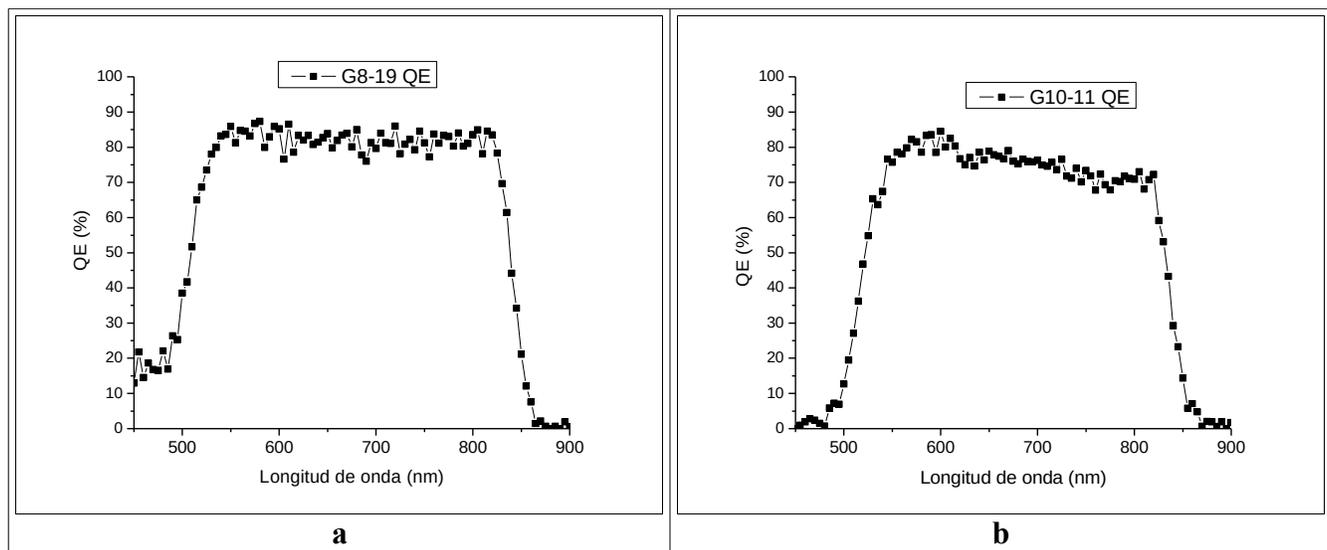


Figura 4.11 Curvas de eficiencia cuántica de celdas de CdS/CdTe; CdS por CSS a 600/500 °C

4.4 Variación de Temperatura del Sustrato y Resultados

En un ambiente de argón con un flujo de 15 cc/min, se fijó la temperatura de la fuente a 600 °C en la deposición de películas de CdS con un espesor de aproximadamente 100 nm por CSS y se varió la temperatura del sustrato en cuatro valores: 480, 500, 530 y 550 °C. La deposición a 550 °C resulta ya difícil, por lo que constituyó un límite superior para la deposición. La temperatura de la fuente no se aumentó debido a la falta de mayor potencia para hacerlo. Se caracterizaron las películas,

fabricaron celdas solares (ver sección 4.1.2) y caracterizaron estos dispositivos. Esto se detalla a continuación.

4.4.1 Transmitancia de las Películas de CdS

Como se puede ver en la gráfica de la transmitancia de las 4 películas en la Figura 4.12, las películas de CdS a las temperaturas más bajas (480 y 500 °C) tuvieron más alta transmitancia, siendo la película depositada a la más alta temperatura la que tuvo la menor transmitancia. Todas empezaron una fuerte absorción alrededor de los 500 nm, pero la que se depositó a 530 °C tuvo la caída más pronunciada de transmitancia. Se calcularon sus bandas prohibidas usando la ecuación de Tauc (ver sección 2.4.5). Los valores resultaron bajos: 2.33, 2.39, 2.39 y 2.14 eV para las películas de 480, 500, 530 y 550 °C, respectivamente.

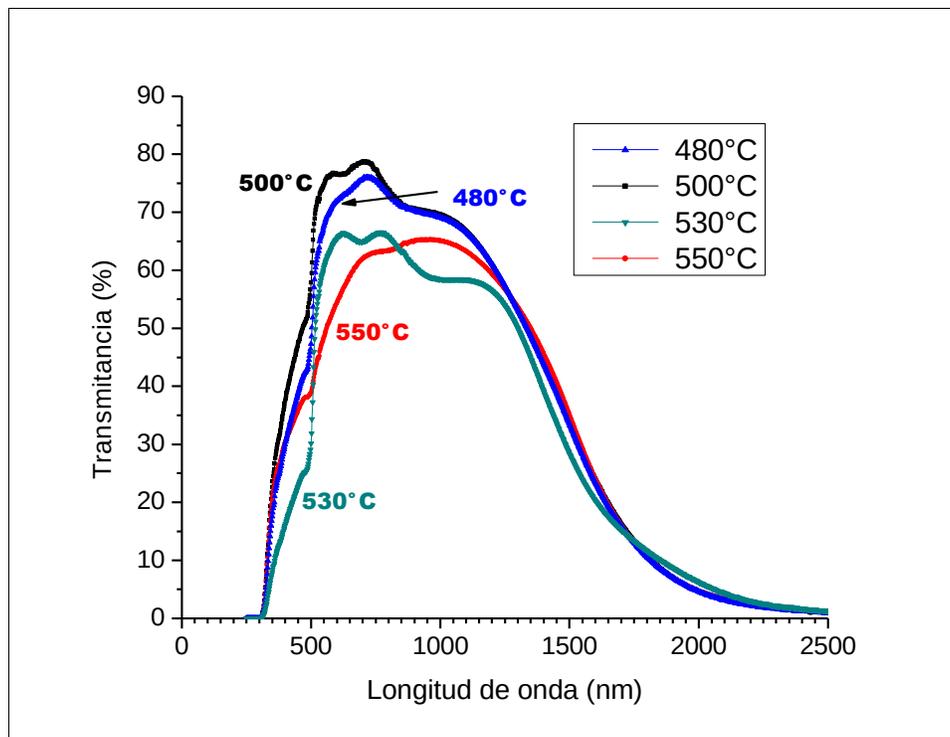


Figura 4.12 Transmitancia de 4 películas de CdS por CSS a 600 °C en la fuente y 480-550 °C en el sustrato

4.4.2 Análisis de XRD del CdS

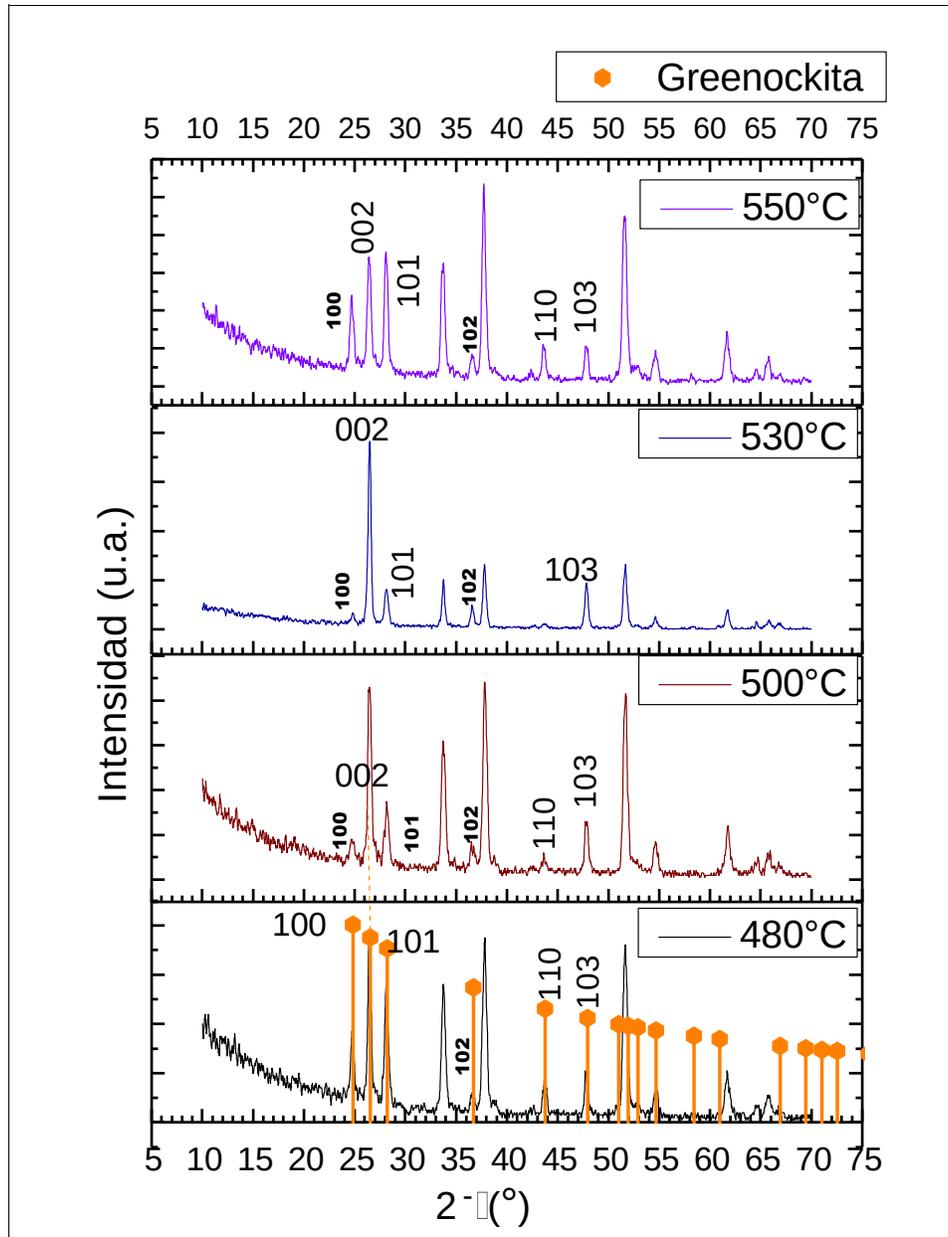


Figura 4.13 Reflexiones de 4 películas de CdS por CSS a diferentes temperaturas del sustrato

Al igual que en la sección anterior donde se hizo análisis de XRD (sección 4.3.2), las películas de CdS depositadas por CSS en las cuatro diferentes temperaturas presentaron exclusivamente la forma hexagonal o greenockita. Las cuatro películas, excepto la depositada a 530 °C, presentaron las seis

reflexiones mencionadas anteriormente, a saber 100, 002, 101, 102, 110 y 103. Además de no presentar la reflexión 110, se puede apreciar que la película depositada a 530 °C tiene un pico muy predominante, el correspondiente a 002. Ver la Figura 4.13. Esto puede indicar una mejor estructura del CdS.

Cabe aclarar que los otros picos que aparecen corresponden al sustrato, que es SnO₂, en la forma cristalográfica denominada casiterita. De hecho, se hizo un acercamiento del pico a los 26.45° y la deconvolución de la contribución de la casiterita y la greenockita usando una ajuste superficial con una ecuación de pseudo-Voigt con una mezcla de 0.5 de gaussiana y 0.5 de lorenziana. Esto se ve en la Figura 4.14.

Además, se calculó el tamaño de cristal con respecto a 101 usando la ecuación de Debye-Scherrer, número 2.9 (en sección 2.4.4). Los resultados, que se ponen en la Tabla 4.1, no reflejan alguna tendencia del tamaño cristal con respecto a la temperatura del sustrato.

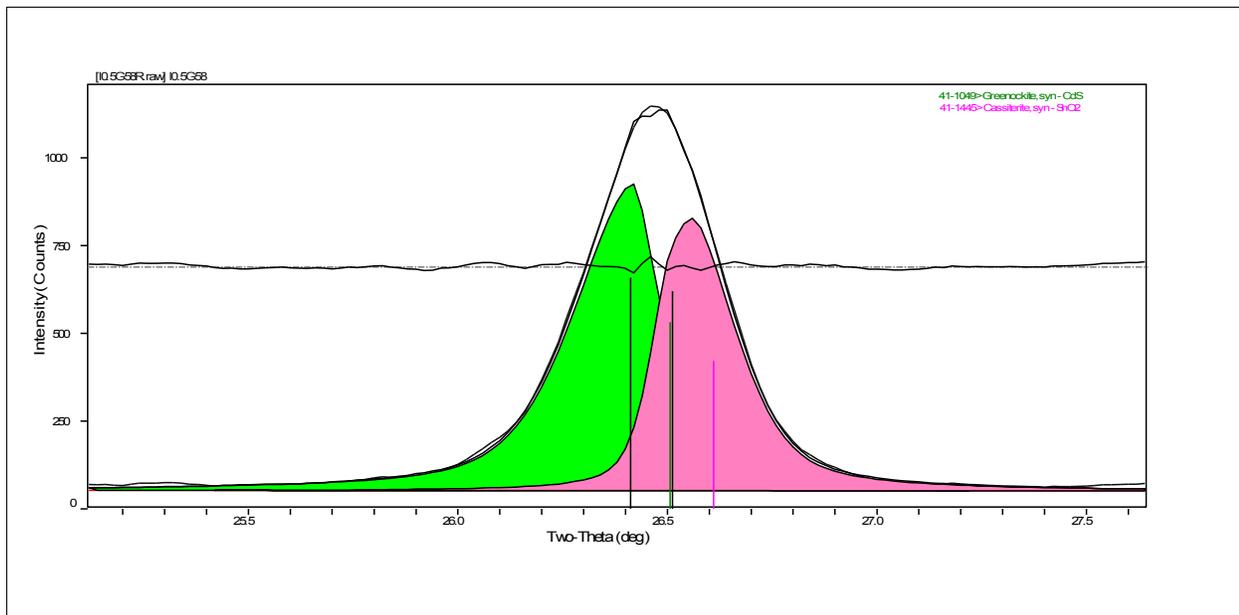


Figura 4.14 Deconvolución para identificación de greenockita, reflexión 002, y casiterita

Tabla 4.1 Tamaño de cristal de CdS por CSS a diferentes temperaturas del sustrato

Temperatura del sustrato (°C)	480	480	500	500	500	530	530	550
Tamaño de cristal en 101 (nm)	20.3	21.5	20.4	16.5	17.4	19.6	22.1	20.3

4.4.3 Comparación de AFM de Deposiciones de CdS

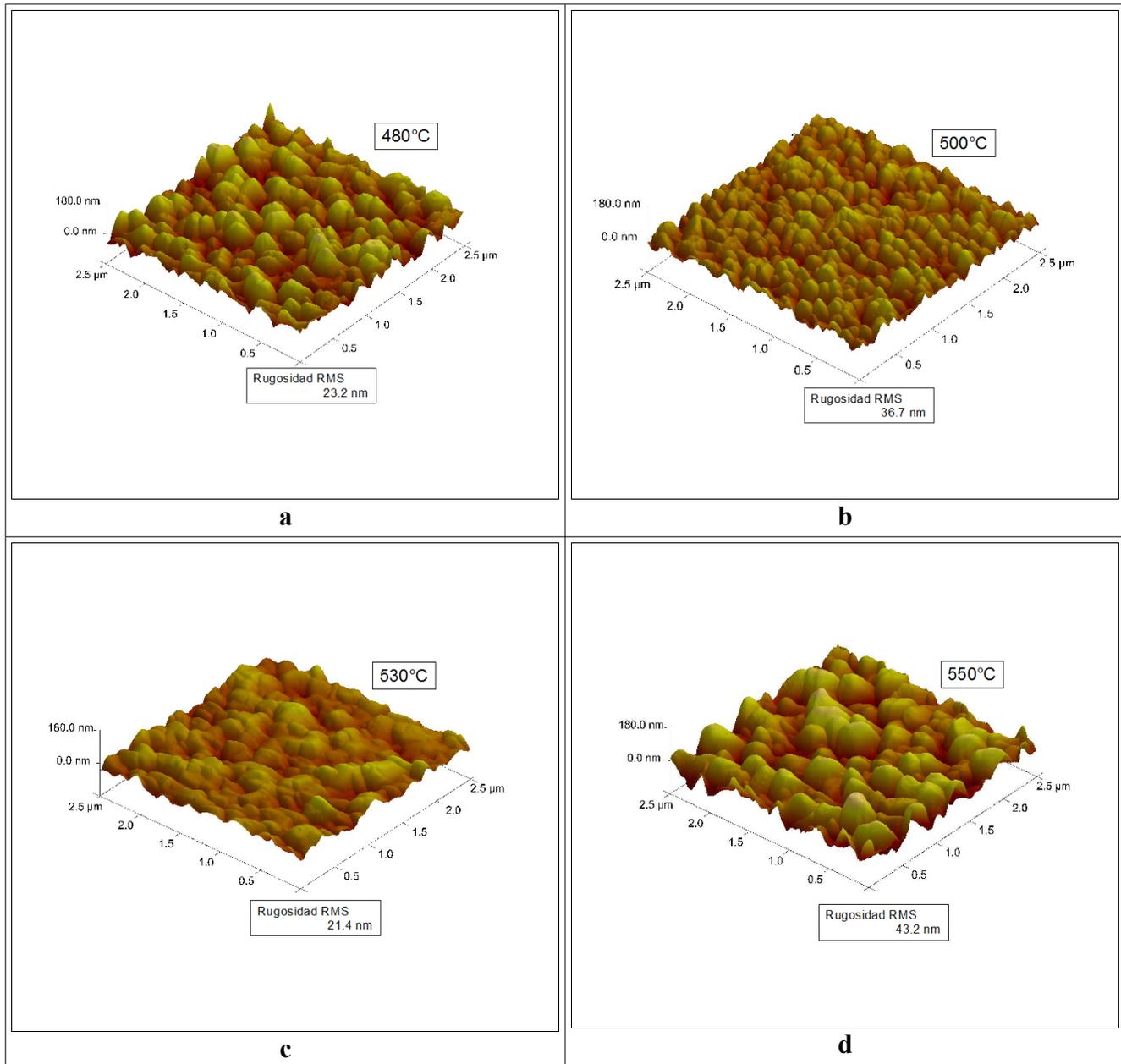


Figura 4.15 Imágenes por AFM en 3D de películas de CdS por CSS con blanco una temperatura de fuente de 600 °C y temperaturas de sustrato de 480 a 550 °C

Con el fin de comparar la morfología de varias películas de CdS por CSS a las cuatro temperaturas mencionadas, se tomaron imágenes por AFM. La temperatura de la fuente fue de 600 °C y las del sustrato variaron desde 480 hasta 550 °C. El barrido del AFM fue de 2.5x2.5 μm. Las imágenes en

3D se muestran en la Figura 4.15. La película depositada a 500 °C aparenta un menor tamaño de sus granos y tiene una rugosidad relativamente alta: 36.7 nm. La película que presenta mayor rugosidad (43.2 nm) y aparenta el mayor tamaño de grano es la depositada a 550 °C. La película que se ve más uniforme es la que se depositó a 530 °C; esto se confirma con la medida de su rugosidad, que fue de 21.4 nm.

Se tomaron imágenes de AFM en 2D con el fin de tener una idea del tamaño de grano de las muestras. A dichas imágenes se le dio un tratamiento como el mencionado anteriormente (sección 4.3.4). Los resultados se presentan en la tabla 4.2. El tamaño promedio de grano más pequeño fue de 97 nm, el cual es correspondiente a la película depositada a 500 °C. En cambio la película a 480 °C presenta el mayor tamaño de grano, que es de 117 nm.

Tabla 4.2 Tamaño de grano de CdS por CSS a diferentes temperaturas del sustrato de acuerdo a imágenes por AFM

Temperatura del sustrato (°C)	480	500	530	550
Tamaño del grano (nm)	117	97	107	108
Rugosidad (nm)	23.2	36.7	21.4	43.2

4.4.4 SEM de Deposiciones de CdS

Las cuatro películas de CdS depositadas a 600 °C en la fuente y con temperaturas del sustrato de 480, 500, 530 y 550 °C fueron examinadas por SEM. Se tomaron imágenes con un voltaje de 2 keV y un aumento de 50 kX, lo cual resulta en un aumento parecido al que se hizo a las imágenes por AFM. Con el fin de tener mayor nitidez y contraste, mediante un software fueron tratadas las imágenes. Se pusieron a una escala de grises del 8, se aumentó el contraste y se usaron dos filtros: alto gaussiano y aplanado. La figura 4.16 muestra las imágenes por SEM antes del tratamiento con el software.

Se pueden apreciar en cada una de las deposiciones una gran variedad de tamaños y formas de los granos. Sin embargo, hay diferencias notables en cuanto al tamaño de los granos. Parece que la muestra depositada a 530 °C tiene el mayor tamaño y la depositada a 500 °C con el menor tamaño. La Figura 4.17 (puesta a continuación) muestra el tratamiento de imágenes mencionado. Se ven con

más claridad las fronteras entre los granos. Aparentemente la película depositada a 530 °C (c) presenta un mejor aglutinamiento mientras que la película a 480 °C tiene muchas formas irregulares y sin patrón regular. En la película a 500 °C se ven muchas partículas pequeñas en la superficie.

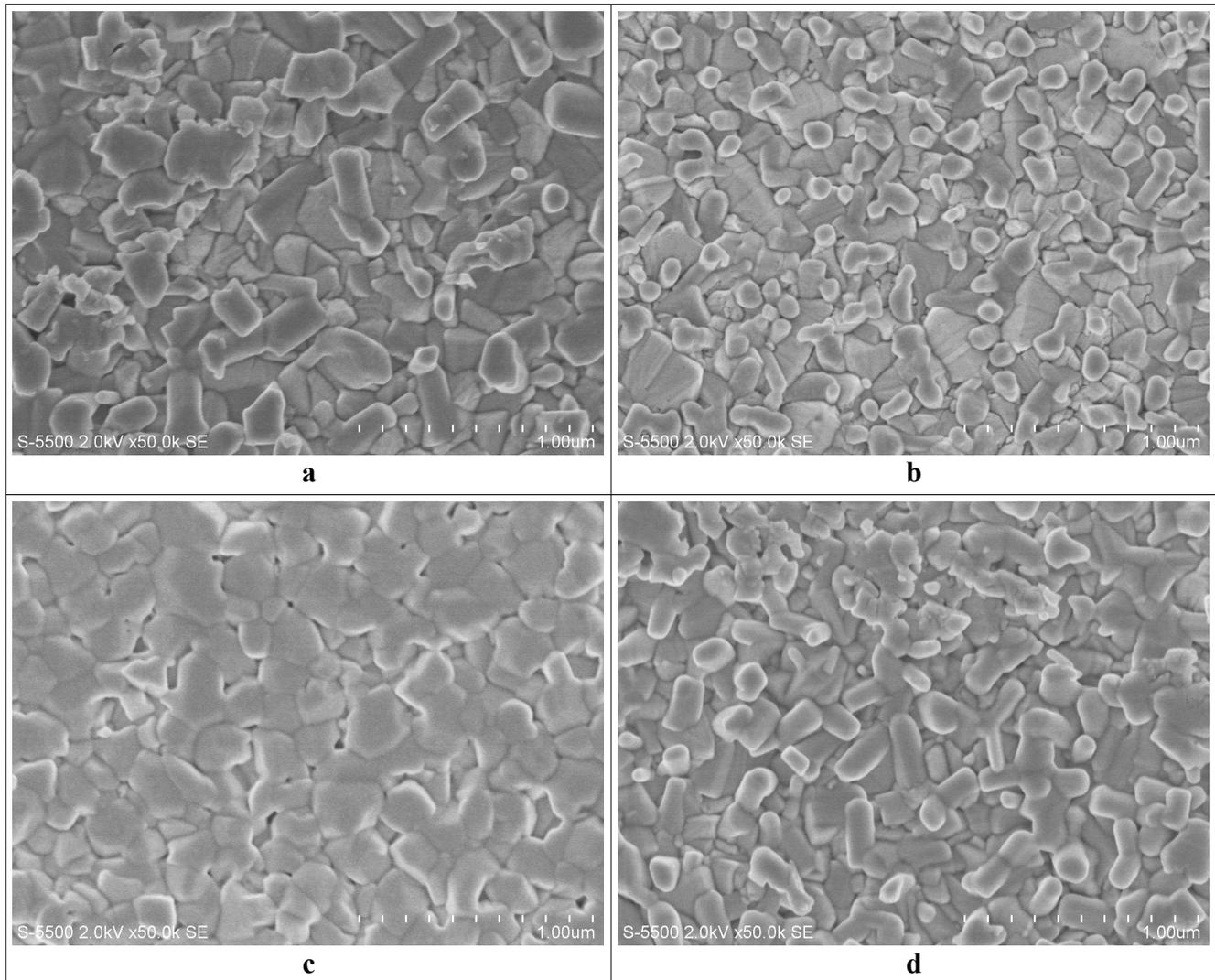


Figura 4.16 Imágenes por SEM de películas de CdS por CSS a una temperatura de fuente de 600 °C y temperaturas de sustrato de 480, 500, 530 y 550 °C en el orden alfabético presentado

A las imágenes tratadas de SEM, se les hizo un conteo de granos con el mismo software, el cual, además, se usó para determinar el tamaño de grano como el promedio de todos los objetos contados y medidos en su diámetro. A su vez, cada diámetro es el resultado del promedio de los diámetros que pasan por el centroide del objeto, calculándose a un intervalo de 2°; es decir, el promedio del tamaño de cada grano es el resultado de 180 mediciones por objeto. En la tercera tabla de este capítulo se

resumen los tamaños hallados. De acuerdo a estos cálculos, el tamaño del grano es prácticamente el mismo para las deposiciones a 530 y 550 °C, siendo sólo ligeramente menor a 480 °C; todas con un valor de aproximadamente 79 nm. La deposición a 500 °C con un tamaño de 76 nm resulta con el menor tamaño. Obsérvese que existe una gran dispersión en los tamaños, la cual va de 47 (para la película a 500 °C) hasta 59 nm (a 480 °C).

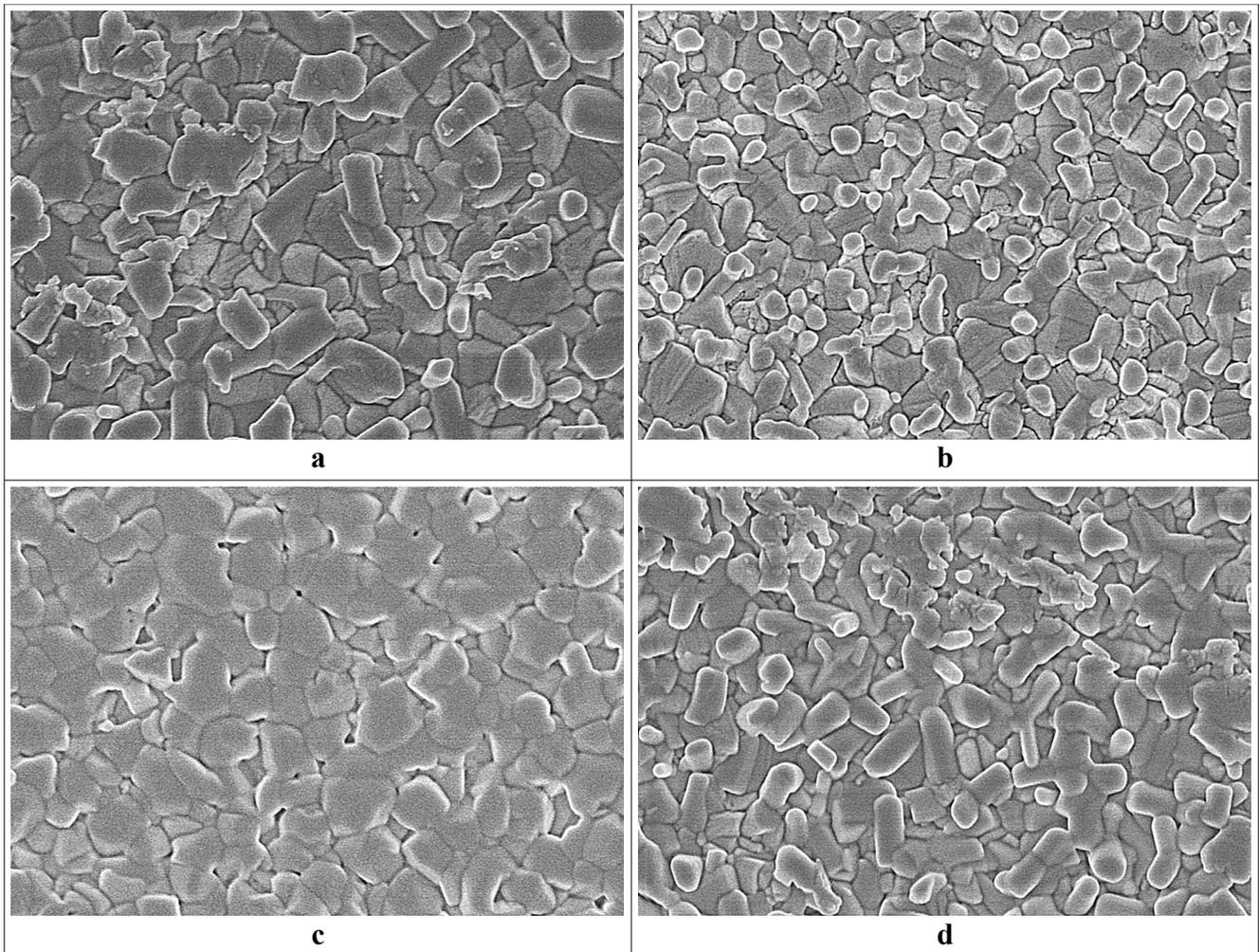


Figura 4.17 Imágenes tratadas provenientes de SEM de películas de CdS por CSS a una temperatura de fuente de 600 °C y temperaturas de sustrato de 480, 500, 530 y 550 °C en el orden alfabético presentado. Tratamiento de las imágenes de Figura 4.16

Tabla 4.3 Tamaño de grano de CdS por CSS a diferentes temperaturas del sustrato de acuerdo a imágenes por AFM

Temperatura del sustrato (°C)	480	500	530	550
Tamaño del grano (nm)	79.3	76.1	79.9	79.8
Desviación estándar (nm)	59	47	55	50

4.4.5 Respuesta I-V de Dispositivos

A varias de las películas de CdS se les depositaron CdTe y contactos posteriores (ver sección 4.1.2). A continuación se dan los resultados de los cuatro mejores dispositivos con CdS depositado por CSS a 600 °C en la fuente y en el sustrato en el rango 480-550 °C. Las curvas I-V se ilustran en la figura 4.18.

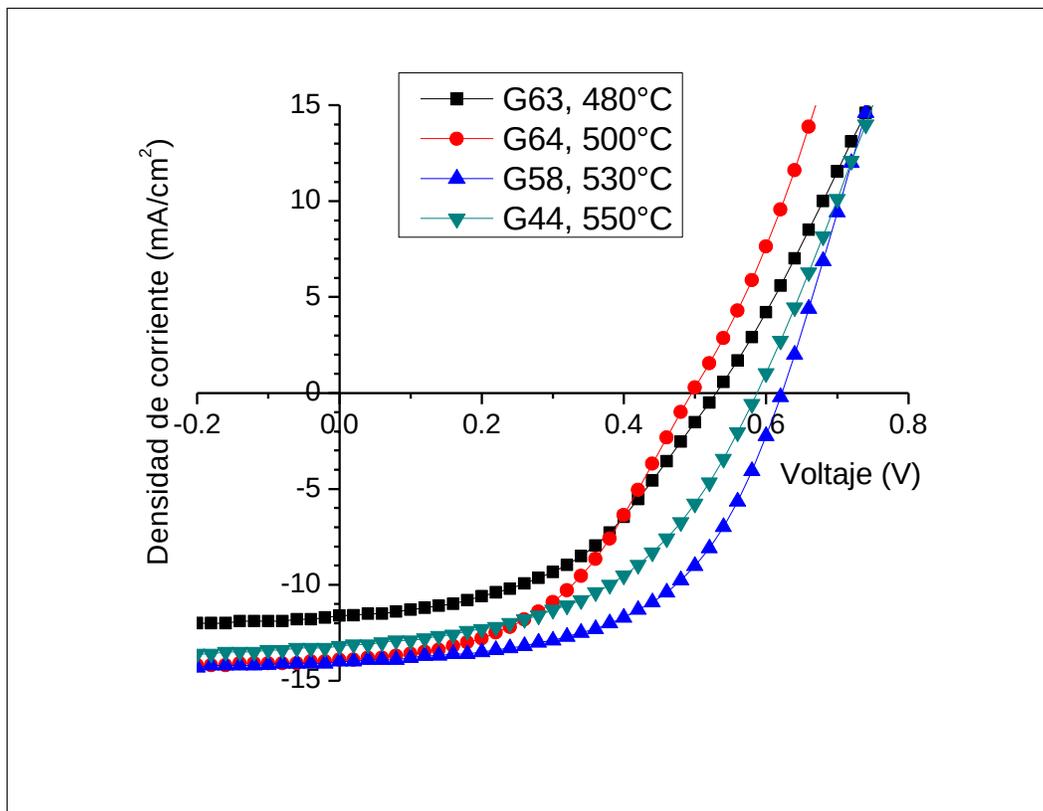


Figura 4.18 Medición de promedio de I-V de 4 dispositivos con CdS por CSS a 4 temperaturas de sustrato

Los valores se ven en la Tabla 4.4. La mejor celda resultó ser la fabricada con CdS a una temperatura del sustrato de 530 °C, cuya eficiencia de 4.79% resulta ser alrededor de un sesenta por ciento mayor que el de la celda con el CdS a 480 °C.

Tabla 4.4 Mediciones I-V de celdas solares con CdS depositado a varias temperaturas de sustrato

Temperatura del CdS en el sustrato (°C)	Voc	Jsc	FF	Efic
480	0.529	11.65	46.94	2.89
500	0.496	13.95	47.53	3.29
530	0.622	14.03	54.96	4.79
550	0.587	13.21	49.15	3.81

4.4.6 Eficiencia Cuántica de Dispositivos

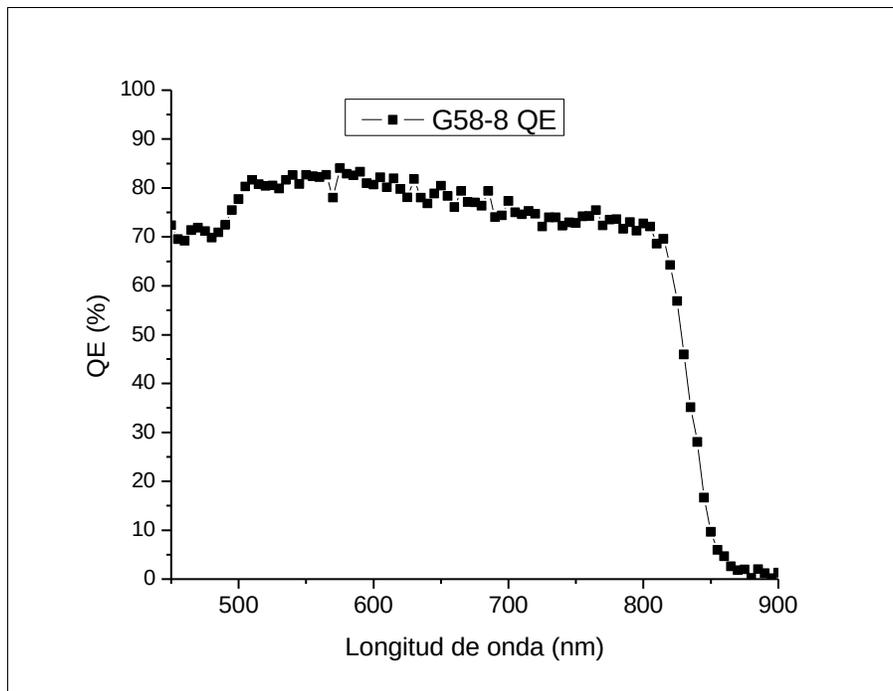


Figura 4.19 Eficiencia cuántica de un dispositivo con CdS por CSS a 530 °C en el sustrato

La eficiencia cuántica de los dispositivos anteriores fue medida. Como en la sección 4.3.6, se pueden

apreciar claramente las caídas en los bordes de absorción a la derecha un poco más allá de los 800 nm y a la izquierda a menos de 550 nm (512 nm para 2.42 eV), correspondientes al CdTe y CdS, respectivamente. Sin embargo, se nota que la caída correspondiente al CdS se detiene. Esto es debido a que la capa de CdS es más delgada que para las celdas cuyas eficiencias cuánticas se ponen en la sección 4.3.6. En la Figura 4.19 se ilustra la eficiencia de la celda fabricada a partir de la deposición del CdS a 530 °C para a temperatura del substrato.

CONCLUSIONES

1. El sulfuro de cadmio ha sido la principal capa ventana en la fabricación de celdas solares de película delgada que tienen las mayores eficiencias actualmente.
2. La combinación de CdS como capa ventana y de telururo de cadmio como absorbedor tiene una probada eficiencia y su fabricación en una línea de producción es factible.
3. En la actualidad hay unos cuantos fabricantes de celdas solares del tipo CdS/CdTe; entre ellos el principal es First Solar, el cual ha logrado las mayores eficiencias tanto a nivel de celda solar (17.3%) como el récord en módulo fotovoltaico, que es del 14.4 %.
4. La técnica de CSS resulta muy competitiva para depositar películas delgadas, especialmente en la fabricación de celdas del tipo CdS/CdTe.
5. Se lograron depositar películas de sulfuro de cadmio CdS por la técnica de sublimación en espacio cercano (CSS) en áreas de 3x3 cm y se fabricaron dispositivos cuyas semiconductores fueron exclusivamente depositados por CSS.
6. Las películas de CdS por CSS fueron depositadas en diferentes espesores, pero en su mayoría hizo falta uniformidad en ellas.
7. Se logró mayor uniformidad usando blancos de CdS, pero la deposición resulta más lenta y difícil de reproducir.
8. Las celdas solares fueron fabricadas con películas de CdS con espesores de alrededor de 200 nm y 100 nm. Las mayores eficiencias se lograron con las primeras, posiblemente debido al mayor número de huecos que puede haber en una película más delgada.

INVESTIGACIÓN FUTURA

1. Lograr mayor uniformidad en la deposición del CdS por CSS.
2. Escalar la deposición del CdS en mayores áreas con el fin de poder crear tecnología para la fabricación de celdas solares. El depositar CdS por CSS en áreas mayores es con el propósito de poder crear tecnología para la producción de celdas solares a nivel industrial. La ventaja principal de hacerlo es la posibilidad de poder fabricar celdas solares en altos volúmenes, y así abatir costos de producción, para armar módulos solares. Una desventaja es la disminución de eficiencia y el aumento de la dificultad de control de los parámetros al incrementarse la complejidad por mayor área. Esto respresenta el reto tecnológico a resolver.
3. Investigar sobre el mejoramiento de las celdas solares de CdS/CdTe mediante el uso de una capa buffer de ZnO.

REFERENCIAS

- ARTHUR, J.R. (1998) Physical and Chemical Methods for Thin-Film Deposition and Epitaxial Growth. En: CZANDERNA, A.W. et al. (eds) *Specimen Handling, Preparation, and Treatments in Surface Characterization*. Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, p. 239–293.
- BARRET, C. y MASSALSKI, T. B. (1980) *Structure of metals: Crystallographic methods, principles and data*. Pergamon, Oxford.
- BICCARI, Francesco (2011) *CdTe solar cells*. Disponible en:
http://biccari.altervista.org/c/fisica/fotovoltaico/CdTe_solar_cells.pdf [Consulta: Abr. 8, 2012]
- BINNIG, G. y QUATE, C. F. (1986) Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, Volumen 56, Number 9, p. 930–933.
- BOSIO, A. et al (2006) Polycrystalline CdTe thin films for photovoltaic applications. *Progress in crystal growth and characterization of materials*, 52. Elsevier, p. 247–279.
- BROOKS, W. S. M. et al. (2012) Laser beam induced current measurements of Cd_{1-x}Zn_xS/CdTe solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 101, p. 26–31.
- BURGELMAN, M. (1998) Thin film solar cells by screen printing technology. En: *Proceedings of the Workshop Microtechnology and Thermal Problems in Electronics; The Summer School*. Technical University of Lodz., p. 129–135.
- BURGELMAN, M. (2006) Cadmium Telluride Thin Film Solar Cells: Characterization, Fabrication and Modeling. En: POORTMANS, J. y ARKHIPOV, V. (eds) (2006) *Thin Film Solar Cells: Fabrication, Characterization and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK., p. 277–324.
- CHAURE, N. B. (2003) Investigation of electronic quality of chemical bath deposited cadmium sulphide layers used in thin film photovoltaic solar cells. *Thin solid films*, Vol. 437, No. 1, p. 10–17.
- CHEN, C. J., (2001) *Physics of Solar Energy*. John Wiley & Sons, Inc.
- CRUZ-CAMPA, J.L. y ZUBIA, D. (2009) CdTe thin film growth model under CSS conditions. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 93, No. 1, p. 15–18.
- EKUMA, EC, et al (2011a) Local density approximation description of electronic properties of wurtzite cadmium sulfide (w-CdS). *Canadian Journal of Physics*, Vol. 89, No. 3, p. 319–324.

- EKUMA, EC, et al (2011b) Ab initio local density approximation description of the electronic properties of zinc blende cadmium sulfide (zb-CdS). *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 406, Issue 8, p. 1477–1480.
- ENGINEER'S HANDBOOK (2006) *Chemical vapor deposition (CVD)*. EngineersHandbook.com
Disponible en línea:
<http://www.engineershandbook.com/MfgMethods/cvd.htm> [Consulta: Abril 8, 2012]
- ESCOBAR, Beatriz Morales (2003) *Estudio de la recristalización del CdTe en ambiente de CdCl₂ para su aplicación en celdas solares*. Tesis de maestría. UNAM-Facultad de Ingeniería, Centro de Investigación en Energía, México.
- FEREKIDES, C.S., et al (2000) High efficiency CSS CdTe solar cells. *Thin Solid Films*, 361. Elsevier, p. 520–526.
- DANKO, P. (2012) First Solar Sets CdTe Module Efficiency Mark. *Earth Techling*. Enero 24, 2012.
En línea: <http://www.earthtechling.com/2012/01/first-solar-sets-cdte-module-efficiency-mark/>
[Consulta: Mayo 5, 2012]
- GIFFORD, J. (2011) First Solar hits 17.3 percent efficiency. *PV Magazine*. July 28, 2011. En línea: <http://www.earthtechling.com/2012/01/first-solar-sets-cdte-module-efficiency-mark/>
[Consulta: May 5, 2012]
- GLOCKER, D.A., (ed.) (1995) *Handbook of thin film process technology*. Institute of Physics Publishing, Philadelphia.
- GOUGH, D.S. (1999) The development of sputtering techniques and their application to atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* 54. Elsevier, p. 2067–2072.
- GRAPER, E.B. (1995a) Thermal Evaporation: Introduction and General Discussion. En: GLOCKER, D.A. (ed.) *Handbook of thin film process technology*. Institute of Physics Publishing, Philadelphia, p. A1.0:1–17.
- GRAPER, E.B. (1995b) Resistance Evaporation. En: GLOCKER, D.A., (ed.) *Handbook of thin film process technology*. Institute of Physics Publishing, Philadelphia, p. A1.1:1–15.
- GREEN, M.A. et al (2012) Solar cell efficiency tables (version 39). *Progress in Photovoltaics: Research and Applicationsolar*, 20. Wiley Online Library, p. 12–20.
- GREENWOOD, N. N. and EARNSHAW, A. (1998) *Chemistry of the Elements*. Butterworth-Heinemann, Oxford, U.K.
- HAUSER, O. y BIESALSKI, E. (1910) Einfache Herstellung von Metallsulfidspiegeln [“Convenient Preparation of metal sulfide mirrors”]. *Chem. Zeit. [Chemiker-Zeitung]*, 121, p. 1079.

- HELLGREN, T (2005) *Thin-film Solar Cell Model for a Renewable Energy Based Water Supply System*. Tesis de maestría. Umeå Institute of Technology.
- HERRON, Norman (2003) Cadmium compounds. En: OTHMER, D.F. and KIRK, R.E. , (eds.) *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol 4. John Wiley & Sons, Inc.1999-2011, p. 507–523. Available from:
<http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/0471238961> [Accessed 4/8/2012]
- INTERACADEMY COUNCIL (2007) *Lighting the Way: Toward a Sustainable Energy Future*. Holland. ISBN 978-90-6984-531-9. Disponible en:
[www.interacademycouncil](http://www.interacademycouncil.com) [Consulta: October 19, 2011]
- JIMÉNEZ, N.G. (2009) *Crecimiento por baño químico y caracterización de películas semiconductoras semimagnéticas de ZnMnO con potenciales aplicaciones en la implementación de sensores de humedad*. Tesis doctoral. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, Facultad de Ingeniería.
- KANTOROVICH, Lev (2004) *Quantum Theory of the Solid State: An Introduction*. Springer.
- KIM, K. H. y CHUN, J. S. (1986) X-ray studies of SnO₂ prepared by chemical vapour deposition. *Thin Solid Films*, 141. Elsevier, p. 287–295.
- KISI, E. H. y Elcombe, M. M. (1989) *u* parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction. *Acta Crystallographica Section C* , Vol. 45, No. 12. Elsevier, p. 1867–1870.
- LOFERSKI, J.J. (1972) Principles of photovoltaic solar energy conversion. *Proceedings of the 10th Photovoltaic Specialists Conference*, Palo Alto, November 1973. The Institute of Electrical and Electronics Engineers, p. 1–4.
- MACCANDLESS, B.E. y SITES, J.R. (2003) Cadmium telluride solar cells. En: LUQUE, A. y HEGEDUS, S. (eds.) *Handbook of photovoltaic Science and Engineering*. John Wiley & Sons Ltd, England, p. 617–662
- MARKVART, T. (2005) Principles of solar cell operation. En: MARKVART, T. y Castaner, (ed.) *Solar cells: materials, manufacture and operation*. Elsevier Science, p. 6–27.
- MATSUMOTO, H. et al (1984) Screen-printed CdS/CdTe solar cell of 12.8% efficiency for an active area of 0.78 cm². *Solar Cells*, Volume 11, Issue 4. Elsevier, p. 367–373.
- MENDOZA PÉREZ, Rogelio (2007) *Desarrollo de celdas solares prototipo de CdTe con CdS procesado por baño químico*. Tesis doctoral. Instituto Politécnico Nacional, México.

- NAIR, P.K., et al (1998) Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 52. Elsevier, p. 313–344.
- PANTOJA ENRÍQUEZ, Joel (2003) *Formación e investigación de la unión CdTe/CdS desarrollada sobre sustratos metálico*. Tesis doctoral. UNAM-Centro de Investigación en Energía, México.
- PATIL, P.S. (1999) Versatility of chemical spray pyrolysis technique. *Materials Chemistry and Physics*, 59. Elsevier, p. 185–198.
- PÉREZ, Rosanna Pueyo (2005) *Procesado y Optimización de Espectros Raman mediante Técnicas de Lógica Difusa: Aplicación a la identificación de Materiales Pictóricos*. Tesis doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya. Departament de Teoria del Senyal i Comunicacions, Universitat Politècnica de Catalunya, España.
- POTTS, P. J. (1987) *A handbook of silicate rock analysis*. Chapman and Hall, New York.
- PROF MOKEUR (2012) . *Tabla periódica imprimible*. [Imagen on línea] Disponible en: http://profmokeur.ca/quimica/tabla_periodica_imprimible.htm [Consulta: Abr.16, 2012]
- RAMASAMY, P. (2004) Keynote Address. En: Sundaram, O.N. Bala et al (eds) *Thin film techniques and applications: National workshop proceedings*, September 10 & 11. Allied Publishers, New Delhi, p. 3–4.
- RIOS-FLORES, A., et al (2012) Procedure to obtain higher than 14% efficient thin film CdS/CdTe solar cells activated with HCF₂Cl gas. *Solar Energy*, 86. Elsevier, p. 780–785.
- SASTRÉ-HERNÁNDEZ, Jorge (2009) *Influencia de los parámetros de crecimiento por sublimación en las propiedades ópticas y morfológicas de películas delgadas de CdS y su uso como material ventana en celdas solares*. Tesis de maestría. Instituto Politécnico Nacional, México.
- SCHAFFNER, J. et al (2011) Influence of substrate temperature, growth rate and TCO substrate on the properties of CSS deposited CdS thin films. *Thin Solid Films*, 519. Elsevier, p. 7556–7559.
- SHAH, S.I. (1995) Sputtering: Introduction and General Discussion. En: GLOCKER, D.A., (1995), p. A3.0:1–16.
- SALONIEMI, H. (2000) Electrodeposition of PbS, PbSe and PbTe thin films. *DVTT Publications*. No. 423. Finlandia.
- SLAV, A. (2011) Optical characterization of TiO₂-Ge nanocomposite films obtained by reactive magnetron sputtering. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, Vol. 6, No. 3, p. 915–920.
- SMITH, D.L. (1995) *Thin-film deposition: principles and practice*. McGraw-Hill, Inc.

- TOYAMA, T., et al (2006) X-ray diffraction study of CdS/CdTe heterostructure for thin-film solar cell: influence of CdS grain size on subsequent growth of (111)-oriented CdTe film. *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 39. IOP Publishing, p. 1537–1542.
- VESCAN, L. (1995) Chemical Vapour Deposition: Introduction and General Discussion. En: GLOCKER, D.A., (1995), p. B1.0:1–12.
- VOSSSEN, J.L. y Kern, W. (eds.) (1999) *Thin film processes II*. Academic Press, Boston.
- WAKELING, B.R. (1999) *Close space sublimation of CdTe for solar cells and the effect of underlying layers*. Tesis doctoral. Cranfield University.
- WANG (2007) Wide-Bandgap II-VI Semiconductors: Growth and Properties En: KASAP, Safa y CAPPER, Peter (eds) (2007) *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Springer, p. 325–342.
- WIKIPEDIA (2012) *Greenockita*. Wikipedia. Disponible en: http://es.wikipedia.org/wiki/Greenockita#cite_note-0 [Consulta: Apr.16, 2012]
- WU, X. et al. (2001) 16.5%-efficient CdS/ CdTe polycrystalline thin-film solar cell. *Conference Proceedings, 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Munich, 22–26 October 2001; 995–1000.
- ZHANG, Sam, LI, Li y KUMAR, Ashok. (2009) *Materials Characterization Techniques*. CRC Press, Boca Raton, U.S.A.