

01193
1



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA
POSGRADO EN INGENIERÍA**

**FORMACIÓN E INVESTIGACIÓN DE
LA UNIÓN CdTe/CdS DESARROLLADA
SOBRE SUSTRATOS METÁLICOS**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN INGENIERÍA (ENERGÍA)**

**P R E S E N T A:
JOEL PANTOJA ENRÍQUEZ**

DIRECTOR DE TESIS: Dr. XAVIER MATHEW


CENTRO DE INVESTIGACIÓN
EN ENERGÍA

MÉXICO, D.F.

AGOSTO 2003

A



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

PAGINACIÓN DISCONTINUA

A

Jenny

Y

Joelito

Dirección General de Difusión
e Difusión en formato electrónico e impreso
RECIBO de mi trabajo recepción
NOMBRE: Enrique
FECHA: 15/06/2023
FIRMA: [Signature]

B

PAGINACIÓN DISCONTINUA

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido el resultado de el esfuerzo compartido de muchas personas e instituciones que me han brindado su apoyo y su confianza y a los que deseo expresar mi más sincero agradecimiento.

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

Al **Dr. Pathiyamattom Joseph Sebastián** por su apoyo incondicional durante todo mis estudios de posgrado.

A los integrantes de mi comité tutorial y miembros del jurado: **Dr. Xavier Mathew, Dr. Pathiyamattom Joseph Sebastián, Dr. Aarón Sánchez Juárez, Dr. Yuri Rubo, Dr. Gerardo Contreras Puente, Dr. José A. Toledo Antonio y Dr. S. Velumani**, por su gran apoyo en la realización de este trabajo, por las críticas y sugerencias que permitieron enriquecer el mismo.

Al **Dr. Jorge Ascencio Gutiérrez**, por su asesoría en la realización de este trabajo.

A mis **amigos y compañeros de estudio** que siempre me han apoyado y con quien he compartido momentos inolvidables.

A la **Dra. Estela Gómez** en el Instituto de Física de la BUAP en la realización de AES.

Al **Dr. U. Pal** en el Instituto de Física de la BUAP, por la ayuda brindada en el depósito de ITO por RF Sputtering.

Al **M. en C. Carlos Magaña**, por la ayuda en el análisis SEM y Sputtering de TCO.

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

Al **Instituto Mexicano del Petróleo** y a la **Coordinación de Ductos**, por las facilidades para utilizar sus instalaciones e infraestructura, así como el apoyo económico.

Agradezco a la **Dirección General de Intercambio Académico (DGIA)**, por el apoyo económico brindado en la realización de mis estudios de maestría y doctorado.

AGRADECIMIENTOS

También quiero agradecer la excelente colaboración de varios miembros del Centro de Investigación en Energía en la realización de este trabajo, en especial al **M. En C. José Campos** y al **Ing. O. Gómez-Daza**.

Agradezco a la **Coordinación del Posgrado en Ingeniería (área Energía)** y a sus **profesores**.

Agradezco al **CONACYT** por el apoyo económico brindado a través de los proyectos 38542-U y G 38618-U.

RESUMEN

Las celdas solares de películas delgadas policristalinas han resultado atractivas por el bajo costo de fabricación y una aceptable eficiencia de conversión. Las celdas solares de películas delgadas usualmente son manufacturadas sobre sustratos de vidrio. El vidrio como sustrato tiene las desventajas de ser un material pesado, frágil y además mal conductor del calor. Para obtener grandes tamaños de granos, habitualmente las celdas son tratadas térmicamente a altas temperaturas, cercanas a la temperatura de fusión del vidrio ordinario, a tales temperaturas es frecuente la ruptura del vidrio. Por otra parte el hecho de que el vidrio sea un mal conductor del calor en comparación con los metales, resulta difícil obtener propiedades uniformes en la morfología de las películas depositadas sobre dicho material.

La posibilidad de desarrollar estructuras fotovoltaicas inversas basadas en CdTe/CdS sobre sustratos metálicos ha sido el motivo del presente trabajo de investigación "FORMACIÓN E INVESTIGACIÓN DE LA UNIÓN CdTe/CdS DESARROLLADA SOBRE SUSTRATOS METÁLICOS".

El depósito del CdTe sobre sustratos metálicos (acero inoxidable 302 y molibdeno) se llevó a cabo utilizando las técnicas de electrodeposición y sublimación en espacio cercano. El depósito del CdS se realizó utilizando la técnica de baño químico. Las películas de CdTe fueron tratadas con una solución saturada de CdCl_2 en metanol y recocidas en una atmósfera de aire seco a diferentes temperaturas.

La formación de la unión CdTe/CdS se realizó depositando una película de CdS sobre la superficie del CdTe, previamente tratado con CdCl_2 y posteriormente recociendo la unión en una atmósfera de aire seco. Para la caracterizaciones eléctricas de la interfase se prepararon dispositivos, depositando una capa de óxido transparente conductor, sobre la superficie del CdS y luego haciéndole los contactos con pintura de plata o evaporando indio, o solamente se le hicieron los contactos en la superficie del CdS.

Las películas de CdTe elaboradas por la técnica del electrodeposito presentan una estructura cúbica del tipo zincblenda con una fuerte orientación preferencial en la dirección $\langle 111 \rangle$, el tamaño de grano, el parámetro de red y la deformación de las películas están en función del espesor. Las películas son compactas, con buena estequiometría, con una concentración de cadmio y telurio de alrededor del 50% en todo el espesor de la muestra. Siendo la cantidad de

cadmio ligeramente superior a la de telurio, dándole un carácter tipo n. La concentración de portadores mayoritarios se encuentra entre 10^{15} y 10^{17} cm^{-3} . La brecha de energía es superior a la brecha de energía del CdTe monocristalino.

Los tratamientos postdepósito de las películas de CdTe afectan sus propiedades estructurales, química, ópticas y eléctricas. El tratamiento postdepósito puede causar crecimiento o desintegración de los granos en las películas de CdTe dependiendo de la energía de tensión residual presente en la microestructura de las películas. Durante el tratamiento postdepósito las películas se recrystalizan.

Las películas de CdTe elaboradas por la técnica de sublimación en espacio cercano presentan una estructura cúbica tipo zincblenda sin orientación preferencial. El tamaño de grano es superior a $1 \mu\text{m}$. La morfología de las películas presentan una fuerte dependencia de las temperaturas de depósito. La brecha de energía es de 1.46 eV. La composición de Cd y Te es uniforme en todo el espesor. La concentración varía entre 10^{13} - 10^{15} cm^{-3} , la cual es un orden de magnitud inferior a la obtenida por la técnica del electrodeposición, la resistividad varía entre 8×10^4 y $5 \times 10^6 \Omega\text{-cm}$, siendo dos órdenes inferior a la obtenida por electrodeposición.

Las películas de CdS obtenida por baño químico son de buena calidad, uniforme, adherente y heterogéneas con fase hexagonal y orientación preferencial en el plano (002).

La composición y el espesor de la interfase depende de la temperatura de recocido, asociada a los procesos de difusión y sublimación del azufre fundamentalmente. El cálculo de los coeficientes de difusión y la energía de activación reveló la existencia de 4 mecanismo difusivos del S durante el proceso de tratamiento térmico. El tratamiento con solución de CdCl_2 a las películas de CdTe y CdS mejora las características fotovoltaicas de los dispositivos. Los dispositivos con mejores características fotovoltaicas, fueron los tratados a 400°C . El análisis C-V mostró una dependencia de la capacitancia de los dispositivos con la frecuencia, lo que sugiere la existencia de estados de interfase del orden de la concentración de portadores o mayor.

La eficiencia del 4.3%, es hasta la fecha la máxima eficiencia alcanzada, en dispositivos de estructura inversa CdTe/CdS desarrollados sobre sustratos metálicos, cuyo CdTe fue preparado por sublimación en espacio cercano y el CdS por baño químico. Este valor es alto teniendo en cuenta que no existe un contacto ohmico entre el CdTe y el metal (Mo) y además que la película de TCO depositada sobre el CdS es altamente resistiva.

ABSTRACT

The polycrystalline thin film solar cells have been attractive to the researchers due to the low cost and the acceptable solar to electrical conversion efficiency. The conventional, thin film solar cells are manufactured on glass substrates which has the disadvantages of weight, fragile nature of the modules and the poor thermal conductivity of the glass. In order to obtain larger grains as well as to improve the electronic parameters of the devices, the post-deposition annealing of the films and the devices are a routine procedure in the device fabrication. Normally these annealing steps take the films to the melting temperature of ordinary soda lime glasses, causing the rupture of the glass substrate. Further, due to the poor thermal conductivity of the glass, it is difficult to obtain uniform morphological properties for the films deposited on glass substrates.

The present work "FORMATION AND INVESTIGATION OF THE CdTe/CdS JUNCTION DEVELOPED ON METALLIC SUBSTRATES" is being inspired by the possibility of developing a device with an inverted structure on metallic substrates, which offers different advantages such as less weight, free of damages and the ability to withstand high processing temperatures.

The CdTe films were deposited on metallic substrates (stainless steel 302 and molybdenum) using two techniques; electrodeposition and close spaced sublimation. The CdTe films were treated with a saturated solution of CdCl_2 in methanol and annealed in air at different temperatures. The heterojunction partner CdS was deposited by chemical bath technique.

The CdTe films developed by electrodeposition presented a cubic zincblend structure with a strong preferential orientation in the $\langle 111 \rangle$ direction. It is observed that the grain size, lattice parameter and the deformation in the films are a function of the film thickness. The as deposited films are compact, nearly stiochiometric with atomic percentage of cadmium and tellurium about 50.5 and 49.5% throughout the thickness of the film. The as deposited films are n-type with carrier concentration in the range 10^{15} to 10^{17} cm^{-3} . The band gap energy of the films is higher than the band gap energy of the monocrystalline CdTe.

The post-deposition treatments of the CdTe films affect their structural, chemical, optical and electrical properties. The post-deposition treatments cause growth or disintegration of the grains in CdTe films depending on the annealing duration and temperature. Evidences of recrystallization were observed during post deposition annealing.

The CdTe films developed by close spaced sublimation presented a cubic zincblend structure without any preferential orientation. The morphology of the films has a strong dependence on the deposition temperature, and the measured grain sizes were more than 2 μm . The measured band gap energy is 1.46 eV. The atomic concentration of Cd and Te is uniform throughout the thickness of the film, and as expected, the films are slightly rich in tellurium. The carrier concentration varies from 10^{13} to 10^{15} cm^{-3} , which is an order of magnitude less than that of the films obtained by electro deposition. The resistivity varies between 8×10^4 and $5 \times 10^6 \Omega\text{-cm}$, which are lower than the resistivity of the films obtained by electro deposition.

The CdS films obtained by chemical bath deposition are of good quality, uniform, adherent and heterogeneous with hexagonal phase and having preferential orientation in the (002) plane. The formation of the CdTe/CdS union was achieved by depositing a thin layer of CdS on the surface of the CdTe, previously treated with CdCl_2 . Later the junction was annealed in an atmosphere of dry air. The devices were completed by depositing a transparent conducting oxide layer (ITO) over the CdS surface. In some cases direct contact was taken from the CdS surface using silver paint.

The composition and the width of the CdTe/CdS interface depend on the annealing temperature, which controls the diffusion processes and sublimation of the sulfur. The calculation of the diffusion coefficients and the activation energy revealed the existence of four type diffusion mechanisms for the diffusion of S during the annealing. The CdCl_2 treatments of the CdTe and CdS films improve the photovoltaic characteristics of the devices. The devices annealed at 400°C demonstrated optimum photovoltaic characteristics. The C-V analysis showed a dependence of the capacitance of the devices on the frequency, which suggests the existence of interface states with densities of the order of the carrier concentration or slightly higher.

The measured efficiency of 4.3% obtained for few devices is the highest reported until today for the CdTe/CdS devices developed on metallic substrates. Considering the fact that these devices were not optimized for the ohmic contact between CdTe and the metallic substrate and suffers from series resistance losses due to the high resistivity of the ITO layer, this efficiency is highly encouraging.

PUBLICACIONES

Artículos en Revistas internacionales.

1. Temperature dependance of the optical transitions in CdTe thin film-I. Investigation with photoresponse spectra.Xavier Mathew and **J. Pantoja Enriquez**. Solar Energy Mater. and Solar Cells. 63 (2000) 347.
2. Charge transport mechanism in typical Au/CdTe Schottky diode.Xavier Mathew, **J. Pantoja Enriquez** ,P.J.Sebastian, M.Pattabi,Aron Sanchez, Jose Campos, J.C.McClure and V.P.Singh. Solar Energy Mater. and Solar Cells. 63 (2000) 355.
3. Influence of the deposition potential on the structure and composition of the CdTe films electrodeposited on stainless steel substrates. German P.Hernandez, Xavier Mathew, **J. Pantoja Enriquez**, N.R.Mathews and P.J.Sebastian. Solar Energy Materials & Solar Cells 70 (2001) 269
4. Photoelectrochemical characterization of CdTe in Nafion electrolyte, **J. Pantoja**, J. Moreira, P.J. Sebastian, X. Mathew and R. Castillo, International Journal of Hydrogen Energy 28 (2003) 641.
5. Influence of the thickness on structural, optical and electrical properties of chemical bath deposited CdS thin films. **Joel Pantoja Enriquez** and Xavier Mathew. Solar Energy Materials & Solar Cells 76 (2003) 313.
6. XRD study of the grain growth in CdTe films annealed at different temperatures. **Joel Pantoja Enriquez** and Xavier Mathew. Solar Energy Materials & Solar Cells (Aceptado).
7. The effect of annealing on the structure of CdTe films electrodeposited on metallic substrates. **Joel Pantoja Enriquez** and Xavier Mathew. J. Crystal Growth (Aceptado).

Memorias en Congresos

1. Electrodeposited CdTe based photovoltaic structures on metallic substrates.Xavier Mathew, P.J. Sebastian, **Joel Pantoja**, Alfonso Pardo Grifé, M.E.Calixto John C. McClure and Vijay P. Singh. ISES Solar World Congress, Jerusalem, Israel, July 1999.
2. Development of fotovoltaics structures on flexible substrates. Xavier Mathew, P.J. Sebastian, A. Sanches Juarez, O.Solorza, R. Rivera, **Joel Pantoja** and Alfonso Pardo Grifé. XXIII Semana Nacional de Energia Solar, Morelia, Mexico, October 1999, P.439.
3. CdTe/CdS photovoltaic devices on flexible metallic substrates. Xavier Mathew, **J. Pantoja**, P.J. Sebastian, M. Pattabi, V. P. Singh and J. C. McClure. World Renewable Energy Congress, Brighton, UK, July 2000.
4. Optoelectronic characterization of a cadmium telluride based photovoltaic structure. Xavier Mathew, **J. Pantoja**, G.P. Hernandez, P. J.Sebastian, M.Pattabi, J.C.McClure, N.R.Mathews, A.Sanchez Juarez and J.Campos. ISES Millennium Solar Forum, Mexico City, September 2000

CONTENIDO

RESUMEN	iv
ABSTRACT	vi
PUBLICACIONES	viii
INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO 1. ESTADO ACTUAL DE LA CELDA SOLAR CdTe/CdS	
1.1. Introducción	5
1.2. Oxido Transparente Conductor (TCO)	7
1.3. Capa Ventana-CdS	8
1.4. Interfase CdS/TCO	9
1.5. La capa absorbidora de CdTe y el tratamiento con CdCl ₂	10
1.6. Tratamiento post depósito	11
1.7. Efectos optoelectrónicos	13
1.8. La interfase CdTe/CdS	14
1.9. Contacto con el CdTe	14
1.10 La celda solar de CdTe/CdS soportada sobre sustrato metálico	16
1.11 Conclusiones	17
CAPÍTULO 2. PROPIEDADES DE LOS SEMICONDUCTORES Y DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS	
2.1. Introducción	18
2.2. Estructura cristalina	18
2.2.1 Celda primitiva	19
2.2.2 Tipos fundamentales de redes de 3 dimensiones	19
2.2.3 Estructura cristalina del CdS y del CdTe	20
2.2.4 Red recíproca	21
2.3. Estructura de bandas	22
2.3.1 Representación esquemática de las bandas de Energía de los semiconductores	22
2.3.2 Diagrama E-k.	24
2.3.3 Variación de la brecha de energía con la temperatura.	24
2.4. Semiconductores Intrínsecos	25
2.5. Semiconductores Extrínsecos	27
2.5.1 Impurezas en Semiconductores.	28
2.5.2 Ionización de impurezas.	28
2.5.3 Calculo de la densidad de portadores libres.	29
2.6. Conducción en semiconductores	30
2.6.1 Movilidad.	30
2.6.2 Resistividad.	32
2.6.3 Resistividad cuadrada.	33
2.7. Absorción en semiconductores	33

2.8. La unión P-N	35
2.8.1 Introducción.	35
2.8.2 Potencial de difusión	37
2.8.3 Análisis electrostático de la unión p-n.	37
2.8.4 Capacitancia de la unión.	42
2.8.5 Corriente-voltaje (I-V) en una unión p-n.	43
2.8.6 Heterouniones.	44
2.9. La celda solar	46
2.9.1 Introducción.	46
2.9.2 Circuito equivalente de una celda solar.	46
2.9.3 Parámetros característicos de la celda solar.	47
2.10 Conclusiones	49

CAPÍTULO 3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y DE CARACTERIZACIÓN

3.1. Introducción	50
3.2. Técnicas experimentales	50
3.2.1 Introducción	50
3.2.2 Preparación de películas de CdTe por electrodeposición	51
3.2.2.1 Generalidades	51
3.2.2.2 La electrodeposición de películas de CdTe	52
3.2.3 Preparación de películas de CdTe por sublimación en espacio cercano	56
3.2.4 Tratamiento post-depósito a las películas de CdTe	58
3.2.4.1 Tratamiento físico	58
3.2.4.2 Tratamiento químico	58
3.2.4.3 Ataque químico	59
3.2.4.4 Reacciones químicas que tienen lugar	61
3.2.5 Preparación de película de CdS por baño químico	63
3.2.5.1 Introducción	63
3.2.5.2 Aspectos Generales del depósito por baño químico	64
3.2.5.3 Depósito de las películas de CdS	67
3.3 Técnicas de caracterización	69
3.3.1 Introducción	69
3.3.2 Caracterización eléctrica	70
3.3.2.1 Resistividad	70
3.3.2.2 Determinación del tipo de conductividad mediante el efecto termoelectrónico	73
3.3.2.3 Densidad de portadores	74
3.3.3 Caracterización óptica	76
3.3.3.1 Transmitancia y reflectancia	77
3.3.4 Caracterización estructural, morfológica y de composición	78
3.3.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	79
3.3.4.2 Microprueba electrónica (EMPA)	80
3.3.4.3 Espectroscopía Auger	80
3.3.4.4 Rayos X	80
3.4 Sumario y conclusiones	82

CAPITULO 4. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES OBTENIDOS

4.1. Introducción	84
4.2. Películas de CdTe por electrodeposición	85
4.2.1 Caracterización estructural, morfológica y de composición	85
4.2.1.1 Efecto del espesor	86
4.2.1.2 Efecto del potencial de depósito en la estequiometría	91
4.2.1.3 Morfología	92
4.2.1.4 Composición	93
4.2.2 Caracterización óptica	94
4.2.3 Caracterización eléctrica	97
4.3 Tratamiento postdepósito de las películas de CdTe electrodepositada en sustratos metálicos	100
4.3.1 Introducción	100
4.3.2 Efecto del tratamiento postdepósito en la estructura de las películas de CdTe	103
4.3.2.1 Difractogramas de rayos X	103
4.3.2.2 Tamaño de granos	107
4.3.2.3 Parámetro de red	111
4.3.2.4 Tensión	114
4.3.2.5 Recristalización	117
4.3.3 Efecto del tratamiento térmico en la morfología y la composición de las películas de CdTe	120
4.3.4 Efecto del tratamiento térmico en las propiedades eléctricas	124
4.3.4.1 Resistividad	125
4.3.4.2 Concentración de portadores	129
4.3.5 Efecto del tratamiento térmico en las propiedades ópticas	130
4.4 Películas de CdTe por sublimación en espacio cercano	132
4.4.1 Introducción	132
4.4.2 Caracterización estructural	132
4.4.3 Caracterización morfológica	135
4.4.4 Composición	136
4.4.5 Caracterización óptica y eléctrica	137
4.4.6 Tratamiento postdepósito	139
4.5 Películas de CdS	140
4.5.1 Introducción	140
4.5.2 Caracterización óptica	141
4.5.2.1 Efecto del espesor en la brecha de energía	142
4.5.3 Caracterización estructural	144
4.5.3.1 Efecto del espesor	144
4.5.4 Caracterización eléctrica	148
4.5.4.1 Fotorespuesta	148
4.5.4.2 Resistividad	150
4.5.5 Tratamiento postdepósito	151
4.6 Sumario y conclusiones	153

CAPÍTULO 5. CARACTERIZACION DE INTERFASES Y DISPOSITIVOS

5.1	Introducción	158
5.2	Preparación de la interfase y los dispositivos	159
5.3	Caracterización estructural	160
5.3.1	Introducción	160
5.3.2	Interfase ED-CdTe/CdS	160
5.3.3	Interfase CSS-CdTe/CdS	161
5.3.3.1	Efecto del tratamiento térmico	162
5.4	Caracterización morfológica	169
5.5	Análisis Auger	172
5.5.1	Introducción	172
5.5.2	Efecto de la temperatura de recocido en el perfil de composición de la interfase CdTe/CdS	174
5.5.3	Coefficiente de difusión y energía de activación	182
5.6	Caracterización I-V	186
5.6.1	Introducción	186
5.6.2	Efecto del tratamiento térmico antes o después del depósito de la capa de TCO	186
5.6.3	Determinación de los parámetros fotovoltaicos	188
5.6.4	Efecto de la temperatura de recocido en los parámetros fotovoltaicos	190
5.6.5	Efecto de la intensidad de la radiación en los parámetros fotovoltaicos	192
5.6.6	Efecto de tiempo de recocido y el tratamiento con CdCl ₂ en la celda ED-CdTe/CdS	193
5.6.6.1	Dispositivos no tratados con CdCl ₂	193
5.6.6.2	Dispositivos tratados con CdCl ₂	194
5.7	Caracterización C-V	196
5.7.1	Introducción	196
5.7.2	Capacitancia y concentración de portadores	197
5.7.3	Efecto de la frecuencia $C(V, f)$ y la temperatura de recocido en la capacitancia de los dispositivos	200
5.7.4	Efecto de la luz en la capacitancia	206
5.8	Respuesta espectral	207
5.8.1	Introducción	207
5.8.2	Efecto del tratamiento térmico en la eficiencia cuántica	207
5.8.3	Efecto del tratamiento con CdCl ₂ en la eficiencia cuántica	209
5.9	Sumario y conclusiones	210
CONCLUSIONES		213
TRABAJO A FUTURO		218
REFERENCIAS		219

INTRODUCCIÓN

La demanda creciente de energía y la certeza de que los recursos energéticos utilizados actualmente no son renovables, a dado lugar a que la comunidad científica tome el reto de desarrollar nuevas fuentes de energía alternas. La energía solar se presenta como una alternativa viable, debido a la intensa radiación que incide en el planeta. Durante las tres últimas décadas, se han obtenidos avances significativos en la investigación correspondiente a la energía solar, como lo es el desarrollo de nuevos materiales que han dado paso a la fabricación de celdas solares de diversos tipos, sin embargo la comunidad científica aún le resta un largo camino para alcanzar el objetivo de desarrollar celdas solares con altas eficiencias de conversión fotovoltaica.

Estudios recientes realizados en el NREL [1], han indicado que el costo de la energía fotovoltaica puede disminuir hasta 6 centavos de dólar por kilowatt-hora (6 cent\$/kWh), con una eficiencia de conversión solar a eléctrica del 15%, utilizando celdas solares de película delgada. Esto hace que la energía solar sea competitiva respecto a las formas convencionales de producción de energía eléctrica. El costo actual de producción de la energía fotovoltaica usando Si monocristalino es del orden de 25 a 40 cent\$/kWh. Los altos costos están relacionados con los costos de producción del Si cristalino. Una alternativa viable para producir celdas solares de bajo costo es la utilización de películas delgadas policristalinas en lugar de Si cristalino. Las celdas solares de película delgada han mostrado eficiencias de conversión del orden del 15% en área pequeña, ejemplos de materiales precursores en estas estructuras son el CuInSe_2 , a-Si y CdTe.

Hoy en día, los materiales fotovoltaicos de película delgada más importantes son el CdTe, el a-Si y el Cu(In,Ga)Se_2 . Las eficiencias reportadas [1-3] de estas celdas son más bajas que las eficiencias calculadas teóricamente. Se requiere entonces, mayor trabajo de investigación para optimizar la preparación de materiales, así como el desarrollo de las técnicas de fabricación. Para finales de la década de los '70s las eficiencias reportadas para las celdas solares basadas en CdTe monocristalino fueron del 8%. La investigación realizada referente a las películas delgadas del CdTe se incrementó en los 80's, alcanzando

eficiencias del orden del 13% en celdas solares de heterounión del tipo CdS/CdTe. En la actualidad, las eficiencias reportadas de celdas solares basadas en CdTe son del orden del 16% en dispositivos sobre sustratos de vidrio [3]. Sin embargo, la eficiencia máxima teóricamente calculada del 29%, sigue siendo el reto de los investigadores fotovoltaicos.

Las celdas solares policristalinas basadas en CdTe, pueden ser fabricadas por diversos métodos considerados de bajo costo [1-7]. Este material posee un alto coeficiente de absorción y una buena estabilidad química, esto hace de él, un material atractivo para aplicaciones fotovoltaicas.

Existen una serie de reportes científicos, donde se presentan las diversas caracterizaciones realizadas a las películas de CdTe depositadas sobre sustratos flexibles [1,4,8-14]. Estos estudios revelan que el depósito del CdTe sobre sustratos metálicos flexibles son una alternativa a las celdas solares crecidas en sustratos de vidrio.

Las celdas solares de películas delgadas policristalinas han resultado atractivas por el bajo costo de fabricación que presentan, así como una aceptable eficiencia de conversión. Las celdas solares de películas delgadas son usualmente manufacturadas sobre sustratos de vidrio. El vidrio como sustrato tiene las desventajas de ser un material pesado, frágil y además un mal conductor del calor [2]. Para obtener tamaños de grano grandes, las celdas son tratadas térmicamente a 500°C o a temperaturas más altas, las cuales son cercanas a la temperatura de fusión del vidrio ordinario (soda-lima), a tales temperaturas es frecuente la ruptura del vidrio. Por otra parte el hecho de que el vidrio sea un mal conductor del calor en comparación con los metales, resulta difícil obtener propiedades uniformes en la morfología de las películas depositadas sobre dicho material. La utilización de una lámina metálica como sustrato en lugar del vidrio permitiría obtener celdas solares más livianas, libre de daños en su manejo físico y con propiedades uniformes en su estructura y morfología.

Es posible desarrollar celdas solares, muy delgadas utilizando sustratos metálicos en forma de lámina de un orden de 0.05 mm de espesor; en este caso, el ahorro en peso

volumétrico resulta significativo, por otra parte pueden ser enrolladas sobre una estructura adecuada y en ese caso, el costo del soporte podría ser eliminado.

El desarrollo de una celda solar eficiente sobre sustrato flexible (celda no convencional o de estructura invertida) requieren de un gran trabajo de investigación, el cual incluye: el depósito de los diferentes materiales que componen la celda, la caracterización de cada uno de ellos, los diversos tratamientos post-depositos que son necesarios para la obtención de dispositivos de alta eficiencia, y finalmente la caracterización y evaluación de dichas celdas.

El objetivo general del presente trabajo de tesis doctoral está dirigido a la formación e investigación de la unión CdTe/CdS desarrollada sobre sustratos metálicos.

Para alcanzar el objetivo planteado se establecieron los siguientes objetivos particulares:

- Preparación y caracterización de películas de CdTe sobre sustratos metálicos.
- Tratamientos posdepósito de las películas y su caracterización.
- Preparación y caracterización de películas de CdS.
- Formación y caracterización de la unión CdTe/CdS.

Las metas que se persiguen estarán encaminadas a:

- Obtención de películas de CdTe de calidad depositadas sobre sustratos metálicos.
- Obtención de películas de CdS de calidad utilizando el baño químico como técnica de depósito.
- Obtención de un conocimiento científico y tecnológico acerca de la formación de la unión y de los cambios en las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas que experimentan las películas de CdTe, CdS y la unión, durante los diversos tratamientos post-depositos.

El trabajo está dividido en 5 capítulos, cada uno cuenta con una breve introducción, desarrollo, conclusiones y referencias.

En el capítulo I se presenta una revisión bibliográfica acerca del estado de arte de la celda solar basada en CdTe/CdS.

El capítulo II está dedicado a las propiedades de los semiconductores y dispositivos fotovoltaicos. Se analizan de forma general las propiedades estructurales, ópticas y electrónicas de los materiales semiconductores. También se discuten aspectos fundamentales de los dispositivos fotovoltaicos.

En el capítulo III se analizan las técnicas experimentales utilizadas en el depósito y tratamiento post-depósito de las películas de CdTe, CdS y la unión CdTe/CdS. Se describe de manera general las técnicas del electrodeposición, depósito por baño químico y sublimación en espacio cercano, así como los tratamientos post-depósito, considerando aspectos prácticos y teóricos. En este capítulo también se presentan las técnicas de caracterización de los materiales semiconductores y dispositivos fotovoltaicos.

En el capítulo IV, se presenta el análisis y discusión de los resultados de la caracterización de las películas de CdS y CdTe, así como el análisis de la influencia de los tratamientos con CdCl_2 y térmicos en las propiedades físico-química de las películas de CdTe y CdS.

En el capítulo V se dan los resultados de la caracterización físico-química de la interfase CdTe/CdS. Se investiga como los tratamientos postdepósitos influyen en las propiedades física y química de la interfase. Se hace un estudio estructural de la interfase utilizando la técnica de rayos X, la morfología se investiga utilizando la técnica de barrido electrónico y la composición en la interfase se analiza por la técnica Auger. Se presentan además los resultados de la caracterización de los dispositivos preparados a partir de las uniones CdTe/CdS y su discusión. Se investiga como los tratamientos postdepósitos influyen en las propiedades eléctricas de los dispositivos fotovoltaicos.

Finalmente se presentan las conclusiones derivadas del presente trabajo investigativo y se plantean los trabajos futuros necesarios para el logro de dispositivos basados en estructuras inversas soportados sobre sustratos metálicos con mejores eficiencias.

CAPITULO 1. ESTADO ACTUAL DE LA CELDA SOLAR DE CdTe/CdS

1.1 Introducción.

En la actualidad, las investigaciones sobre el desarrollo de celdas solares policristalinas, basadas en películas delgadas de CdTe/CdS, están dirigidas a producir módulos fotovoltaicos cada vez más eficientes y económicos.

El CdTe tiene una brecha de energía directa óptima (1.45 eV) para la absorción de la radiación solar, puede ser impurificado tipo n o p, además tiene un alto coeficiente de absorción ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$), desde un inicio fue reconocido como buen absorbedor solar [1]. Sin embargo los dispositivos de homounión basados en el CdTe no son prácticos debido a que la absorción del espectro solar ocurre de 1 a 2 μm de espesor de película, por lo que se tendría una gran pérdida por recombinación en la superficie. Para superar este inconveniente se desarrolló una celda solar con la siguiente estructura p-CdTe/n-CdS/TCO/Vidrio la cual se representa en la figura 1.1.1. El n-CdS con brecha de energía de 2.42 eV forma una parte de la unión eléctrica y actúa como capa ventana.

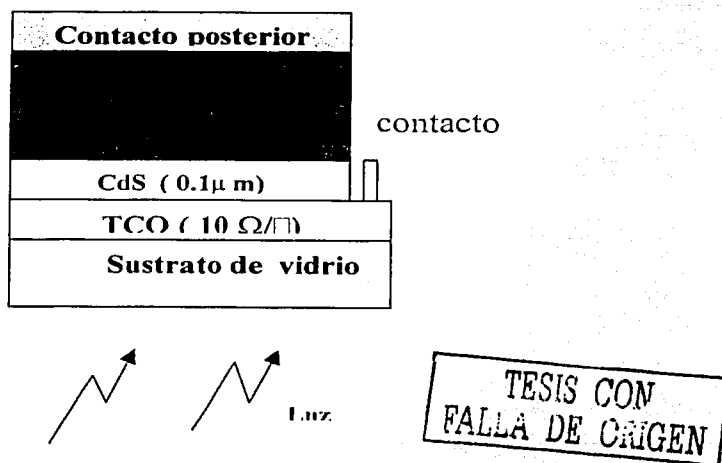


Figura 1.1.1. Estructura de una celda solar p-CdTe/n-CdS/TCO/vidrio.

El CdTe actúa como generador de portadores de cargas que contribuirán a la fotocorriente, en cambio las cargas que se generan en el CdS se pierden, ya que este material tiene como función actuar como capa ventana, por lo cual debe ser lo suficientemente fina (50-100nm) para permitir el paso de la mayor cantidad de luz y disminuir la resistencia en serie [3]. En el caso de la capa de CdTe se necesita solamente 1-2 μm de espesor para que se absorba la totalidad de la radiación incidente, pero puede ser de mayor espesor para estar seguro de la homogeneidad de la película.

El proceso de tratamiento postdeposito es muy variado más que un proceso es un arte desarrollado en cada grupo de investigación. Este proceso tiene dos objetivos fundamentales: la recristalización y la conversión del tipo de conductividad de las películas, debido a que generalmente las muestras depositadas son del tipo n, y es necesario convertirlas a tipo p (como es el caso del electrodeposito). De esta manera el denominado proceso de activación del tipo de conductividad, involucra el recocido en presencia de oxígeno y de CdCl_2 . Como resultado aumenta la eficiencia de conversión (η) de la celda solar, al mejora el V_{oc} y la I_{sc} . La máxima eficiencia reportada en la actualidad es 15.8% en 1993 y 16.4% en 1998 [4,5].

Cuando estas celdas solares reciben un tratamiento postdeposito con CdCl_2 , aparecen detalles interesantes, por ejemplo, se considera que el tratamiento con CdCl_2 y oxígeno ayuda a la conversión del CdTe de conductividad tipo n a la tipo p [6] ($p \approx 10^{14} \text{cm}^{-3}$), disminuye la resistencia en serie ($150-7 \Omega \text{cm}^{-2}$ [7]) y cambia el mecanismo de transporte de tunelaje y recombinación en la interfase, a la recombinación en la región de deflexión [8]. Se le asocian los efectos físicos que tienen lugar como la recristalización [9,10], el crecimiento del tamaño de grano [11], y la interdifusión en la interfase CdTe/CdS [12].

A pesar que la eficiencia máxima de la celda solar de CdTe/CdS, se estima alrededor de un 29% [13], la mayor eficiencia reportada hasta entonces data mucho de este valor, el progreso en este campo ha sido conducido mediante el empirismo con la optimización de recetas.

El perfeccionamiento futuro del funcionamiento de la celda solar basada en CdTe/CdS para convertirse en un producto industrial requiere un proceso en la comprensión científica genuina de los procesos que tiene lugar.

Algunos procesos notables y en los cuales se deben enfocar los esfuerzos son los siguientes:

1. La influencia concreta del oxígeno y el CdCl_2 en el tipo de conversión y los procesos de recristalización, crecimiento del tamaño de grano, etc.
2. La influencia de la frontera de grano y la interfase
3. La formación de un contacto conductivo con una barrera pequeña con el p-CdTe

La policristalinidad constituye un obstáculo para el avance científico y empírico de la comprensión de los procesos que tienen lugar durante la fabricación de la celda solar. Por otra parte todos los pasos durante el proceso de fabricación tienen la oportunidad de influir uno con el otro. Por ejemplo la aplicación del contacto en la capa de CdTe puede influir en la región de la unión, aún cuando el espesor de la capa de absorción sea de $10\mu\text{m}$ [14]. Esta interdependencia hace muy difícil entender realmente el efecto de cada uno de los procesos de fabricación.

1.2 Óxido Transparente Conductor (TCO).

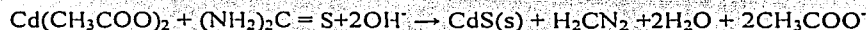
La función del óxido transparente conductor depositado en el sustrato de vidrio es de proveer un contacto con la capa ventana CdS el cual debe ser altamente conductivo y transparente a la radiación solar. Es deseable que la resistencia cuadrada este alrededor de $5-10 \Omega/\square$ y la transmisión óptica en el rango visible sea $> 90\%$. Se ha usado tanto el SnO_2 como el $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (ITO), pero el ITO se trata de evitar por la difusión del In. En ocasiones se usa la multicapa SnO_2/ITO . Muchos laboratorios de investigación prefieren trabajar con el TCO optimizado en sus propios laboratorios en pequeñas áreas y evitan utilizar los producidos comercialmente. Por ejemplo la celda de Britt de un 15.8% [4] tenía SnO_2 producido por MOCVD, mientras que el dispositivo de Aramoto con 16% de eficiencia [5], tenía ITO depositado por pulverización. En la actualidad el TCO no está dentro de los aspectos problemáticos de la celda solar.

1.3 Capa Ventana-CdS.

El n-CdS es un componente esencial, ya ha quedado demostrado que la unión p-CdTe/TCO con eficiencia mayor al 10% [20], es de inferior calidad. Los requerimientos fundamentales que se exigen de la capa CdS es que sea conductiva ($n \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), delgada (50-100 nm) que permita una alta transmisión de la radiación y uniformidad que elimine la posibilidad de corto circuito.

Las técnicas usadas para su depósito son variadas incluye el MOCVD, deposición por vapor físico[5], sublimación en espacio cercano [15], deposición por baño químico (DBQ) [16] y para películas gruesas screen printing.

El deposito por baño químico[16] es la técnica más usada para la obtención del CdS. Este es un método químico basado en el control de la descomposición de la thiourea en una solución alcalina en presencia de iones de Cd^{+2} . En el trabajo original de Kaurs se usó acetato de cadmio y la reacción en medio acuoso es la siguiente:



Las películas obtenidas de esta solución a 90°C , da como resultado películas heterogeneas. Existen muchas variaciones en el método de depósito por baño químico. El grupo BP [17,18] reporta estudios que muestran 10-20% de exceso de Cd con respecto al S, lo cual es atribuido a la presencia de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ y el CdO. Kyliner [19] reporta la presencia de O-H y $\text{C}\equiv\text{N}$. Algún control sobre estas impurezas puede hacerse variando el baño químico, pero el tratamiento post depósito se realiza frecuentemente antes de la deposición de la capa de CdTe. Un recocido en aire ayuda a eliminar el agua de el $\text{Cd}(\text{OH})_2$ para dar lugar a la formación del CdO. Existe también una ferviente literatura sobre el uso intermedio de CdCl_2 en la capa de CdS para la recristalización de dicha capa y mejorar el comportamiento tipo n.

En la tabla que se presenta a continuación se encuentran resumidas las propiedades físicas del sulfuro de cadmio [20,21].

Brecha de energía a 300°K, (eV)	2.42
Movilidad, μ_n (monocristal)(cm ² /Vs)	340
Movilidad, μ_p (monocristal)(cm ² /Vs)	50
Movilidad, μ_n (policristal)(cm ² /Vs)	1-5
Movilidad, μ_p (policristal)(cm ² /Vs)	1-5
Tiempo de vida de los portadores minoritarios (policristal) (ns)	0.06-1
Masa efectiva, m_n/m_0	0.16
Masa efectiva, m_p/m_0	0.8
N_c (cm ⁻³)	$2.19 \cdot 10^{18}$
N_v (cm ⁻³)	$1.44 \cdot 10^{20}$
Índice de refracción	2.5
Afinidad electrónica (eV)	4.3-4.5
Parámetro de red, a,c(Å) (fase hexagonal)	a=4.14, c=6.71
Parámetro de red, a ₀ (Å) (fase cúbica)	a ₀ =5.82
Coefficiente de absorción, α (cm ⁻¹)	$1.6 \cdot 10^5$ para 0.4μm

Tabla 1.3.1. Propiedades físicas del CdS.

1.4 Interfase CdS/TCO.

La interfase CdS/TCO no se considera que sea un límite en la eficiente de los dispositivos solares. Niles [22] ha estudiado la interfase CdS/SnO₂ utilizando XPS blando y ha concluido que el CdS y el SnO₂ no interdifunden a 400°C y que el mínimo de la banda de conducción no es alterado, haciendo el SnO₂ un buen contacto con el n-CdS. Feng [23] por otro lado concluyó que sí existe interdifusión, la cual beneficia la eficiencia de la celda al reducir las pérdidas por reflexión.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.5 La capa absorbadora de CdTe y el tratamiento con CdCl₂.

Los aspectos relativos a la capa absorbadora CdTe son tal vez unos de los tópicos de la celda solar de CdTe/CdS más estudiados en la literatura relativa al tema. El CdTe se puede depositar por una gama amplia de métodos que incluye la sublimación en espacio cercano [24], screen printing [25], electrodeposición [26] y MOCVD [27] entre otros.

En la tabla que presentamos a continuación se encuentran resumidas las propiedades físicas del telurio de cadmio [20,21].

Brecha de energía a 300°K, (eV)	1.45
Movilidad, μ_n (monocristal)(cm ² /Vs)	1050
Movilidad, μ_p (monocristal)(cm ² /Vs)	100
Movilidad, μ_n (policristal)(cm ² /Vs)	5-50
Movilidad, μ_p (policristal)(cm ² /Vs)	5-50
Tiempo de vida de los portadores minoritarios (policristal) (ns)	0.06-100
Masa efectiva, m_n/m_0	0.10
Masa efectiva, m_p/m_0	0.12
N_c (cm ⁻³)	$9 \cdot 10^{18}$
N_v (cm ⁻³)	$1.27 \cdot 10^{20}$
Índice de refracción	2.75
Afinidad electrónica (eV)	4.28
Parámetro de red, a_0 (Å) (fase cúbica)	$a_0=6.481$
Coefficiente de absorción, α (cm ⁻¹)	$6 \cdot 10^4$ para 0.6μm

Tabla 1.5.1. Propiedades físicas del CdTe.

El tratamiento con CdCl₂ es proceso indispensable en la fabricación de celdas solares de CdTe, tiene sus orígenes en la síntesis de las películas depositadas por screen printing y electrodeposición [6]. Sin embargo el CdCl₂ fue usado mucho antes como solvente en la deposición de películas de CdTe[28]. Su uso en el deposito electroquímico de materiales

creció a partir de la inclusión del ión Cl^- en el baño electroquímico. Se usan dos métodos fundamentalmente para la introducción del CdCl_2 en las capas semiconductoras elaboradas. En el primero el CdCl_2 es aplicado a la superficie del CdTe en forma de capa sumergiendo la película de CdTe en una solución de CdCl_2 en metanol. El segundo caso se realiza directamente por PVD.

1.6 Tratamiento post depósito.

Se sabe que el tratamiento post depósito permite la recrystalización y el crecimiento de los granos en la película de CdTe y estos efectos han sido objeto de muchos estudios específicos. En las películas de CdTe depositadas por PVD se ha encontrado por estudios de TEM que el crecimiento es de tipo columnar para temperaturas de depósito bajas [29], sin embargo para altas temperaturas de depósito existe una gran mezcla de granos como lo que indica Loginov [13]. A pesar que el crecimiento columnar de granos se considera favorable para el transporte de corriente a través de la película, el depósito a bajas temperaturas favorece el crecimiento de columnas paralelas que pueden dificultar el transporte de portadores de carga. Un estudio detallado de la cinética de crecimiento de granos en películas electrodepositadas en presencia de iones de cloro lo realiza Bin Qi et al.[11]. Se comparó la dependencia temporal de crecimiento de las películas con el caso ideal del crecimiento parabólico descrito por Burke y Tunbull [30]. Es decir,

$$(D^2 - D_0^2)^{1/2} = kt^{1/n}.$$

1.6.1

Donde D_0 es el promedio de tamaño de grano antes del recocido y D es el tamaño de grano después del recocido durante el tiempo t , k es una constante y n el exponente de crecimiento de granos, el cual es igual a 2 para el caso ideal por debajo de la mitad de la temperatura de fusión. En el caso de los experimentos de Qi, $n > 2$ para $350 < T < 385^\circ\text{C}$, esta desviación del comportamiento ideal se atribuyó a la no uniformidad de la energía en las fronteras de los granos y al efecto de recrystalización. En el trabajo de Moutinho [10] se reporta que el crecimiento de los granos no es un hecho universalmente observado al tratar las muestras con CdCl_2 , especialmente en películas con tamaños de granos grandes.

El proceso de recristalización de películas de CdTe, casi siempre es acompañado por el uso del CdCl_2 , el cual induce una pérdida de la orientación preferencial. Usando rayos X, Kim y colaboradores [31] determinaron la energía de activación térmica de $E_a = 2.5 \pm 0.3$ eV para la recristalización y la compararon con la de difusión del Cd (2.44 - 2.67 eV). Se ha referido [31] que en un recocido prolongado se recupera la textura perdida.

Para monitorear el proceso de recristalización producto al tratamiento superficial a diferentes temperaturas Moutinho [10] usó AFM. Como conclusión de este trabajo se consideró que la recristalización era nucleada en la superficie libre con los pequeños granos nuevos que aparecían en los intersticios. El crecimiento de los granos con orientación al azar es considerado efectuar la recristalización en sí mismo.

Con respecto al mecanismo de crecimiento de los granos Qi [11] comenta que la ley parabólica obedece generalmente a las temperaturas sobre la mitad del punto de fusión (1091°C en el caso del CdTe). Es sin embargo provechoso referir al diagrama de fase para CdTe- CdCl_2 [32,33], en el cual hay una composición eutéctica de el 77% de CdCl_2 y una línea eutéctica a 508°C . El material fundido estará presente sobre esta temperatura. El caso de películas de CdTe tratadas con CdCl_2 está claramente lejos de ser homogéneo o en equilibrio. El diagrama también indica que los límites de granos en material tratado con CdCl_2 serán ricos en CdCl_2 . Por supuesto esto supone que hay insolubilidad completa de CdCl_2 en el CdTe (según lo indicado por el diagrama), pero en el caso de una solubilidad mutua leve, la segregación predicha proporciona una base para esperar la presencia de un gradiente de la especie eléctricamente activa cerca de los límites de granos.

Finalmente también se ha señalado comúnmente que el tratamiento con CdCl_2 suaviza la superficie de CdTe [34] y da lugar también a la formación de hendiduras profundas en los límites de granos [29]. El último de estos efectos puede influenciar en la formación de los contactos.

1.7 Efectos optoelectrónicos.

El estudio del transporte de corriente, es decir el análisis de la dependencia de I-V con la temperatura de las celdas, antes y después del tratamiento con CdCl_2 indica un cambio en el mecanismo de transporte de corriente. En las películas depositadas sin tratamiento y recocidas en aire, el transporte es por recombinación en la interfase y tunelaje, mientras que después del tratamiento con CdCl_2 el transporte es dominado por la recombinación en la unión [7,35]. Esto sugiere una disminución de la densidad de estados interfaciales. Algunos autores [35] atribuyen el efecto de reducción, de la densidad de estados interfaciales con el crecimiento de granos.

Laurenco [36] ha emprendido recientemente un estudio de DLTS a las celdas de CdTe/CdS fabricadas por CSS de diferente espesores (0-120nm) que habían sido recocidas con CdCl_2 . Una cantidad estable de trampas fue observada en todas las muestras pero su energía de activación disminuía gradualmente (a partir de 484 ± 4 hasta 195 ± 7 meV) con el aumento del tratamiento con CdCl_2 , acompañada por un aumento en la sección transversal de captura de 2.6×10^{-13} a $3.5 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$. El cambio en la energía de activación fue mayor que lo que podría ser considerado por un cambio de la brecha de energía debido a la interdifusión (cerca de 40 meV). Laurenco sugiere que el cambio está asociado al doblamiento de las bandas en las proximidades a las fronteras de granos, es decir la banda de valencia se deforma con el aumento del tratamiento con CdCl_2 .

Para estudiar la influencia de variación de la estequiometría nominal del CdTe con los parámetros de la celda, Chou [27] utilizó el MOCVD. La eficiencia, V_{oc} y J_{sc} fueron reportados en función de la relación Te/Cd. Un pico en el funcionamiento fue considerado para Te/Cd=6. El estudio implica que V_{ca} es importante para el control de la conductividad. En el mismo trabajo también fue observado que el grado de interdifusión en la interfaz de CdTe-CdS fue maximizado bajo condiciones de exceso de Te. Algunos autores consideran esta interdifusión ser responsable del desplazamiento de la unión eléctrica p-n fuera de la interfase metalúrgica hacia el CdTe.

1.8 La interfase CdTe/CdS.

La interdifusión en la interfase de CdTe/CdS es de gran importancia debido al cambio en la absorción óptica de la estructura, producto a los cambios asociados con la brecha de energía. El CdTe y el CdS no son miscibles en todas las proporciones, como se muestra en el diagrama de fase-seudobinario en equilibrio reportado por Oata [37]. Sin embargo las muestras metaestables en todo el rango de composición han sido preparadas para construir el diagrama de composición de la brecha de energía [38,39].

Aunque el efecto de la influencia del CdTe en el CdS se desprecia se supone que la brecha de energía es de 2.42 eV, pero se ha observado un corrimiento de un 30% hacia el CdS. Este corrimiento es cerca de 0.1 eV más bajo que la brecha de energía del CdTe puro. El efecto de la interdifusión de CdTe en el CdS es acortar la respuesta espectral en su extremo bajo de λ , reduciendo la transmisión de la capa ventana. Por otra parte la incorporación del CdS en el CdTe amplía la respuesta espectral a longitudes de onda más largas. Ambos efectos se consideran claramente en el trabajo de Lee [40]. La reducción del grado de difusión del CdTe en el CdS se considera generalmente deseable. El tratamiento post depósito del CdS puede reducir la posibilidad de interdifusión, mencionada anteriormente, por la migración y la recristalización en las fronteras de los granos.

Se sospecha que la interdifusión puede ser responsable de importantes cambios eléctricos experimentados por las celdas durante el tratamiento con CdCl_2 . Por ejemplo la interdifusión se asocia a una disminución del factor del idealidad del diodo, indicando una reducción en la densidad de estado de interfase [35]. Estudios de microscopía fotoluminiscense [41] revelan que la interdifusión de S en la capa de CdTe afecta el comportamiento eléctrico de la unión, de hecho la fotoluminiscencia aumenta en presencia de S.

1.9 Contacto con el CdTe.

La formación de contactos poco resistivos en el p-CdTe es tema de intensas investigaciones a causa de la dificultad técnica fundamental implicada para la realización de tal contacto: el CdTe tiene una afinidad electrónica alta ($\chi=4.5$ eV) y no existe ningún metal con función de trabajo (W_m) suficientemente alta para dar una barrera Schottky cero, dada por $\Phi_b=(\chi + E_g) - W_m$. Todos los contactos con el p-CdTe por lo tanto tienen una barrera que su sentido es

opuesto al de la unión p-n. Este efecto se puede observar en las curvas de dependencia I-V con la temperatura para una celda con contacto de Au [3]. A temperatura ambiente la corriente de polarización directa es severamente limitada por la barrera. El análisis de curvas similares utilizando un circuito equivalente de dos diodos se describe en la referencia [42]. Dado que una barrera en el contacto con el CdTe tipo p es inevitable, algunos consideran que una altura de la barrera < 200 meV será aceptable para la operación del dispositivo.

El tema de contactos con el CdTe es ampliamente discutido por Fahrenbruch [43], Brinkman [44] y Birkmire [29]. Las estrategias principales para superar el problema de la barrera son (a) utilizar la impurificación tipo p^+ para reducir la altura de la barrera o (b) utilizar un semiconductor de tipo p como contacto. La impurificación p^+ ha sido efectiva utilizando Cu, es decir en ZnTe:Cu, pero tales contactos son inestables a la difusión del Cu el cual contamina eventualmente la heterounión. El uso de un material de contacto de tipo p se ha explorado para el caso del Te. Se han preparado superficies ricas en Telurio por descapado químico antes de la deposición de otros materiales del contacto. Aunque las superficies ricas en Telurio pueden ser preparadas utilizando Bromo en Metanol y $\text{HNO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$, se prefiere el último porque da contactos más confiables [35]. Las superficies ricas en Te son susceptibles a la oxidación TeO_2 [45] y algunos grupos utilizan un agente de reducción antes del tratamiento adicional para eliminarlo [46]. La oxidación del Te o del CdTe en sí mismo debajo del metal se ha mostrado que puede ser el mecanismo por el cual ocurre la degradación del contacto vía la formación de una estructura del tipo MIS [47].

Niles [48] por su parte presenta un estudio de fotoemisión de la interfase Te/CdTe. El mínimo de la banda de valencia del Te resultó ser una función del espesor de la capa de Te. La minimización de la barrera Schottky hasta un valor alrededor de 0.26 eV podría ser alcanzado si se utilizaran capas gruesas de Te que pudiera asumir su conductividad nativa de tipo p; las capas más finas son dominadas por los estados de interfaz y son de tipo n con barreras altas.

Niles [48] también demuestra que en el ataque químico para crear una superficie rica en Telurio aparece un efecto de enriquecimiento profundo en Telurio, dentro del CdTe, debido fundamentalmente a su policristalinidad. Después del ataque con $\text{HNO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ un perfil de profundidad de XPS muestra un notable enriquecimiento de Te a una profundidad de $1.2 \mu\text{m}$

comparado con solamente 100 nm para el material monocristalino. Levi [14] muestra que el descapado a temperatura ambiente con este reactivo, con bromo en metanol, o la evaporación de Te conduce directamente a cambios en la PL del CdTe. Los experimentos de Levi se realizaron en 10 μm de CdTe. Un mapeo con AES de la pared posterior del CdTe después de un descapado químico reveló que el exceso de Te estuvo concentrado en los límites de grano.

1.10 La celda solar de CdTe/CdS soportada sobre sustrato metálico.

Estudios realizados en el CIE (México), la Universidad de Texas y en el NREL revelan que es posible desarrollar celdas solares, con espesores menores a 5 μm (para la capa de CdS + CdTe + TCO) y que utilizando sustratos metálicos en formando láminas de un orden de 0.05 mm de espesor; permitiría un ahorro en peso volumétrico significativo. La utilización de una lámina metálica como sustrato en lugar del vidrio permitirá obtener celdas solares más livianas, libre de daños por manejo físico y con propiedades uniformes en su estructura y morfología. Por otra parte las celdas solares montadas sobre láminas flexibles tienen la ventaja de ser enrolladas sobre una estructura adecuada y en ese caso, el costo del soporte podría ser eliminado.

La estructura de una celda desarrollada sobre láminas de metal se presenta en la figura 1.10.1.

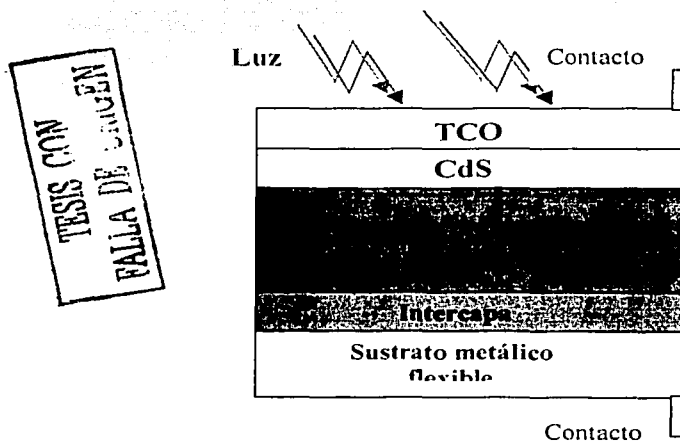


Figura 1.10.1. Estructura de una celda solar Sust.Metálico/p-CdTe/n-CdS/TCO.

1.11 Conclusiones.

La investigación en celdas solares de CdTe/CdS han sido conducida por el deseo de demostrar las más altas eficiencias posibles de conversión. Muchas investigaciones han sido empíricas pero sin embargo han dado lugar a una tecnología que ahora se está industrializándose. El mismo carácter policristalino del material que lo hace económicamente atractivo para la producción, es también responsable de muchas de las dificultades técnicas. Muchos de los pasos en la fabricación de las celdas están correlacionados y tienen influencias sobre parámetros críticos de las celdas solares. La difusión y su aceleración por límites de granos, y los tratamientos con CdCl_2 y oxígeno son muy influyentes.

El esfuerzo actual de la investigación se dirige a la fabricación de celdas solares de nueva generación. La estabilidad de la celda de CdTe/CdS en el mercado dependerá de avances en las áreas claves como por ejemplo:

- (1) La comprensión del proceso de impurificación del CdTe y el efecto del CdCl_2 y el oxígeno.
- (2) El proceso interdifusivo del S y el Te en la interfase.
- (3) El efecto de la pasivación de la interfase en las fronteras de granos.
- (4) El desarrollo de contactos estables con bajas barreras.
- (5) La comprensión de cómo diversas partes de la celda influyen unas con otras (por ejemplo la influencia del contacto posterior en la unión).

CAPITULO 2. PROPIEDADES DE LOS SEMICONDUCTORES Y DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

2.1 Introducción.

Un semiconductor puede ser definido por sus propiedades eléctricas y ópticas, así se llaman semiconductores aquellos materiales cuya conductividad eléctrica se encuentra entre la de los conductores y los aislantes, la cual varía entre 10^4 y $10^{-10}(\text{Ohm.cm})^{-1}$ [1,2,3]. Este rango es intermedio entre los buenos conductores ($10^4 - 10^6$) y los aislantes (menor que 10^{-10}). También podemos decir que su conductividad aumenta exponencialmente con la temperatura. Un aspecto distintivo de los materiales semiconductores es la posibilidad de que un mismo semiconductor se comporte como metal o como aislante, en dependencia de la temperatura a que se encuentre o el grado de impurificación a que se ha sometido. Otra manera de definir a un semiconductor es utilizando los niveles energéticos de los semiconductores. Según la teoría de bandas los materiales cristalinos se encuentran formando bandas de energía separadas por brechas energéticas. Para el caso de los semiconductores las brechas de energía son inferiores a 6eV aproximadamente, los aislantes presentan brechas energéticas mayores a 6eV.

En este capítulo se brinda una panorámica general de los semiconductores basada en el modelo de los semiconductores monocristalinos, pero enfatizando en algunas propiedades del CdTe y el CdS.

2.2 Estructura cristalina.

La apariencia de regularidad en la forma de los cristales encontrados en la naturaleza o la observación del crecimiento en los laboratorios a partir del siglo XVII, llevó a la conclusión de que los cristales están formados por una repetición regular de bloques idénticos.

Un cristal ideal se construye mediante una repetición infinita regular en el espacio de su estructura unitarias idénticas. Un cristal ideal se compone de átomos dispuestos sobre una red definida por tres vectores fundamentales de traslación $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ y $\mathbf{c}$, tales que la disposición atómica parece la misma cuando se contempla tanto desde cualquier punto $\mathbf{r}$ como desde el punto $\mathbf{r}'$ [1]

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}$$

2.2.1

donde: n_1 , n_2 y n_3 son números enteros. El conjunto de puntos $\mathbf{r}$ dados por 2.2.1 para todos los valores de n_1 , n_2 y n_3 define una red. Una red es una abstracción matemática: La

estructura del cristal se forma cuando una base de átomos se dispone de manera idéntica con respecto a cada punto de la red. La relación lógica es:

RED + BASE = ESTRUCTURA DEL CRISTAL

Se define una operación de traslación en la red o una operación de traslación en el cristal como un desplazamiento paralelo del cristal a si mismo mediante un vector de traslación que, en notación cristalográfica, es [1]

$$\mathbf{T} = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad 2.2.2$$

El vector T une a dos puntos cualquiera de la red. Para formar el cristal asociamos a cada punto de la red una base idéntica de N átomos en las posiciones $\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c}$.

2.2.1 Celda primitiva.

Los ejes a,b,c son primitivos para la celda de volumen mínimo $V = abc \sin \alpha$ mediante la que puede construirse el cristal utilizando un operador de traslación T de la red y una base asociada a cada punto de la misma.

2.2.2 Tipos fundamentales de redes de 3 dimensiones.

En 1848, O Bravais [2] demostró matemáticamente que solo existen 14 tipos de redes de traslación diferentes por su simetría.

En tres dimensiones los grupos puntuales de simetría requieren los catorce tipos diferentes de redes (una general y 13 especiales), las mismas aparecen en la siguiente tabla. La red general es la triclínica.

Nombre	Número de redes de Bravais	Condiciones
Triclínica	1	$a_1 \neq a_2 \neq a_3, \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínica	2	$a_1 \neq a_2 \neq a_3, \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Ortorrónica	4	$a_1 \neq a_2 \neq a_3, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	$a_1 = a_2 \neq a_3, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbica	3	$a_1 = a_2 = a_3, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	$a_1 = a_2 = a_3, \alpha = \beta = \gamma = 120^\circ \neq 90^\circ$
Hexagonal	1	$a_1 = a_2 \neq a_3, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

Tabla 2.2.1. Singonía y regla para la orientación cristalográfica.

La posición y orientación de los planos de un cristal se determina por tres puntos del plano, que no sean colineales. Un plano en el cristal se identifica mediante los índices de Miller (hkl) y una dirección con $[hkl][1,2,3]$.

2.2.3 Estructura cristalina del CdS y el CdTe.

El CdTe y el CdS puede ser depositado tanto en la fase cúbica (zincblenda) como hexagonal (wurtzita) pero las fases más estables son la zincblenda para el CdTe y la wurtzita para el CdS.

La estructura zincblenda es muy parecida a la estructura del diamante. Esta estructura pertenece a la fase tetragonal es decir cada átomo está rodeado de 4 átomos vecinos a igual distancia en la esquina de un tetraedro. Se considera a la zincblenda como dos redes cúbicas centradas en las caras interpenetradas. La zincblenda desde el punto de vista del empaquetamiento denso se puede representar como octaedros y un número dos veces mayor de tetraedros, siendo posibles tetraedros de dos clases: una mitad de los tetraedros tienen los vértices orientados a lo largo del eje ternario (perpendicular a la capa densamente empacada) del empaquetamiento hacia arriba y la otra mitad hacia abajo ocupando una mitad de los tetraedros con cationes se llega a la estructura del CdTe. La peculiaridad de las estructuras de este tipo es su polaridad, debido a la no equivalencia de los dos extremos de los ejes ternarios uno de los cuales corresponde a la base del tetraedro y el otro al vértice.

En la naturaleza se encuentran dos modificaciones del CdS y del CdTe como se dijo anteriormente [2]:

1. La llanada blenda de zinc o esfalerita, la cual tiene en la base el empaquetamiento cúbico de aniones (S,Te) y en una mitad de cuyos huecos tetraédricos está ocupada por cationes Cd. Esta estructura tiene cuatro ejes polares, en correspondencia con los cuatro ejes ternarios dirigidos a lo largo de las diagonales del cubo.
2. La modificación hexagonal (wurtzita), la cual tiene en la base el empaquetamiento hexagonal de aniones. La wurtzita tiene sólo un eje polar, el único eje ternario, dirigido a lo largo del eje c de la celdilla hexagonal.

En la figura 2.2.1 se encuentra representada la estructura zincblenda perteneciente al CdTe y al CdS.

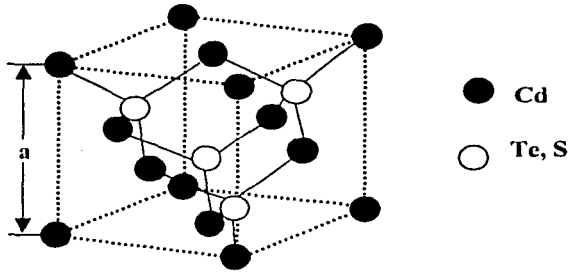


Figura 2.2.1. Estructura Zincblenda, propia del CdTe y el CdS.

2.2.4 Red Recíproca.

La red recíproca desempeña un papel importante en la física del estado sólido, cuando se analizan muchos fenómenos (difracción, dispersión de fonones, etc.) relacionados con la disposición periódica de las partículas. Esta no es una red real, es decir no existe en el cristal, sino que se forma a partir de la red directa, como sigue.

Para un conjunto de vectores de base directa se define un conjunto de vectores $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$ y $\mathbf{c}^*$ como

$$\mathbf{a}^* \equiv 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}, \quad \mathbf{b}^* \equiv 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}, \quad \mathbf{c}^* \equiv 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} \quad 2.2.3$$

de manera que $\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = 2\pi$; $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^* = 0$.

El vector de la red recíproca está dado por

$$\mathbf{G} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad 2.2.4$$

donde h , k y l son números enteros, $\mathbf{G}$ es perpendicular al conjunto de planos de la red directa. La celda unitaria de la red recíproca puede ser representada por la celda de Wigner-Seitz (zona de Brillouin) [3].

2.3 Estructura de bandas de los semiconductores.

La función $E_n(k)$ que caracteriza la energía de los estados monoeléctrico es una función casi continua del vector de onda k , toma N valores en la primera zona de Brillouin. El conjunto de valores $E_n(k)$ para las diversas k forman bandas de energías permitidas. Estas bandas están divididas por regiones de energía prohibidas. Las propiedades ópticas, eléctricas y muchas otras de los semiconductores dependen de la estructura de los límites de sus bandas de energía. Es ahí la importancia de un conocimiento riguroso acerca de las bandas de energía

La estructura de bandas de un sólido cristalino se puede determinar en principio por la relación de energía y momento ($E-k$), esta relación se obtiene al resolver la ecuación de Schroedinger relacionado al problema monoeléctrico. El teorema de Bloch, expresa que si la energía potencial $V(r)$ es periódica con la periodicidad de la red, entonces la solución $\psi_k(r)$ de la ecuación de Schroedinger

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi_k(r) = E_k \psi_k(r) \quad 2.2.5$$

donde $\hbar$ es la constante de Plack, m es la masa y $\psi_k(r) = \exp(ik \cdot r) U_n(k, r)$ se llamada función de Bloch. Aquí $U_n(k, r)$ es periódico con la periodicidad de la red directa y n es el índice de la banda. Del teorema de Bloch se puede mostrar que la energía E_k es periódica en la red recíproca, es decir $E_k = E_{k+G}$, donde G es el vector de la red recíproca. La conversión estándar es usar la celda de Wigner-Seitz en la red recíproca; esta celda es llamada Zona de Brillouin. Es evidente que se puede reducir cualquier momento k , en el espacio recíproco a un punto en la Zona de Brillouin.

La estructura de bandas de los sólidos, ha sido estudiada teóricamente usando una variedad de métodos numéricos. Para los semiconductores, los métodos mas usados son el método ortogonalizado de la onda plana, el método del pseudopotencial y el método $p \cdot k$.

2.3.1 Representación esquemática de las bandas de Energía de los semiconductores.

Un diagrama simplificado de banda de energía para los semiconductores se muestra a continuación:

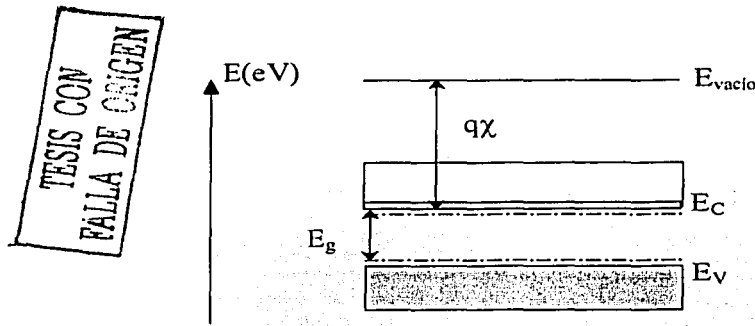


Figura 2.3.1. Diagrama simplificado de banda de energía para los semiconductores.

Como se puede observar la banda de valencia se representa como E_v y la de conducción como E_c , el nivel de vacío como, $E_{\text{vacío}}$ y la afinidad electrónica como, χ .

La brecha de energía se encuentra entre la banda de valencia y la de conducción y se representa como E_g . La distancia entre la parte superior de la banda de conducción E_c y la energía del electrón libre (se llama nivel de vacío $E_{\text{vacío}}$) y se cuantifica multiplicando la afinidad electrónica, χ , por la carga del electrón q .

Según sea el valor de la brecha de energía los semiconductores se clasifican en las siguientes categorías.

- Si la brecha de energía es mayor de 2 eV se dice que es de brecha ancha,
- Si la brecha de energía es menor de .5 eV se dice que es de brecha estrecha,
- Los que se encuentran entre las dos brechas, son los intermedios

Teniendo en cuenta la clasificación anterior el CdTe pertenece a la tercera categoría con una brecha de 1.45 eV.

Según el esquema de estructura de bandas de los semiconductores existe una región de energía prohibida en la cual los estados permitidos no pueden existir. Las regiones de energía permitidas están por encima o por debajo de esta brecha. La banda superior son las **bandas de conducción**, mientras que las inferiores son las **bandas de valencia** y las intermedias son las denominadas **brechas de energía**, E_g la cual constituye uno de los parámetros más importantes en la física de semiconductores.

2.3.2 Diagrama E-k del CdTe.

Veremos a continuación la estructura de bandas del CdTe [4].

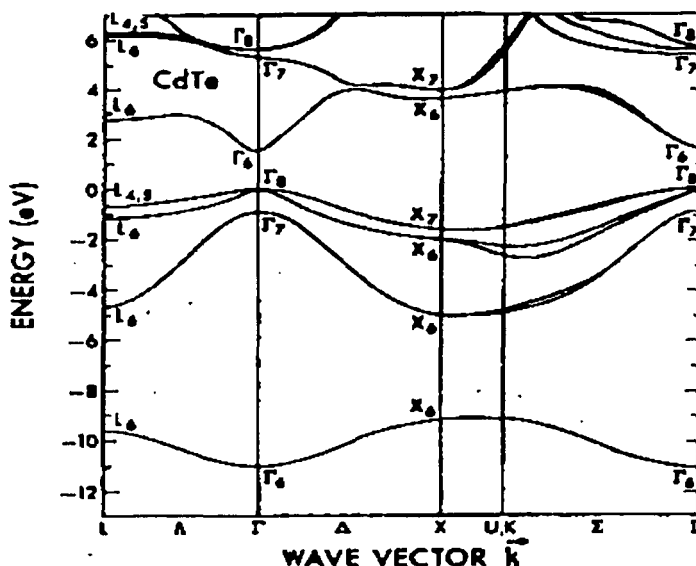


Figura 2.3.2. Diagrama E-K de las zonas de Brillouin del CdTe en diferentes direcciones.

El diagrama E-k representa las primeras zonas de Brillouin a lo largo de las direcciones X, K y L. La energía es tomada de tal forma que sea igual a cero en el borde superior de la banda de valencia. El menor mínimo en $k=0$ tiene un valor de $E_{c,directa} = 1.45$ eV. Este es el mínimo más bajo sobre la banda de valencia.

Según la ubicación de las bandas de energía en el espacio k los semiconductores pueden ser de bandas directas cuando el primer mínimo en la banda de conducción se encuentra en $k=0$, o de bandas indirectas cuando el primer mínimo aparece para $k \neq 0$. El CdTe es un semiconductor de banda directa.

2.3.3 Variación de la brecha de energía con la temperatura.

La brecha de energía de un semiconductor decrece cuando la temperatura crece. Este comportamiento puede ser mejor entendido si se considera que el espacio interatómico

decrece con el aumento de la amplitud de las vibraciones atómicas al aumentar la energía térmica. Este efecto es cuantificado por una expansión lineal del coeficiente del material.

La dependencia de la brecha de energía con la temperatura ha sido experimentalmente determinado, dando la siguiente expresión:

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha T \quad 2.3.1$$

donde $E_g(0)$ y α son parámetros conocidos. Por ejemplo en el caso del CdTe, estos parámetros aparecen en la siguiente tabla:

	CdTe
$E_g(0)$ [eV]	1.59
α [eV/K]	3×10^{-4}

Tabla 2.3.1 Parámetros $E_g(0)$ y α para el CdTe.

2.4 Semiconductores Intrínsecos.

Los semiconductores Intrínsecos son aquellos semiconductores los cuales no contienen impurezas. Tienen electrones y huecos. La densidad electrónica es igual a la densidad de huecos, debido a esto la activación térmica de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción da como resultado un electrón libre en la banda de conducción y un hueco libre en la banda de valencia. La densidad de huecos y electrones intrínsecos se denota como n_i . Los semiconductores intrínsecos son casi siempre no degenerados, así pues se aplica la expresión para la densidad de los electrones y huecos en semiconductores no degenerados. Escribiendo la energía de Fermi los materiales intrínsecos como E_i , entonces obtenemos la siguiente relación para la densidad de portadores [1-3,5].

$$n_i = N_c e^{\frac{E_i - E_c}{kT}} = N_v e^{\frac{E_v - E_i}{kT}} \quad 2.4.1$$

Donde k es la constante de Boltzmann, N_c y N_v es la densidad de estados energéticas en la banda de conducción y en la banda de valencia, respectivamente :

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad 2.4.2$$

m_e^* y m_h^* es la masa reducida de electrones y huecos, respectivamente.

Teniendo en cuenta que la brecha de energía es $E_g = E_c - E_v$, la ecuación nos quedaría de la siguiente manera

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} e^{-\frac{E_c - E_v}{2kT}} \quad 2.4.3$$

El producto de la densidad de electrones y huecos en un semiconductor no degenerado es igual siempre al cuadrado de la densidad de portadores intrínsecos, y no solamente para los semiconductores intrínsecos. Multiplicando la expresión de las densidades de electrones y huecos en semiconductores no degenerados obtenemos:

$$n.p = N_c N_v e^{\frac{E_v - E_c}{kT}} = n_i^2 \quad 2.4.4$$

Esta es una potente relación para un cálculo rápido de la densidad por ejemplo de los huecos si se da la densidad de los electrones y viceversa. Con ayuda de las ecuaciones antes mencionadas para la densidad intrínseca de electrones y huecos podemos obtener la energía de Fermi intrínseca. La energía de Fermi (E_i) puede también ser expresada en función de las masas efectivas de electrones y huecos en el semiconductor:

$$E_i = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{1}{2} kT \ln\left(\frac{N_v}{N_c}\right) \quad 2.4.5$$

$$E_i = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3}{4} kT \ln\left(\frac{m_h^*}{m_e^*}\right) \quad 2.4.6$$

Dividiendo la expresión para la densidad de portadores por una de las densidades intrínsecas, obtenemos:

$$n = n_i e^{\frac{E_F - E_i}{kT}} \quad 2.4.7$$

$$p = n_i e^{\frac{E_i - E_F}{kT}} \quad 2.4.8$$

Estas expresiones son usadas para determinar primeramente la densidad de portadores en un semiconductor. Las mismas relaciones pueden ser reescritas para obtener la energía de Fermi (E_F) para cualquier densidad de portadores:

$$E_F = E_i + kT \ln \frac{n}{n_i} \quad 2.4.9$$

$$E_F = E_i - kT \ln \frac{p}{n_i} \quad 2.4.10$$

2.5 Semiconductores extrínsecos.

Los semiconductores impurificados se distinguen de los semiconductores puros en que el número de electrones en la banda de conducción no es necesariamente igual al número de estados vacíos o huecos en la banda de valencia. Esto es cierto para aquellas temperaturas suficientemente altas para que una fracción considerable de las impurezas esté ionizada, pero demasiado bajas para que haya un número importante de electrones de valencia que se exciten a la banda de conducción por activación térmica atravesando la zona prohibida. En estas condiciones en un material de tipo n el número de portadores de carga negativa es mucho mayor que el número de portadores de carga positiva. Se describe esta posición diciendo que los electrones son portadores mayoritarios y los huecos portadores minoritarios. La observación inversa se aplica al material de tipo p, donde los huecos son los portadores mayoritarios. Frecuentemente se hace también otra distinción terminológica entre los portadores de carga que proceden de impurezas y los debidos a la excitación térmica de los electrones de valencia. Los primeros se llaman portadores extrínsecos, mientras que los últimos son denominados portadores intrínsecos.

Los procesos de conducción en los semiconductores pueden clasificarse en función de los conceptos que acabamos de explicar.

- Conducción extrínseca por electrones mayoritarios suministrados por impurezas donadoras en material de tipo n.
- Conducción extrínseca por huecos mayoritarios creados en la banda de valencia por la ausencia de electrones que han sido excitados y agregados a las impurezas aceptoras en material de tipo p.
- Conducción intrínseca por electrones y huecos intrínsecos o térmicos.

En general están presentes los tres procesos, pero según sean el tipo de material y la temperatura domina uno u otro de ellos. En los semiconductores normalmente utilizados y a temperatura ambiente, predominan invariablemente los procesos extrínsecos.

El número de electrones y el de huecos no son necesariamente iguales. Podemos escribir, por tanto, donde p es diferente de n en la mayoría de los casos.

Debe hacerse notar que en los tres procesos de conducción señalados se requiere la excitación térmica de electrones a niveles superiores, aunque la palabra «térmicos» se suele aplicar a los electrones intrínsecos solamente.

2.5.1 Impurezas en Semiconductores.

La presencia de defectos en las redes cristalinas modifica el esquema de energía de bandas en los sólidos y tiene una influencia profunda sobre las propiedades conductoras de los semiconductores. Antes de entrar en el estudio de estas últimas enumeraremos e ilustraremos los distintos tipos de defectos de las redes.

Impurezas de sustitución. Ciertos puntos de la red están ocupados por átomos extraños. Este tipo de defecto del cristal se introduce deliberadamente en semiconductores de tipo impurificado, bajo condiciones cuidadosamente controladas, para la fabricación de diferentes dispositivos.

Defectos por ausencia o de Schottky. En ciertos puntos de la red faltan los correspondientes átomos. Estos defectos intervienen por ejemplo en la operación de los rectificadores de óxido de cobre y en los cátodos termiónicos recubiertos de óxido.

Dislocaciones. Estas son irregularidades en la red cristalina, no relacionadas con ausencias o con átomos extraños. Debe tenerse presente que una red real tridimensional puede presentar una gran variedad de dislocaciones estructurales.

Impurezas intersticiales o defectos de Frenkel. Estos difieren de las impurezas de sustitución en que los átomos adicionales se incrustan entre los átomos de la red regular.

2.5.2 Ionización de impurezas.

Un centro donador de un semiconductor se compone de un ión fijo de carga +e con el que está enlazado débilmente un electrón. Si la energía de enlace es lo suficientemente pequeña, la "órbita del electrón" será tan grande en comparación con el esparcimiento interatómico, que la trayectoria del electrón alrededor del ión donador abarcara muchos átomos.

La representación clásica de este mecanismo puede ser la de un átomo de hidrógeno dentro de un medio uniforme continuo, cuya constante dieléctrica es ϵ .

Así, la energía de ionización y el radio de la órbita del electrón alrededor del ión de impurezas están dados por:

$$E_n = - \left(\frac{e^4 m^*}{32 \pi^2 \epsilon^2 \hbar^2} \right) \left(\frac{1}{n^2} \right) \quad 2.5.1$$

$$r_n = \left(\frac{4 \pi \epsilon \hbar^2}{e^2 m^*} \right) n^2 \quad 2.5.2$$

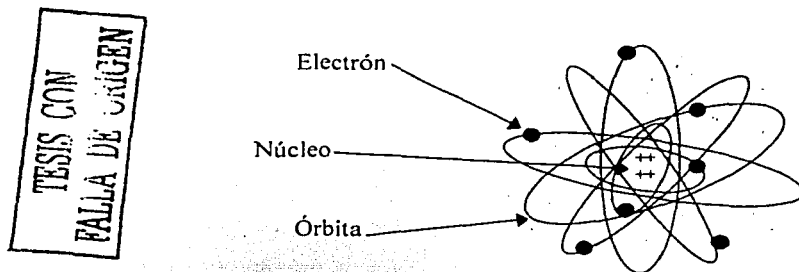


Figura 2.5.1. Modelo del átomo de Bohr.

2.5.3 Cálculo de la densidad de portadores libres.

El cálculo de la densidad de electrones comienza por asumir que el semiconductor es neutro, es decir hay cero densidad de carga en el mismo. La concentración de huecos en equilibrio es escrita como una función de la densidad de electrones usando la ley de acción másica. Esto dará la siguiente relación:

$$n = \frac{n^2}{n} + N_d^+ - N_a^- \quad 2.5.3$$

Resolviendo esta ecuación cuadrática tenemos:

$$n = \frac{N_d^+ - N_a^-}{2} + \sqrt{\left(\frac{N_d^+ - N_a^-}{2}\right)^2 + n_i^2} \quad 2.5.4$$

El mismo procedimiento puede ser realizado para los huecos:

$$p = \frac{N_a^- - N_d^+}{2} + \sqrt{\left(\frac{N_a^- - N_d^+}{2}\right)^2 + n_i^2} \quad 2.5.5$$

Las expresiones anteriores dan la densidad de portadores libres para un semiconductor compensado asumiendo que los donadores y los aceptores están ionizados.

En un rango intermedio de temperatura la densidad de portadores es aproximadamente igual a, $|N_a - N_d|$, esto crece a temperaturas más altas para la cual la densidad intrínseca se acerca a la densidad de impureza y decrece a baja temperatura hasta una incompleta ionización de los impurificantes.

2.6 Conducción en semiconductores.

2.6.1 Movilidad.

Los portadores no siguen una trayectoria recta a lo largo del campo eléctrico, sino que cambian continuamente de dirección y velocidad. Este comportamiento ocurre aun en ausencia de campo eléctrico, debido al movimiento térmico de los electrones. Los electrones en el modelo de gas no degenerado y no relativista tienen una energía igual a $\frac{kT}{2}$ por partícula y por grado de libertad.

La velocidad térmica típica a temperatura ambiente es alrededor de 10^7 cm/s, que excede la velocidad de difusión típica para un semiconductor. El movimiento de los portadores en ausencia y en presencia de un campo eléctrico (ξ) en un semiconductor se observa en la siguiente figura:

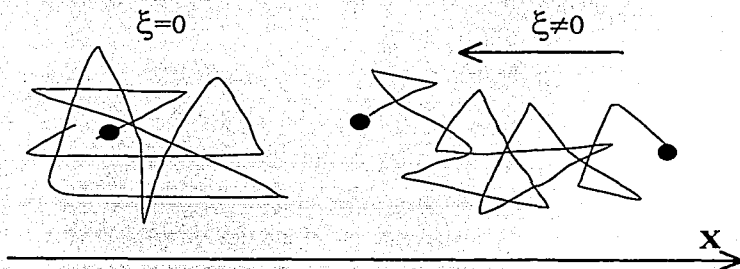


Figura 2.6.1 Movimiento desordenado de los portadores de carga en un semiconductor en presencia y ausencia de un campo eléctrico.

Analicemos el movimiento de los portadores de cargas. Aplicando la ley de Newton:

$$\vec{F} = m\vec{a} = m \frac{d\langle \vec{v} \rangle}{dt} \quad 2.6.1$$

Pero

$$\vec{F} = q\vec{\xi} - \frac{m\langle \vec{v} \rangle}{\tau} \quad 2.6.2$$

Combinando las dos relaciones anteriores

$$q\xi = m \frac{d\langle v \rangle}{dt} + \frac{m\langle v \rangle}{\tau} \quad 2.6.3$$

La movilidad (μ) se define como

$$\mu = \frac{\Delta|v|}{|\xi|} = \frac{q\tau}{m} \quad 2.6.4$$

La corriente de difusión (J) puede ser escrita como:

$$J = qn\mu_n\xi \quad 2.6.5$$

Por lo que tenemos que :

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*} \quad 2.6.6$$

donde m^* es la masa efectiva.

La movilidad de las partículas dependen del mecanismo de dispersión predominante en cierto intervalo de temperatura. La dispersión puede ser debida a colisiones con la fronteras de granos, superficie, planos deslizados, dislocaciones, defectos puntuales, átomos de impurezas no ionizados, fonones entre otros.

En policristales, los cuales están compuestos por un gran número de pequeños cristalitos, separados cada uno de estos por sus fronteras las propiedades eléctricas, no son tan predecibles como en el caso de los monocristales. En las fronteras que separan los cristalitos existen estados de interfase que actúan como trampas de los portadores. Las cargas atrapadas en los estados de las interfases intergranulares, doblan sus bandas de energía hacia el interior de cada cristalito, formándose de esta manera una barrera de potencial Φ_b , la cual es función de la densidad de impurezas, N , que están presentes en cada cristalito, el tamaño del cristal l y la densidad de trampas N_T , tal que [5,6,7]:

$$\Phi_b = \begin{cases} \frac{q^2 l^2}{8\epsilon} N \Rightarrow si...N \leq N_T \\ \frac{q^2 N_T^2}{8\epsilon N} \Rightarrow si...N > N_T \end{cases} \quad 2.6.7$$

donde ϵ es la constante dieléctrica.

De esta manera la movilidad en policristales está dada por la relación:

$$\mu = \mu^* e^{-\frac{\Phi_b}{kT}} \quad 2.6.8$$

donde μ^* depende de la temperatura y de la concentración de portadores.

Por otra parte la movilidad depende también del espesor de la película del policristal [5,6,7]

$$\mu_p = \frac{\mu_v}{1 + \frac{l}{d}} \approx \mu_v \left(1 - \frac{l}{d}\right) \quad 2.6.9$$

donde μ_v es la movilidad de volumen, l tamaño de los cristalitas (granos) y d el espesor de la película

2.6.2 Resistividad.

El movimiento de los portadores de difusión en un semiconductor al ser aplicado un campo eléctrico se muestra continuación. El campo hace que los portadores se muevan a una velocidad v .

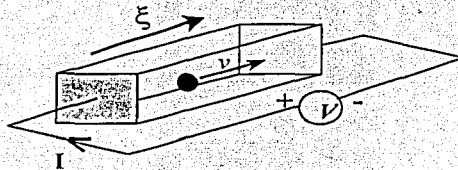


Figura 2.6.2 Difusión de portadores al ser aplicado un campo eléctrico.

La corriente y la densidad de corriente estarán dada por:

$$I = \frac{Q}{t_r} = \frac{Q}{L/v} \quad 2.6.10$$

$$\vec{J} = \frac{Q}{AL} \vec{v} = \rho \vec{v} = qn\vec{v} \quad 2.6.11$$

donde t_r es el tiempo transiente de las partículas, que se mueven con una velocidad v , una distancia L y A es el área de la sección perpendicular al campo.

La conductividad de un material está definida por la corriente dividida por el campo aplicado. Como la densidad de corriente es igual al producto de la carga, de la concentración de portadores y de la velocidad entonces, podemos expresarla en función también de la movilidad.

$$J = qnv_e + qp v_h = q(n\mu_n + p\mu_p)\xi \quad 2.6.12$$

La conductividad de los electrones y huecos es obtenida:

$$\sigma = \frac{\Delta J}{\mathcal{E}} = q(n\mu_n + p\mu_p) \quad 2.6.13$$

La resistividad se define como el inverso de la conductividad:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{q(\mu_n n + \mu_p p)} \quad 2.6.14$$

2.6.3 Resistencia cuadrada.

El concepto de resistencia cuadrada se usa para caracterizar las películas delgadas por su sencillez de medición. La resistencia cuadrada (R_s) de una película con resistividad ρ y espesor d se determina por la siguiente relación:

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad 2.6.15$$

Entonces la resistencia cuadrada de un material de longitud L y ancho W se obtiene como:

$$R = R_s \frac{W}{L} \quad 2.6.16$$

2.7 Absorción en semiconductores.

Al hacer incidir en los semiconductores luz con una energía $E=h\nu$, pueden ocurrir tres fenómenos físicos: reflexión, absorción y transmisión. El proceso de absorción se realiza si la energía de los fotones incidentes E_i es mayor que la brecha de energía E_g del semiconductor. Es importante en el caso de los semiconductores absorbentes que la mayor parte de la radiación incidente sea absorbida por estos para la creación de gran cantidad de pares electrones-huecos. Durante el proceso de absorción pueden darse los siguientes mecanismos:

- absorción por la red.
- absorción por los portadores de carga.
- absorción por las impurezas.
- absorción interbandas.

Los semiconductores pueden ser absorbedores **directos** o **indirectos**, dependiendo de donde se encuentre el mínimo de absorción de la banda en el espacio E-k. Por ejemplo si el máximo de la banda de valencia coincide con el primer mínimo de la banda de conducción para $k=0$, entonces se dice que el semiconductor es de banda directa o absorbedor directo. Si el máximo de la banda de valencia, no coincide con el mismo valor de k para el primer mínimo de la banda de conducción entonces se dice que es un semiconductor de banda indirecta. En el caso de los semiconductores de bandas indirectas es necesario la presencia de un fonón en el proceso de absorción. En la figura 2.7.1 se muestra esquemáticamente los semiconductores de transiciones directas e indirectas.

La absorción en los semiconductores es función de la distancia de penetración de los fotones, mediante la relación.

$$I_t(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad 2.7.1$$

donde I_0 es la intensidad de la radiación incidente en el material, I_t es la intensidad de la radiación a la distancia x y α es el coeficiente de absorción, el cual depende de la energía de los fotones incidentes y de las propiedades particulares del material semiconductor.

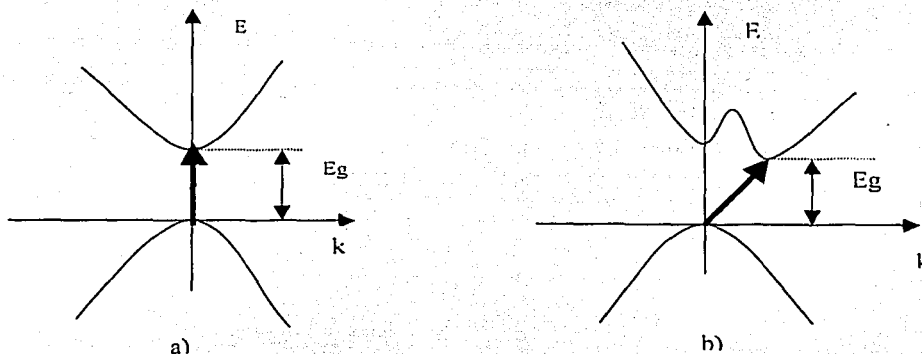


Figura 2.7.1 Diagrama de bandas de energía. a) semiconductor de banda directa, b) semiconductor de banda indirecta.

La relación entre el coeficiente de absorción y la energía de la radiación incidente está dada por la siguiente relación [8]:

$$\alpha h\nu = c(h\nu - E_g)^n$$

2.7.2

donde α es el coeficiente de absorción, ν es la frecuencia de la onda luminosa, h es la constante de Planck, c es una constante de proporcionalidad, E_g es la brecha de energía y n es un exponente igual a 2 para las transiciones indirectas e igual 0.5 para transiciones directas.

2.8 La unión P-N.

2.8.1 Introducción.

La unión p-n está formada por regiones de semiconductores de diferente tipo. Se llama también diodo p-n. La unión p-n es un elemento muy versátil, el cual puede ser usado como rectificador, como una estructura aislante, como un capacitor dependiente del voltaje, celda solar, fotodiodo, diodos emisores de luz y diodo láser.

Un esquema simplificado de estructura de una unión se muestra en la figura 2.8.1. La región de la izquierda es el semiconductor de tipo p, con una densidad de aceptores N_a , mientras que la región de la derecha es de tipo n con densidad de donadores N_d .

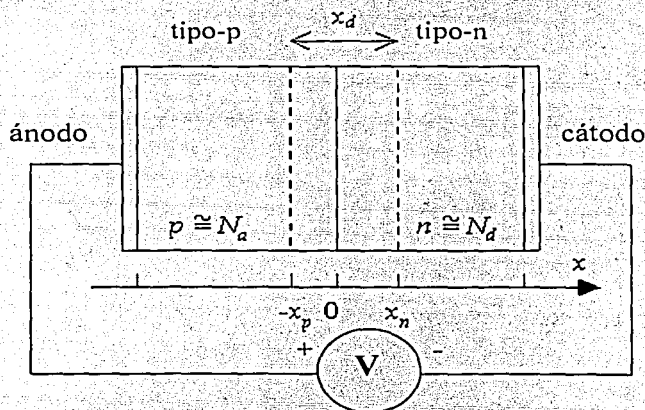


Figura 2.8.1 : Sección transversal de una unión p-n.

La unión está polarizada con un voltaje V . Llamaremos a la unión polarizada directamente si el voltaje a la región impurificada tipo p es positivo y de polarización reversa si el voltaje aplicado a la región p es negativo. El contacto con la región p se llama también ánodo y

cátodo el contacto con la región n. En referencia a los aniones o portadores de carga positivo y cationes o portadores de carga negativo en cada región.

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

La corriente de difusión debida a los portadores mayoritarios.

La corriente de deriva debida a los portadores minoritarios.

En condiciones de equilibrio la suma de estas corrientes es igual a cero.

La región creada alrededor de la unión se llama zona de carga espacial o zona de deflexión la cual se extiende desde $x = -x_p$ hasta $x = x_n$. La figura 2.8.2 representa esquemáticamente este proceso [3,5,9].

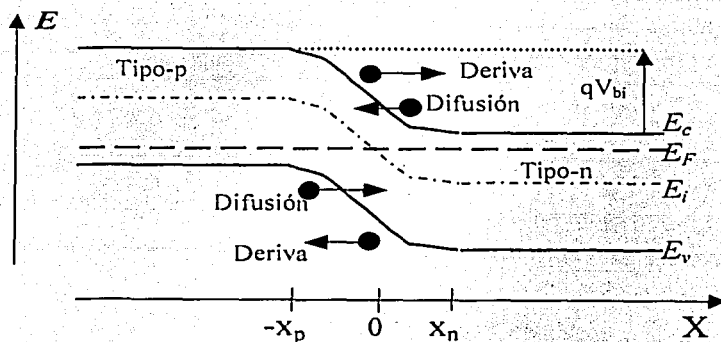


Figura 2.8.2 : Diagrama de banda de energía de una unión p-n en equilibrio termodinámico.

Mientras que en equilibrio térmico no es aplicado un voltaje externo entre las partes n y p, existe un potencial interno V_{bi} causado por las diferencias de las funciones de trabajo entre los semiconductores n y p. Este potencial es el potencial construido (de contacto).

2.8.2 Potencial de difusión.

El potencial de difusión, construido o de contacto en un semiconductor es igual al potencial a través de la zona de carga espacial en equilibrio térmico. Debido a que el equilibrio térmico implica que la energía de Fermi es constante en todo el diodo p-n, el potencial de difusión es igual a la diferencia de las energías de Fermi, E_{Fn} y E_{Fp} , Esto daría la siguiente expresión:

$$V_{bi} = \frac{kT}{q} \ln \frac{N_a N_d}{n_i^2} \quad 2.8.1$$

donde N_d es la concentración de donadores, N_a es la concentración de aceptadores, y n_i es la concentración intrínseca

Al aplicarle un voltaje V a un diodo p-n, éste se polariza de forma directa o inversa. La polarización directa corresponde a la aplicación de un voltaje positivo al ánodo (región p) con relación al cátodo (región n). La polarización reversa corresponde a la aplicación de un voltaje negativo al ánodo. Cuando se aplica un voltaje negativo, el potencial a través del semiconductor aumenta y el ancho de la zona de carga espacial también aumenta. Cuando se aplica un voltaje positivo, el potencial a través del semiconductor decrece y el ancho de la zona de carga espacial también disminuye.

2.8.3 Análisis electrostático de la unión p-n.

El análisis electrostático es de gran interés debido a que da información acerca de la densidad de carga y el campo eléctrico en la región de deserción. La diferencia fundamental entre el análisis de la unión metal-semiconductor con la unión radica en que en la unión hay dos regiones de deserción.

En el caso nuestro la ecuación de Poisson tiene la forma:

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_s} = -\frac{q}{\epsilon_s} (p - n + N_d^+ - N_a^-) \quad 2.8.2$$

donde la densidad de carga, ρ , está escrita en función de la densidad de electrones, de huecos y de las densidades de los donadores y aceptores.

La aproximación de la zona completamente desierta, asume que la región de deserción alrededor de la unión metalúrgica tiene bien definido sus bordes. Asume además que la transición entre la zona de deserción y la región cuasi-neutral es abrupta. La región cuasi-neutral es la región adyacente a la zona de carga espacial, donde el campo eléctrico es pequeño y la densidad de los portadores libres es cercana a la densidad de impurificación. La suma de las dos zonas de carga espacial (región n y región p) es igual al ancho total de la zona de carga espacial x_d .

$$x_d = x_n + x_p \quad 2.8.3$$

A partir de la densidad de carga, se calcula el campo eléctrico y el potencial a través de la zona de deflexión.

La densidad de carga es igual a la suma de las cargas debido a los huecos, electrones, aceptadores ionizados y huecos ionizados:

$$\rho = q(p - n + N_d^+ - N_a^-) \cong q(N_d^+ - N_a^-) \quad 2.8.4$$

para $-x_p \leq x \leq x_n$ donde se asume que no hay portadores libres presentes dentro de la región de agotamiento. Para una unión abrupta p-n con densidad de impurificación, N_a y N_d , la densidad de carga es dada por:

$$\begin{aligned} \rho(x) &= 0 \\ \rho(x) &= -qN_a \\ \rho(x) &= qN_d \\ \rho(x) &= 0 \end{aligned} \quad 2.8.5$$

Esta densidad de carga, ρ , se muestra en la figura 2.8.3 (a).

TESIS CON FALLA DE CARGA

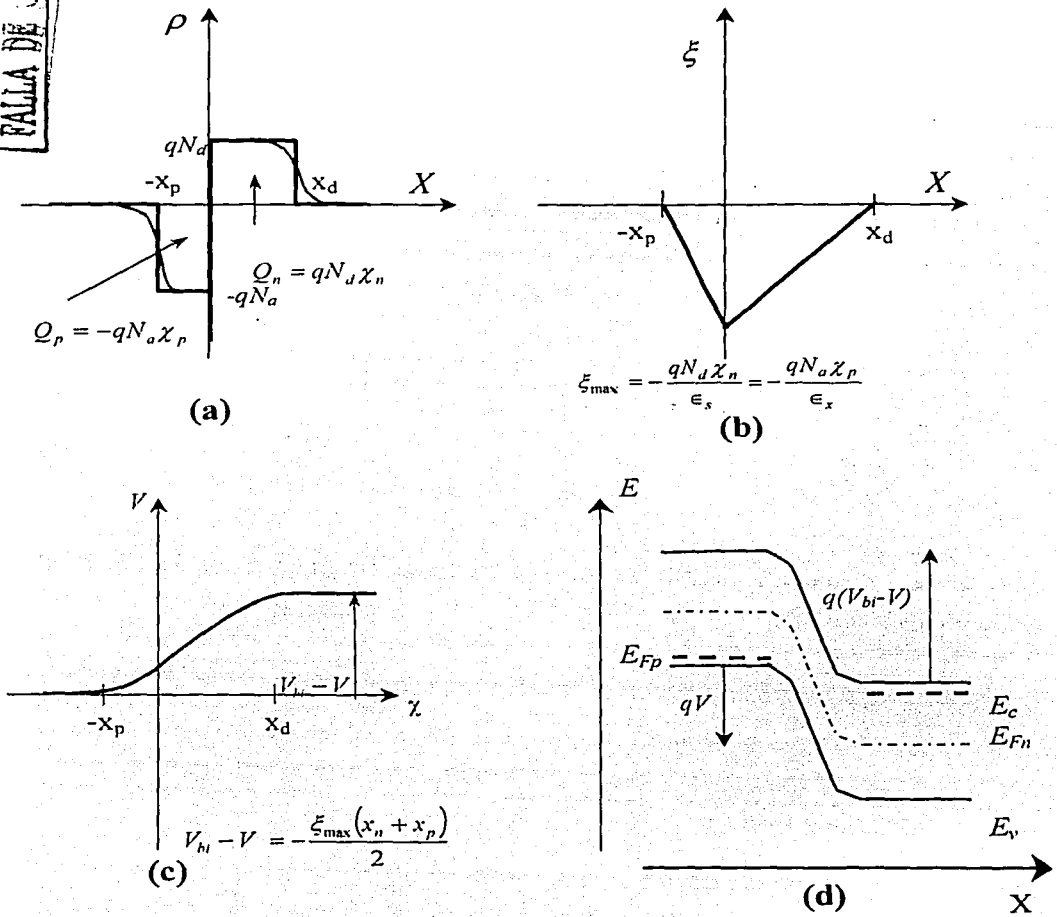


Figure 2.8.3. (a) Densidad de carga en una unión p-n, (b) Campo eléctrico, (c) Potencial y (d) Diagrama de banda de energía

Como puede verse de la figura 2.8.3 (a), la densidad de carga es constante en cada región, como dicta la aproximación de deflexión total. La carga en la región de tipo n, Q_n y en la región de p-tipo, Q_p son dadas por:

$$\begin{aligned} Q_n &= qN_d x_n \\ Q_p &= -qN_a x_p \end{aligned} \quad 2.8.6$$

El campo eléctrico es obtenido de la densidad carga haciendo uso de la ley de Gauss, que declara que el gradiente de campo es igual a la densidad de carga dividida por la constante dieléctrica o :

$$\frac{d\xi(x)}{dx} = \frac{\rho(x)}{\epsilon_s} \equiv \frac{q}{\epsilon_s} (N_d^+(x) - N_a^-(x)) \quad 2.8.7$$

para $-x_p \leq x \leq x_n$. El campo eléctrico es obtenido integrando la ecuación 2.8.7. Las condiciones de fronteras compatibles con la aproximación de deflexión total es que el campo eléctrico es cero en ambos bordes de la zona de carga espacial, a saber en $x = -x_p$ y $x = x_n$.

El campo eléctrico tiene que ser cero fuera de la zona de carga espacial ya que cualquier campo haría que los portadores libres se moverán así causarían la eliminación del campo eléctrico. La integración de la densidad de carga en un diodo abrupto p-n como se muestra en la figura 2.8.3 (a) se da por:

$$\begin{aligned} \xi(x) &= 0 \\ \xi(x) &= -\frac{qN_a(x + x_p)}{\epsilon_s} \\ \xi(x) &= \frac{qN_d(x - x_n)}{\epsilon_s} \\ \xi(x) &= 0 \end{aligned} \quad 2.8.8$$

El campo eléctrico varía linealmente en la región de deflexión y alcanza un valor máximo en $x = 0$ como puede ser visto de la figura 2.8.3 (b). Este campo máximo puede ser calculado en cualquier lado de la región de deflexión

$$\xi(x=0) = -\frac{qN_a x_p}{\epsilon_s} = -\frac{qN_d x_n}{\epsilon_s} \quad 2.8.9$$

Esto proporciona la primera relación entre las dos incógnitas, x_p y x_n :

$$N_d x_n = N_a x_p \quad 2.8.10$$

Esta ecuación expresa el hecho que la carga total positiva en la zona de carga espacial de tipo-n, Q_n , exactamente equilibra la carga total negativa en la zona de carga espacial de tipo-p, Q_p . Entonces podemos combinar la ecuación 2.8.3 con la expresión 2.8.10 para el ancho total de zona de deflexión, x_d :

$$x_n = x_d \frac{N_a}{N_a + N_d} \quad 2.8.11$$

y

$$x_p = x_d \frac{N_d}{N_a + N_d} \quad 2.8.12$$

El potencial en el semiconductor es obtenido a partir del campo eléctrico del usando:

$$\frac{d\phi(x)}{dx} = -\xi(x) \quad 2.8.13$$

El potencial total a través del semiconductor debe ser igual a la diferencia entre el potencial de contacto y el voltaje aplicado, que proporciona una segunda relación entre x_p y x_n , a saber:

$$V_{bi} - V = \frac{qN_d x_n^2}{2\epsilon_s} + \frac{qN_a x_p^2}{2\epsilon_s} \quad 2.8.14$$

El ancho de la zona de carga espacial es obtenida sustituyendo las expresiones para x_p y x_n , 2.8.11 y 2.8.12, en la expresión para el potencial a través de la zona de carga espacial, dando:

$$x_d = \sqrt{\frac{2\epsilon_s}{q} \left(\frac{1}{N_a} + \frac{1}{N_d} \right) (V_{bi} - V)} \quad 2.8.15$$

Las soluciones para el ancho de la zona de carga espacial individuales, x_p y x_n son obtenidas:

$$x_n = \sqrt{\frac{2\epsilon_s}{q} \frac{N_a}{N_d} \frac{1}{N_a + N_d} (V_{bi} - V)} \quad 2.8.16$$

$$x_p = \sqrt{\frac{2\epsilon_s}{q} \frac{N_d}{N_a} \frac{1}{N_a + N_d} (V_{bi} - V)} \quad 2.8.17$$

2.8.4 Capacitancia de la unión.

Cualquier variación de la carga dentro de un diodo p-n con una variación del voltaje aplicado da lugar a una capacitancia, que debe ser agregada al modelo de circuito de un diodo p-n. La capacitancia relacionada con la región de deflexión de carga de un diodo p-n se llama capacitancia de la unión. La capacitancia contra el voltaje aplicado es por definición el cambio en las cargas por un cambio del voltaje aplicado, o:

$$C(V) = \left| \frac{dQ(V)}{dV} \right| \quad 2.8.18$$

El signo de valor absoluto es agregado en la definición para trabajar con valor absoluto en los cálculos. Usando la ecuación 2.8.6 y 2.8.16 se obtiene:

$$C = \sqrt{\frac{q \epsilon_s}{2(V_{bi} - V)}} \frac{N_a N_d}{N_a + N_d} \quad 2.8.19$$

Comparando con 2.8.15, obtenemos para , C, una expresión similar a la de un capacitor de plato paralelo:

$$C = \frac{\epsilon_s}{x_d} \quad 2.8.20$$

La diferencia, sin embargo, es que el ancho de zona de carga espacial y de ahí la capacitancia es dependiente del voltaje. La expresión de placa paralela todavía se aplica ya que el la carga sólo es agregada en el borde de las regiones de deflexión. La medida de la capacitancia contra el voltaje puede ser usada para obtener el voltaje de contacto y la densidad de dopaje de un diodo unilateral p-n. Trazando el inverso de la capacitancia cuadrada, se espera una dependencia lineal de acuerdo a la expresión dada por:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q \epsilon_s} \frac{N_a + N_d}{N_a N_d} (V_{bi} - V) \quad 2.8.21$$

El voltaje V_{bi} es obtenido en la intersección de la curva de $\frac{1}{C^2}$ y el eje horizontal, mientras la densidad de portadores es obtenida de la pendiente de la curva.

$$\frac{d\left(\frac{1}{C^2}\right)}{dV} = -\frac{2}{q \epsilon_s} \left[\frac{N_a + N_d}{N_a N_d} \right] \quad 2.8.22$$

La medida de voltaje capacitancia también proporciona el perfil de densidad de portadores de diodos unilaterales p-n.

2.8.5 Corriente-voltaje (I-V) en una unión p-n.

Bajo polarización directa, la corriente del diodo es debido a la recombinación. Esta recombinación puede ocurrir dentro del semiconductor cuasi-neutro, dentro de la región de agotamiento o en los contactos óhmicos semiconductor-metal. Bajo polarización inversa, la corriente es debido a la generación. La generación de portadores debido a la luz aumentará la corriente de polarización directa e inversa.

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

Las corrientes de difusión de los electrones y huecos están dadas por:

$$\begin{aligned} I_{Dp} &= q \frac{D_p}{L_p} p_n \left[\exp \frac{qV}{kT} - 1 \right] \\ I_{Dn} &= q \frac{D_n}{L_n} n_p \left[\exp \frac{qV}{kT} - 1 \right] \end{aligned} \quad 2.8.23$$

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

$$\begin{aligned} D_n &= \frac{L_n^2}{\tau_n} = \frac{kT}{q} \mu_n \\ D_p &= \frac{L_p^2}{\tau_p} = \frac{kT}{q} \mu_p \end{aligned} \quad 2.8.24$$

donde L es la longitud de difusión.

La corriente total en polarización directa es por lo tanto:

$$I_{total} = I_{Dp} + I_{Dn} = q \left[\frac{D_p}{L_p} p_n + \frac{D_n}{L_n} n_p \right] \left[\exp \frac{qV}{kT} - 1 \right] = q \left[\frac{L_n}{\tau_n} n_p + \frac{L_p}{\tau_p} p_n \right] \left[\exp \frac{qV}{kT} - 1 \right] \quad 2.8.25$$

El aporte de los portadores minoritarios a la corriente de difusión es pequeño, por lo cual no se tiene en cuenta.

En polarización inversa ($V = -|V|$), el término exponencial decrece rápidamente, por lo que:

$$I_{total} = I_s = q \left[\frac{D_p}{L_p} p_n + \frac{D_n}{L_n} n_p \right] = q \left[\frac{L_n}{\tau_n} n_p + \frac{L_p}{\tau_p} p_n \right] \quad 2.8.26$$

ya que

$$n_p p_p = n_i^2, \quad p_n n_n = n_i^2 \quad 2.8.27$$

y teniendo en cuenta que

$$\sigma_n = \frac{1}{\rho_n} = q n_n \mu_n, \quad \sigma_p = \frac{1}{\rho_p} = q n_p \mu_p \quad 2.8.28$$

$$I_s = q^2 n_i^2 \left[\rho_p \mu_p \left[\frac{L_n}{\tau_n} \right] + \rho_n \mu_n \left[\frac{L_p}{\tau_p} \right] \right] \quad 2.8.29$$

Se ha supuesto que el único mecanismo de conducción a través de la unión es la difusión de los portadores mayoritarios, por lo que esta ecuación recibe el nombre de ecuación del diodo ideal. En el caso real, los efectos de recombinación, tunelaje y recombinación emisión, se tienen en cuenta agregándole a la ecuación 2.8.25 un coeficiente n en la forma:

$$I = I_s \left[\exp \frac{qV}{n k T} - 1 \right] \quad 2.8.30$$

2.8.6 Heterouniones.

Una heterounión es la unión entre dos semiconductores con distintas propiedades físicas: diferentes energías de la banda prohibida (E_g), diferentes constantes dieléctricas (ϵ), diferentes funciones de trabajo (W) y diferentes afinidades electrónicas (χ). No existe un modelo único para la explicar la dependencia de la corriente con el voltaje, ya que las

propiedades de las interfaces varían fuertemente en dependencia del material y del método de preparación de estos dispositivos.

Los modelos más conocidos para la heterojunturas son:

Modelo de difusión. Donde se consideran dos semiconductores con diferentes valores de brecha de energía, diferentes constantes dieléctricas, diferentes funciones de trabajo y diferentes afinidades electrónicas y se desprecian los estados a las interfases en los mecanismos de transporte de los portadores de carga.

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

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

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

$$I = I_s \left[\exp \left[\frac{qV}{nkT} \right] - 1 \right] \quad 2.8.31$$

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

$$I = I_s(T) \exp^{\alpha V} \quad 2.8.32$$

siendo α una constante que depende de la heteroestructura en cuestión y I_s la corriente de saturación.

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

En heteroestructuras reales los mecanismos de transporte son en general una combinación de los establecidos en los modelos de recombinación, efecto túnel y emisión termoiónica.

La supremacía de un mecanismo respecto a los otros depende del voltaje aplicado al dispositivo y de la forma particular en que fue fabricado este. En la fabricación de cada heteroestructura es necesario la propuesta de un modelo de energía de bandas en función de los resultados experimentales

2.9 La celda Solar.

2.9.1 Introducción.

En esta sección se expondrán las características físicas de interés de la celda solar. Básicamente la celda solar es una unión y al ser iluminada una unión p-n, con una radiación energéticamente mayor que la brecha de energía E_g del semiconductor, en ambos lados de la unión aparecerán pares de electrón-hueco.

2.9.2 Circuito equivalente de una celda solar.

Las propiedades de una unión fotovoltaica puede ser representada en término de un simple circuito equivalente. En la figura 2.9.1 está representado un circuito equivalente de una celda solar.

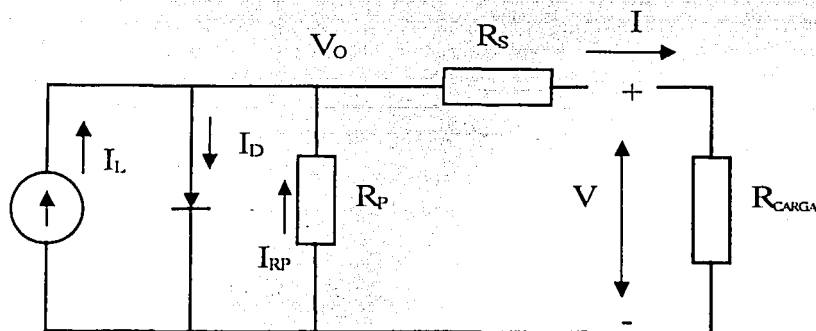


Figura 2.9.1. Circuito equivalente de una celda solar fotovoltaica.

La ecuación de operación de la característica corriente-voltaje, deducida del circuito equivalente a partir de la 1^{era} ley de Kirchhoff o de las corrientes.

$$I = I_D + I_{RP} - I_L \quad 2.9.1$$

donde:

$$I_{RP} = \frac{V_O}{R_p} \quad 2.9.2$$

Del circuito equivalente se deduce

$$V_O = V - I R_S \quad 2.9.3$$

Conocemos que:

$$I_D = I_0 \left(e^{\frac{q(V - I R_S)}{n k T}} - 1 \right) \quad 2.9.4$$

Sustituyendo las ecuaciones 2.9.2, 2.9.3 y 2.9.4 en la ecuación 2.9.1, tenemos:

$$I = I_0 \left(e^{\frac{q(V - I R_S)}{n k T}} - 1 \right) + \frac{V - I R_S}{R_p} - I_L \quad 2.9.5$$

Donde:

I_L : es la corriente fotogenerada

I_0 : es la corriente de saturación

R_S : es la resistencia serie

n : es el factor de idealidad del diodo

R_p : es la resistencia paralelo

Esta aproximación es más sencilla que la del modelo de las dos exponenciales y describe muy bien la mayoría de los dispositivos fotovoltaicos.

Dado que estas ecuaciones se basan en fenómenos físicos y están ampliamente validadas para dispositivos fotovoltaicos, el problema no radica en la descripción de un modelo adecuado que ya existe, sino en el modo de determinar los parámetros del modelo.

2.9.3 Parámetros característicos de la celda solar.

Los parámetros característicos de los dispositivos fotovoltaicos son (I_{sc} , V_{oc} , V_m , I_m , FF, P_m , y η), los cuales representan su comportamiento eléctrico.

Una curva característica I-V de una celda solar se presenta en la figura 2.9.2.

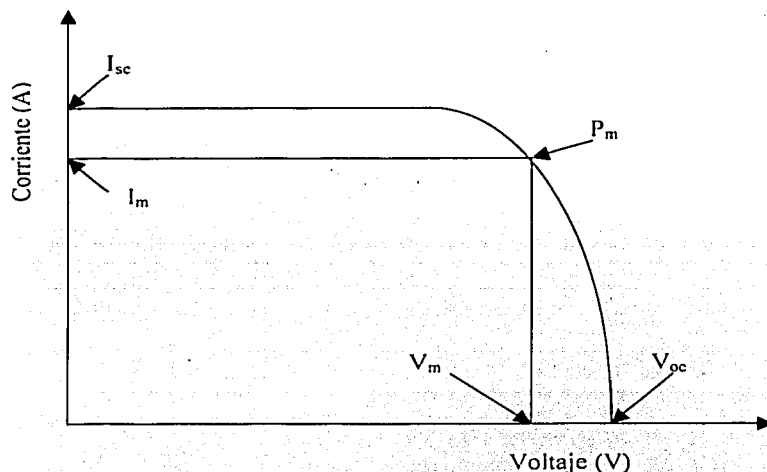


Figura 2.9.2. Esquema de una curva característica I-V de un dispositivo fotovoltaico.

Como se puede apreciar los valores de I_{sc} y V_{oc} ocurren para cuando los valores de voltaje y corriente son ceros respectivamente, por otro lado la potencia máxima del dispositivo es el mayor valor de la multiplicación de I por V , es decir el área bajo la curva, estando ubicado en el codo de la curva, en estos mismos puntos se corresponde con I_m y V_m . Por tanto la ecuación para determinar P_m es:

$$P_m = I_m * V_m \quad 2.9.6$$

El factor de forma da la idea de cuan perfecta es la curva, es decir que calidad tiene nuestro dispositivo, entre mas grande sea nuestro factor de forma de la curva, mejor será el dispositivo, este está dado por la siguiente relación:

$$FF = P_m / I_{sc} * V_{oc} = I_m * V_m / I_{sc} * V_{oc} \quad 2.9.7$$

La eficiencia de un dispositivo fotovoltaico esta dado por la relación entre la energía que entrega respecto a la que recibe:

$$\eta = (P_m / R * A) * 100 \quad 2.9.8$$

donde:

η : es la eficiencia dada en %

TESIS CON
FALLA DE CARGEN

R : es la irradiancia dada en W/m^2

A : es el área efectiva del dispositivo dada en m^2

Los parámetros R_s , R_p , I_s y n pueden ser obtenidos de la siguiente manera.

De la expresión 2.8.30, para valores de V tal que $\frac{qV}{nkT} > 3$, predomina el término exponencial, por lo que en polarización directa la característica I - V varía en la forma:

$$I = I_s \exp \frac{qV}{nkT} \Rightarrow \ln I = \ln I_s + \frac{qV}{nkT} \quad 2.9.9$$

De esta expresión la pendiente del gráfico $\ln[I]$ vs V permite calcular n , mientras que la extrapolación de la región lineal para $V = 0$ permite calcular I_s .

Por otra parte

$$R_s = - (\partial V / \partial I)_{V=V_{oc}}, \quad R_p = - (\partial V / \partial I)_{I=I_{sc}} \quad 2.9.10$$

2.10. Conclusiones.

En este capítulo se han vertidos los conceptos básicos de los semiconductores, tomando como modelo, el de los monocristales, aunque haciendo referencias en algunos casos a los policristales y enfatizando en las propiedades del CdTe y el CdS. Por otra parte se expusieron los conceptos básicos y principio de funcionamiento de la unión p-n y la celda solar. Los conceptos analizados en este capítulo ayudarían a entender las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de los materiales semiconductores y los dispositivos basados en estos materiales.

CAPITULO 3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y DE CARACTERIZACION

3.1 Introducción.

El capítulo está dedicado al análisis y discusión de las técnicas experimentales y de caracterización de los materiales y dispositivos desarrollados en este trabajo de tesis. En la primera parte de este capítulo se analizan los métodos de obtención y los tratamientos postdepósitos de las películas CdTe y CdS. El CdTe se deposita sobre láminas de acero inoxidable o molibdeno utilizando las técnicas del electrodeposición y sublimación en espacio cercano (CSS por sus siglas en Inglés). El CdS es depositado sobre vidrio y sobre el CdTe utilizando la técnica de baño químico. Los tratamientos postdepósitos incluyen tratamientos con solución de CdCl_2 y recocidos a altas temperaturas (350-450°C). En la segunda parte de este capítulo se presentan las principales técnicas de caracterización de los materiales semiconductores y los dispositivos fotovoltaicos.

3.2 Técnicas experimentales.

3.2.1 Introducción.

Dentro de los materiales semiconductores de películas delgadas que han tenido éxito en aplicaciones fotovoltaicas, el CdTe ha resultado ser atractivo debido a su brecha de energía ideal (1.45 eV) para la conversión de la energía solar a eléctrica, su alto coeficiente de absorción que hace posible la absorción de casi la totalidad del espectro de radiación solar en tan solo 2 micras de material activo y por último la amplia variedad de técnicas por las cuales puede ser obtenido el CdTe. En la actualidad se pueden obtener películas de CdTe por más de 10 técnicas experimentales, tales como: sublimación en espacio cercano, evaporación por haz de electrones, pulverización catódica reactiva (Sputtering), evaporación al vacío, deposición por vapor químico, rocío químico neumático o ultrasónico (Spray pyrolysis) y electrodeposición entre otras. En el presente trabajo utilizamos las técnicas de electrodeposición y CSS para la preparación de películas de CdTe. Las películas de CdTe obtenidas por la técnica del electrodeposición, resultan ser de tipo n, con tamaños de granos pequeños y con muchos defectos, es por eso que es necesario tratamientos postdepósito que permitan la conversión del tipo de conductividad de las películas, además que posibiliten cambios estructurales, ópticos y eléctricos que mejoren la calidad de las películas de telurio de cadmio con la finalidad de ser utilizadas en dispositivos fotovoltaicos. En el

caso de las películas obtenidas por CSS, son de tipo p, pero un tratamiento con CdCl_2 en presencia de oxígeno acentúa el carácter p y se produce una pasivación en la película en la fronteras de granos y superficie, lo cual contribuye a un mejor transporte electrónico en el CdTe.

3.3 Preparación de películas de CdTe por electrodeposición.

3.3.1 Generalidades.

Un sistema típico de electrodeposición está compuesto por un sustrato, un baño electrolítico, un campo aplicado para la electrólisis y un contraelectrodo.

El sustrato en la electrodeposición electroquímica juega un papel muy importante. Su influencia no se limita a dar ciertas características morfológicas a la película que crece sobre el, sino que puede afectar las propiedades electrónicas y ópticas. Se deben de tener en cuenta los siguientes criterios en la *elección* del sustrato [1]:

- Debe ser buen conductor. Esto es esencial ya que el sustrato es uno de los electrodos en el proceso de electrodeposición.
- El coeficiente de expansión térmica lineal (CETL) del sustrato debe ser muy parecido al de la película a depositar. Generalmente las películas electrodepositadas se le realiza un tratamiento postdepósito a alta temperatura para mejorar sus propiedades y un desacople en el CETL frecuentemente produce estrés y como resultado la película puede despegarse del sustrato o que aparezcan ranuras.
- Si se desea un crecimiento epitaxial, debe haber un acople entre el parámetro de red del sustrato y el de la película depositada.
- El sustrato debe de ser estable en el baño electrolítico.
- La superficie del sustrato debe de ser lisa. Es importante eliminar las irregularidades superficial del sustrato, porque influyen en la distribución local de corriente y por otro lado la película depositada tiende a reproducir la superficie del sustrato.
- Se debe de tener en cuenta que el contacto entre el sustrato y la película depositada puede ser ohmico o rectificante en dependencia de las funciones de trabajo del sustrato y la película.
- En algunos casos los átomos del sustrato tienden a difundir hacia la película semiconductora, fundamentalmente durante el tratamiento térmico post-depósito afectando la pureza de la película, las propiedades ópticas, eléctricas, etcétera. Por tal razón se debe

examinar la solubilidad, coeficiente de difusión y otras propiedades de dichos átomos en el semiconductor.

Los metales son muy utilizados como sustratos para la electrodeposición, debido a su alta conductividad, disponibilidad, precios bajos y relativamente fácil de manejar.

El baño electrolítico es el medio que proporciona los iones que se mueven al ser aplicado un campo eléctrico. En general el transporte iónico es facilitado en solución acuosa, no acuosa y salmuera. La selección del solvente depende de muchos factores. Los factores primarios son la solubilidad y la no reactividad. El agua es el regalo de la naturaleza como el mejor solvente y se usa casi en todo el trabajo de electrodeposición.

La naturaleza del campo aplicado determina la técnica de electrodeposición. En dependencia del campo aplicado en la celda electrolítica las técnicas de electrodeposición se clasifican en:

- Deposición a potencial constante (deposición potencioestática)
- Deposición a corriente constante (deposición galvanostática)
- Deposición periódica o por pulso.

Hemos utilizados la técnica potencistática para la electrodeposición de las películas de CdTe, por tal razón nos referiremos solamente a esta técnica.

3.3.2 La electrodeposición de películas de CdTe.

En la literatura científica existen varios reportes sobre crecimiento y caracterización de películas de CdTe sobre sustratos flexibles tales como molibdeno (Mo), acero inoxidable (SS) y níquel (Ni) para el desarrollo de módulos fotovoltaicos ligeros [2-8]. El electrodeposito es un método muy conveniente y económico para la producción de películas de buena calidad en grandes áreas.

En nuestro caso para la electrodeposición de películas de CdTe, se prepara una solución acuosa de 1.5M de CdSO_4 y 100-200 μM de TeO_2 . Los iones de telurio se incorporan en la solución en forma de TeO_2 . Como electrodos de referencias hemos utilizados el electrodo de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ (0.5M H_2SO_4) y el electrodo de Ag/AgCl , como electrodo auxiliar hemos hecho uso de alambre o malla de platino. El electrodo de trabajo en nuestra celda son láminas de 0.05mm de espesor de acero inoxidable. La electrodeposición se realiza a una temperatura de 80 °C. Antes de comenzar la electrodeposición, la solución debe ser electropurificada durante 48 horas a un potencial más positivo que el potencial de deposición del cadmio. El pH de la solución se ajusta a 2 utilizando ácido sulfúrico concentrado de alta pureza. El potencial de deposición del cadmio se

determina por una voltametría lineal luego de que la solución se estabiliza a 80 °C. El arreglo experimental para la electrodeposición de las películas de CdTe se muestra en la figura 3.2.1

La figura 3.2.2 muestra una curva típica de voltametría tomando como electrodo de trabajo una lámina de acero inoxidable. El incremento de la corriente en la celda indica una rápida deposición del cadmio, este potencial de deposición se determina extrapolando la curva al eje del voltaje (o eje de las X).

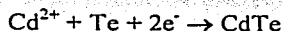
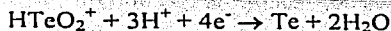
La curva que se muestra en la figura 3.2.2 fue obtenida antes de adicionarle a la solución el TeO_2 . Comparando las dos curvas que se muestran en esta figura se puede observar la influencia de la temperatura del baño en el mecanismo de deposición.

La electrodeposición del CdTe puede ocurrir por dos formas: el ión de Cd^{2+} puede reaccionar con el H_2Te , producido durante la reducción el HTeO_2^+ dando CdTe, o la deposición del telurio en el electrodo de trabajo puede reaccionar con el Cd^{2+} para dar lugar al CdTe [9,10].

La electrodeposición del CdTe en sustratos flexibles de acero inoxidable (SS) fue estudiado, monitorizando, la corriente de la celda en función del tiempo de deposición. En todos los casos se encontró que en la etapa inicial de deposición la corriente en la celda es alta y rápidamente desciende hasta el nivel que determina la concentración de los iones de HTeO_2^+ . Esto puede ser explicado de la manera siguiente: en la etapa inicial, cuando la nucleación del CdTe en el sustrato no es completa la corriente es alta, una vez que la superficie del sustrato ha sido pasivada con una capa de CdTe la reacción va a depender de la cantidad de iones de telurio disponible. Así después de una rápida deposición en la etapa inicial, la misma es controlada por la difusión del telurio [10].

La figura 3.2.3 muestra una curva experimental de deposición del CdTe sobre sustratos de SS. Como se puede observar, después de una etapa inicial, la corriente cae exponencialmente con el tiempo. Usando la Ley de Faraday y la carga total determinamos el número de electrones transferido (N). El cálculo arrojó un valor igual a $N = 7.5$. Pero si la carga es calculada por el área bajo la línea extrapolada a $t=0$, el valor de N es igual a 6.2, el cual está muy cercano al pronosticado que es de 6.0. Esto indica que en la etapa inicial de la deposición cierta cantidad de carga, no contribuye a la formación estequiométrica del CdTe.

El proceso de deposición puede ser representado en dos pasos [10,11].



En la electrodeposición del CdTe se transfieren 6 electrones. En cada deposición el número de electrones transferido se calcula por la carga total y la masa depositada. En todos los casos de obtención de buenas películas, el número de electrones transferido al ocurrir la deposición de una molécula de CdTe fue cercano a seis. El espesor de la película se estima por la masa depositada, teniendo en cuenta su densidad igual a 5.9 g cm^{-3} . Otra manera de determinar el espesor es utilizando el patrón de interferencia del espectro de reflexión.

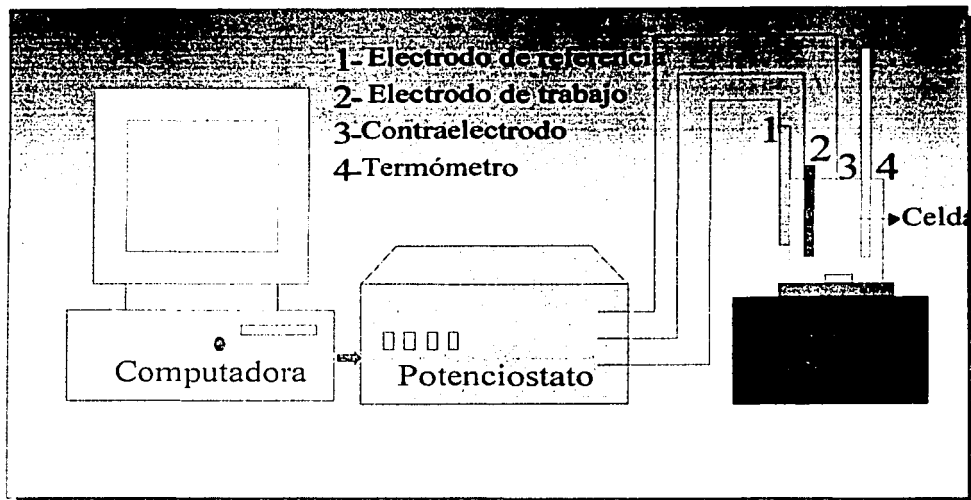


Figura 3.2.1. Arreglo experimental para la deposición de películas de CdTe por electrodeposición.

El potencial adecuado para la deposición de películas estequiométrica se determina por método experimental. Para lo cual seleccionamos 4 potenciales diferentes en la región ocupada por debajo del potencial de deposición del cadmio. El análisis de la microprueba electrónica de las películas muestra que las películas preparadas a un potencial de aproximadamente -1067 mV con respecto al electrodo de referencia $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ($0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) se obtiene casi una estequiometría en su estructura con un 50.3% de átomos de cadmio y un 49.7% de telurio. Además el estudio de fotorespuesta hecho a los dispositivos Schottky de las películas preparadas con un potencial de -1067 mV dan mejores fotocorrientes.

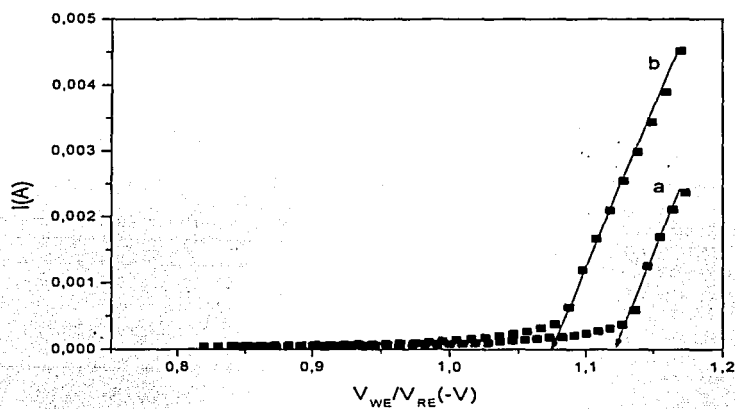


Figura 3.2.2. Voltametría lineal en la celda de deposición del CdTe, la cual contiene una solución de $CdSO_4$ a la temperatura de 25°C (a) y a 80°C (b).

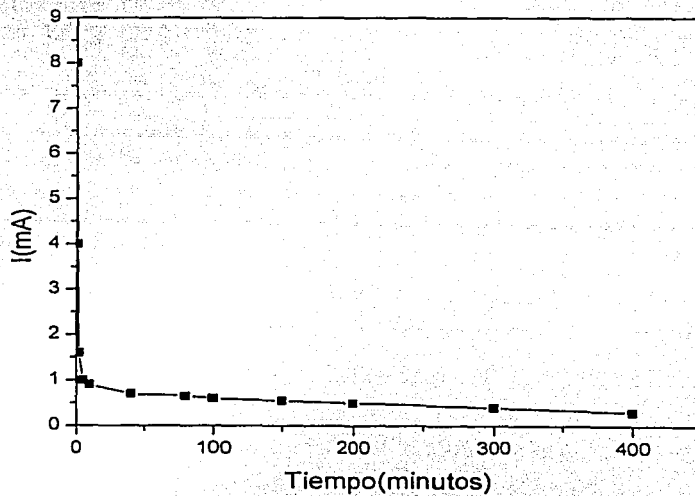


Figura 3.2.3. Variación de la corriente en la celda contra el tiempo de deposición.

3.2.3 Preparación de películas de CdTe por sublimación en espacio cercano.

La técnica de sublimación en espacio cercano (CSS) es uno de los métodos más promisorios para la elaboración de películas de CdTe de alta calidad. Aramoto y colaboradores reportaron eficiencia que supera el 16% en celdas solares basadas en CdTe usando la técnica de sublimación en espacio cercano para la preparación de las películas de CdTe[12].

En la figura 3.2.4 se presenta el esquema general del sistema de sublimación en espacio cercano utilizados para la preparación de películas de CdTe. El sistema CSS está compuesto por una cámara de vacío de cuarzo, dentro de la cual se encuentra un soporte de cuarzo que sujeta a dos bloques de grafito. En el bloque de grafito inferior se encuentra la fuente de CdTe, en el superior se coloca el sustrato. La separación entre la fuente y el sustrato es de 2 mm.

En los bloques de grafitos se insertan los termopares para el monitoreo y el control de la temperatura. Los bloques de grafitos son calentados de manera independiente por dos sistemas de lámparas de halógeno-tungsteno de 2kW de potencia.

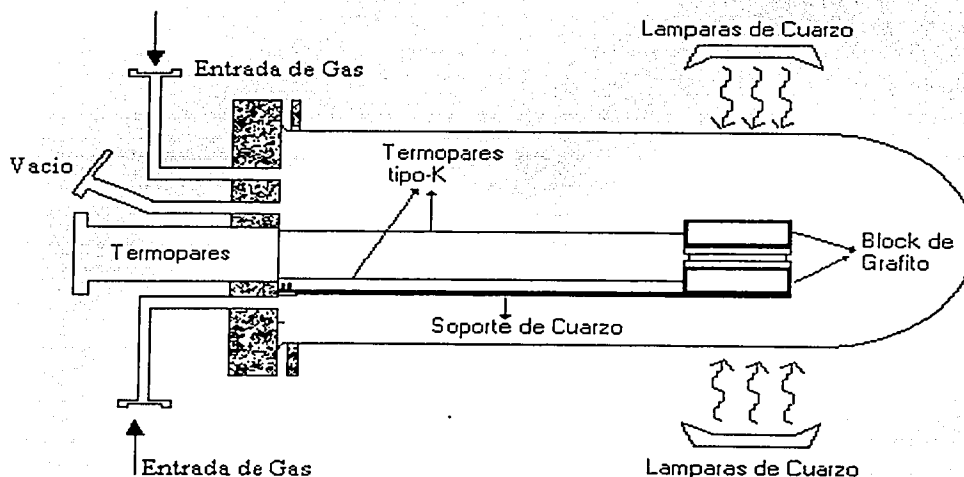


Figura 3.2.4. Sistema de sublimación en espacio cercano.

Los principales parámetros y variables del sistema son los siguientes:

- Atmósfera de Nitrógeno/Helio y Oxígeno
- Presión de 10 mbar
- Separación entre fuente-sustrato de 2 mm
- Sustrato: acero inoxidable, molibdeno y vidrio conductor
- Temperatura de la fuente de 610 a 670 °C
- Temperatura del sustrato de 510 a 570 °C

La distancia pequeña entre la fuente y el sustrato, y la escasa diferencia entre la temperatura de la fuente y el sustrato (50-100°C) garantizan que el crecimiento de las películas se realice en casi equilibrio térmico. La deposición de películas de CdTe por la técnica de sublimación en espacio cercano es basado en la reacción reversible de disociación del CdTe a altas temperaturas:



La fuente de CdTe se mantiene a una temperatura superior que la del sustrato. El CdTe contenido en la fuente se disocia en vapor de Cd y de Te, recombinándose en el sustrato de acuerdo a la ecuación anterior. La presión de disociación del CdTe a la temperatura dada se da por la reacción:

$$K_{\text{CdTe}}(T) = (p^0_{\text{Cd}})(p^0_{\text{Te}_2})^{1/2} \quad 3.2.2$$

donde p^0 es la presión parcial de equilibrio a la temperatura T.

Un análisis más detallado de la técnica de sublimación en espacio cercano se puede encontrar en las referencias [13, 14].

3.4 Tratamiento post-depósito a las películas de CdTe.

El tratamiento químico de las superficies de los semiconductores es un paso indispensable cuando se forman uniones en estas superficies, debido fundamentalmente a la presencia de óxidos superficiales y estados de interfase. En el caso del CdTe hay dos tratamientos a la superficie del CdTe que son de vital importancia, uno es el tratamiento con CdCl_2 el cual promueve la recristalización y el otro está relacionado con el uso de sustancias para eliminar las capas de óxidos, alisar la superficie del semiconductor y amplificar los defectos del tipo deseado. Se utilizan fundamentalmente el bromo en metanol y el $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. El tratamiento físico se basa fundamentalmente en un recocido térmico a una temperatura determinada durante un tiempo previamente definido. En esta sección se hace una síntesis de los principales tratamientos post-depósito realizado a las películas de CdTe.

3.4.1 Tratamiento físico.

Generalmente las películas de CdTe depositadas en algún sustrato ya sea vidrio/TCO/CdS o sustratos metálicos (SS, Mo, Ni, etc.) por alguna técnica de baja temperatura como es la electrodeposición presentan muchos defectos y por otro lado las propiedades deseadas desde el punto de vista eléctrico y óptico no son las óptimas. Se ha demostrado que un recocido a alta temperatura en una atmósfera determinada mejora la calidad de las películas semiconductoras. Las películas de CdTe generalmente se tratan térmicamente en el rango de temperatura entre 350 °C y 500°C aproximadamente en presencia de oxígeno, nitrógeno, argón, hidrógeno entre otros gases. Pero sin duda el recocido en un ambiente de oxígeno es esencial para reafirmar el tipo de conductividad (de tipo p) de las películas de CdTe.

3.4.2 Tratamiento químico.

El tratamiento de las películas de CdTe con CdCl_2 seguido de un recocido en un ambiente de oxígeno a una temperatura aproximadamente de 400°C, es un tratamiento rutinario en el proceso de fabricación de celdas solares de CdTe/CdS. Este tratamiento tiene los objetivos siguientes:

- Conversión del tipo de conductividad. Generalmente las películas depositadas son de tipo n (caso de electrodeposición) y se necesita convertirla a tipo p. El recocido de las películas de CdTe previamente tratadas con CdCl_2 en atmósfera de oxígeno aumenta el carácter p de las películas.

- Recristalización de las películas y crecimiento de granos. El tratamiento con una solución de CdCl_2 acelera el proceso de recristalización crecimiento de los granos de las películas tratadas. El CdCl_2 Promueve la activación termoquímica de los átomos en cada capa dando como resultado suficiente movilidad atómica para eliminar defectos y fundir los granos.

La magnitud del efecto del tratamiento con CdCl_2 depende de las condiciones de depósito de la película de CdTe (a baja temperatura de deposición, el efecto es altamente significativo)

3.4.3 Ataque químico.

El descapado químico se usa en el proceso de elaboración de semiconductores con dos propósito fundamentales [15]:

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

El CdTe es un compuesto polar y los átomos de Cd y Te tienen diferente reactividad, esto hace posible la variación estequiométrica del CdTe en dependencia del tipo de reactivo o proceso utilizado.

En la tabla 3.2.1 se muestran los tratamientos químicos más usados para el ataque superficial del CdTe [16].

Proceso	Composición
1	1 % de Bromo en metanol
2	1g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en 10 ml H_2SO_4 + 20 ml de agua
3	Partir en aire o sin tratamiento
4	Limpieza por pulverización con iones de Argón en un vacío $\sim 10^{-8}$ torr (5kV, 100 μA)
5	2 seguido del 7
6	1 seguido de un enjuague en NaOH caliente (80°C-90°C)
7	0.5 g de NaOH , 0.5 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ en 100 ml de agua
8	1 g de NaOH en 20 ml de agua + 1ml H_2O_2

Tabla 3.2.1. Compuestos químicos más usados para el ataque químico a películas de CdTe .

En la figura 3.2.5 se muestra la composición superficial del CdTe en función del tratamiento químico utilizado según la tabla 2.3.1. Como podemos observar las soluciones ácidas (1 y 2 en la tabla 3.2.1) preferencialmente remueven el catión del compuesto, dejando una superficie rica en aniones, mientras que las soluciones básicas (7 y 8 en la tabla 3.2.1) remueven preferencialmente los aniones del semiconductor, dejando de esta manera la superficie del semiconductor rica en cationes.

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

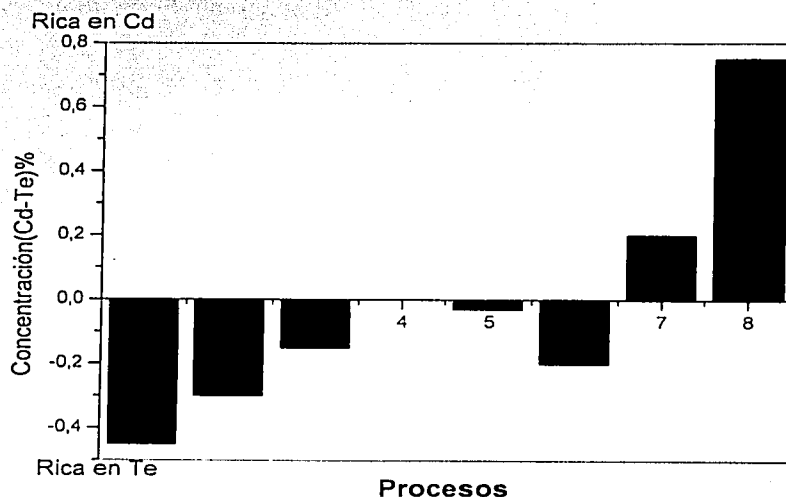


Figura 3.2.5. Composición en % atómico de Cd y Te en función del proceso utilizado en la tabla 3.2.1.

2.3.4. Reacciones químicas que tienen lugar.

Durante el tratamiento térmico con $\text{CdCl}_2 \cdot \text{O}_2$, el CdTe reacciona con el CdCl_2 y el O_2 y como resultado se forma el CdO en la superficie de los granos de CdTe de acuerdo a la reacción [17]:



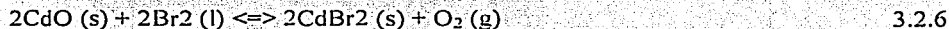
$$G(400^\circ\text{C}) = -49.33 \text{ kcal/mol.} \quad 3.2.4$$

Con una constante de equilibrio del sistema igual a

$$K1 = [\text{TeCl}_2][\text{CdO}]^2 / [\text{CdCl}_2][\text{O}_2][\text{CdTe}] \quad 3.2.5$$

La cantidad de CdO variará con la raíz cuadrada de la concentración de O_2 . El CdO es removido por la reacción con el bromo, el cual libera Te.

La reacción del CdTe y el CdO en $\text{Br}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ son termodinámicamente favorecida de acuerdo con:



$$G(25^\circ\text{C}) = -32.29 \text{ kcal/mol} \quad 3.2.7$$

y



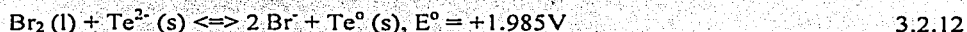
$$G(25^\circ\text{C}) = -47.98 \text{ kcal/mol.} \quad 3.2.9$$

El producto CdBr_2 es soluble en metanol y agua y es removido de la superficie mediante una agitación y sumersión en agua o metanol.

La reacción para formar el Te elemental es descrito por la reacción en la superficie de la mitad de la celda a temperatura ambiente:



Sumando estas reacciones y los potenciales se espera una reacción altamente favorecida:



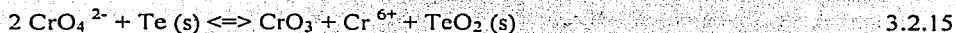
El análisis de fotoemisión espectroscópica de rayos-X (XPS) [4] en monocristal de CdTe el cual había sido sometido a una reacción con un 0.01% (vol) $\text{Br}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ mostró que la depleción de

Cd en la superficie, se extiende 3 nm al interior. Esto determina una razón de oxidación de Te libre de 0.02 nm/minuto, de acuerdo con la reacción:



La capa delgada producida por el descapado en $\text{Br}_2:\text{CH}_3\text{OH}$ no es extensa y se oxida rápidamente, disminuyendo la posibilidad de la impurificación o el contacto, el uso del bromo es el paso primario para eliminar la capa de CdO.

La reacción del CdTe en la solución acuosa de K_2CrO_4 produce el TeO_2 de acuerdo a:



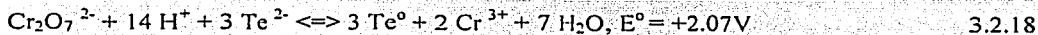
Cuando el pH es bajo, el efecto primario es la reducción del ión cromato a dicromato:



y el producto del ácido crómico:



El Te elemental es liberado de la redes del CdTe por la reacción electrolítica con los iones cromato o hipocromos. La reacciones favorecidas y los potenciales a temperatura ambiente son:



Según estudios realizados por Danaher, et al. [18] en monocristales de CdTe en reacción con soluciones de K_2CrO_4 y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7:\text{H}_2\text{SO}_4$ confirmaron esta química, indicando en todos los casos una superficie con ausencia de Cd y predominio de TeO_2 .

3.2.5 Preparación de películas de CdS por baño químico

3.2.5.1 Introducción

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

Estudios recientes han demostrado que después de un recocido térmico en atmósfera de azufre y Argón, las películas de CdS depositadas por DBQ cambian de la fase metaestable cúbica a la estable hexagonal.

Las propiedades de las películas depositadas se diferencian de las propiedades del monocristal. Esto es debido básicamente a los defectos en el cristal. Los defectos son usualmente por imperfecciones intrínsecas (defectos nativos) y las imperfecciones extrínsecas (átomos de impurezas). Se conocen varios tipos de defectos nativos, tales como vacancia de cadmio o azufre y azufre y cadmio intersticial. La vacancia de azufre (V_s) en el CdS actúa como un doble donador con niveles de energía de 0.6- 0.8 eV por debajo del mínimo de la banda de conducción. La vacancia de azufre determina el tipo n de conductividad.

Tanto las películas de CdS como de CdTe se consideran como materiales de pruebas para celdas solares eficientes. En su preparación se han utilizados una amplia gama de métodos tales como: CSS, PVD, ALE, MOCVD, ED, SP y DBQ entre otros.

La deposición de películas de CdS por baño químico ha resultado ser uno de los métodos más utilizados recientemente en la producción de celdas solares de bajo costo. Por ejemplo las celdas solares con capas de CdS depositadas por baño químico y capas de CdTe depositadas por electrodeposición han obtenidos altos rendimientos de conversión.

3.2.5.2 Aspectos Generales del depósito por baño químico

El depósito por baño químico es una técnica de depósito con la cual se logran películas delgadas semiconductoras policristalinas, mediante un proceso de ión por ión, cuyo espesor no rebasa algunas micras. En casi todos los casos la DBQ es una técnica para el control de la precipitación homogénea de los compuestos insolubles en agua y su solución sólida[19,20].

El depósito por baño químico se caracteriza por ser una técnica muy sencilla y de bajo costo, que permite la obtención de películas de buena calidad en áreas grandes e irregulares. Un esquema simplificado de esta técnica se muestra en la figura 3.2.6.

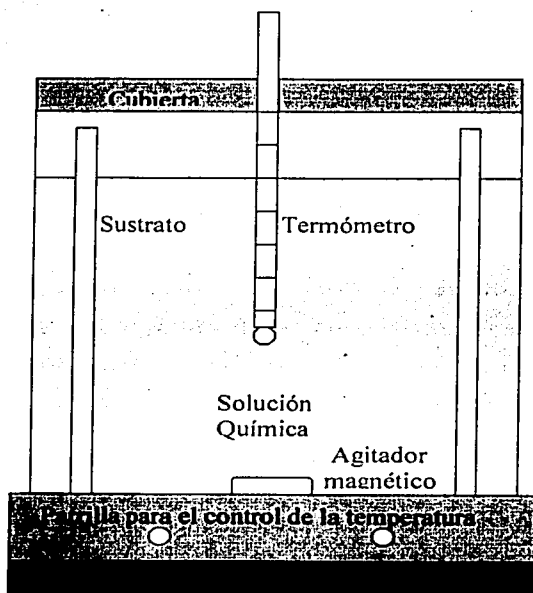


Figura 3.2.6. representación esquemática del dispositivo experimental para el depósito por baño químico de películas de CdS.

La obtención de películas de CdS por baño químico se fundamenta en el principio de del producto de solubilidad, el cual establece que en una solución saturada de un compuesto poco soluble, el producto de las concentraciones molares de sus iones (la concentración se eleva a la potencia igual al número de iones de esa clase que aparece en la fórmula del compuesto), llamado producto iónico, es una constante a una temperatura dada. Ejemplo, sea A y B dos compuestos hipotéticos el cual se hidroliza en H₂O de acuerdo a la reacción



Entonces el producto iónico (PI) estará dado por la expresión [20]

$$[A]^x[B]^y = \text{Constante (producto de solubilidad PS ó Ks)} \quad 3.2.21$$

El equilibrio químico se alcanza si se cumple la expresión anterior. Si el producto iónico excede el producto de la solubilidad, entonces la precipitación del compuesto A_xB_y tiene lugar. Si PI < PS, entonces la fase sólida se disolverá hasta que se alcance el equilibrio, es decir hasta que se satisfaga la expresión 3.2.21.

Para lograr un buen depósito de películas de CdS mediante la reacción controlada ion por ion, es que deben de evitarse los fenómenos de precipitación espontánea. Esto se logra si se induce la formación de un compuesto complejo, suficientemente estable, de los iones de metales. Este complejo suministrará de manera controlada un determinado número de iones de metales de acuerdo con la reacción de equilibrio



Donde M representa a un átomo del elemento que será usado como catión, z es la valencia del catión y L es el agente complejante. Así la concentración de iones metálicos libres en la solución a temperatura constante, estará dado por la expresión [19,20]:

$$\{[M^{z+}][L]/[M(L)^{z+}]\} = K_i,$$

Donde K_i es la constante de inestabilidad del ion complejo.

El control del S se realiza generando iones calcógeno lentamente a través de todo el volumen del baño utilizando un medio alcalino (la tiourea se utiliza como fuente de S²⁻).

La deposición por baño químico de películas delgadas de CdS fue iniciado por Mokrushin y Tkachev [21] y posteriormente continuada por muchos autores [22-28]. El mecanismo básico de la formación de la película fue propuesto como:

- Condensación ion por ion del Cd^{2+} y S^{2-} en el sustrato a partir de un medio acuoso alcalino, el cual contiene tiourea e iones de cadmio en forma de especies complejas.
- Absorción de las partículas coloidales de CdS en la superficie del sustrato.

La formación del CdS puede tener lugar usando uno de los tres métodos siguiente:

1. El método del complejo tetra-amino [22-27], en el cual la formación de la película sigue el esquema de reacción:



2. El método del complejo ciano [26]:



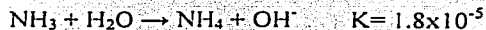
3. El método del complejo trietanolamino (TEA) [28], en el cual la formación de la película se basa en la reacción:



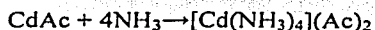
Se ha demostrado que con el tercer método se obtienen películas de alta calidad.

La DBQ del CdS consiste generalmente en la descomposición de la tiourea en una solución alcalina que contiene una sal de cadmio. Las reacciones de formación del CdS puede ser descrito por los siguientes pasos:

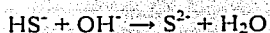
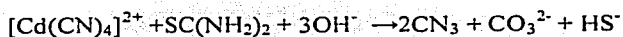
- 1) Formación del ión de amonio:



- 2) La reacción de la sal de cadmio con el unión para formar un complejo compuesto:



- 3) Difusión del ion complejo, OH^- , y la tiourea a la superficie catalítica del CdS. En el caso de la tiourea es la fuente de S^{2-} en medio alcalino, tendríamos:



- 4) Formación del CdS



Así, la deposición del CdS ocurre cuando el producto iónico de $[\text{Cd}^{2+}]$ y $[\text{S}^{2-}]$ excede el producto de solubilidad (K_s) del CdS

A pesar que existe un variado número de formas para la obtención de la especie compleja de cadmio, en la literatura relacionada con la DBQ del CdS es basado en el método número 1), donde el amonio es el agente complejante y fuente de hidróxido y el $\text{NH}_4\text{Ac}/\text{NH}_3$ sirve como bufer.

3.2.5.3 Depósito de las películas de CdS

Uno de los pasos previos al depósito de las películas de CdS es la preparación del sustrato para lograr películas de buena calidad. En calidad de sustratos hemos utilizados tres tipos de sustratos, a saber: películas de CdTe, sustratos de vidrio conductor (SnO_2) y sustratos de vidrio. En el caso de los dos últimos sustratos fueron utilizados para el estudio de las películas de CdS sin tener la influencia de las películas de CdTe y evitar de esta manera los procesos difusivos que tienen lugar. De esta manera como los resultados reportados del depósito de películas de CdS fueron realizados sobre vidrio, nos referiremos al proceso de limpieza de los sustratos de vidrio, los cuales llevaron el procedimiento estándar de limpieza:

- ☐ Inmersión en solución detergente
- ☐ Enjuague con agua destilada
- ☐ Inmersión en alcohol etílico y agitación ultrasónica

- Enjuague con agua destilada
- Inmersión en acetona y agitación ultrasónica
- Enjuague con agua destilada
- Inmersión en ácido sulfúrico diluido y agitación ultrasónica
- Enjuague con agua des-ionizada
- Secado de los sustratos con nitrógeno.

En la tabla 3.2.2 se muestran los compuestos químicos utilizados para la preparación de 500 mililitros de solución, así como las molaridades usadas y las funciones que realizan cada uno de ellos [29].

Compuesto	Formula	Volumen(ml)	Molaridad	Función
Agua DI		200	-----	-----
Acetato de Cadmio (CdAc)	$\text{Cd}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		0.033 M	Fuente de Cd
Acetato de Amonio (NH_4Ac)	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$		1.000 M	Buffer
Hidróxido de Amonio	NH_4OH		28-30 %	Agente acomplejante
Tiourea	H_2NCSNH_2		0.067 M	Fuente de azufre

Tabla 3.2.2. Composición del baño químico.

Los sustratos previamente limpios se insertan en la celda de deposición, la cual contiene la cantidad requerida de agua des-ionizada. Para equilibrar la temperatura de los sustratos se espera 30 minutos, luego se añade al agua des-ionizada el CdAc, el NH_4Ac y el NH_4OH . La tiourea es añadida en igual cantidades con intervalos de tiempo de 5 minutos, lo cual ayuda a evitar la precipitación. El baño se cubre y se mantiene a una temperatura de 90°C y agitación magnética durante toda el proceso de deposición, para asegurarse de una distribución homogénea de los compuestos químicos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.3 Técnicas de caracterización

3.3.1 Introducción.

Este capítulo es dedicado a las técnicas de caracterización de materiales y dispositivos semiconductores. Las técnicas de caracterización en nuestro caso se dividen en:

- Eléctrica
- Óptica
- Química y Física (Estructural, morfológica y de composición)

Dentro de la caracterización eléctrica veremos como se determinan importantes parámetros tales como: resistividad, densidad de portadores, y movilidad entre otros.

Para la determinación de la resistividad es posible la utilización de la técnica de las dos puntas, las cuatro puntas, el efecto Hall y otros métodos que no necesitan el contacto con el material. Básicamente haremos referencias al método de las dos puntas.

La densidad de portadores y su medición serán analizados en este capítulo. La técnica más común para la determinación de la densidad de portadores (capacitancia-voltaje), se analizará en detalles, aunque la densidad de portadores puede ser determinada por técnicas como efecto Hall, termopotencia, ópticas entre otras.

Una de las propiedades de los dispositivos que tienen influencia directa de las impurezas es el tiempo de vida de recombinación y de generación. El tiempo de vida de los portadores de los materiales semiconductores depende en gran medida del método de medición.

Otro parámetro importante a determinar durante las mediciones eléctrica es la movilidad. La movilidad depende mucho de la manera en que se mide, por eso es importante entender por cual método fue determinada la movilidad.

La caracterización óptica es muy importante en la determinación de parámetros tales como: el coeficiente de absorción óptico, la brecha de energía, el espesor y las constantes dieléctricas de la película semiconductorizada. La transmitancia y la reflectancia son analizadas en detalles.

Las técnicas química y física son de vital importancia para la determinación de la composición y estructura de las películas y/o dispositivos analizados. Dentro de estas técnicas analizaremos las técnicas de difracción de rayos X, microscopía de barrido electrónico, espectroscopia AUGER, microprueba electrónica (EMPA por sus siglas en inglés).

3.3.2 Caracterización eléctrica.

3.3.2.1 Resistividad.

La resistividad ρ es importante no solo para el caso de un material semiconductor sino también para los dispositivos semiconductores. La resistividad depende de la densidades de los electrones y huecos n y p , y de las movilidades de los electrones y huecos μ_n y μ_p de acuerdo a la relación (capítulo 2).

$$\rho = \frac{1}{q(n\mu_n + p\mu_p)} \quad 3.3.1$$

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

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

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

$$R_T = V/I = 2R_p + 2R_c + 2R_{sp} + R_s \quad 3.3.2$$

donde R_p es la resistencia de la punta, R_c es la resistencia de contacto entre las puntas y el semiconductor, R_{sp} es la resistencia extendida debajo de cada punta y R_s es la resistencia del semiconductor.

La medición de la resistividad no es tan evidente para los semiconductores depositados en forma de películas en sustratos conductores.

Pueden darse los siguientes casos:

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

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

3.3.3

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

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

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

1. Las películas semiconductoras se despegan del sustrato (mediante una cinta adhesiva o algún pegamento). La medición de la resistividad se hará utilizando la prueba de las cuatro puntas (Van der Paw). Esta tiene limitaciones serias si la película semiconductor presenta buena adherencia, en este caso se tendría que aplicar gran fuerza a la película, transfiriendo de esta manera cierta tensión.
2. Si la resistividad cuadrada del sustrato es de un orden de magnitud mayor que la resistividad del semiconductor, se podría considerar el sustrato como un aislante y utilizar la prueba de las 4 puntas. La limitante esta dada en la necesidad de un área grande con alta resistividad.

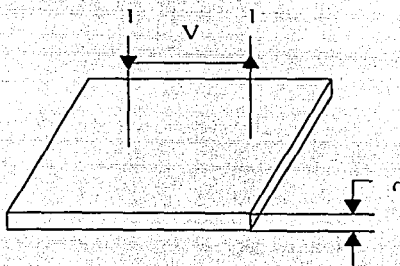


Figura 3.3.1 Representación esquemática de la tecnica de las dos puntas.

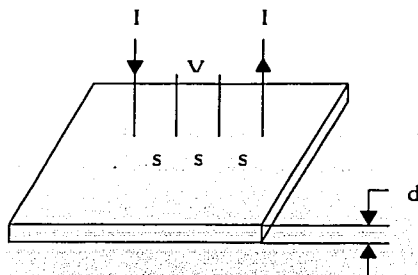


Figura 3.3.2 . Representación esquemática de la prueba de las cuatro puntas.

La resistividad puede ser calculada por las siguientes expresiones

- Si $d > s$

$$\rho = 2\pi s V / I \quad 3.3.4$$

- Si $d \ll s$ (película delgada)

$$\rho = 2\pi d V / I \ln 2 = 4.5324 d V / I \quad 3.3.5$$

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

En el caso que no se cumplan las condiciones antes mencionadas se necesita un factor de corrección apropiado [1].

La veracidad de las mediciones realizadas con la prueba de las cuatro puntas esta limitada al error introducido debido a:

- ☐ El efecto del calentamiento producido por la corriente, especialmente cuando la resistividad es alta.
- ☐ Inyección de los portadores minoritarios en la vecindad de las puntas.
- ☐ Las puntas no hacen un buen contacto
- ☐ Escape superficial

Los dos primeros errores pueden ser minimizados usando pequeñas corrientes y midiendo en polarización inversa.

El error introducido cuando las puntas no hacen un buen contacto puede reducirse repitiendo las mediciones.

El escape superficial puede ser minimizado usando una pantalla que encierre el circuito de medición de voltaje y se mantenga a un potencial fijo.

La prueba de las cuatro puntas es válida cuando se cumplen las siguientes condiciones:

- La resistividad del semiconductor es uniforme en la proximidad de las cuatro puntas.
- La superficie tiene una alta velocidad de recombinación de los portadores minoritarios, de tal manera que los electrones o los huecos inyectados se recombinan en una vecindad muy próxima a las puntas y no cambian el tipo de conductividad de la región.
- El área de contacto entre las puntas y las muestras es pequeña comparada con el espacio entre las puntas, y la forma de la punta debe ser hemisférica.
- Las cuatro puntas deben de estar alejadas del borde de la muestra.

3.3.2.2 Determinación del tipo de conductividad mediante el efecto termoelectrico.

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

Si tenemos dos electrodos sobre un semiconductor, uno caliente y el otro frío, el gradiente térmico produce una corriente en el semiconductor como se ilustra en la figura 3.3.3, para el caso de un semiconductor de conductividad tipo n.

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

$$J_n = -q n \mu_n P_n dT/dx \quad \text{y} \quad J_p = -q p \mu_p P_p dT/dx \quad 3.3.6$$

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

Como se ilustra en la figura 3.3.3, el electrodo de la derecha está caliente y el de la izquierda frío, $dT/dx > 0$ y la corriente electrónica en un semiconductor tipo n fluye de izquierda a derecha. Los electrones que fluyen de la punta caliente a la fría crean un campo eléctrico que se opone a la difusión. Este campo eléctrico produce un potencial detectable por un voltímetro con lo cual puede ser determinado el signo del portador mayoritario. Un razonamiento análogo se puede hacer en el caso de un semiconductor tipo p.

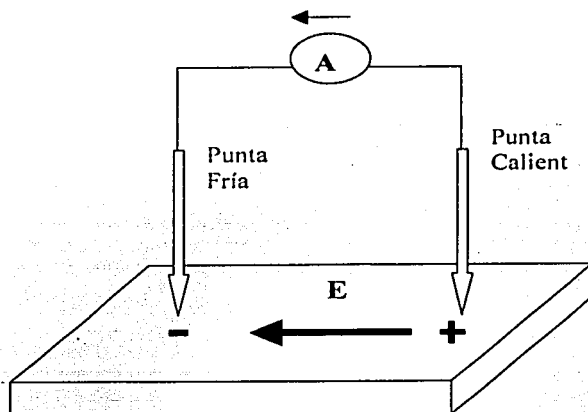


Figura 3.3.3. Arreglo típico para determinar el tipo de conductividad por el método de las puntas fría y caliente.

3.3.2.3 Densidad de portadores.

La densidad de portadores está relacionada con la resistividad como fue mostrado en el análisis de la resistividad, sin embargo no siempre se deriva de las mediciones de resistividad, sino que son mediciones independientes. La densidad de portadores y la densidad de impurificación frecuentemente se asume que son iguales. Sin embargo esto es cierto para materiales impurificados uniformemente, pero para los que no están impurificados uniformemente estas magnitudes pueden diferenciarse substancialmente.

Los métodos de caracterización eléctricos son generalmente preferido a los ópticos, aunque se utilizan ambos métodos. Dentro de los métodos de caracterización eléctrica, el de la capacitancia-voltaje y el del efecto Hall son los más utilizados

La técnica de capacitancia-voltaje (C-V) se basa en el hecho, que el ancho de la región de espacio de carga (REC) en polarización inversa de un dispositivo semiconductor, el cual presenta una unión rectificante depende del voltaje aplicado. Esta dependencia del voltaje de la rec es la base de la técnica de capacitancia-voltaje. El método C-V ha sido utilizado exitosamente con diodos de barrera Schottky usando contactos con metales y electrolitos líquidos, así como uniones pn.

Considerando un diodo de barrera Schottky con un semiconductor tipo p, el cual tiene una densidad de impurificación igual a N_a . Un voltaje dc es aplicado entre los contactos metálicos. El campo de polarización inversa produce un espacio de carga W . Como se definió en el capítulo 2, la capacitancia diferencial es definida como (ver capítulo 2)

$$C = -\frac{dQ_s}{dV} \quad 3.3.8$$

donde, Q_s es la carga del semiconductor.

La conexión en polarización inversa está dada por un voltaje positivo en el metal y el negativo en el semiconductor tipo p.

$$dQ_s = -qA N_a(W) dW \quad 3.3.9$$

La capacitancia de una unión en polarización inversa (capítulo 2), cuando se considera como un capacitor de platos paralelos, está dada por

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{W} \quad 3.3.10$$

entonces

$$N_a = -\frac{C^3}{q \epsilon \epsilon_0 A^2 \frac{dC}{dV}} \quad 3.3.11$$

Esta ecuación puede ser escrita de la manera siguiente:

$$N_a = -\frac{2}{q \epsilon \epsilon_0 A^2 \frac{d}{dV} \frac{1}{C^2}} \quad 3.3.11a$$

De la ecuación 3.2.10 se obtiene la REC con respecto a la capacitancia

$$W = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{C} \quad 3.3.12$$

Las ecuaciones 3.3.11 y 3.3.12 son las ecuaciones claves para la determinación del perfil de impurificación [30].

3.3.3 Caracterización óptica.

En esta parte del capítulo de caracterización discutiremos la caracterización óptica más utilizada en la investigación de materiales semiconductores. Lo atractivo de la caracterización óptica es que es una técnica no destructiva y no contaminante. Una reseña general de las mediciones ópticas se encuentran en [30,31].

Las mediciones ópticas pueden dividirse en tres categorías:

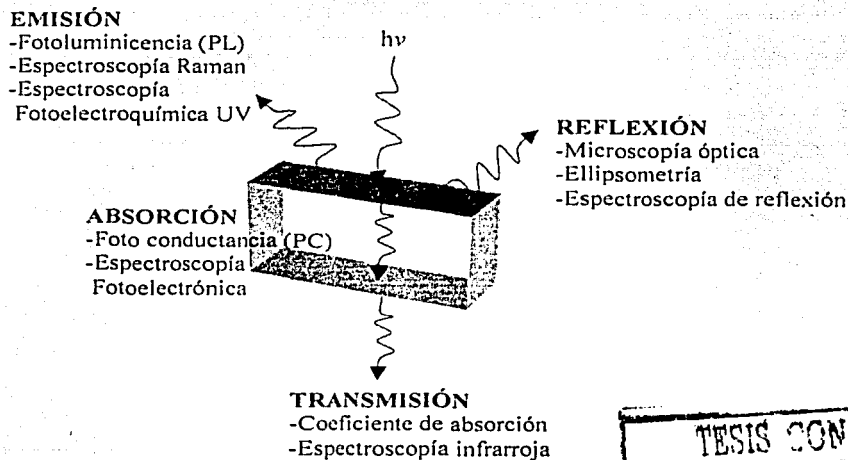
1. Mediciones fotométricas: se mide la **amplitud** de la onda reflejada o transmitida
2. Mediciones interferométricas: se mide la **fase** de la onda reflejada o transmitida
3. Mediciones polarizométricas: se mide la **elipticidad** de la onda reflejada

En la figura 3.3.4 se resumen todas las técnicas ópticas de caracterización [30], la luz puede ser reflejada, absorbida, emitida o transmitida.

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

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1.2397}{\lambda(\mu m)} eV \quad 3.3.13$$

Donde E es la energía del fotón, h la constante de Plack, ν la frecuencia de la onda, c la velocidad de la luz y λ la longitud de la onda.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.3.4. Técnicas de caracterización óptica.

No es el objetivo de este trabajo analizar cada una de las técnicas de caracterización óptica sino que solo analizaremos las que utilizaremos en él.

3.3.3.1 Transmitancia y reflectancia.

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

La técnica consiste en hacer incidir un haz de luz de intensidad I_i sobre la muestra a analizar y medir la intensidad de la luz transmitida I_t en función de la longitud de onda. La muestra es caracterizada por los coeficientes de reflexión R_1 y R_2 , el coeficiente de absorción α , el índice de refracción complejo (n , $-i/k$) y el espesor de la muestra d . En la figura 3.3.5 se muestra una representación esquemática de dicha técnica. La luz de intensidad I_i y longitud de onda λ incide por la parte izquierda de la muestra. La luz transmitida I_t puede ser medida absolutamente o la relación de la transmitida con la incidente dada por la siguiente expresión [30,32]

$$T = \frac{I_t}{I_i} = \frac{(1 - R_1)(1 - R_2)e^{-\alpha d}}{1 + R_1 R_2 e^{-2\alpha d} - (2\sqrt{R_1 R_2})(e^{-\alpha d} \cos \varphi)} \quad 3.3.14$$

Donde

$$\varphi = \frac{4\pi n_1 d}{\lambda} \quad 3.3.15$$

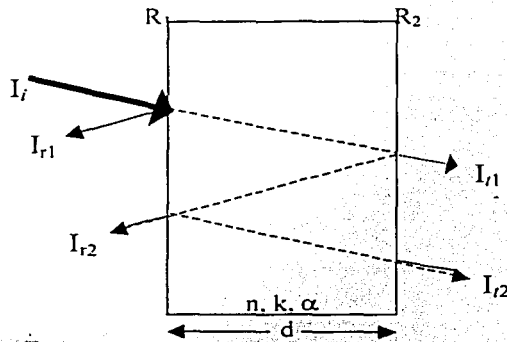


Figura 3.3.5. Transmitancia y reflectancia en una película semiconductor.
Para muestra simétrica $R_1=R_2=R$

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1 + R^2 e^{-2\alpha d} - 2R(e^{-\alpha d} \cos \varphi)} \quad 3.3.16$$

donde R es la reflectancia dada por

$$R = \frac{(n_0 - n_1)^2 + k_1^2}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2} \quad 3.3.17$$

El coeficiente de absorción estará dado por:

$$\alpha = \frac{4\pi k_1}{\lambda} \quad 3.3.18$$

El coeficiente de absorción puede ser usado para determinar la brecha de energía del semiconductor.

La ecuación 3.3.16 puede ser simplificada a la forma

$$T = \frac{(1-R)^2}{e^{\alpha d} - R^2 e^{-\alpha d}} \quad 3.3.19$$

y el coeficiente de absorción

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln(\beta + (\beta^2 + R^2)^{\frac{1}{2}}) \quad 3.3.20$$

siendo

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

El espesor de una película puede ser determinado de la ecuación 3.3.16, donde los máximos y los mínimos cumplen la condición $4\pi nd/\lambda = m\pi$, m es el orden.

$$d = \frac{N\lambda_1\lambda_2}{2(n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1)} \quad 3.3.21$$

aquí $N=M-1$ y M es el número de máximo o mínimo.

3.3.4 Caracterización estructural, morfológica y de composición.

Las técnicas de caracterización químicas y físicas incluyen haces de electrones, de iones, rayos X y métodos de prueba. Estas técnicas son generalmente especializadas, involucran gran complejidad y el uso de equipos caros. Algunos métodos son utilizados en gran escala por algunos especialistas o son ofrecidos sus servicios. Por ejemplo, la espectroscopía de masas de iones secundarios es uno de los métodos de caracterización más común. Otros que son usados con menor frecuencia, pero que dan información importante y a menudo no es posible obtener por otras técnicas. Debido al grado de especialización de estas técnicas, en este capítulo sólo se describirá muy brevemente los

principios básicos, la instrumentación y el área de mayor aplicación. Los especialistas que usan algunos de estos métodos se familiarizan con los detalles, los no especialistas usualmente no están interesados en los detalles. Pero pueden estar interesados en una panorámica general, en el límite de detención, del tamaño de la muestra requerida.

Todas las técnicas analíticas están basadas en principios similares. Un haz primario de electrones, iones o fotones que tiene un comportamiento onda-partículas incide sobre la muestra causando una desviación de la trayectoria inicial al interaccionar con la materia o da lugar a la emisión de onda-partículas secundarias. La masa, energía, o longitud de onda de las entidades emitidas son características de los elementos o compuestos de la muestra de donde fueron originadas. Las distribuciones no conocidas pueden ser mapeadas en un plano x-y. Cada una de las técnicas tienen fortalezas y debilidades. La diferencia entre las diferentes técnicas incluye sensibilidad, elemental o información molecular, resolución espacial en las direcciones x, y, y z destructividad, efectos de matriz, rapidez, capacidad imaginaria y costo.

3.3.4.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM).

Un microscopio electrónico utiliza un haz de electrones que produce una imagen ampliada de la muestra. Hay tres tipos principales de microscopios electrónicos: de barrido, de transmisión y de emisión. En los microscopios de barrido y transmisión, un haz de electrones incidentes sobre la muestra produce una imagen, mientras en el microscopio de campo de emisión el espécimen en si mismos es la fuente de electrones. Una buena discusión de la historia de la microscopía electrónica es dada por Cosslett [33].

El microscopio electrónico de barrido está compuesto por un cañón de electrones, un sistema de lentes, una bobina de barrido, un colector de electrones, y un tubo con pantalla de rayos catódicos (CRT). La energía de los electrones se encuentra en el rango de 10-30 keV para la mayoría de las muestras, pero para las muestras aisladas la energía puede ser cientos de veces menor. El uso de electrones tiene dos principales ventajas con respecto del microscopio óptico, una ventaja es que se puede amplificar muchas veces más que lo que es posible en un microscopio óptico, debido a que la longitud de onda del electrón es mucho menor que la longitud de onda del fotón y la profundidad del campo es muchas veces mayor. De Broglie en 1923 propuso que las partículas sólo pueden propagarse como ondas[34]. La longitud de onda del electrón λ_e depende de la velocidad del electrón v o de la aceleración del voltaje V como

$$\lambda_e = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2qmV}} = \frac{1.22}{\sqrt{V}} (nm) \quad 3.3.22$$

La longitud de onda de 0.012nm le corresponde un valor de $V=10000$ volts, una longitud de onda significativamente menor de 400 a 700nm se encuentre en el rango de luz visible haciendo la resolución de un SEM mucho mejor que la de los microscopios ópticos. La imagen en un SEM es producida por un barrido en la muestra con un cañón de electrones y detectando los electrones secundarios y/o electrodispersados.

3.3.4.2 Microprueba electrónica (EMPA).

Esta técnica basa su principio en que la muestra es bombardeada con electrones y se emite rayos X de la misma [30]. Generalmente el sistema EMPA está acoplado a un SEM. Esta técnica permite el análisis químico elemental de la muestra en cuestión.

3.3.4.3 Espectroscopia Auger.

La espectroscopia de electrones Auger (AES-siglas en inglés) esta basada en el efecto Auger, descubierto por Auger en 1925[30]. Esta ha llegado a ser un poderoso método para la caracterización superficial de los materiales en lo que respecta a su composición química. Todos los elementos excepto el Hidrógeno y el Helio pueden ser detectados. La interpretación de los datos es simplificada con una gran cantidad de bases de datos disponibles en la literatura para la identificación de especies elementales[30].

La instrumentación del AES consiste de una pistola de electrones, un sistema de control del haz, un analizador de energía de electrones y una base de datos para análisis electrónico. La energía típica del haz incidente es de 1 a 5 keV. La profundidad de penetración del haz es de 0.5 a 5 nm, pero es posible obtener información de capas más profundas mediante un descapado por pulverización de la muestra.

3.3.4.4 Rayos X.

La difracción de rayos X es una prueba rutinaria en el estudio de materiales semiconductores, una de sus principales ventajas es que es una prueba no destructiva. Su utilidad fundamental es que da información acerca de la fase cristalina de la muestra, identificación de la estructura cristalina, tamaño de granos, defectos de la red, tensión de la película depositada, entre otros.

La técnica basa su principio en la difracción de un haz monocromático de rayos X que incide en la muestra a analizar por la conocida ley de Bragg[35].

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

3.3.23

donde θ es el ángulo de incidencia, d es la distancia interplanar y λ la longitud de onda del rayo X.

La distancia interplanar se calcula por la relación

$$d_{hkl} = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-\frac{1}{2}}$$

3.3.24

El diámetro promedio de los granos de CdTe son calculados utilizando la relación de Scherrer [36,37].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

3.3.25

Donde θ es el ángulo de Bragg, $\beta^2 = (\text{FWHM})^2 - b^2$, (FWHM) el ancho del pico a la mitad de su altura total de la muestra analizada, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ para el caso de la radiación Cu K_α , D es el diámetro promedio de los granos, y K es un factor aproximadamente igual a la unidad. El parámetro b , se obtuvo de una muestra policristalina de silicio.

Si se considera que la película se encuentra bajo tensión entonces la relación que involucra el tamaño de grano está dada por

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta$$

3.3.26

donde ε es la tensión de la película.

La orientación preferencial de los planos cristalinos $\{hkl\}$ se puede describir por [38]:

$$R_i = \frac{\frac{I_i}{I_{oi}}}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{I_i}{I_{oi}}}$$

3.3.27

donde i representa el pico (hkl), R_i es el coeficiente de textura del plano i , I_i es la intensidad medida, I_{oi} es la intensidad del pico i para una muestra de igual composición y estructura sin orientación preferencial y N es el número de picos analizados.

Si $R_i < 1$, no existe orientación preferencial

Si $R_i > 1$, existe orientación preferencial.

Otra manera de analizar el grado de orientación preferencial con respecto a un pico específico por ejemplo el i' ($h'k'l'$) se determina por la relación de Foster [39].

$$R_i = \log_{10} \left[\frac{\left(\frac{I_i}{I_{i'}} \right)_{\text{película}}}{\left(\frac{I_i}{I_{i'}} \right)_{\text{polvo}}} \right] \quad 3.3.28$$

Donde R_i es el grado de orientación cristalográfica, el subíndice i se refiere a las intensidades de los picos en las direcciones hkl , y los subíndices película y polvo se refieren a los espectros de difracción de las películas analizadas y los patrones de difracción de polvo (muestra sin orientación preferencial). Como puede observarse de la ecuación, la dependencia de la orientación preferencial se realiza con respecto a la dirección $\langle h'k'l' \rangle$.

3.4 Sumario y conclusiones

Las técnicas del electrodeósito, baño químico y sublimación en espacio cercano resultan ser técnicas sencillas, baratas y de fácil implementación para el depósito del CdTe y el CdS. La obtención de películas de buena calidad depende fundamentalmente de un exacto control de los parámetros de depósito, así por ejemplo para el caso de la preparación de películas de CdTe por electrodeósito la exacta determinación del potencial en el cual se depositan películas estequiométricas, además de un minucioso control de la concentración de TeO_2 y la velocidad de agitación de la solución da como resultado películas de buena calidad. En el caso de las películas de CdTe preparadas por CSS, se necesita un control de la temperatura del sustrato y de la fuente, así como la presión en la cámara para la obtención de películas con las propiedades deseadas. A las películas de CdTe y CdS se le aplican tratamientos físicos y químicos con el objetivo de mejorar sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas. Los tratamientos más comunes son los recocidos a altas temperaturas en presencia de oxígeno previo tratamiento con solución de cloruro de cadmio.

En este capítulo además se han analizados algunas técnicas de caracterización de materiales, existe una amplia gama de técnicas de caracterización. En la tabla 3.3.1 se presenta un resumen de las técnicas más utilizadas en la caracterización de materiales semiconductores y dispositivos de películas delgadas.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

CAPITULO 3. TECNICAS EXPERIMENTALES Y DE CARACTERIZACION

	Técnicas	Información que proporciona
1	Rayos X • Difracción de rayos X • Espectroscopia de rayos X • Espectr. Fotoelectron. de rayos X	• Estructura cristalina • Distancia interplanar • Identidad elemental y • Composición química
2	Haz de iones • Espectrosc. de masa de iones secund. • Rutherford backscattering	• Identidad elemental y composición
3	Haz de electrones • Espectroscopia electrónica Auger • Anal. Energ. de disp. por rayos X (EDAX) • SEM • TEM • Difracción de electrones de baja energía	• Identidad elemental y composición • Morfología • Estructura (película delgada) • Estructura (película epitaxial)
4	Caracterización electrónica • Van der Pauw • Espectroscopia de absorción óptica • Efecto Hall • Mott-Schottky • Fotocorriente • Potencia termoeléctrica • Decaimiento de la fotoconductividad • Corriente inducida por haz de electrones • Decaimiento de el fotovoltaje superficial • Decaim. del voltaje de circuito abierto • Técnicas para análisis de trampas - Foto y termoluminiscencia - Corriente estimulada térmicamente - Capacitancia estacion. y de transcién. - Fotocorriente - Técnicas ópticas - Técnicas de resonancia	• Resistividad • Brecha de energía • Tipo y conc. de port. mayor. • Concentración • Concentración de portadores mayoritarios y longitud de difusión de portad. minoritarios • Tipo y conc. de port. mayor • Tiempo de vida port. minorit. • Longit. difus. portad. minorit. • Longit. difus. portad. minorit. • Tiempo de vida port. Minorit • Trampas y centros de recombinación.

Tabla 3.3.1 Resumen de las técnicas más utilizadas en la caracterización de materiales semiconductores y dispositivos de películas delgadas.

CAPITULO 4. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES OBTENIDOS

4.1 Introducción.

En este capítulo se analizarán los resultados obtenidos de la caracterización estructural, morfológica, composición, propiedades eléctricas y ópticas de las películas de CdTe vírgenes electrodepositadas sobre sustratos metálicos (acero inoxidable), CdTe tratada con CdCl_2 y recocida a altas temperaturas, películas de CdTe obtenida por la técnica de sublimación en espacio cercano y películas de CdS obtenida por baño químico. La caracterización estructural se realizó con ayuda del difractómetro de rayos X marca Rigaku usando una radiación CuK_α de 1.54056 Å. En cuanto al análisis morfológico se realizó utilizando un microscopio de barrido electrónico marca JEOL. Las mediciones de composición se hicieron con la técnica electrónica de microanálisis, EDAX la cual estaba acoplado al SEM y la técnica AUGER.

En cuanto a la caracterización óptica, se llevaron a cabo con ayuda del espectrofotómetro Shimadzu UV-VIS. Para la realización de las mediciones de transmitancia óptica fue necesario pasar las películas de los sustratos metálicos a sustratos transparentes en determinados casos. Esto es posible realizarlo utilizando un pegamento adherente capaz de despegar la película fuertemente adherida al sustrato metálico. Este proceso es un tanto dificultoso debido fundamentalmente a la fuerte adherencia de las películas de CdTe al sustrato. Los pegamentos utilizados (kola loka y super glue hi-class) son altamente transparentes con un índice de refracción que se acopla al del vidrio.

Para la realización de las mediciones eléctricas se prepararon dispositivos Schottky pulverizando 15 nm de Pd sobre las películas recién depositadas, también evaporando una película de In o Al sobre el CdTe, en otros casos se dibujaron electrodos de plata o grafito sobre las muestras.

4.2 Películas de CdTe por electrodeposición.

4.2.1 Caracterización estructural, morfológica y de composición.

En la figura 4.2.1 se muestra el patrón de difracción de una películas de CdTe depositada sobre un sustrato de acero inoxidable. El espectro de difracción se obtuvo variando 2θ en el rango de 20- 70 grados. Como se puede observar de la figura, la muestra depositada es de naturaleza policristalina, con una orientación preferencial en la dirección (111). Este espectro de difracción corresponde a la fase cúbica (zincblenda) del CdTe.

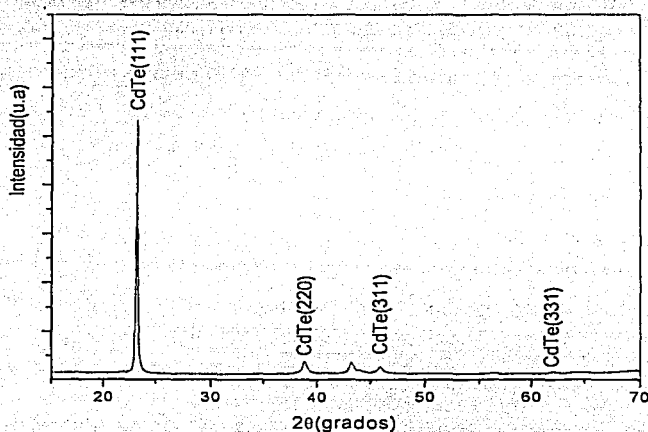


Figura 4. 2.1. Espectro de difracción de una película de CdTe depositada sobre sustrato de acero inoxidable a un potencial de depósito de -580 mV con respecto al electrodo de referencia Ag/AgCl.

El parámetro de red $a_0=6.4823\text{\AA}$ fue calculado utilizando la conocida fórmula de ajuste de Taylor-Nelson [1.2]. La determinación del parámetro de red se muestra en la figura 4. 2.2, la intercepción de la recta obtenida con el eje de las ordenadas, al variar los parámetros de red de cada pico con la función $\cos^2(\theta)[(\sin(\theta))^{-1} + \theta^{-1}]$ dará el parámetro de red buscado a_0 .

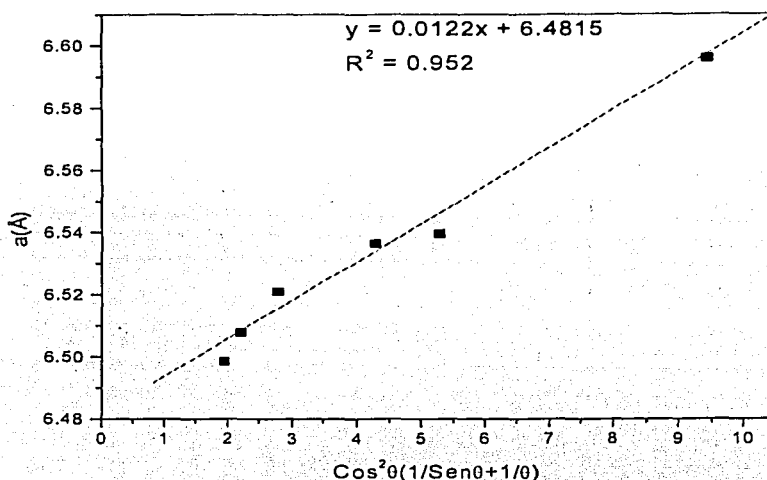


Figura 4.2.2. Determinación del parámetro de red por el método de Taylor-Nelson. 2θ varió entre 20 y 115 grados.

Por el valor obtenido del parámetro de red podemos decir que la película depositada se encuentra bajo una tensión, si se compara con el parámetro de red de una muestra libre de tensión (muestra de polvo).

4.2.1.1 Efecto del espesor.

El espesor es uno de los parámetros que influye decisivamente en la estructura de las películas depositadas sobre un sustrato cualquiera y como consecuencia afecta las propiedades ópticas y eléctricas. En la figura 4.2.3 se muestran los espectros de difracción de cinco películas depositadas bajo las mismas condiciones a diferentes espesores. De la figura 4.2.3 se puede apreciar la evolución de las intensidades de los picos de difracción, aumentando las intensidades de los picos a medida que aumenta el espesor de las películas.

TESIS CON
FALLA DE JUEZEN

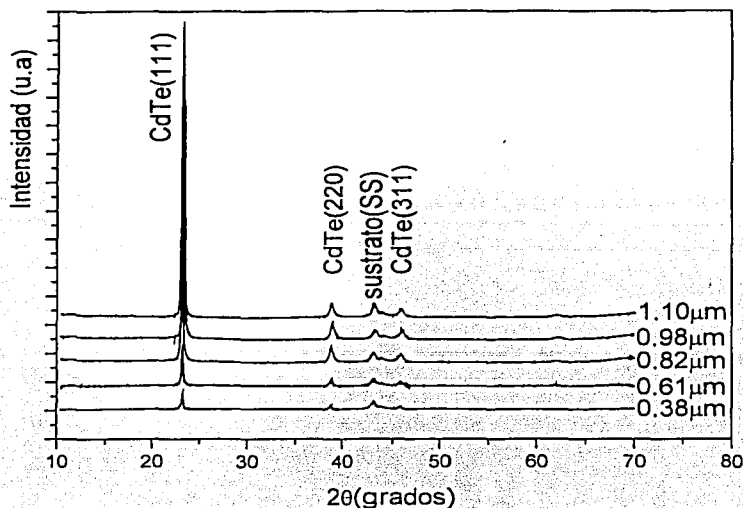


Figura 4.2.3. Espectros de difracción de películas de CdTe de varios espesores depositadas sobre acero inoxidable.

En la figura 4.2.4 se muestra la variación del parámetro de red con el espesor. Como puede observarse a medida que aumenta el espesor de las películas de CdTe, disminuye sistemáticamente el parámetro de red. Esto trae consigo una disminución de la deformación de la película en la medida que aumenta el espesor. La deformación en la película está dada básicamente por la diferencia en los parámetros de red del sustrato y la película, el desacople de los coeficientes de expansión térmica lineal del sistema sustrato-película y la forma en que se deposita dicha película.

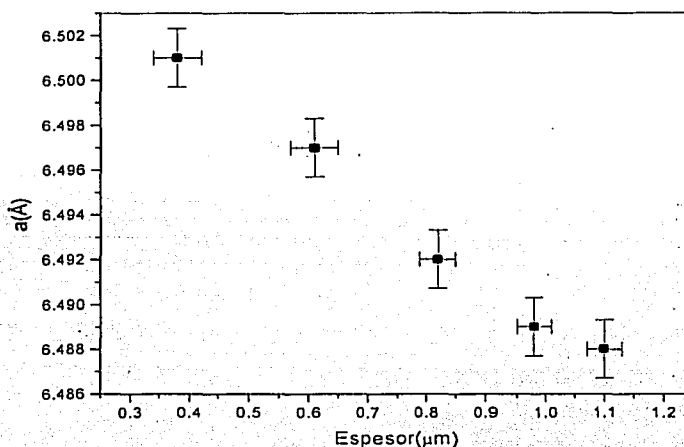


Figura 4.2.4. Efecto del espesor de las películas depositadas sobre el parámetro de red.

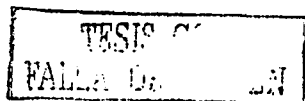
Otro parámetro de suma importancia en el análisis de la estructura cristalina es el tamaño de granos D , el cual puede ser determinado por la fórmula de Scherrer [3,4], en el caso que no se tenga en cuenta la tensión de las películas.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad 4.2.1$$

Donde θ es el ángulo de Bragg, $\beta^2 = (\text{FWHM})^2 - b^2$, (FWHM) el ancho del pico a la mitad de su altura total de la muestra analizada, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ es la radiación $\text{Cu K}\alpha$, D es el diámetro promedio de los granos, y K es un factor aproximadamente igual a la unidad. El parámetro b (integral breadths), se obtuvo a partir del espectro de difracción de una muestra policristalina de silicio.

En nuestro caso utilizamos la fórmula que tiene en consideración la tensión de las películas a saber [3,4]:

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad 4.2.2$$



Aquí los diferentes símbolos tienen igual significado que los de la fórmula anterior y ϵ es la deformación residual de la película. La variación de $\beta \cdot \cos \theta$ contra $\sin \theta$ dará una línea recta y el tamaño de granos D y la deformación ϵ pueden ser calculados a partir del intercepto y la pendiente respectivamente de dicha recta. Los resultados de los cálculos se presentan en las figuras 4.2.5 y 4.2.6. Cuando el espesor de las películas aumenta el tamaño de granos aumenta y disminuye la deformación. La disminución de la deformación indica una disminución en la concentración de las imperfecciones de la red.

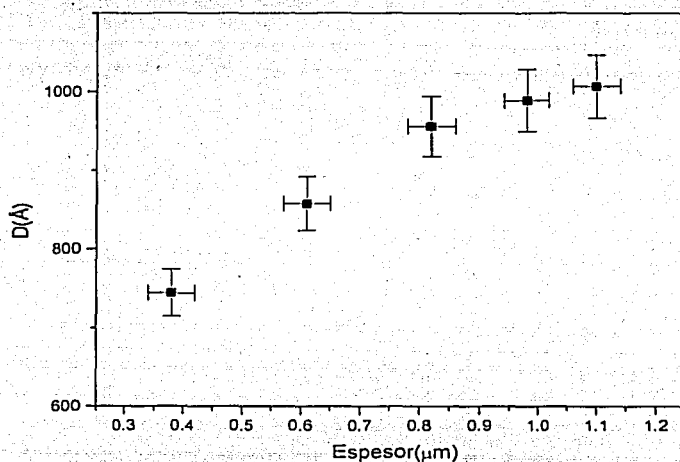


Figura 4.2.5. Efecto del espesor de las películas depositadas en acero inoxidable sobre el tamaño de granos.

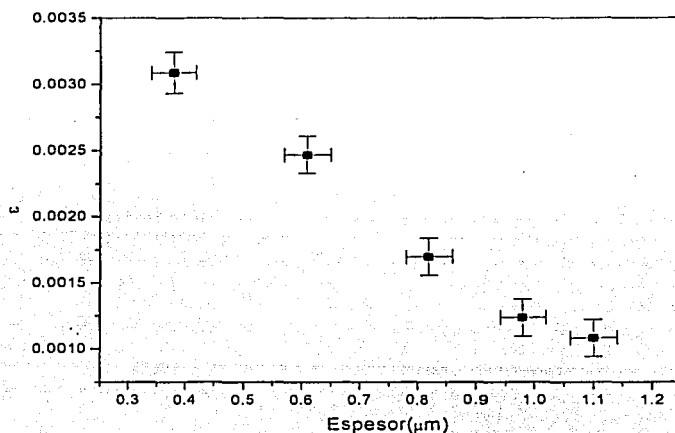


Figura 4.2.6. Efecto del espesor en la deformación de las películas de CdTe.

Otra característica cristalográfica importante afectada por el efecto del espesor es la orientación cristalográfica. En la figura 4.2.7 se muestra la dependencia de la orientación cristalográfica para los planos $\{111\}$, $\{220\}$ y $\{331\}$.

La orientación cristalográfica fue estudiada en función del espesor de las películas depositadas utilizando la conocida fórmula de Foster [5], analizada en el capítulo 3.

$$R_{hkl} = \log_{10} \left\{ \frac{[I_{(hkl)}/I_{(111)}]_{\text{película}}}{[I_{(hkl)}/I_{(111)}]_{\text{polvo}}} \right\}$$

4.2.3

Donde R_{hkl} es el grado de orientación cristalográfica, los subíndices hkl se refieren a las intensidades de los picos en las direcciones hkl y los subíndices; películas y polvo se refieren a los espectros de difracción de las películas analizadas y los patrones de difracción de polvo. Como puede observarse de la gráfica, la dependencia de la orientación preferencial se realiza con respecto a la dirección $\langle 111 \rangle$. Se aprecia una disminución sistemática en la dirección $\langle 220 \rangle$, sin embargo con relación a la dirección $\langle 331 \rangle$, inicialmente hay un aumento hasta alcanzar un máximo y luego una disminución en la medida que aumenta el espesor.

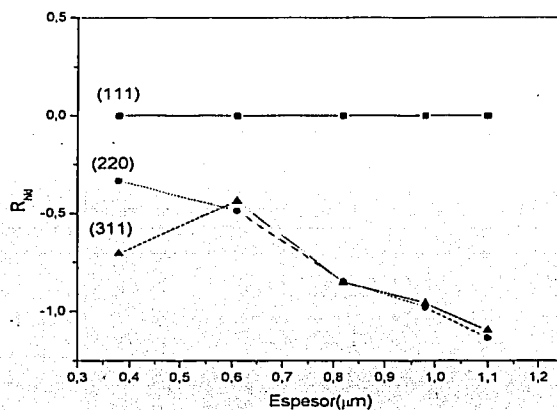


Figura 4.2.7. Efecto del espesor de las películas en la orientación cristalográfica.

4.2.1.2 Efecto del potencial de depósito en la estequiometría.

En la figura 4.2.8 se representa la variación de la razón Cd/Te con respecto al potencial de depósito realizada con ayuda de la técnica EPMA. El mejor ajuste de la dependencia Cd/Te contra potencial de depósito es una función exponencial decreciente. En el gráfico se presentan los parámetros del ajuste.

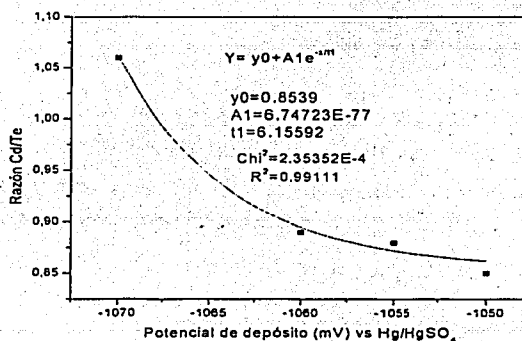


Figura 4.2.8. Dependencia de la razón Cd/Te con el potencial de depósito de la película de CdTe.

Utilizando la relación de dependencia se calculó el potencial para el cual se obtenía una película estequiométrica, el resultado fue un potencial de -1067 mV con respecto al electrodo de referencia $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4(0.5 \text{ M } \text{H}_2\text{SO}_4)$ para una temperatura de 80°C en la celda de electrodeposición.

4.2.1.3 Morfología.

En la figura 4.2.9, se presenta el resultado de la caracterización morfológica de una película de CdTe electrodepositada sobre un sustrato de acero inoxidable a un potencial de depósito de -1065mV con respecto al electrodo de referencia $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4(0.5 \text{ M } \text{H}_2\text{SO}_4)$. Como puede verse en la figura, la superficie de la película presenta una morfología compacta.

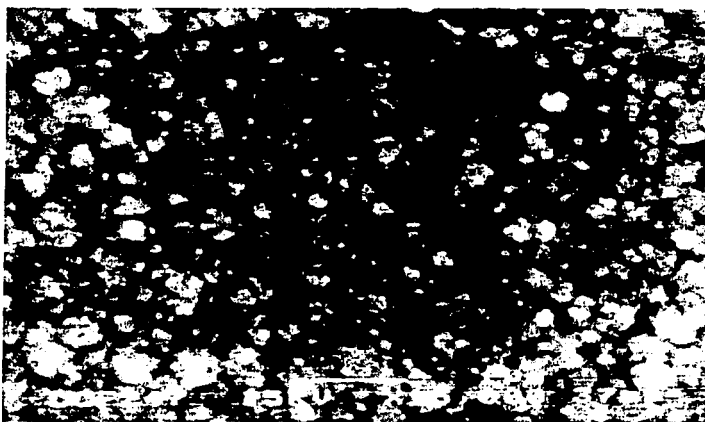


Figura 4.2.9. Microscopia electrónica de barrido de una película de CdTe recién depositada.

4.2.1.4 Composición.

Los resultados de composición utilizando la técnica EDAX se muestran en la figura 4.2.10, la composición de la película se da en por ciento atómico. El resultado muestra que la película presenta una buena estequiometría, es decir el por ciento de Cd y de Te se encuentra próximo al 50%.

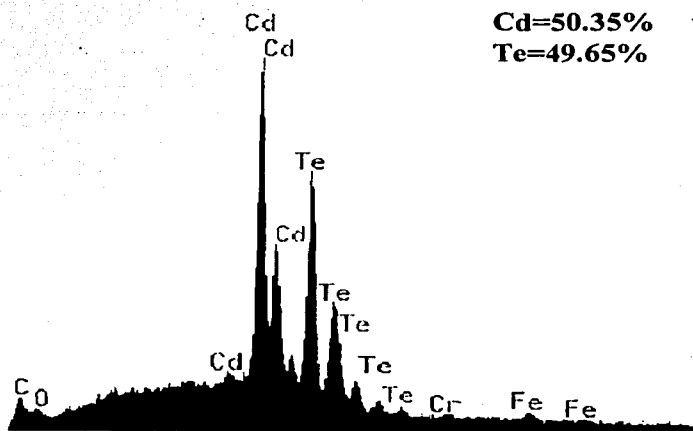


Figura 4.2.10. Análisis de composición por la técnica EDAX.

En la figura 4.2.11, se muestra el perfil de composición de una película de CdTe depositada sobre acero inoxidable, realizada con la técnica AUGER. Como se observa en la figura la concentración de telurio es constante en todo el espesor de la película pero menor que la concentración de cadmio. En la superficie se aprecia una variación en la composición del CdTe, la concentración de Te rebasa la concentración de cadmio. Otro componente importante en todo el espesor de la película es el oxígeno, el oxígeno también es constante en todo el espesor de la muestra aunque cercano a cero, pero aumenta en la superficie debido fundamentalmente a la presencia de una capa de óxido de telurio en las capas externas de la película de CdTe.

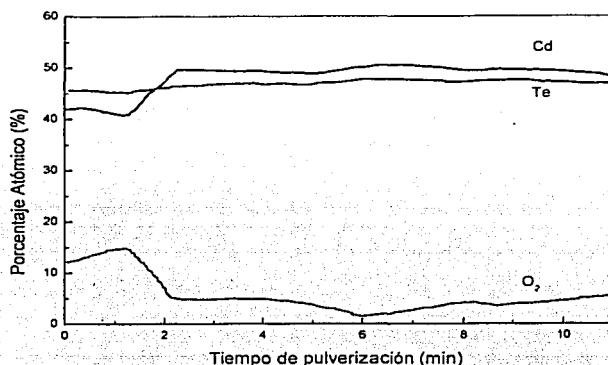


Figura 4.2.11. Perfil de profundidad AUGER de una muestra de CdTe depositada sobre sustrato de acero inoxidable a un potencial de depósito de -580 mV con respecto al electrodo de referencia Ag/AgCl.

4.2.2 Caracterización óptica.

La caracterización óptica se realizó utilizando el espectrofotómetro Shimadzu UV-VIS. Para la medición del espectro de reflectancia, fue corrida una base tomando como muestra y referencia sustratos de acero inoxidable en lugar de los espejos. La presencia de máximos y mínimos en el espectro de reflectancia, es debido a la interferencia producida entre el haz que se refleja de la superficie y el haz que se refleja en el sustrato y atraviesa nuevamente la película. Este patrón de interferencia da información acerca del espesor de la película. Si bien para longitudes de ondas largas es significativa la presencia de máximos y mínimos para longitudes de ondas cortas, los máximos y mínimos desaparecen, dando lugar a una variación continua sin oscilación en el espectro de reflexión. La desaparición de las oscilaciones en el espectro de reflexión se produce de una manera abrupta cerca del borde de absorción del CdTe.

En la figura 4.2.12 se muestra el espectro de reflectancia de una película virgen de CdTe con un espesor aproximado de 1.3 μm .

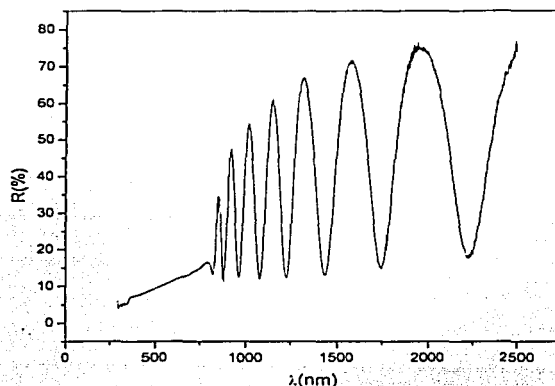


Figura 4.2.12. Espectro de reflectancia de una película de CdTe depositada sobre un sustrato metálico.

En la figura 4.2.13 se muestra el espectro de transmitancia de una muestra típica de CdTe de un espesor aproximado de $1.3 \mu\text{m}$, depositada en acero inoxidable y transferida a un sustrato de vidrio, utilizando kola loka para desprender la película de CdTe fuertemente adherida al sustrato [6]. Los máximos y mínimos en la transmitancia indican interferencia de los rayos transmitidos y reflejados en las superficies frontal y posterior de la película analizada.

En la figura 4.2.14 aparece la variación de la brecha de energía con el espesor de las muestras de CdTe depositadas en condiciones similares en cuanto a tiempo de depósito y potencial aplicado durante el depósito. Como se puede observar de la figura 4.2.14 existe una relación de proporcionalidad inversa entre la brecha de energía y el espesor. Al aumentar el tamaño de granos disminuye la brecha de energía.

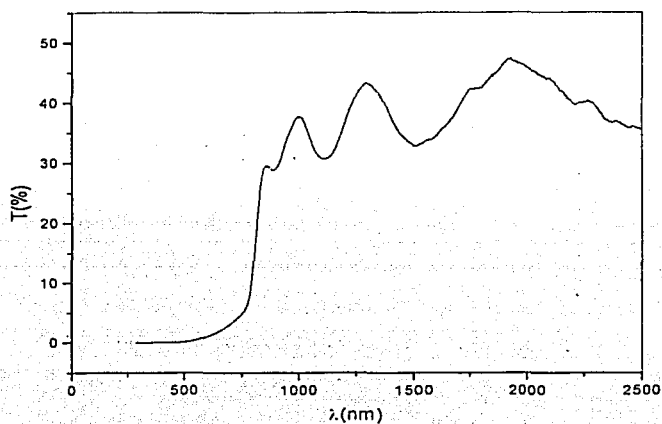


Figura 4.2.13. Espectro de transmitancia óptica de una película de CdTe depositada en un sustrato metálico y transferida a un sustrato de vidrio.

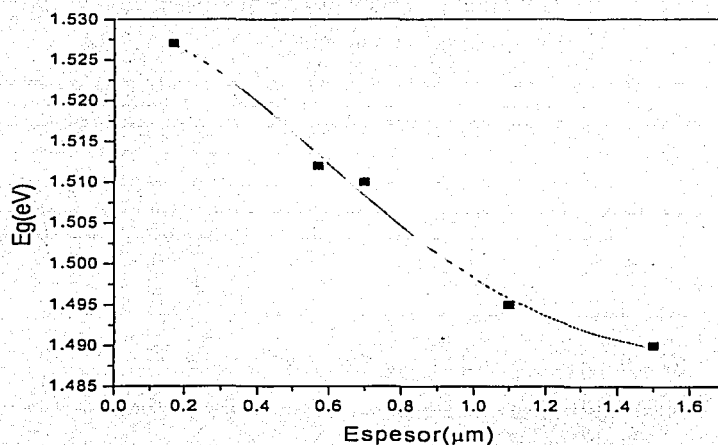


Figura 4.2.14. Variación de la brecha de energía con el espesor de muestras vírgenes de CdTe depositadas sobre acero inoxidable y transferida a sustratos de vidrio.

Esto puede ser debido básicamente a una disminución de la tensión en las películas en la medida que aumenta el espesor. Una característica importante relacionada con la brecha de energía de las películas de CdTe depositadas sobre sustrato de acero inoxidable es que su brecha energética es mayor en general que la brecha de energía del CdTe monocristalino.

4.2.3 Caracterización eléctrica.

Con la finalidad de determinar la concentración de portadores de carga en las películas depositadas de CdTe se prepararon dispositivos Schottky del tipo n-CdTe/Pd. El Pd fue depositado sobre la superficie de las películas de CdTe previamente tratadas con bromo en metanol y/o dicromato de potasio. El oro y el paladio tienen una función de trabajo de 5.12 eV, esto garantiza un contacto rectificador con el CdTe, el cual tiene una afinidad electrónica de 4.28 eV, pero como el material es tipo n, la función de trabajo del n-CdTe es menor que la del Pd.

En la figura 4.2.15 se muestra la curva de la variación de la capacitancia (C) versus el voltaje en polarización inversa (V_r) del dispositivo Schottky n-CdTe/Pd. Como puede apreciarse de la figura en la medida que aumenta el potencial hay una disminución de la capacitancia, producto a un aumento en la zona de depleción.

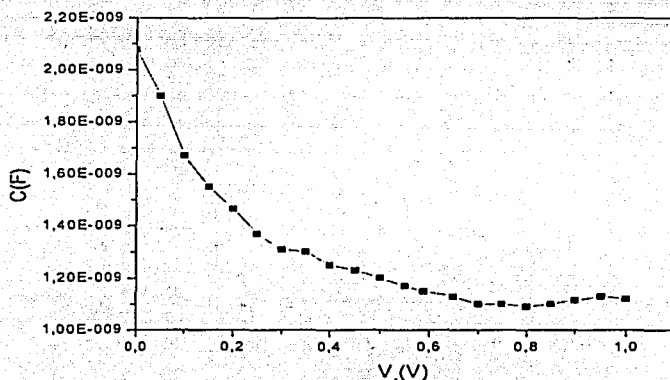


Figura 4.2.15. Variación de la capacitancia con respecto al voltaje aplicado en polarización inversa para un dispositivo Schottky n-CdTe/Pd.

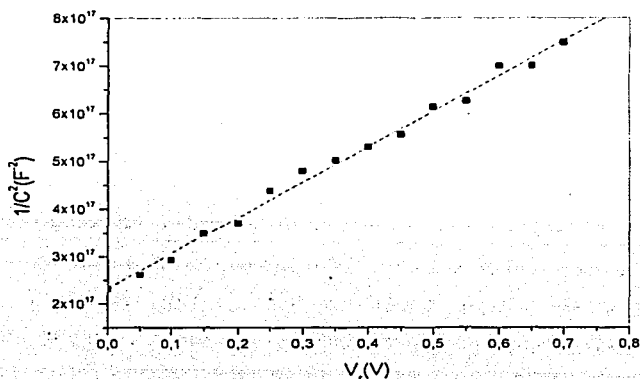


Figura 4.2.16. Variación de $1/C^2$ contra V_r , para la determinación de la concentración de portadores mayoritarios y el potencial de contacto V_{bi} .

En la figura 4.2.16, se muestra la variación del inverso de la capacitancia cuadrada contra el V_r . Como se puede observar existe una relación lineal entre $1/C^2$ y V_r , lo cual indica que la densidad de portadores es uniforme en la película.

En la tabla que aparece a continuación se presentan los resultados obtenidos de la determinación de la concentración de portadores mayoritarios y el potencial de contacto para diferentes muestras de CdTe depositadas y tratadas químicamente bajo condiciones similares.

Muestras	Concentración de portadores (cm^{-3})	Potencial de difusión (eV)
SS15	7.9×10^{16}	0.26
SS16	7.2×10^{16}	0.3
SS18	8.25×10^{16}	0.23
SS19	5.4×10^{16}	0.25
SS20	3.31×10^{16}	0.64

Tabla 4.2.1. Concentración de portadores y potencial de contacto de diferentes muestras de CdTe tipo n.

Los resultados obtenidos para la concentración de portadores indican que bajo las condiciones de depósito y tratamiento químico a las cuales son sometidas las películas, la concentración de portadores se encuentra en el rango de 10^{16} a 10^{17} cm^{-3} . En cuanto a la formación del potencial de difusión, hay un poco de variación obteniéndose un rango entre 0.2 y 0.64 eV, aunque la mayoría se encuentra entre 0.2 y 0.3 eV.

Una de las causas en el control de la formación del contacto metálico rectificador y por consecuencia la formación del potencial de contacto está relacionado con la presencia de estados superficiales, los cuales hacen un tanto difícil el control de un buen comportamiento superficial entre el metal depositado y la superficie del semiconductor.

4.3 Tratamiento post-depósito de películas de CdTe.

4.3.1 Introducción.

Entre todos los pasos necesarios para el desarrollo de las celdas solares de CdTe el más crucial lo constituye el tratamiento post-depósito [7]. Durante el tratamiento post-depósito ocurren cambios fundamentales en la estructura de las películas, los cuales tienen gran influencia en las propiedades ópticas y eléctricas de las películas semiconductoras y en los dispositivos formados por estas películas. El conocimiento de los cambios estructurales fundamentales en las películas son muy importantes para entender el funcionamiento posterior de los dispositivos elaborados con estas películas semiconductoras. Muchos grupos de investigación y autores de trabajos científicos han investigado el efecto del tratamiento post-depósito en los cambios en las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las películas de CdTe y su influencia en el funcionamiento de la celda solar CdTe-CdS [8-12]. Las conclusiones a las cuales llegan los autores van desde diferencias hasta coincidencias, lo cual es un indicativo de lo complejo del campo de investigación.

Romeo y colaboradores[8], investigaron el tratamiento post-depósito de películas de CdTe depositada por evaporación en alto vacío (HVE por su siglas en inglés) sobre películas de CdS, las cuales fueron depositadas por depósito por baño químico y HVE. Ellos encontraron que hubo un incremento del tamaño de granos desde alrededor de 0.5 hasta 3-7 μm y una pérdida de la orientación preferencial $\langle 111 \rangle$ después del horneado. Por otra parte analizaron la influencia el método de deposición de la capa de CdS en el tratamiento post-depósito. Romeo et al. también reportaron que el recocido en aire o el tratamiento con CdCl_2 causa crecimiento o desintegración de los granos de CdTe. El recocido post-depósito relaja el desacople de las redes CdTe-CdS, lo que trae como consecuencia una disminución de la tensión en las películas de CdTe.

K.D. Rogers et al. [9] reportan los resultados del estudio estructural realizado por difracción de rayos X a las películas de CdTe-CdS depositada por evaporación y post-tratada térmicamente y examinan el efecto del cloro en los cambios estructurales.

Las películas analizadas fueron películas tratadas con cloro y no tratadas, la temperatura de recocido fue de 450°C y el tiempo de recocido fue de 2, 5, 10, 15 y 30 minutos. Ellos concluyeron que el tratamiento con CdCl_2 tiene una influencia significativa en los cambios estructurales que acompañan el proceso de recocido, sin embargo el incremento en la

cristalinidad tiene lugar en la etapa inicial del proceso de recocido y que este es independiente de la presencia del cloro. Ellos explican este efecto debido a la diferencia en las concentraciones de cloro o por la naturaleza de las películas de CdS. En general hay un aumento en la cristalinidad y una pérdida de la textura.

L. R. Cruz y colaboradores [10] reportan la influencia del tratamiento post-depósito en las propiedades físicas de las películas de CdTe. La conclusión principal de este trabajo es que el tratamiento post-depósito tiene un efecto significativo en la morfología de las películas promoviendo el crecimiento de granos y reduciendo la tensión interna. Sugieren que la mejor temperatura para el tratamiento de las películas es 430°C. Las películas recocidas a esta temperatura presenta la mayor señal de Cl y el mejor compromiso entre el tamaño de grano y la tensión.

Un estudio de recrystalización de películas de CdTe luego de ser tratadas con CdCl_2 es reportado por Moutinho et al. [11]. Las películas de CdTe fueron depositadas por deposición física al vapor (PVD) y sublimación en espacio cercano y tratadas con CdCl_2 a 350°C y 400°C. Ellos demostraron que las películas comienzan su recrystalización a los 350°C con tratamiento de CdCl_2 . Las películas depositadas por PVD y tratadas a 400°C fueron completamente recrystalizadas y se observó un crecimiento de granos. Sin embargo para las películas depositadas por CSS y tratadas en iguales condiciones que las anteriores no se observaron cambios estructurales significativos. De lo que se concluyó que el efecto del tratamiento con CdCl_2 en las películas de CdTe es de promover la recrystalización y el crecimiento de granos, pero solamente si existe suficiente energía de tensión en la red como en el caso de las películas depositadas por PVD.

Un estudio detallado del efecto del tratamiento térmico en la microestructura de las películas de CdTe crecidas por electrodeposición es reportada por Bin Qi et al. [12]. El tamaño de granos promedio de las películas depositadas es de $\sim 0.4 \mu\text{m}$. El estudio de crecimiento de granos indica que las películas depositadas presentan una estructura de tipo zinc-blenda con una fuerte orientación preferencial en la dirección $\langle 111 \rangle$ y después del recocido las películas de CdTe pierden la orientación preferencial indicando que se ha producido una recrystalización durante el tratamiento térmico, la dinámica de la recrystalización fue investigada la razón de las intensidades integradas de los picos de rayos X. Se pudo observar la existencia de dos intervalos de recrystalización, el primero cuando se tiende a la

perdida de la orientación preferencial y luego para tiempo de recocidos mayores se vuelve a obtener una fuerte orientación preferencial en la dirección $\langle 111 \rangle$. El exponente de crecimiento de granos n resultó ser más pequeño que el valor usual de 0.5. La energía de activación de recrystalización fue determinada, siendo igual a ~ 2.5 eV. La presencia del CdCl_2 acelera el proceso de recrystalización. La tensión residual cambia de una compresión a una elongación durante el recocido y la magnitud fue determinada siendo mayor que el valor crítico para el CdTe y suficiente para inducir defectos en la estructura del cristal.

A pesar que la celda solar de CdTe/ CdS ha alcanzado eficiencias de un 15.8 %, el conocimiento sobre las propiedades básicas de los materiales y procesos que involucran la fabricación de los dispositivos es limitada, incluyendo el tratamiento térmico con solución de CdCl_2 en metanol [11].

Debido al gran desacople de los parámetros de red $\Delta a/a \cong 45\%$ a 30°C y del coeficiente de expansión térmica lineal $\Delta\alpha/\alpha \cong 64\%$ a 30°C entre el sustrato (SS) y las películas de CdTe, la estructura depositada y tratada CdTe/SS presenta mucha deformación y la influencia del esfuerzo en la estructura se hace significativo.

Esta parte del trabajo reporta el efecto del tratamiento térmico sobre las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas de las películas de CdTe depositada por electrodeposición sobre sustratos de acero inoxidable.

Una de las dificultades fundamentales en la medición de las propiedades ópticas (T y R) de las películas depositadas en sustratos metálicos radica básicamente en que se necesita trasladar la película de CdTe del sustrato metálico a un sustrato transparente, en este caso al vidrio. Para lograr este propósito utilizamos como se mencionó anteriormente pegamentos altamente transparentes con un índice de refracción que se acopla al del vidrio (kola loka y super glue hi-class)[6].

El espesor de las películas de CdTe depositadas fue de alrededor de $1.4 \mu\text{m}$, las películas se cortaron en porciones de áreas idénticas (1 cm^2) para realizarle los diferentes tratamientos. Se usaron en este experimento cuatro variables:

- Temperatura en el rango de 300°C a 450°C .
- Tiempo desde 0 hasta 60 minutos.
- Tratamiento químico, una parte de las muestras fueron tratadas con CdCl_2 y otras no.

- Atmósfera de nitrógeno y oxígeno (aire) fueron utilizadas durante el recocido.

Las datas están en el rango de 2θ de $20-90$ grados para el análisis de la mayor cantidad de picos. En algunos casos para un cálculo aún más preciso del parámetro de red en varios casos el barrido se obtuvo en el rango comprendido entre 20 y 115 grados. El análisis morfológico se realizó con ayuda de un microscopio de barrido electrónico. Para conocer como cambia la resistividad de dichas películas con respecto a la temperatura de recocido, al pretratamiento con solución de CdCl_2 , al tiempo de recocido y el ambiente en que se hornearon las películas, se realizaron mediciones de corriente contra voltaje, utilizando el método de las dos puntas. Las concentraciones de portadores de cargas mayoritarios fueron determinadas por el método C-V.

4.3.2 Efecto del tratamiento post-depósito en la estructura de las películas de CdTe.

4.3.2.1 Difractogramas de rayos X.

Los patrones de difracción de rayos X del SS/CdTe de las películas vírgenes y horneadas en atmósfera de aire sin tratamiento y con tratamiento de CdCl_2 a 350°C , 400°C y 450°C en el rango de tiempo comprendido entre 5 y 60 minutos se muestran en las figuras 4.3.1, 4.3.2, 4.3.3, 4.3.4, 4.3.5 y 4.3.6. Los espectros fueron obtenidos barriendo 2θ entre 20 y 90 grados.

Las películas de CdTe depositadas exhiben una fuerte orientación preferencial en los planos $\{111\}$ paralelos al sustrato, mientras que los demás picos son muy pequeños comparados con el pico (111) . Las muestras presentan una estructura cúbica del tipo zinc-blenda. A pesar que se observan cambios en las intensidades de los picos luego de los tratamientos térmicos por varios tiempos y temperatura de recocido como se puede apreciar de los difractogramas y de las tablas 4.3.1 y 4.3.2, las muestras continúan teniendo una fuerte orientación preferencial en la dirección $\langle 111 \rangle$. Muchos autores han reportados cambios en los patrones de difracción de rayos X debido al recocido en diferentes ambientes [8-12].

Para las muestras recocidas a 450°C la presencia de muchos picos de óxidos es significativa. A esa temperatura aparecen óxidos de cadmio y telurio tales como CdO , TeO_x y CdTe_xO_x como se puede apreciar de las figuras 4.3.5 y 4.3.6. En el caso de las muestras horneadas a 350°C y 400°C la presencia de picos de óxidos no es evidente.

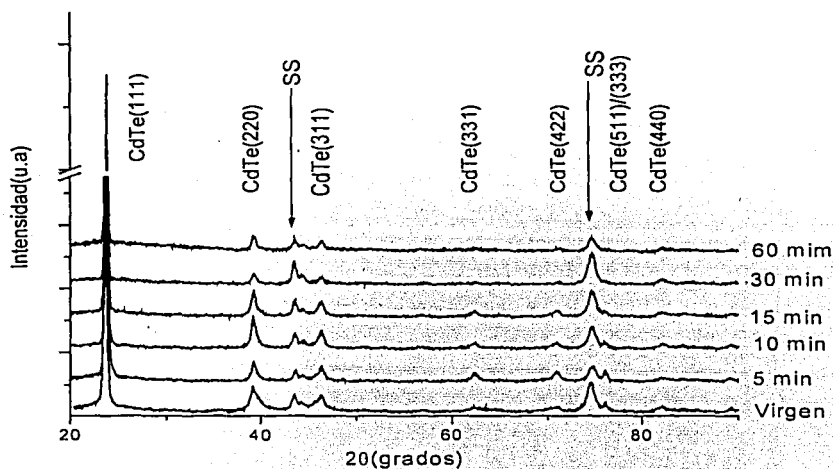


Figura 4.3.1. Espectros de difracción de una película virgen de CdTe y películas horneadas a 350°C en atmósfera de aire sin tratar con CdCl_2 durante 5, 10, 15, 30 y 60 minutos.

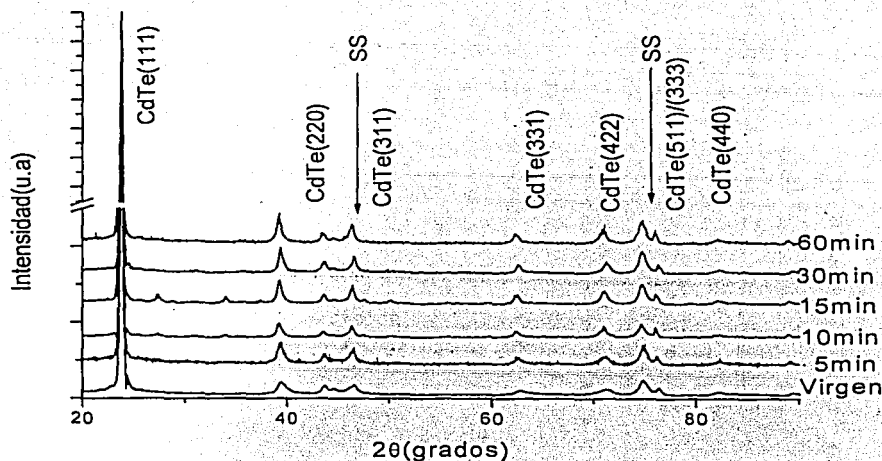


Figura 4.3.2. Espectros de difracción de una película virgen de CdTe y películas horneadas a 350°C en atmósfera de aire tratadas con CdCl_2 durante 5, 10, 15, 30 y 60 minutos.

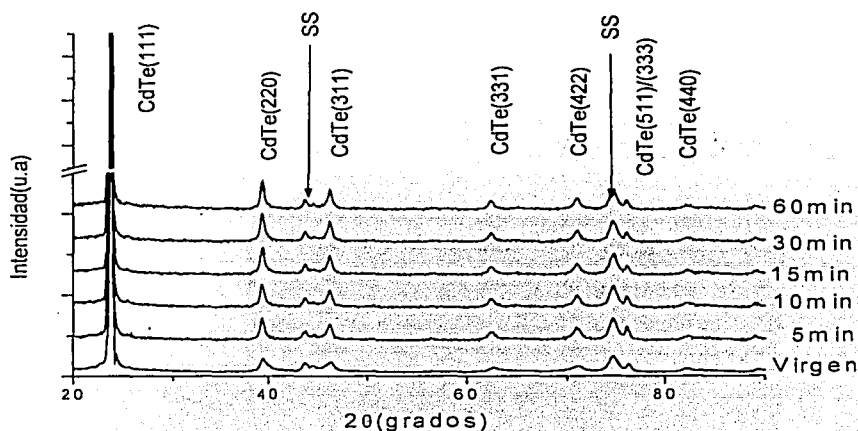


Figura 4.3.3. Espectros de difracción de una película virgen de CdTe y películas horneadas a 400°C en atmósfera de aire sin tratar con CdCl_2 durante 5, 10, 15, 30 y 60 minutos.

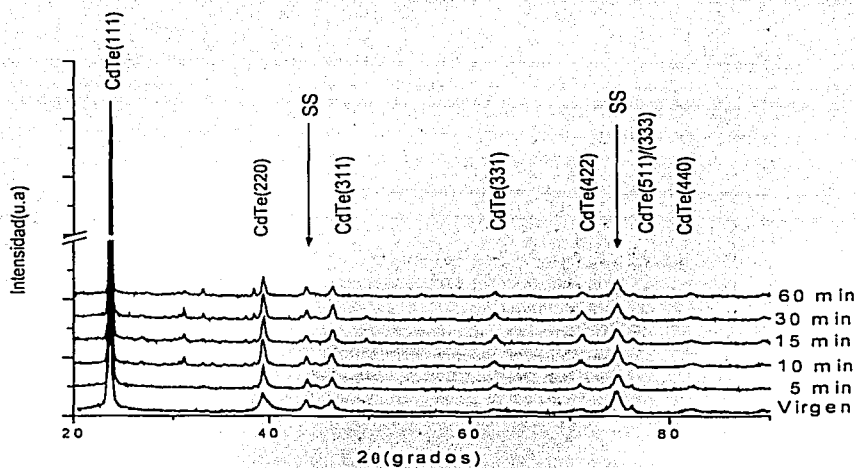


Figura 4.3.4. Espectros de difracción de una película virgen de CdTe y películas horneadas a 400°C en atmósfera de aire tratadas con CdCl_2 durante 5, 10, 15, 30 y 60 minutos.

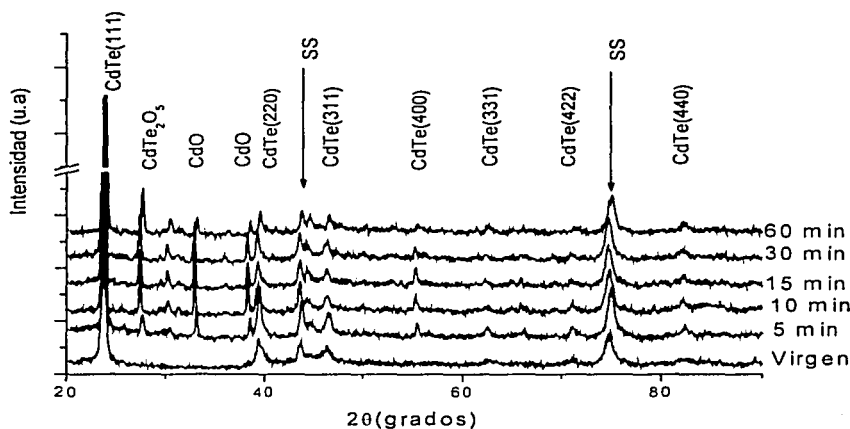


Figura 4.3.5. Espectros de difracción de una película virgen de CdTe y películas horneadas a 450°C en atmósfera de aire sin tratar con CdCl_2 durante 5, 10, 15, 30 y 60 minutos.

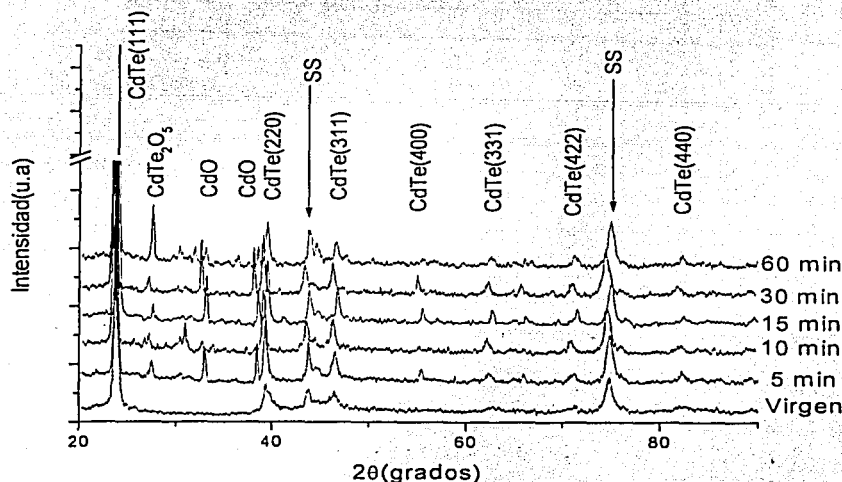


Figura 4.3.6. Espectros de difracción de una película virgen de CdTe y películas horneadas a 450°C en atmósfera de aire tratadas con CdCl_2 durante 5, 10, 15, 30 y 60 minutos.

Tiempo de recocido(min.)	T=350°C I_{220}/I_{111}	T=400°C I_{220}/I_{111}	T=450°C I_{220}/I_{111}
0	6.0	6.0	6.0
5	5.1	7	17.1
10	5.8	11	14.8
15	7.5	13.4	13.8
30	9.6	13.5	14.6
60	11.8	15.8	11.2

Tabla 4.3.1. Variación de I_{220}/I_{111} en función del tiempo y la temperatura de recocido, para las muestras no tratadas con $CdCl_2$.

Tiempo de recocido(min.)	T=350°C I_{220}/I_{111}	T=400°C I_{220}/I_{111}	T=450°C I_{220}/I_{111}
0	6.0	6.0	6.0
5	8.2	8.9	17.4
10	7.5	12.9	19.7
15	8.6	14	29
30	11.4	15	25.9
60	8.6	22	15.7

Tabla 4.3.2. Variación de I_{220}/I_{111} en función del tiempo y la temperatura de recocido, para las muestras tratadas con $CdCl_2$.

4.3.2.2 Tamaño de granos.

El diámetro promedio de los granos de $CdTe$ son calculados utilizando la relación de Scherrer [3, 4]. El parámetro b (The integral breadths), se obtuvo de una muestra policristalina de silicio.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad 4.3.1$$

Donde θ es el ángulo de Bragg, $\beta^2 = (FWHM)^2 - b^2$, (FWHM) el ancho del pico a la mitad de su altura total de la muestra analizada, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ es la radiación $Cu K\alpha$, D es el

diámetro promedio de los granos, y K es un factor aproximadamente igual a la unidad. Los resultados de los cálculos se muestran en las figuras 4.3.7 y 4.3.8.

Como podemos observar de las figuras 4.3.7 y 4.3.8 existen tres intervalos de evolución del tamaño de los granos durante el post tratamiento térmico de las películas de CdTe depositadas en sustratos de SS. En el primer intervalo el tamaño de granos crece muy rápidamente y está ubicado entre los primeros 5 y 15 minutos de tratamiento térmico, en este intervalo el tamaño de granos alcanza su máximo valor. El segundo intervalo tiene lugar antes de los treinta minutos de horneado. En este período hay un decrecimiento del tamaño de granos, luego de algún tiempo los granos paran su decrecimiento y comienza una etapa de estabilización del tamaño de los granos con una tendencia a un ligero crecimiento, esta etapa sería el tercer intervalo de evolución del tamaño de granos. Suponemos que en el segundo intervalo ocurre una desintegración de los granos. La desintegración de los granos en una etapa del crecimiento del tamaño de granos mediante el horneado en determinada atmósfera ha sido reportado anteriormente [8]. Esta evolución compleja en el crecimiento de los granos de las películas de CdTe depositadas sobre sustratos metálicos (SS) puede estar asociada por una parte al gran desacople de los parámetros de red y el coeficiente de expansión térmica lineal entre la película de CdTe y el sustrato (SS). Por otro lado el proceso de electrodeposición induce un esfuerzo en la película el cual tiene una influencia decisiva en el ulterior proceso de recrystalización y crecimiento de los granos, durante el tratamiento térmico post-depósito. Finalmente queremos señalar que este proceso es más marcado en las películas que no han sido tratadas con cloruro de cadmio. Una de las causas podría ser que el proceso de recrystalización ocurre con mayor rapidez en las películas tratadas con cloruro de cadmio (CdCl_2). Para el caso de estas últimas el tamaño de granos es superior al tamaño de granos de las películas no tratadas.

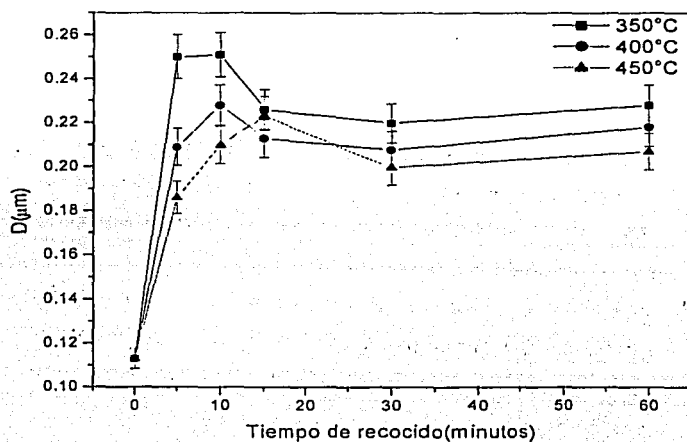


Figura 4.3.7 Variación del tamaño de granos promedio $D(\mu\text{m})$ con la temperatura y el tiempo de recocido para muestras no tratadas con CdCl_2 .

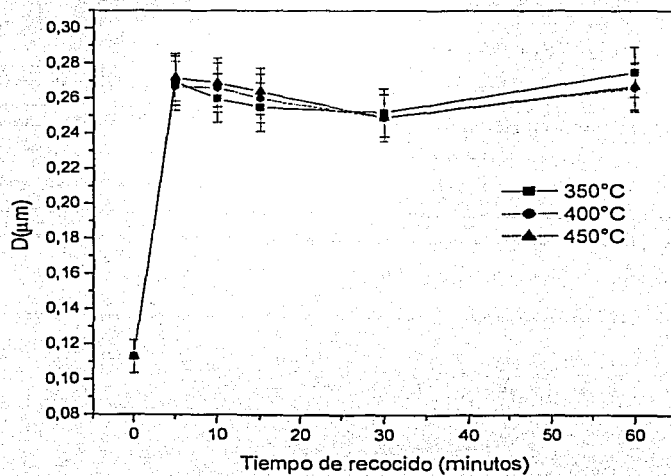


Figura 4.3.8. Variación del tamaño de granos promedio $D(\mu\text{m})$ con la temperatura y el tiempo de recocido para muestras tratadas con CdCl_2 .

Con el objetivo de comparar el crecimiento de granos dependiente de la temperatura y el tiempo de recocido con el caso ideal, el cual se describe por una ley de crecimiento parabólico [13]

$$(D^2 - D_0^2)^{1/2} = At^n \quad 4.3.2$$

donde $(D^2 - D_0^2)$ es la diferencia del cuadrado del promedio de granos antes y después del crecimiento, t el tiempo de recocido, A es una constante y n es el exponente de crecimiento de granos (el valor ideal de n es 0.5 para una temperatura por encima de la mitad de la temperatura de fusión del CdTe).

Para las muestras recocida en aire y que no fueron tratadas con CdCl_2 , calculamos el valor de n para tres casos: $t \leq 5$ minutos, $t \leq 10$ minutos y $t \leq 60$ minutos. Los resultados se muestran en la figura 4.3.9. Como podemos ver de la figura, n es función de la temperatura y el tiempo de recocido (no es una constante). En nuestro caso n decrece con la temperatura y el tiempo de recocido. Para el caso reportado por Bin Qi y colaboradores [12], el valor de n decrece con la temperatura pero es mucho mayor para tiempos de recocidos grandes que los valores reportados por nosotros. Para un tiempo de recocido de 5 minutos $n > 0.5$, para un tiempo de recocido de 10 minutos $n < 0.4$ y para un tiempo de recocido de una hora el valor de n es menor de 0.2.

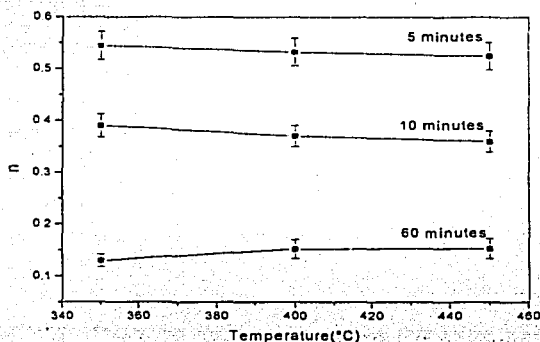


Figura 4.3.9. Variación del exponente de crecimiento de granos n con la temperatura y el tiempo de recocido.

Teniendo en cuenta los resultados del comportamiento de crecimiento del tamaño de granos mostrado en las figuras 4.3.7 y 4.3.8 y el resultado mostrado de la dependencia del exponente n de la temperatura y el tiempo podemos decir que la ley de crecimiento de granos post-depósito de las películas delgadas de CdTe depositadas sobre acero inoxidable y recocidas a diferente tiempos y temperaturas no es una ley parabólica.

4.3.2.3 Parámetro de red.

El parámetro de red, a_0 , de las muestras fueron calculados a partir de las posiciones de los picos de los espectros de difracción de rayos X y usando el método desarrollado Nelson y Taylor [1,2]. En la figura 4.3.10 se muestra un comportamiento típico del parámetro de red a_0 , bajo diferentes condiciones.

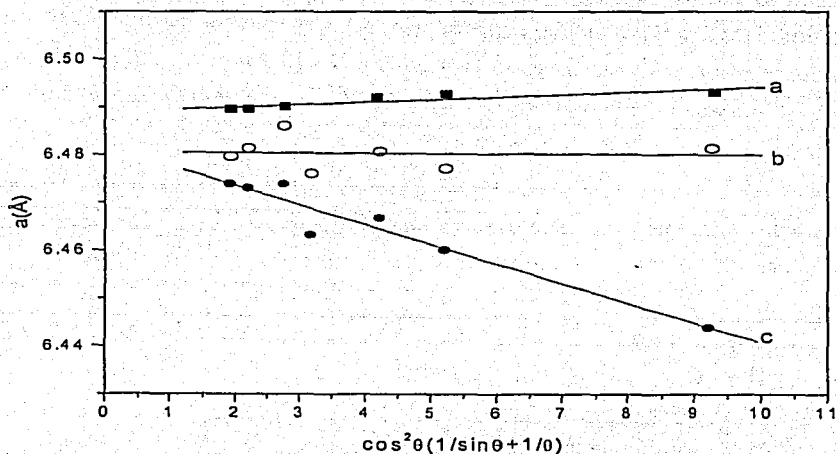


Figura 4.3.10. Determinación del parámetro de red para diferentes muestras de CdTe. (a) muestra virgen de CdTe depositada sobre SS, (b) polvo de CdTe, y (c) muestra tratada a 400 °C durante 15 minutos.

Para la muestra no tratada, el valor de $a_{\text{virgen}} = 6.485 \text{ Å}$ es mayor que el valor del parámetro de red de la muestra de polvo $a_{\text{polvo}} = 6.481 \text{ Å}$, lo que sugiere que la película se

encuentra bajo un esfuerzo de compresión en el plano paralelo a la superficie del sustrato. Este esfuerzo es causado básicamente por el desacople del parámetro de red y la diferencia en el coeficiente de expansión térmica lineal entre el CdTe y el sustrato. En el caso de la muestra tratada, el parámetro de red tiene el valor de $a_{tratada} = 6.479 \text{ \AA}$, el cual es menor que el parámetro de red de la muestra de polvo, indicando que la película se encuentra bajo una tensión de elongación. Una característica importante que se puede apreciar en la figura 4.3.10 es el cambio de signo en la pendiente del ajuste lineal antes y después del tratamiento térmico. Este cambio de signo puede estar asociado con el cambio de tipo de conductividad en la película.

La variación en el parámetro de red en función de la temperatura y el tiempo de recocido de las películas de CdTe depositadas sobre acero inoxidable se muestran en las figuras 4.3.11 y 4.3.12. Como podemos apreciar de las figuras antes dicha el parámetro de red de la muestra virgen es mayor que el parámetro de red de la muestra de polvo. Este parámetro de red cambia en función de la temperatura y el tiempo de recocido, primeramente crece hasta alcanzar un máximo, el cual se encuentra ubicado entre los 10 y 15 minutos de recocido dependiendo de la temperatura a la cual se hornea la muestra, luego decrece hasta alcanzar un mínimo y segundo se presenta una tendencia a un incremento, esta última parte donde el parámetro de red alcanza un mínimo y luego tiende a aumentar ha sido reportado anteriormente por Bin Qi y colaboradores[12], la primera etapa de variación del parámetro de red no ha sido reportada anteriormente, probablemente por el tipo de sustrato utilizado y la forma de deposición de las películas de CdTe. Es importante señalar que este cambio de signo en el parámetro de red indica un cambio en el esfuerzo de la película depositada en el SS, de una compresión a una expansión.

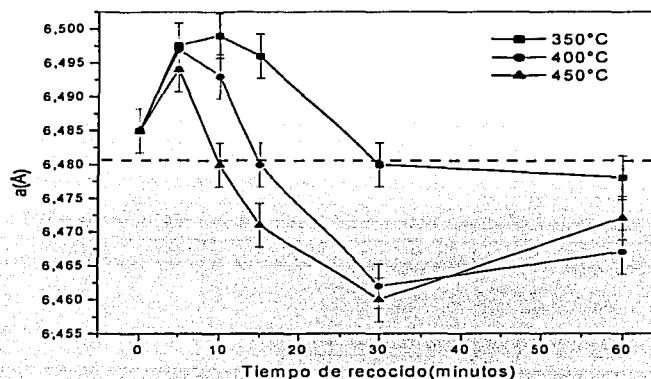


Figura 4.3.11. Variación del parámetro de red de las películas de CdTe no tratadas con CdCl_2 , con la temperatura y el tiempo de recocido.

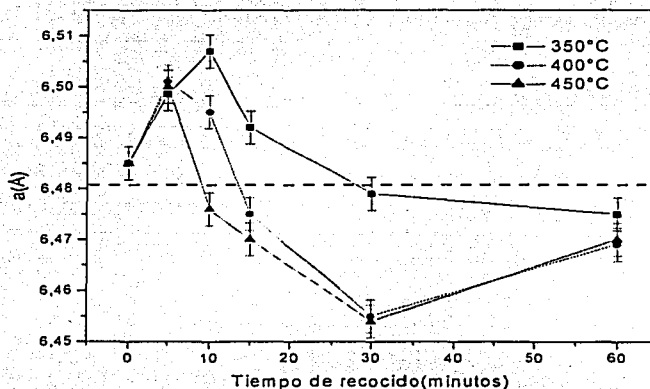


Figura 4.3.12. Variación del parámetro de red de las películas de CdTe tratadas con CdCl_2 , con la temperatura y el tiempo de recocido

Las diferencias fundamentales en la variación de los parámetros de red entre las muestras tratadas con CdCl_2 y las no tratadas están dadas en primer lugar en el rango de variación del parámetro de red por encima y por debajo del valor del parámetro de red de la muestra de polvo (línea punteada), es mayor para la muestra tratada con CdCl_2 , y en segundo lugar

en que para el tiempo de recocido de 60 minutos los valores de los parámetros de red de las muestras tratadas con CdCl_2 son muy similares independientemente de la temperatura de recocido y muy próximo al valor del parámetro de red de la muestra libre de tensión.

4.3.2.4 Tensión.

Durante la deposición y el tratamiento post-depósito siempre se introduce alguna deformación (tensión). La tensión afecta las propiedades mecánicas de la película y el sustrato, la estabilidad de la microestructura, la adhesión de la película-sustrato, y las propiedades eléctricas y ópticas de

las películas depositadas. La tensión en la película puede ser intrínseca, causada por las condiciones existentes durante la deposición (temperatura, pH de la solución, razón de deposición, dirección del campo eléctrico, impurezas, etc). Por otra parte puede ser extrínseca a la película, pero intrínseca al sistema película-sustrato, causada por el desacople entre los coeficientes de expansión térmica lineal y los parámetros de red de las películas y el sustrato [14].

Conociendo la magnitud de la deformación, ϵ , de las películas, es posible calcular la tensión inter-planar, σ , medida en dirección normal a la superficie de la muestra a partir de la relación [15]

$$\epsilon = \frac{d_{\text{película}} - d_{\text{polvo}}}{d_{\text{polvo}}} = \sigma \left(\frac{2S_{11} + 4S_{12} - S_{44}}{3} + \frac{S_{44}}{2} \sin^2 \psi \right) \quad 4.3.3$$

donde $d_{\text{película}}$ d_{polvo} son las distancias inter-planares para las películas de CdTe depositadas en acero inoxidable y la muestra de polvo respectivamente, $\psi=0$, $S_{11}=4.27 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$, $S_{12}=-1.73 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ y $S_{44}=5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ [16].

Las figuras 4.3.13 y 4.3.14 muestran la variación de la tensión residual de la película con respecto a la temperatura y el tiempo de recocido. Como podemos apreciar de dichas figuras, las películas se encuentran bajo una tensión de compresión que aumenta en la medida que aumenta el tiempo de horneado hasta alcanzar un valor máxima, luego

disminuye hasta alcanzar un valor mínimo, finalmente se ve una tendencia a un incremento de su valor.

Este cambio en la magnitud de la tensión de una compresión a un estiramiento es generado probablemente por el gran desacople entre los parámetros de red y los coeficientes de expansión térmica lineal de la película de CdTe y el sustrato metálico. El signo menos indica una tensión de compresión en tanto que el signo positivo indica tensión de elongación.

Durante el tratamiento térmico la tensión varía para las películas no tratadas con CdCl_2 en el rango desde $\sim -3 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ hasta $\sim +3 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$, y para las películas tratadas con cloro en el rango desde $\sim -4 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ hasta $\sim +4 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ estos valores son superiores al valor crítico para la formación de defectos estructura en el CdTe, el cual es aproximadamente igual a 10^8 dyn/cm^2 .

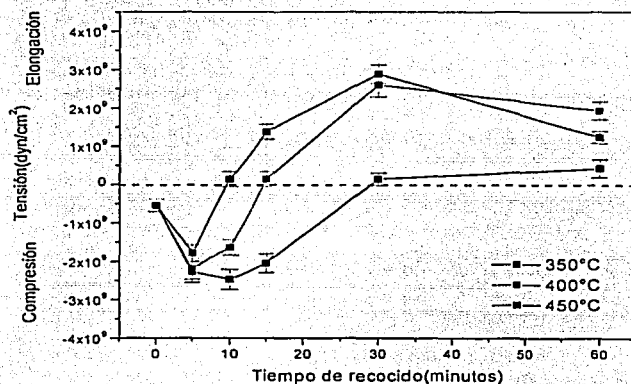


Figura 4.3.13. Variación de la tensión de las películas de CdTe no tratadas con CdCl_2 , con la temperatura y el tiempo de recocido.

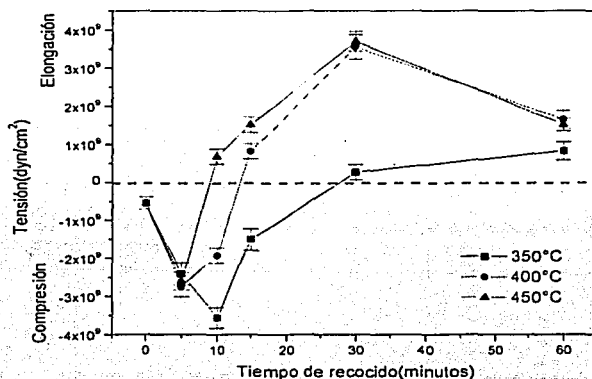


Figura 4.3.14. Variación de la tensión de las películas de CdTe tratadas con CdCl_2 , con la temperatura y el tiempo de recocido

La brecha de energía E_g puede ser afectada debido a la tensión uniaxial paralela a la dirección $\langle 111 \rangle$ de la estructura zinc-blenda del CdTe en primera aproximación sería [17]

$$E_g^{(111)}(\sigma) = E_g(0) + \delta E_H - \frac{1}{2} \delta E_{(111)} \quad 4.3.4$$

donde

$$\delta E_H = \alpha(S_{11} + 2S_{12})\sigma \quad 4.3.5$$

y

$$\delta E_{(111)} = \frac{\gamma S_{44} \sigma}{3^2} \quad 4.3.6$$

aquí $\alpha = -3.4$ eV y $\gamma = -4.8$ eV son los potenciales de deformación del CdTe [18].

Combinando las relaciones 4.3.4, 4.3.5 y 4.3.6 podemos calcular la variación de la brecha de energía ΔE_g debido a la tensión residual de las muestras analizadas.

$$\Delta E_g = E_g(\sigma) - E_g(0) \quad 4.3.7$$

El cambio en la brecha de energía debido a la tensión se encuentra en el rango de energía $-13 \text{ meV} \leq \Delta E_g \leq 16 \text{ meV}$ para el caso de las muestras no tratadas con cloruro de cadmio y

en el rango de $-14 \text{ meV} \leq \Delta E_g \leq 17 \text{ meV}$ para las muestras tratadas con cloruro de cadmio. Esta variación en la brecha de energía ya puede ser apreciable en mediciones ópticas.

4.3.3 Recristalización.

Como podemos ver de los patrones de rayos X de las figuras 4.3.1, 4.3.2, 4.3.3, 4.3.4, 4.3.5 4.3.6 y las tablas 4.3.1 y 4.3.2, las intensidades relativas de los picos de las películas de CdTe cambian con el tiempo de recocido y con la temperatura. Este cambio es una medida de la variación en la recristalización de las películas debido a cambios en la orientación preferencial de los granos.

Este cambio fue examinado, calculando la razón de las intensidades integrales normalizadas R_n de los picos (220) y (111) es decir [12],

$$R_n = \frac{R_{\text{película}}}{R_{\text{polvo}}} \quad 4.3.8$$

donde, $R_{\text{película}} = \frac{I_{220}}{I_{111}}$, $R_{\text{polvo}} = \frac{I_{220}}{I_{111}}$, I_{220} y I_{111} son las intensidades integrales de los picos de difracción (220) y (111) respectivamente, el subíndice polvo se refiere a la intensidad del pico de la muestra de polvo, mientras que el subíndice película se refiere a las intensidades de las películas depositadas sobre el SS.

Cuando $R_n=1$ significa que la película no tiene orientación preferencial y cuando $R_n=0$ significa que la película está completamente orientada a lo largo de la dirección $\langle 111 \rangle$.

Las figuras 4.3.15 y 4.3.16 muestran la variación de R_n para diferentes tiempos de recocido y temperaturas. En general R_n crece, alcanza un valor máximo y decrece con el tiempo de recocido. Este proceso es más fuerte a altas temperaturas como se puede ver de las figuras. El incremento en el R_n significa que la orientación de los planos tiende a una randomización (desorientación), mientras que la disminución de R_n significa que la orientación de los planos tienden a obtener la orientación preferencial en la dirección $\langle 111 \rangle$ nuevamente. Un comportamiento similar ha sido reportado anteriormente [12].

Utilizando la relación empírica

$$R_n = \frac{1}{f} = A e^{-\frac{E_g}{kT}} \quad 4.3.9$$

donde A es una constante, E_{ar} es la energía de activación para la recrystalización, k es la constante de Boltzmann's, T es la temperatura absoluta y t es el tiempo para una fracción de recrystalización.

Asumiendo que la recrystalización prevalece para $R_n \leq 0.2$ y usando la ecuación 4.3.9, podemos estimar la energía de activación para la recrystalización. Aplicando logaritmo a la parte izquierda y derecha de la ecuación 4.3.9, podemos obtener una relación lineal entre el tiempo requerido para la recrystalización y el inverso del producto kT . La pendiente de esta línea recta es la energía de activación.

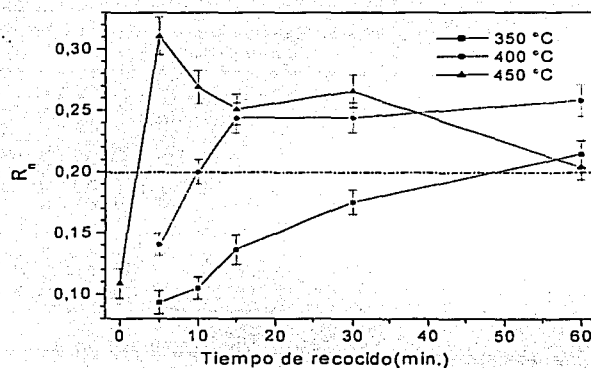


Figura 4.3.15. Variación de la razón de las intensidades normalizadas de los picos de difracción de rayos X (R_n) en función del tiempo de recocido y la temperatura para las muestras no tratadas con $CdCl_2$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

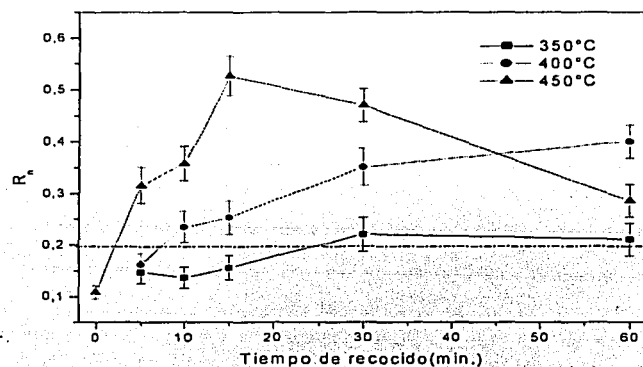


Figura 4.3.16. Variación de la razón de la intensidades normalizadas de los picos de difracción de rayos X (R_n) en función del tiempo de recocido y la temperatura para las muestras tratadas con CdCl_2 .

Las figura 4.3.17 muestra la variación del tiempo de recocido para el 20% de recrystalización de las películas de CdTe versus la energía térmica reciproca, kT . El valor obtenido para la energía de activación de las películas que no han sido tratadas con CdCl_2 es de $E_{ar}=2.25 \pm 0.1$ eV mientras que el valor obtenido para las películas tratadas con CdCl_2 es de $E_{ar}=2.07 \pm 0.1$ eV, estos valores da una diferencia en la energía de activación de 0.18 eV, este ultimo valor sería la energía ganada en al recrystalización debido a la utilización de CdCl_2 , previo al tratamiento térmico. Este resultado demuestra la influencia del CdCl_2 durante el tratamiento post-depósito de las películas de CdTe . Los valores de E_{ar} obtenidos en nuestros experimentos resultan ser inferiores a los reportados por Bin Qi et al.[12], debido probablemente a la forma de preparación de las películas, el tratamiento aplicado y al sustrato utilizado.

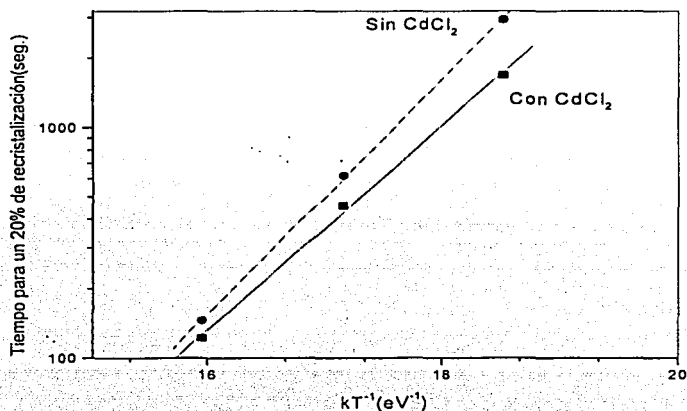


Figura 4.3.17. Dependencia del tiempo de recocido para el 20% de recristalización de las películas de CdTe vs la energía térmica recíproca en (eV^{-1}).

4.3.3 Efecto del tratamiento térmico en la morfología y la composición de las películas de CdTe.

En la figura 4.3.18 se muestra la imagen SEM de una película recién depositada (virgen). En las figuras 4.3.19, 4.3.20 y 4.3.21 se muestran la imagen SEM de muestras tratadas térmicamente a diferentes temperaturas y tiempo de recocido para muestras tratadas y no tratadas con cloruro de cadmio. Si comparamos las imágenes de las figuras 4.3.19-4.3.21 con la de la figura 4.3.18 veremos un cambio en la morfología producto a los tratamientos post-depósito realizados a las películas. Existen diferencias significativas en cuanto a la compactibilidad, y tamaño de granos de las muestras tratadas con cloruro de cadmio (b) y las no tratadas (a). Esta claro que la aplicación del CdCl_2 seguido de un tratamiento térmico, mejora las propiedades morfológica y estructural de las películas. Las películas que han sido cloro-tratadas, presentan granos más compactos y mas grandes que las películas no tratadas. Otro aspecto importante a tener presente de las imágenes SEM, es que la parte superior de los granos presentan una forma puntiaguda, lo que hace suponer una gran simetría de los granos, con su eje perpendicular a la superficie de la muestra, esto

es un indicativo de la fuerte orientación preferencial en la dirección $\langle 111 \rangle$ apreciable por imagen SEM pero confirmada con los resultados de las mediciones de rayos X.

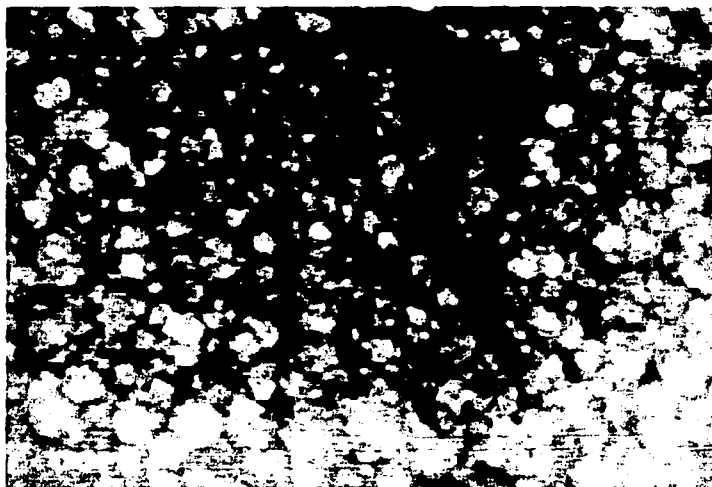


Figura 4.3.18. Imagen SEM de una película virgen de 1µm de espesor, depositada a un potencial de -580 mV con respecto al electrodo de Ag/AgCl y 80°C de temperatura de la celda.

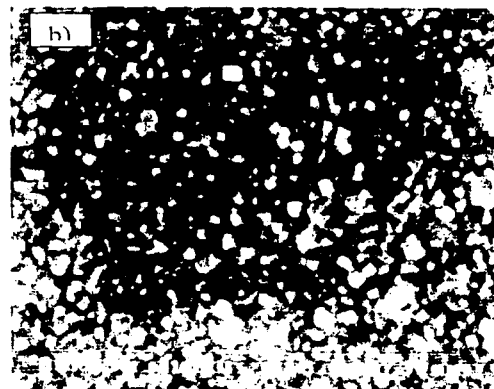
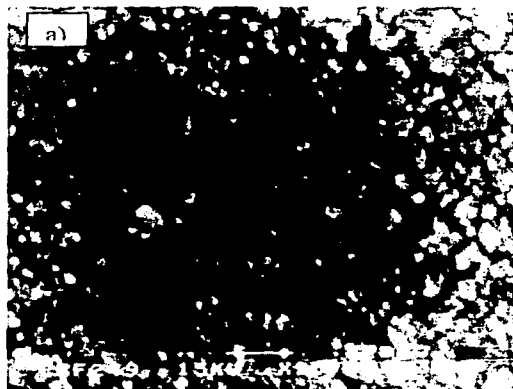


Figura 4.3.19. Imagen SEM de una película recocida a 400 °C durante 10 minutos en atmósfera de aire. a). película no tratada CdCl₂. b) película tratada con CdCl₂.

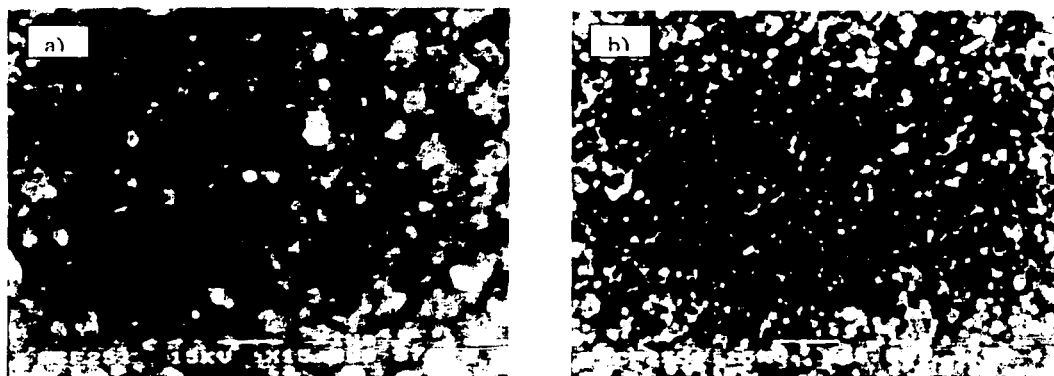


Figura 4.3.20. Imagen SEM de una película recocida a 400 °C durante 23 minutos en atmósfera de aire. a) película no tratada CdCl₂, b) película tratada con CdCl₂.

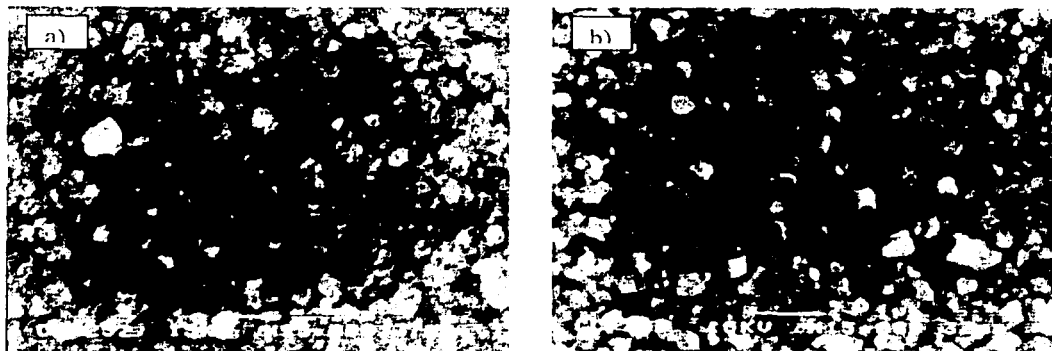


Figura 4.3.21. Imagen SEM de una película recocida a 400 °C durante 30 minutos en atmósfera de aire. a) película no tratada CdCl₂, b) película tratada con CdCl₂.

Los resultados de composición utilizando la técnica EDAX se muestran en la figura 4.3.22. La figura 4.3.22 muestra la variación de la concentración de cadmio y telurio en función del tiempo de recocido para una muestra de CdTe horneada a 400°C. Como se puede observar inicialmente la concentración de cadmio era superior a la concentración de telurio, pero en la medida que aumenta el tiempo de recocido la concentración de cadmio disminuye y la de telurio aumenta, llegando a ser mayor la concentración de telurio a partir de los 15 minutos de tratamiento térmico. Este cambio en la composición de las películas de CdTe, es un indicativo del cambio del tipo de conductividad (de n a p).

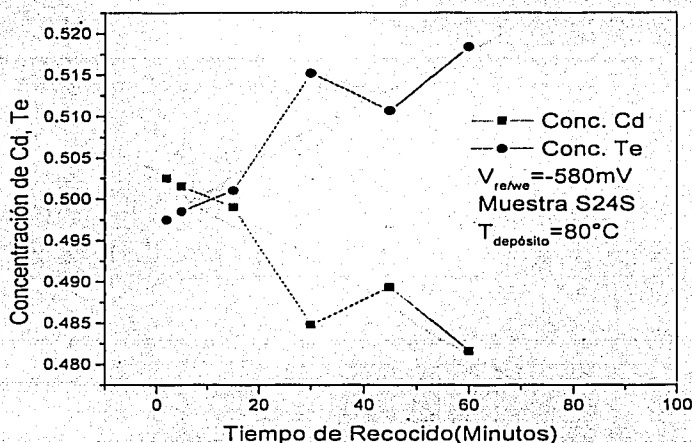


Figura 4.3.22. Concentración de cadmio y de telurio en función del tiempo de recocido para una muestra horneada a una temperatura de 400°C.

En la figura 4.3.23, se muestra el perfil de composición realizada con la técnica AUGER de una película de CdTe depositada sobre acero inoxidable y tratada térmicamente a 400°C. Como se observa en la figura la concentración de cadmio y telurio es constante en todo el espesor de la película pero la concentración de cadmio es menor que la concentración de telurio. En la superficie se aprecia una variación en la composición del CdTe. Otro componente importante en todo el espesor de la película es el oxígeno, el oxígeno también es constante en todo el espesor de la muestra aunque cercano a cero, pero

aumenta en la superficie debido fundamentalmente a la presencia de una capa de óxido de telurio en la capas externas de la película de CdTe.

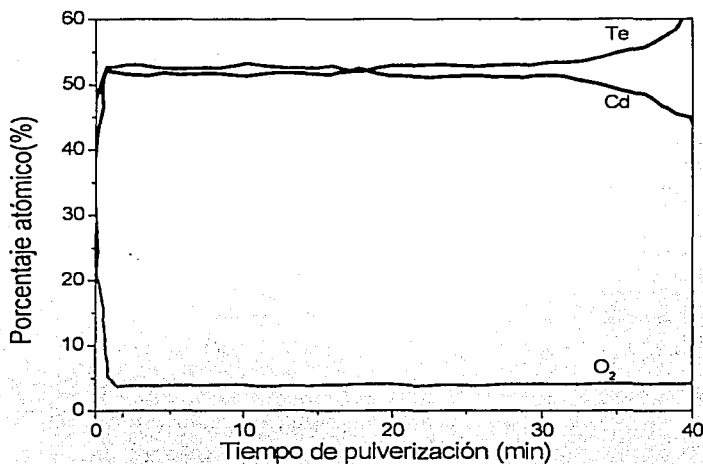


Figura 4.3.23. Perfil de profundidad AUGER de una muestra de CdTe depositada sobre sustrato de acero inoxidable y horneada a 400°C.

4.3.4 Efecto del tratamiento térmico en las propiedades eléctricas.

Como se ha dicho anteriormente las propiedades eléctricas de las películas de CdTe son afectadas durante el tratamiento post-deposito. Para conocer como cambia la resistividad de dichas películas con respecto a la temperatura de recocido, al pretratamiento con solución de CdCl_2 , al tiempo de recocido y el ambiente en que se hornearon las películas, se realizaron mediciones de corriente contra voltaje, utilizando el método de las dos puntas. Este método como se explica en el capítulo dedicado a las técnicas experimentales, tiene su desventaja, pero resulta ser el más adecuado para las mediciones de resistividad en la configuración de nuestro experimento. La resistividad de las muestras se determinaron entre el sustrato metálico (SS) y la película de CdTe. El contacto con la película se realizó, mediante la aplicación de pasta conductiva de grafito al CdTe tipo p. En cuanto a las

mediciones para la determinación de la concentración de portadores, se usó el método de la capacitancia contra el voltaje. Para lo cual se prepararon dispositivos Schottky que formaran un contacto rectificador con las películas de CdTe. La elección del metal utilizado para la formación de los dispositivo tuvo en cuenta la función de trabajo del metal y la función de trabajo del CdTe tipo p. Los dispositivos preparados fueron del tipo CdTe-In.

4.3.4.1 Resistividad.

En la figura 4.3.24 se muestran los resultados de la variación de la resistividad con la temperatura en el rango de 300°C hasta 450°C, de las películas de CdTe depositadas sobre acero inoxidable y recocida en un ambiente de nitrógeno. Las muestras fueron divididas en dos grupos, un grupo fue tratado con una solución de CdCl₂ al 12% de saturación durante dos minutos, previo al recocido, luego se secaron las muestras con nitrógeno y colocadas en el horno, mientras que las muestras pertenecientes al segundo grupo fueron colocadas directamente en el horno sin un tratamiento previo. El tiempo de recocido fue de 10 minutos. Una vez alcanzado los 10 minutos de horneado, las muestras se mantuvieron en el horno hasta que la temperatura descendiera a 100°C. La presión en la cámara de recocido tanto para las muestras horneadas en nitrógeno como la horneada en aire fue de 1 mbar.

Como podemos apreciar de la figura 4.3.24 las muestras tratadas con CdCl₂ presentan menor resistividad que las muestras no tratadas con dicha solución. Por otra parte tanto para las muestras cloro-tratadas como para las no tratadas se aprecia una disminución de su resistividad en la medida que aumenta la temperatura. Pensamos que esa disminución en la resistividad se debe fundamentalmente a una disminución en la cantidad de defectos, presentes en la película de CdTe. Por otra parte la presencia del CdCl₂, acelera el proceso de recrystalización y crecimiento de granos, implicando como se dijo anteriormente una disminución de la cantidad de defectos presentes en la muestras. Otra característica a destacar es el alto valor en la magnitud de la resistividad, con valores superiores a los 10⁶ ohm.cm.

En la figura 4.3.25 se puede observar como varía la resistividad versus temperatura de las muestras tratadas y no tratadas de CdTe con CdCl₂, en un ambiente de oxígeno (aire). Al

igual que en el caso anterior, las muestras tratadas con CdCl_2 , presentan una resistividad menor que la de las muestras no tratadas, esto confirma la acción del CdCl_2 para promover la disminución de defectos, principal causante de la alta resistividad de las películas de CdTe . Por otra parte para los dos tipos de muestras (cloro-tratadas y no tratadas) existe una disminución paulatina de la resistividad en el intervalo de temperatura analizado.

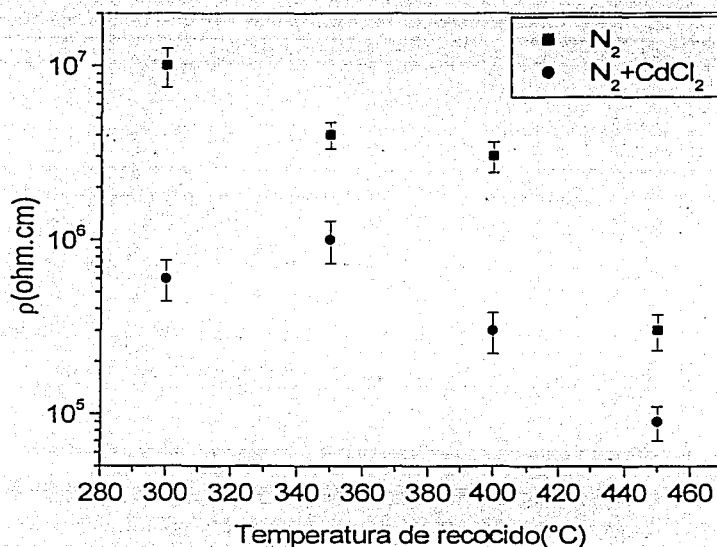


Figura 4.3.24. Variación de la resistividad de las películas de CdTe , con la temperatura, para muestras cloro-tratadas y no tratadas en ambiente de nitrógeno.

Una comparación entre las resistividades de las películas recocidas en nitrógeno (figura 4.3.24) y oxígeno (figura 4.3.25), muestra que en el rango de temperatura analizado las resistividades de las muestras tratadas en aire es inferior a las tratadas en nitrógeno, independientemente de ser o no pretratadas con CdCl_2 .

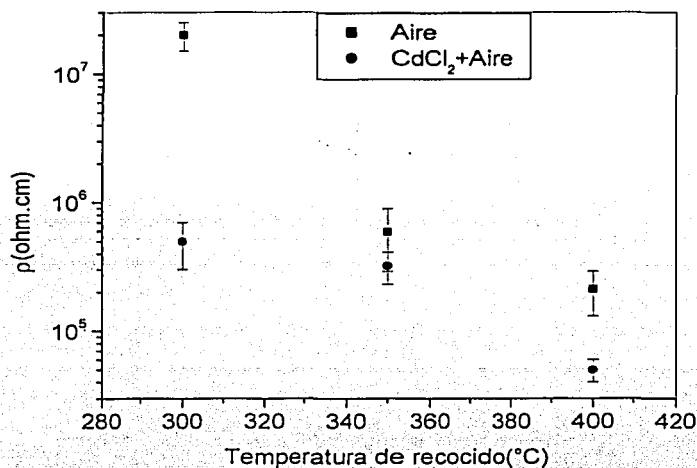


Figura 4.3.25. Variación de la resistividad de las películas de CdTe, con la temperatura, para muestras cloro-tratadas y no tratadas en ambiente de oxígeno (aire seco).

En la figura 4.3.26 se muestran los resultados obtenidos de la variación de la resistividad contra el tiempo de recocido en atmósfera de oxígeno, a una temperatura de 400°C, para muestras no tratadas con CdCl₂. Se tomó un rango entre 2 y 30 minutos, porque en este rango de tiempos es donde aparecen los cambios fundamentales en las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas en las películas de CdTe.

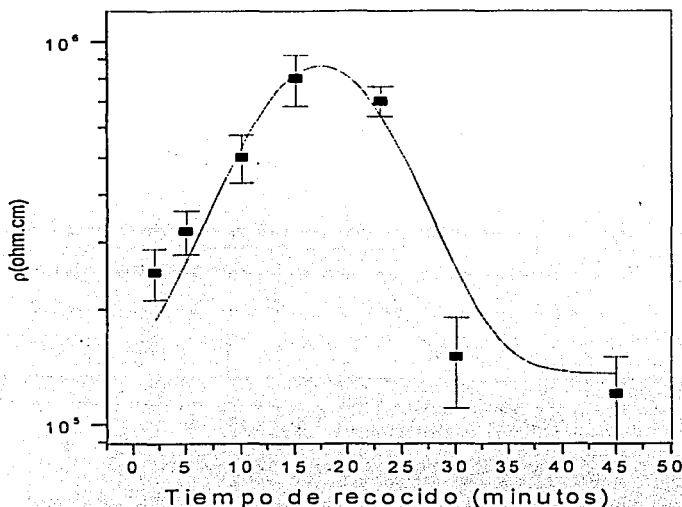


Figura 4.3.26. Variación de la resistividad con el tiempo de recocido, en atmósfera de aire y a 400°C, para películas de CdTe depositadas en acero inoxidable, no tratadas con CdCl_2 .

Como se puede observar de la figura 4.3.26, la resistividad es una función del tiempo de recocido, la cual aumenta inicialmente hasta alcanzar un máximo a los 15 minutos aproximadamente, y luego comienza una disminución.

Este cambio en la resistividad puede estar asociado a los cambios estructurales que tienen lugar durante el recocido. Por una parte las películas de CdTe vírgenes presentan una fuerte orientación preferencial en la dirección $\langle 111 \rangle$, es decir tienen un crecimiento columnar en dirección perpendicular al sustrato esto facilita en un inicio el paso de la corriente en ese sentido (perpendicular a la superficie). Sin embargo en la medida que aumenta el tiempo de recocido de las películas, la dirección preferencial de las mismas se va perdiendo lo que hace que aumente el número de fronteras entre granos y por consiguiente la resistividad en las películas. Se ha demostrado en resultados anteriores que la orientación preferencial se vuelve a retomar para tiempos grandes de recocido. Este reagrupación de los granos ya crecidos en torno a la dirección preferencial $\langle 111 \rangle$, hace que la resistividad nuevamente

disminuya. También este comportamiento puede estar asociado al cambio del tipo de conductividad de n a p , de tal manera que en cierta etapa la cantidad de $n \approx p$ y la resistividad sea máxima y posteriormente se produce una disminución de la resistividad en la medida que el carácter p de la película aumenta.

4.3.4.2 Concentración de portadores.

Para determinar la concentración de portadores en las películas de CdTe tratadas térmicamente y recocida en aire, se prepararon dispositivos Schottky del tipo p -CdTe/In. El indio fue depositados por evaporación al vacío, sobre la superficie de las películas de CdTe previamente tratadas con bromo en metanol y/o dicromato de potasio. El indio tienen una función de trabajo de 4.2 eV, esto garantiza un contacto rectificador con el p -CdTe, el cual tiene una función de trabajo mayor a los 5 eV.

En la tabla que aparece a continuación se presentan los resultados obtenidos en la determinación de la concentración de portadores mayoritarios para diferentes muestras de CdTe pos-tratadas en el rango de temperatura entre 350°C y 450°C y tiempo de recocido entre 5 y 30 minutos.

Muestras	Temperatura de recocido (°C)	Tiempo de recocido (minutos)	Concentración de portadores (cm^{-3})
SS-A	350	25	$(8.0 \pm 3) \times 10^{15}$
SS-A	400	25	$(6.0 \pm 5) \times 10^{14}$
SS-A	450	25	$(4.0 \pm 2) \times 10^{14}$
SS-B	400	5	$(3.0 \pm 4) \times 10^{15}$
SS-B	400	10	$(5.0 \pm 4) \times 10^{14}$
SS-B	400	15	$(4.0 \pm 3) \times 10^{14}$
SS-B	400	30	$(3.0 \pm 3) \times 10^{14}$

Tabla 4.3.3. Concentración de portadores de diferentes muestras de CdTe tipo p , recocidas a diferentes temperaturas y varios tiempos para las muestras recocidas a 400°C.

Los resultados obtenidos para la concentración de portadores indican que bajo las condiciones de tratamiento a las cuales son sometidas las películas, la concentración de portadores se encuentra en el rango de 10^{14} a 10^{15} cm^{-3} . Un estimado de la movilidad de los

portadores de carga de las películas p-CdTe recocida en aire durante 30 minutos, se encuentra alrededor de $3\text{cm}^2/\text{Vs}$.

4.3.5 Efecto del tratamiento térmico en las propiedades ópticas.

El tratamiento térmico afecta las propiedades ópticas de las películas de CdTe electrodepositadas sobre acero inoxidable. Una de las dificultades fundamentales en la medición de las propiedades ópticas (T y R) de las películas depositadas en sustratos metálicos radica básicamente en que se necesita trasladar la película de CdTe del sustrato metálico a un sustrato transparente, en este caso al vidrio. Para lograr este propósito utilizamos como se mencionó anteriormente pegamentos altamente transparentes con un índice de refracción que se acopla al del vidrio (kola loka y super glue hi-class)

Las muestras fueron recocidas en una atmósfera de oxígeno durante un tiempo de 15 minutos. Se escogió el tiempo anterior, debido a que los cambios fundamentales en la estructuras de las películas de CdTe ocurren fundamentalmente en los primeros minutos del recocido de las películas.

La figura 4.3.27 muestra los resultados de la variación de la transmitancia con relación a la temperatura de recocido para un tiempo constante de recocido ($t=15$ minutos). Como se aprecia de la figura la mayor transmitancia promedio, corresponde a la película que no fue tratada térmicamente, es decir la película virgen, luego la transmitancia promedio disminuye con el aumento de la temperatura. Los máximos y mínimos en la transmitancia indican interferencia de los rayos transmitidos y reflejados en las superficies frontal y posterior de la película analizada.

Las brechas de energía de la película virgen (sin tratar) y las tratadas térmicamente fueron calculadas a partir de los espectros de transmisión[19,20].

La figura 4.3.28 muestra la variación de la brecha de energía con la temperatura de hornado para películas de CdTe recocida en una atmósfera de aire. Como se puede observar de la figura, la brecha de energía E_g disminuye con el aumento de la temperatura de recocido (la muestra señalada como virgen corresponde a la película no tratada térmicamente). A temperaturas superiores a los 350°C se observa una tendencia a la estabilidad de la brecha de energía. La disminución de la brecha de energía puede ser consecuencia de la variación del tamaño de granos de las películas durante el recocido.

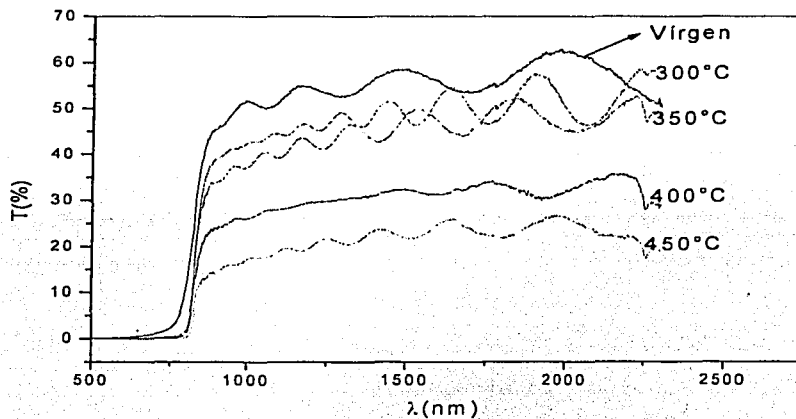


Figura 4.3.27. Variación de la transmitancia de las películas de CdTe con la temperatura y la longitud de onda, para un tiempo de recocido de 15 minutos. La muestra indicada como virgen no recibió ningún recocido.

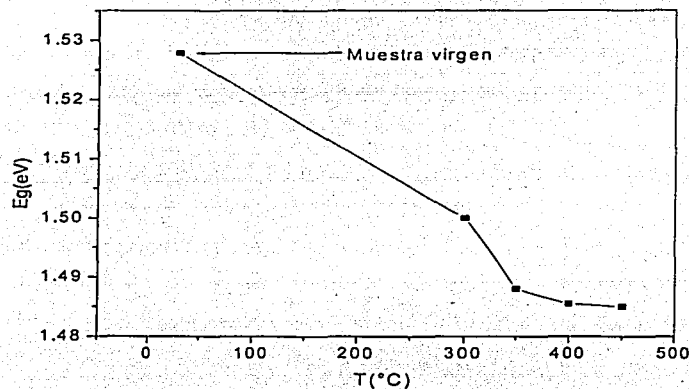


Figura 4.3.28. Variación de la brecha de energía con la temperatura de recocido para muestras horneadas en atmósfera de aire durante 15 minutos.

4.4 Películas de CdTe por sublimación en espacio cercano.

4.4.1 Introducción.

La técnica de sublimación en espacio cercano es uno de los métodos más promisorios para la elaboración de películas de CdTe de alta calidad. Se han reportado eficiencias que superan el 16% en celdas solares basadas en CdTe usando la técnica de sublimación en espacio cercano para la preparación de las películas de CdTe.

Utilizando la técnica de CSS se han depositado películas de buena calidad en sustratos de acero inoxidable y molibdeno en nuestro laboratorio.

En este apartado se hace un análisis de la caracterización de películas de CdTe depositadas por la técnica de sublimación en espacio cercano para las películas optimizadas en trabajos previos en nuestro laboratorio [21], pero haciendo énfasis en la influencia de las condiciones del depósito en sus propiedades físico-químicas. Así las películas que presentaron mejores propiedades optoelectrónicas con grandes tamaño de granos fueron las depositadas a 670°C de temperatura de fuente y 560°C de temperatura de sustrato.

4.4.2 Caracterización estructural.

En la figura 4.4.1 se muestran dos espectros de rayos X típicos de las películas elaboradas por CSS a diferentes temperaturas de sustratos e igual temperatura de fuente. La diferencias en cuanto a los picos de difracción de las dos películas presente en la figura 4.4.1, muestran que las propiedades estructurales dependen de las temperaturas a las cuales se elaboran las películas.

Así la variación de la temperatura del sustrato afecta las propiedades estructurales, morfológicas y composición de las películas y por supuesto sus propiedades optoelectrónicas.

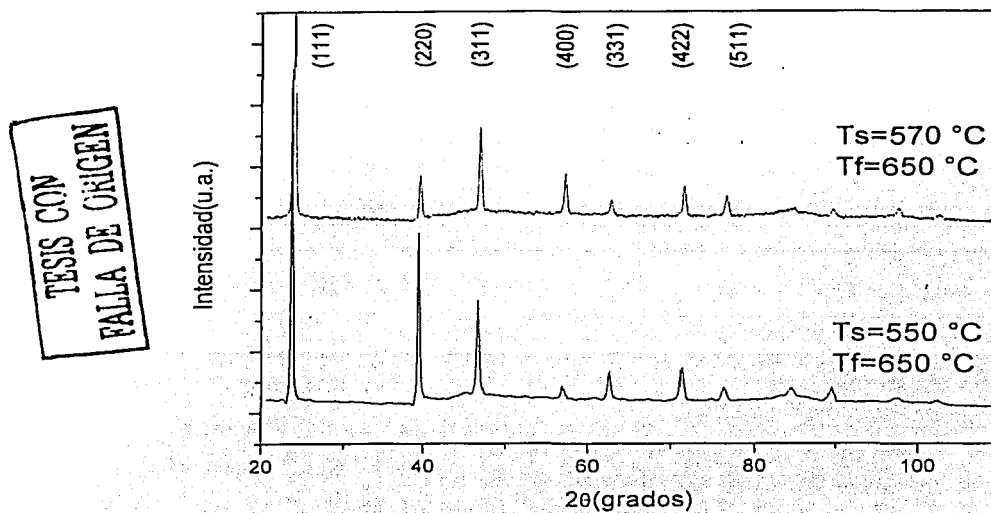


Figura 4.4.1. Espectros de difracción del CSS-CdTe depositado a una temperatura de fuente de 650°C y las temperaturas de sustrato de 550°C y 570°C .

En la figura 4.4.2 se presenta la variación del parámetro de red en función de la temperatura de la del sustrato para tres temperaturas de fuente. Es notorio destacar la casi independendencia del parámetro de red con la temperatura de la fuente, la dependendencia es básicamente con la temperatura del sustrato. A la temperatura de sustrato de 570°C el parámetro de red está muy próximo al parámetro de red de las muestras libre de tensión.

En la figura 4.4.3 se presenta la variación del tamaño de granos en función de la variación de la temperatura del sustrato para la temperatura de la fuente igual a 670°C .

El tamaño de granos para todos los casos analizados fue superior a $1\mu\text{m}$ de diámetro. El gran tamaño de granos en las muestras depositadas por CSS es uno de los aspectos más distintivos de esta técnica de depósito con respecto a la del electrodeósito donde el tamaño de granos alcanza escasamente décimas de micras.

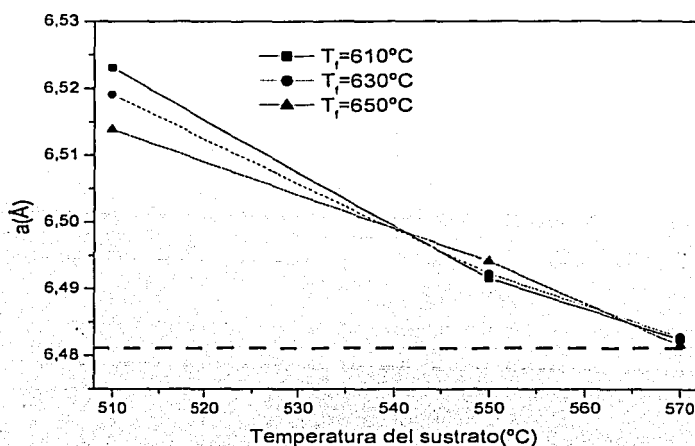


Figura 4.4.2. Variación del parámetro de red con la temperatura de la fuente y el sustrato.

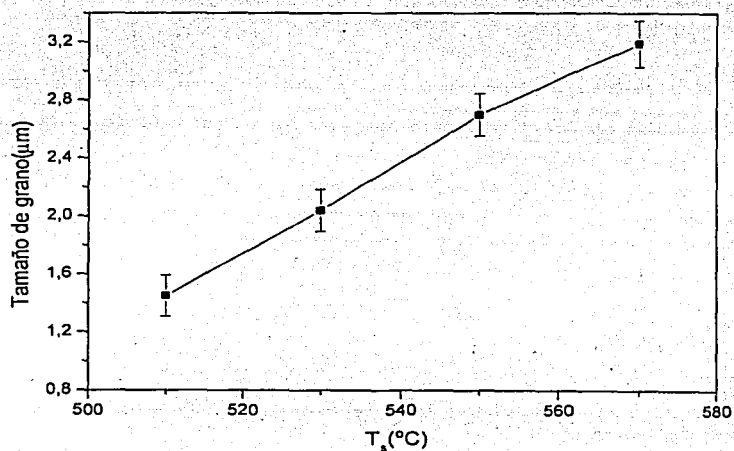


Figura 4.4.3. Variación del tamaño promedio de granos con respecto a la variación de la temperatura del sustrato para la temperatura de la fuente $T_f = 670^\circ\text{C}$.

4.4.3 Caracterización morfológica.

Al igual que el parámetro de red y el tamaño de granos, la morfología de las películas es función de la temperaturas del sustrato. En las figuras 4.4.4 y 4.4.5 se presentan dos imágenes SEM de películas de CdTe depositadas en diferentes temperaturas del sustrato. La figura 4.4.4 corresponde a una película depositada en un sustrato de acero inoxidable a la temperatura de fuente igual a 670°C y a la temperatura del sustrato de 530°C. En la figura 4.4.5 se presenta la imagen SEM de una película depositada a la temperatura de la fuente de 670°C y a la temperatura del sustrato de 560°C. Como puede apreciarse de dichas figuras existen diferencias morfológicas significativas en cuanto a tamaño de granos y la forma en que están distribuidos los mismos.

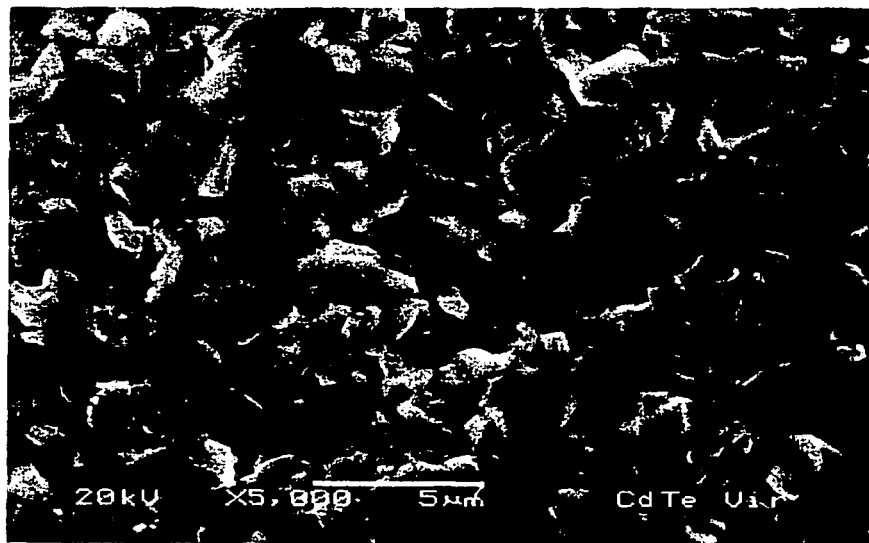


Figura 4.4.4. Imagen SEM de una película de CSS-CdTe depositada a $T_f = 670^\circ\text{C}$ y $T_s = 560^\circ\text{C}$.

Como puede observarse de las figuras anteriores los granos crecidos en el primer caso presentan una estructura de coliflor, sin embargo en la figura 4.4.5 los granos presentan una forma regular en hexágonos columnares, siendo en este caso mayor su tamaño de granos que en el caso de la figura 4.4.4.



Figura 4.4.5. Imagen SEM de una película de CSS-CdTe depositada a $T_f=670^\circ\text{C}$ y $T_s=570^\circ\text{C}$.

4.4.4 Composición.

La composición ha sido otro de los tópicos de gran importancia en la caracterización del CdTe elaborado por la técnica de sublimación en espacio cercano. En general la composición de las muestras de CdTe no son afectadas por la temperatura de la fuente y el sustrato en el rango analizado. En la figura 4.4.6 se presenta un perfil típico de composición Auger de una película depositada a 670°C de temperatura de la fuente y

560°C de temperatura de sustrato. La concentración de Cd y Te es aproximadamente del 50%, con una ligera cantidad de Te mayor que la de Cd, este déficit en la concentración de Cadmio es lo que le da el carácter tipo p a las películas.

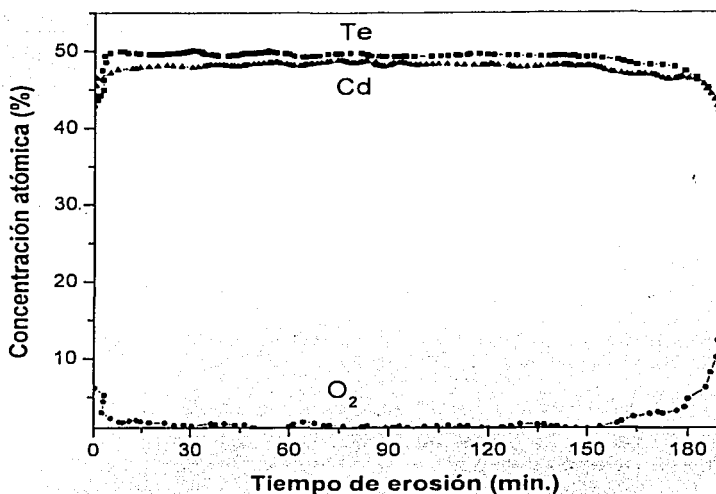


Figura 4.4.6. Perfil de composición Auger para una muestra típica de CdTe depositada por sublimación en espacio cercano.

4.4.5 Caracterización óptica y eléctrica.

La caracterización óptica se realizó depositando una película de CdTe en sustrato de vidrio para poder realizar las mediciones de la transmitancia, T en función de la longitud de onda en manómetros. La transmitancia fue medida con ayuda de un espectrofotómetro de doble haz teniendo de referencia otro vidrio. En la figura 4.4.5 se presenta el espectro de T en %, en función de la longitud de onda λ para una película de 1.6 μm de espesor. Para este espesor la T en la región del visible no superan el 3 %. Esto está asociado al alto coeficiente de absorción del CdTe.

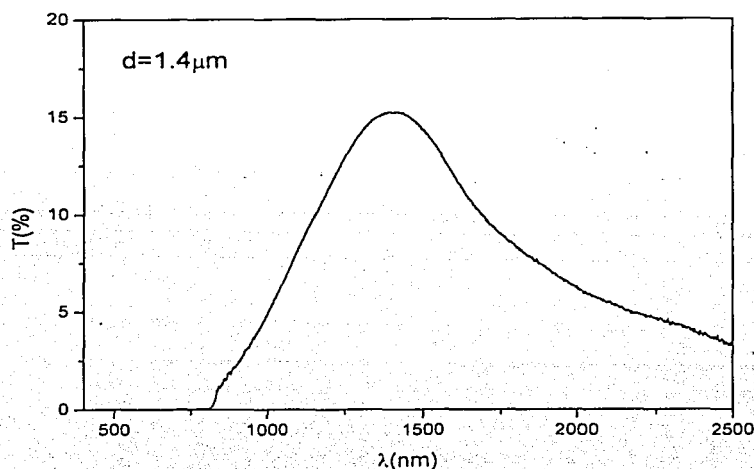
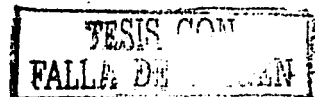


Figura 4.4.5 Transmitancia óptica típicas de películas de CdTe depositadas por sublimación en espacio cercano.

La brecha de energía calculada a partir del espectro de T para esta película arrojó un valor de 1.46 eV.

Las mediciones de capacitancia arrojaron una concentración de portadores de 10^{13} - 10^{15} cm^{-3} . Las mediciones de la resistividad varió entre 8×10^4 y $5 \times 10^6 \Omega\text{-cm}$. Si comparamos la concentración de portadores y la resistividad con la concentración de portadores y resistividad para las mejores muestras (más conductivas) obtenidas por la técnica de electrodeposición vemos que la concentración de portadores del CdTe por sublimación es un orden menor que la concentración de portadores de las muestras electrodepositadas y recocidas con tratamiento de CdCl_2 . En cuanto a la resistividad, esta llega a ser hasta dos ordenes de magnitud inferior a la resistividad de las muestras electrodepositadas. Este hecho hace que la movilidad de los portadores de carga en la película de CdTe por sublimación sea superior a la movilidad de los portadores de carga de las películas electrodepositadas.



4.4.6 Tratamiento postdepósito.

En la figura 4.4.6 se presenta el espectro de transmitancia óptica de una muestra de CdTe depositada por CSS, antes y después de un tratamiento con una solución saturada de CdCl_2 y recocida en una atmósfera de aire durante 30 minutos a 400°C . Como se puede apreciar de los espectros de transmitancia antes y después del tratamiento térmico, no existen cambios significativos en la transmitancia de la película.

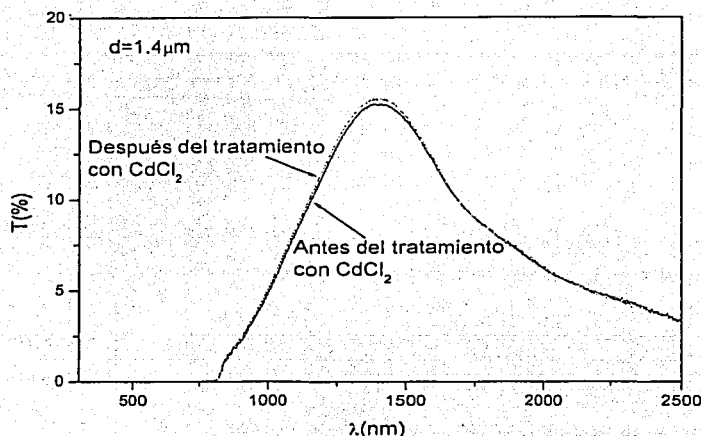


Figura 4.4.6 Espectros de transmitancia óptica de una películas de CdTe depositadas por sublimación en espacio cercano antes del tratamiento con CdCl_2 y después.

Al analizar los tratamientos post-depósito con solución saturada de CdCl_2 y recocidas a 400°C durante 30 minutos no se observaron cambios significativos en las propiedades estructurales de las películas.

Las mediciones de resistividad arrojaron una disminución en las mismas, probablemente por la pasivación en la fronteras de granos y una disminución de estados de superficie. La resistividad varió de un $8 \times 10^4 \Omega\text{-cm}$ inicialmente a $1.2 \times 10^4 \Omega\text{-cm}$, después del tratamiento con CdCl_2 y el recocido a 400°C .

4.5 Caracterización de películas de CdS.

4.5.1 Introducción.

Uno de los semiconductores de películas delgadas para aplicaciones fotovoltaicas más estudiados en las últimas cinco décadas es el sulfuro de cadmio. El CdS comenzó a ganar atención como parte de las heterouniones en los años 50, demostrando una eficiencia de un 6% para la primera unión $\text{Cu}_x\text{S}/\text{CdS}$ [7]. En la actualidad el CdS es considerado el material ventana más conveniente para las celdas solares de CdTe y $\text{CuIn}(\text{Ga})$ [7,22, 23]. El CdS es un semiconductor compuesto de los grupos II-VI, con una brecha directa de energía de 2.42 eV a temperatura ambiente. El CdS existe en dos formas cristalina: fase hexagonal (wurtzita) y fase cúbica (zincblenda), y es posible que el CdS crezca en las dos modificaciones.

La formación de la fase cúbica o hexagonal depende de muchos factores que incluye la técnica de deposición. En el caso del baño químico la estructura de las películas depende de la composición del baño, la temperatura y el pH, por ejemplo la fase cúbica zincblenda es reportada en las referencias [24,25] donde el CdS fue preparado a partir de un baño que contenía cloruro de cadmio, hidróxido de potasio, nitrato de amonio y tiourea a una temperatura de 75°C. En la referencia [26,27] las películas reportadas presentan la fase hexagonal, estas películas fueron preparadas a partir de un baño que contenía nitrato de cadmio, citrato de cadmio, amonio acuoso y tiourea, la temperatura del baño fue de 60°C. En las referencias [28,29,30] fueron reportadas las dos fases para las películas depositadas por baño químico.

Un estudio reciente de películas de CdS preparada por DBQ [27] revela que las películas de CdS presentan una deformación a lo largo del eje del plano hexagonal (002), y que la dependencia de la deformación con el tamaño de grano es responsable por la variación de la brecha de energía con la variación del espesor. El efecto de la variación del espesor en las propiedades estructural, óptica y eléctrica del CdS preparado por evaporación al vacío (VE), screen printing (SP) y DBQ fueron estudiado [30], encontrándose que el corrimiento del borde de absorción óptica a longitudes de ondas mayores con el incremento del espesor y la disminución de la resistividad eléctrica. Esto es atribuido al incremento del tamaño de granos, el grado de orientación preferencial, la microdeformación interna y la

estequiometría de las películas. Nair y colaboradores [11] depositaron CdS a temperatura ambiente a partir de una solución acuosa amoniacal la cual contenía iones de cadmio y tiourea en proporción 1:1 y 1:0.5 molar, en dicho trabajo se reporta una resistividad en la oscuridad de $10^8 \Omega\text{-cm}$ y una razón de corriente en iluminación-oscuridad (I_{ph}/I_d) igual a 10^6 . Sebastian et al [28] obtuvieron valores de (I_{ph}/I_d) del orden de 10^7 en el caso de películas de CdS preparadas por DBQ. Los altos valores de (I_{ph}/I_d) eson fundamentalmente por la contribución de un aumento en la densidad de portadores bajo iluminación.

A pesar que el CdS ha sido investigado extensivamente como capa ventana en las celdas solares de heterouniones, existen sin embargo muchos aspectos que aún no son completamente comprendidos. Las propiedades ópticas y estructurales de las películas de CdS influyen decisivamente en el funcionamiento de la unión. En aplicaciones fotovoltaicas el espesor de las películas es un parámetro muy importante a tener en cuenta debido a que el espesor afecta la microestructura de la película así como las características ópticas y eléctricas. La discusión en el presente trabajo está dirigido a la influencia del espesor en las propiedades estructural, óptica y eléctrica de las películas de CdS preparadas por baño químico.

4.5.2 Caracterización óptica.

El espectro de transmitancia óptica de las películas se obtuvo con ayuda del espectrofotómetro Shimadzu UV-VIS.

En la figura 4.5.1 se muestra el espectro de transmisión de películas de CdS de diferentes espesores depositada por baño químico en sustratos de vidrio, para el rango de longitud de onda de 300 a 1500 nm. Como puede apreciarse de la gráfica en la medida que el espesor (d) aumenta el coeficiente de trasmisión disminuye y el coeficiente de reflexión aumenta. El coeficiente de absorción se calculó usando el procedimiento descrito en la referencia [6]. La brecha de energía de las películas se calculó haciendo una curva de $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$ el gráfico 4.5.2 muestra esta dependencia.

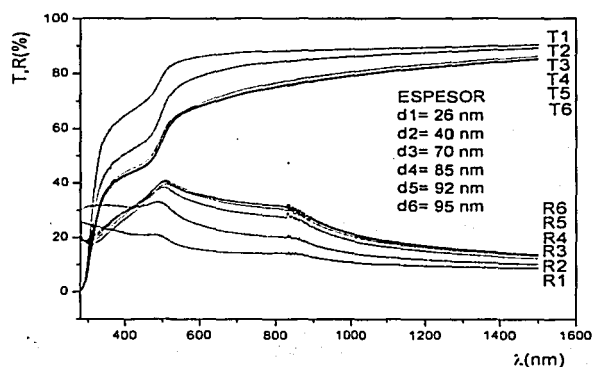


Figura 4.5.1. Espectro de trasmisión y reflexión óptica para películas de CdS depositada sobre sustratos de vidrio.

4.5.2.1 Efecto del espesor en la brecha de energía.

La dependencia de la brecha de energía de las películas de CdS con el espesor se muestra en la figura 4.5.2.

La brecha de energía se determinó por el intercepto con el eje $h\nu$ de la línea recta trazada entre $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$. Como se puede apreciar la brecha de energía E_g decrece de 2.46 eV hasta 2.40 eV en la medida que el espesor aumenta desde 26 nm hasta 95 nm. Esta disminución en la brecha de energía puede ser debido a muchos factores tales como: tamaño de granos, concentración de portadores, parámetros estructurales, impurezas, desviación de la estequiometría y tensión [27,29,32-34]. Se sabe que el aumento en la concentración de portadores causa el denominado efecto de disminución de la brecha de [32].

TESIS CON
FALLA DE CALIDAD

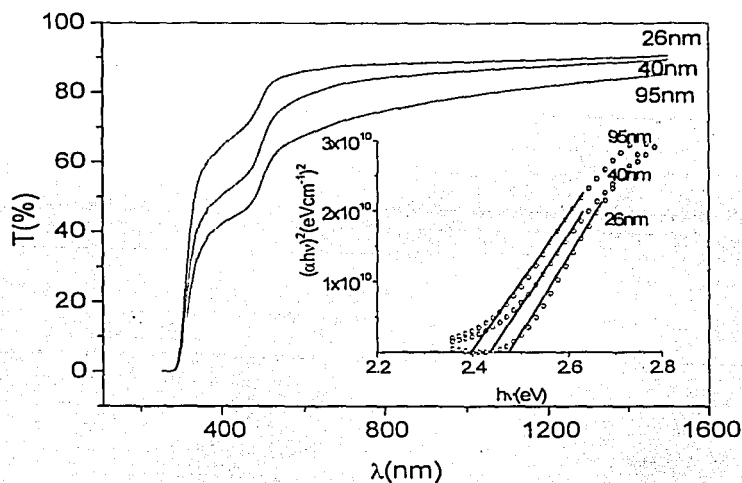


Figura 4.5.2. Calculo de la brecha de energía para tres películas de CdS

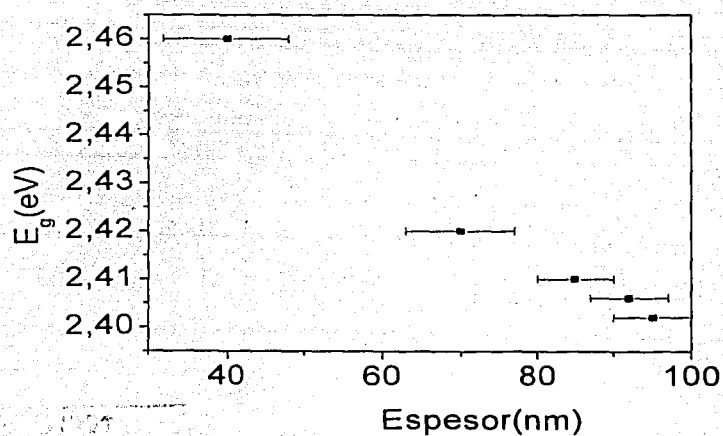


Figura 4.5.3. Variación de la brecha de energía de las películas de CdS con el espesor.

4.5.3 Caracterización estructural.

En la figura 4.5.4 se muestra el patrón de difracción de una película de CdS depositada por baño químico sobre un sustrato de vidrio. Los espectros se obtuvieron variando 2θ en el rango de 20 - 60 grados, con un ángulo razante de incidencia igual a 1.5 grados.

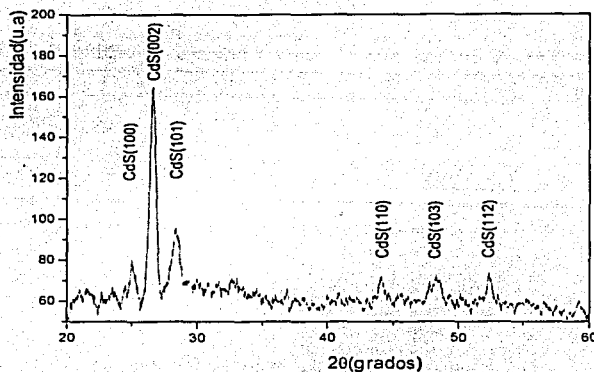


Figura 4.5.4. Espectro de difracción de una película de CdS depositada sobre un sustrato de vidrio

4.5.3.1 Efecto del espesor.

En la figura 4.5.5 se muestra el espectro de difracción de tres películas de CdS de diferentes espesores. Podemos apreciar de los patrones de difracción que la intensidad de los picos aumenta en la medida que el espesor de las películas aumenta. Esto es debido básicamente al crecimiento de material en las películas, es decir hay mayor cantidad de material en el sustrato. Para todas las muestras hemos observado que un pico muy pronunciado aparece aproximadamente a los 26.5° . Este pico corresponde al plano hexagonal del CdS (002), o plano cúbico (111). Pero, la presencia de los picos (100) y (101) indica que la fase observada es hexagonal o al menos una mezcla de hexagonal y cúbica. Los parámetros de red $a=2\sqrt{3}^{-0.5} d_{100}$ y $c=2d_{002}$ fueron obtenidos de la posición de los picos (100) y (002) respectivamente.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

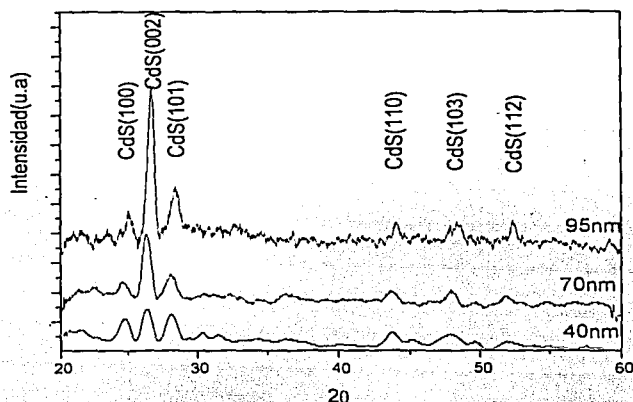


Figura 4.5.5. Espectros de difracción de rayos X para tres películas de CdS de diferentes espesores.

La variación de los parámetros de red de la fase hexagonal a y c con el espesor se muestran en las figuras 4.5.6a y 4.5.6b respectivamente.

La razón de las constantes de red (c/a) es aproximadamente 1.62 para todas las películas, esto es casi igual al valor reportado para la difracción de polvo [27], pero menor que el valor ideal (1.633) para el empaquetamiento compacto de la estructura hexagonal [27]. Esto significa que las películas depositadas por DBQ están bajo una deformación a lo largo del plano (002) paralelo al sustrato. Los valores a y c de una muestra libre de deformación son iguales a 4.16 y 6.756 Å respectivamente [34]. El diámetro promedio de los granos de CdS y la deformación residual fue calculado a partir del ancho a la mitad del pico (FWHM por su siglas en inglés) [3], (ver capítulo 2);

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad 4.5.1$$

Donde θ es el ángulo de Bragg, β es el FWHM, $\lambda=1.5406$ Å para la radiación Cu K_{α} , D es el diámetro promedio de los granos, K es un factor aproximadamente igual a la unidad y ε es la deformación residual de la película. La variación de $\beta \cdot \cos \theta$ contra $\sin \theta$ dará una línea recta y el tamaño de granos D y la deformación ε pueden ser calculados a partir

del intercepto y la pendiente respectivamente. Los resultados de los cálculos se presentan en las figuras 4.5.7 y 4.5.8. Cuando el espesor de las películas aumenta el tamaño de granos aumenta también y disminuye la deformación. La disminución de la deformación indica una disminución en la concentración de las imperfecciones de la red en la medida que el espesor de las películas aumenta.

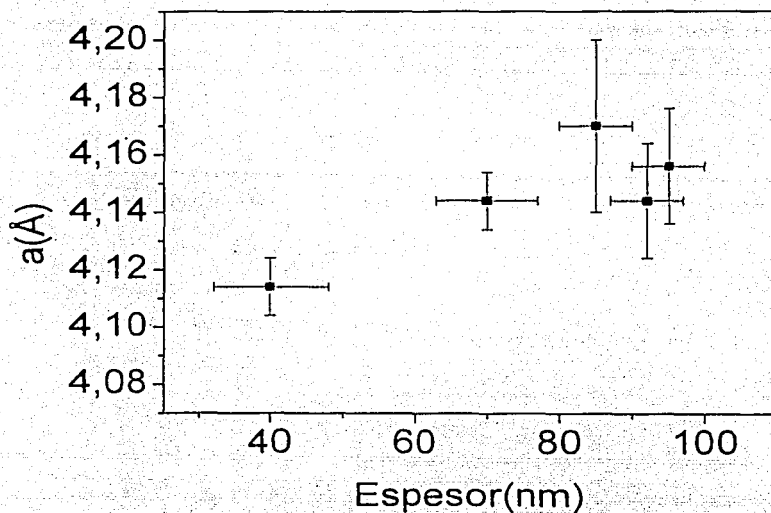


Figura 4.5.6a. Variación del parámetro de red a con respecto al espesor de las películas de CdS.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

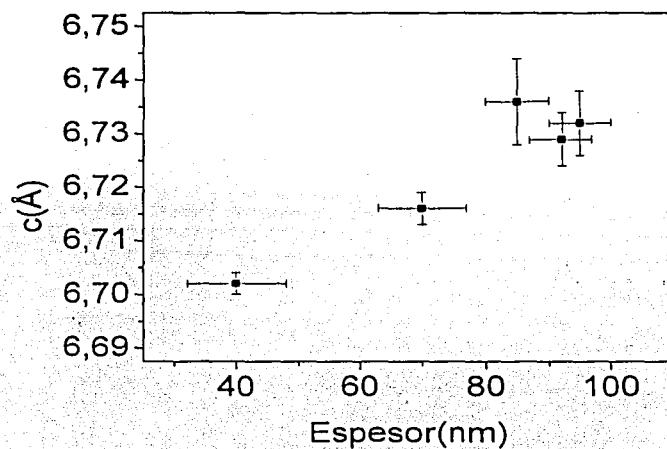


Figura 4.5.6b. Variación del parámetro de red c con respecto al espesor de las películas de CdS.

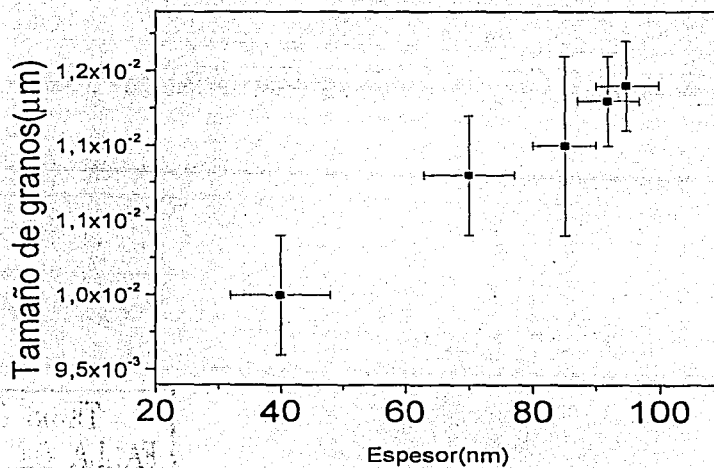


Figura 4.5.7. Dependencia del tamaño de granos con el espesor de las películas de CdS.

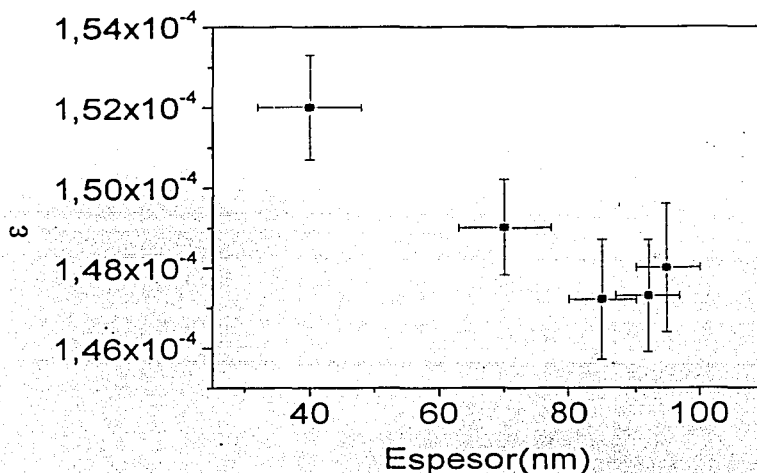


Figura 4.5.8. Variación de la deformación de las películas de CdS con respecto al espesor.

4.5.4 Caracterización eléctrica.

La resistividad eléctrica de las películas de CdS fue medida a temperatura ambiente usando la técnica de las dos puntas. Para esto se pintaron electrodos de plata de 2mm de largo por 2mm de separación en las muestras en configuración coplanar. La corriente en la oscuridad y en iluminación fueron medidas con ayuda de un picoamperímetro HP4140B y una fuente de voltaje de corriente directa, el voltaje aplicado fue de 100V. Antes de realizar estas mediciones, las muestras fueron puestas en la oscuridad por un día para vaciar todos los estados de trampas presentes en las muestras. Para las mediciones I-V en iluminación las muestras fueron iluminadas con una lámpara de halógeno-tungsteno con una potencia de 600 Wm^{-2} .

4.5.4.1. Fotorespuesta

En la figura 4.5.9 se muestra la fotorespuesta de películas de CdS de diferentes espesores crecidas por baño químico. Para las películas muy delgadas la caída de corriente en oscuridad es muy rápida, una razón probable puede ser la presencia de menor centros de

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

atrapamiento, así como un alto índice de emisión de las trampas. La fotosensitividad de un semiconductor puede ser expresada como [26],

$$S = \frac{I_{\text{light}} - I_{\text{dark}}}{I_{\text{dark}}} \quad 4.5.2$$

Donde I_{light} , y I_{dark} son las corrientes medidas bajo iluminación y en oscuridad respectivamente. La variación de la fotosensitividad en función del espesor se muestra en la Fig. 4.5.10. La disminución de S con el espesor indica que la fotosensitividad es menor para películas gruesas. La fotocorriente crece desde 10^{-10} A hasta 10^{-5} A cuando el espesor aumenta de 26 nm a 95 nm. Este crecimiento en la fotocorriente puede estar dado por un incremento en el producto movilidad-tiempo de vida o el aumento en la concentración de portadores efectiva [26,27,31,33,35] con el aumento del espesor.

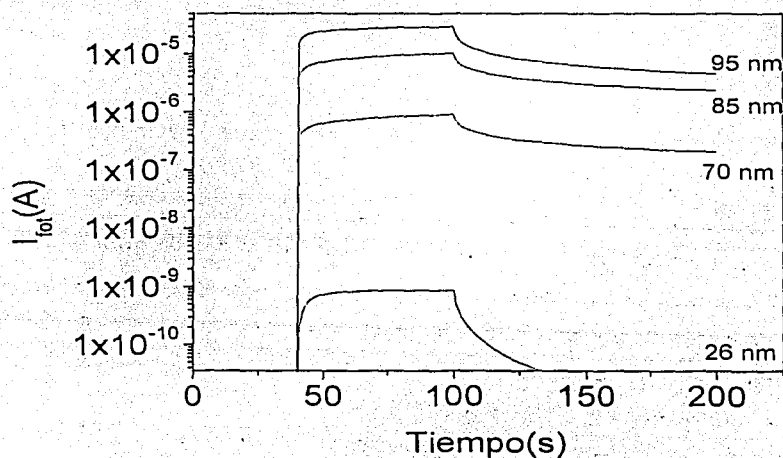


Figura 4.5.9. Fotorespuesta de películas de CdS de diferentes espesores.

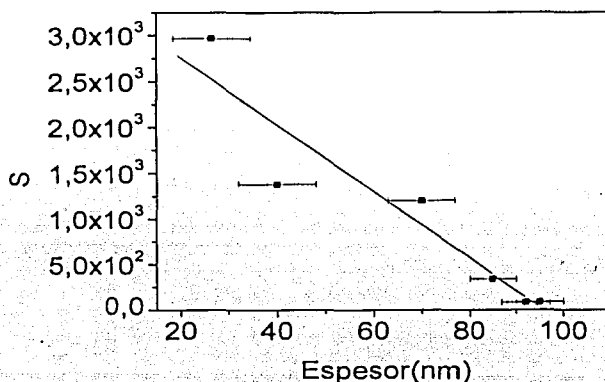


Figura 4.5.10. Variación de la foto-sensitividad con el espesor de las películas de CdS.

4.5.4.2 Resistividad.

En la figura 4.5.11 se muestran los resultados obtenidos de la medición de la resistividad de las películas de CdS en oscuridad y bajo iluminación. Como era de esperarse la resistividad de las películas decrece con el espesor, pero como puede apreciarse de la figura 4.5.11, la resistividad bajo iluminación es menos dependiente del espesor que la resistividad en la oscuridad. El efecto de disminución de la resistividad con el espesor puede ser explicado de la manera siguiente: cuando aumenta el espesor de las películas, el tamaño de grano crece, esto trae como consecuencia una disminución en la fronteras de los granos y de esta manera disminuye la resistividad.

Bajo una fotoexcitación, gran parte de los portadores de carga fotogenerados quedan atrapados en la frontera de grano, esto hace que se reduzca la altura de la barrera intergranos [31,35,36 y las referencias en ellas] y los portadores de carga pueden moverse con menor resistencia.

CON
FALLA DE ORIGEN

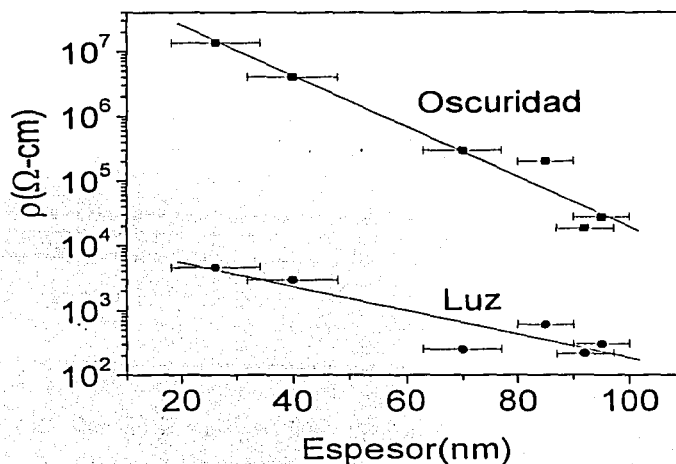


Figura 4.5.11. Variación de la resistividad con el espesor de las películas de CdS.

4.5.5 Tratamiento postdepósito.

Con la finalidad de analizar la influencia del tratamiento con CdCl_2 a altas temperaturas en las propiedades optoelectrónicas de las películas de CdS, las mismas fueron tratadas con una solución de CdCl_2 y luego recocida en atmósfera de aire seco a 400°C por 30 minutos.

En la figura 4.5.12 se presentan dos espectros de transmitancia óptica, uno corresponde a una película virgen, a la cual no se le han realizado tratamiento postdepósito (CdCl_2 + recocido) y la otra película fue tratada con una solución saturada de CdCl_2 y recocida en atmósfera de aire a 400°C durante 30 minutos. Como se puede observar de dicha figura existe un corrimiento hacia longitudes de onda mayores en el espectro de transmisión para la película tratada, lo que se interpreta con una disminución en su brecha de energía ocasionada por cambios en la estructura de la película y en su composición.

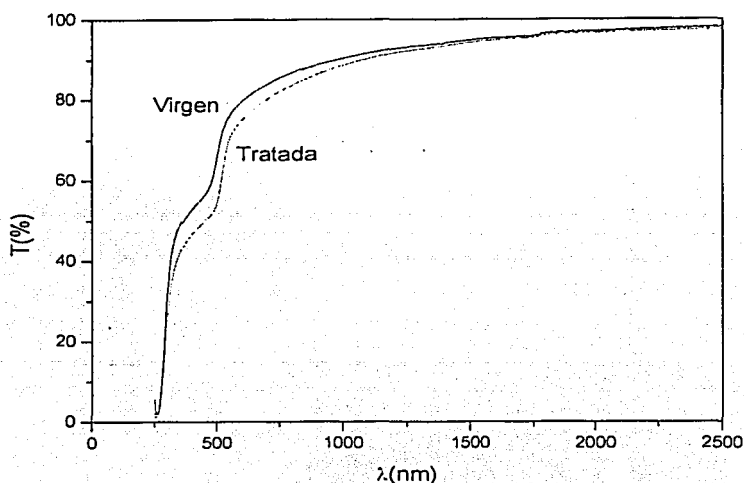


Figura 4.5.12. Espectros de transmisión óptica de una película de CdS virgen (sin tratamiento) y una película tratada con cloruro de cadmio y recocida a 400°C durante 30 minutos.

En la figura 4.5.13 se presenta la fotorespuesta de dos películas, de las cuales una ha sido tratada y la otra no. Como se puede observar existen comportamientos bien diferentes, para cada película, en la muestra tratada la caída de corriente en oscuridad es muy rápida, lo que puede estar asociado a una presencia de menor cantidad de centros de atrapamiento, así como un alto índice de emisión de las trampas.

El cálculo de la resistividad para ambas muestras (virgen y tratadas), muestra una disminución de la resistividad para la muestra tratada de alrededor de un orden de magnitud, lo cual muestra la influencia positiva del recocido con CdCl_2 , en las propiedades eléctricas de las películas de CdS.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

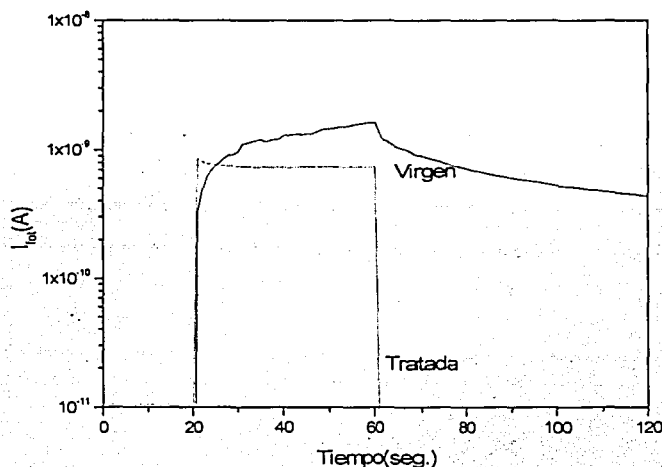


Figura 4.5.13. Fotorespuesta de una película sin tratamiento (virgen) y tratada con $CdCl_2$ mas recocido en aire a $400^\circ C$ durante 30 minutos.

4.6 Sumario y conclusiones.

En este capítulo se presentaron los resultados de la elaboración y caracterización de las películas de CdTe por electrodeposición y sublimación en espacio cercano, tratamientos post-depósitos de dichas películas y la elaboración y la caracterización de las películas de CdS depositadas por baño químico.

Como resultado del estudio de las propiedades estructurales, morfológicas, composición química, eléctrica y óptica de las películas depositadas y post-tratadas podemos concluir que:

Las películas de CdTe elaboradas por la técnica del electrodeposito sobre molibdeno y/o acero inoxidable presentan una estructura cúbica del tipo zincblenda con una fuerte orientación preferencial en la dirección $\langle 111 \rangle$. El valor del parámetro de red de las muestras vírgenes supera el valor del parámetro de red de la muestra de polvo de CdTe, lo

cual es un indicativo que las películas se encuentran bajo una tensión de compresión. El espesor de las películas afecta sus propiedades estructurales, por ejemplo un aumento en el espesor trae consigo un aumento en el tamaño de granos, una disminución en el parámetro de red y por consiguiente una disminución en la deformación de las películas.

Las películas son compactas, según revelan las imágenes SEM y presentan buena estequiometría, con una concentración de cadmio y telurio de alrededor del 50% en todo el espesor de la muestra. Esta estequiometría depende del potencial de depósito. En general la cantidad de cadmio es ligeramente superior a la de telurio, dándole un carácter tipo n, a las películas recién depositadas, lo cual es confirmado por el perfil de profundidad realizado con la técnica AUGER.

Las mediciones de propiedades eléctricas indican que el material elaborado es de tipo n, según las pruebas termoelectrica y fotoelectroquímica realizadas a las muestras. La concentración de portadores mayoritarios obtenida por el método C-V, arroja un rango de variación entre 10^{15} y 10^{17} cm^{-3} . Las mediciones de las propiedades ópticas revelan que las películas presentan una brecha de energía superior a la brecha de energía del CdTe monocristalino.

Los tratamientos postdepósito de las películas de CdTe afectan sus propiedades estructurales, química, ópticas y eléctricas.

Usando las técnicas de rayos X, se investigó la influencia del tratamiento post-depósito en la microestructura de las películas de CdTe depositadas en acero inoxidable 302 por electrodeposición. Las películas depositadas de un espesor de $1.4 \mu\text{m}$ aproximadamente presentan una estructura cúbica del tipo zinc-blenda con una fuerte orientación preferencial en la dirección $\langle 111 \rangle$, el parámetro de red de las películas de CdTe vírgenes es mayor que la de la muestra de polvo. El parámetro de red de las muestras horneadas en un inicio aumenta para posteriormente decrecer y finalmente obtener un valor inferior al parámetro de red de la muestra de polvo del CdTe, pasando de esta manera de una tensión de compresión a expansión.

El tamaño de granos de las películas vírgenes es de alrededor de $0.11 \mu\text{m}$ y crece después de ser recocida las muestras hasta $0.25 \mu\text{m}$ aproximadamente para el caso de las películas no tratadas con cloro, en el caso de las películas tratadas con cloro el tamaño de granos alcanza el valor de $0.27 \mu\text{m}$. El exponente de crecimiento de los granos es una función de la

temperatura y el tiempo de recocido. El crecimiento de granos no obedece la ley parabólica de crecimiento y la razón asociada a este comportamiento puede ser el cambio en la tensión intrínseca y extrínseca que experimentan las películas durante el recocido, así como la sublimación de parte del material de las películas durante dicho tratamiento. El tratamiento postdepósito puede causar crecimiento o desintegración de los granos en las películas de CdTe dependiendo de la energía de tensión residual presente en la microestructura de las películas.

Durante el tratamiento térmico la tensión varía para las películas no tratadas con CdCl_2 en el rango desde $\sim -3 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ hasta $\sim +3 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$, y para las películas tratadas con cloro en el rango desde $\sim -4 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ hasta $\sim +4 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ estos valores son superiores al valor crítico para la formación de defectos estructurales en el CdTe, el cual es aproximadamente igual a 10^8 dyn/cm^2 .

El cambio en la brecha de energía debido a la tensión presente en las películas se encuentra en el rango de energía de $-13 \text{ meV} \leq \Delta E_g \leq 16 \text{ meV}$ para el caso de las muestras no tratadas con cloruro de cadmio y en el rango de $-14 \text{ meV} \leq \Delta E_g \leq 17 \text{ meV}$ para las muestras tratadas con cloruro de cadmio.

Utilizando la razón de las intensidades integrales de los picos (220) y (111) se calculó la magnitud de la energía de activación para la recristalización de las muestras cloro-tratadas y no cloro-tratadas, dando como resultado $E_{ar} = 2.25 \pm 0.1 \text{ eV}$ para las muestras no tratadas y $E_{ar} = 2.07 \pm 0.1 \text{ eV}$ para las muestras cloro-tratadas. Estos valores son inferiores a los reportados para muestras de CdTe depositadas $2.5 \pm 0.3 \text{ eV}$.

Las mediciones de resistividad de películas recocidas en el rango de temperaturas entre 300°C y 450°C en atmósfera de aire y nitrógeno cloro-tratadas y no tratadas, muestran una disminución de la resistividad al aumentar la temperatura. Las películas tratadas con CdCl_2 muestran una resistividad inferior a las no tratadas. La variación de la resistividad con el tiempo de tratamiento térmico, en el rango entre 2 y 45 minutos, de las muestras recocidas a 400°C en atmósfera de aire sin tratar con CdCl_2 , muestra que en un inicio crece la resistividad hasta alcanzar un máximo y posteriormente disminuye para tiempo de recocido grandes. Este comportamiento en la resistividad puede ser debido a los procesos de recristalización y crecimiento-desintegración-crecimiento de granos que tienen lugar

durante el tratamiento térmico, así como el cambio del tipo de conductividad de las muestras.

El cálculo de la concentración de portadores mayoritarios por el método de la capacitancia-voltaje, muestra una variación en el rango de 10^{14} - 10^{16} cm^{-3} . Un estimado de la magnitud de movilidad para una muestra recocida a 400°C durante 30 minutos, nos proporciona un valor aproximado de 3 cm^2/Vs .

Los resultados de las mediciones de transmitancia de películas recocidas durante 15 minutos en atmósfera de oxígeno en el rango de temperatura entre 300°C y 450°C indican una disminución de la magnitud del coeficiente de transmisión y un corrimiento del borde de absorción fundamental hacia longitudes de ondas mayores. Esto indica que en la medida que aumenta la temperatura disminuye la brecha de energía.

La caracterización estructural de las películas de CdTe depositadas por la técnica de sublimación en espacio cercano mostró que las películas presentan una estructura cúbica tipo zincblenda sin orientación preferencial con parámetros de red superiores a los parámetros de red de las muestras de polvo de CdTe. Para temperatura del sustrato de 570°C el parámetro de red es muy próximo al parámetro de red de las muestras libre de tensión. El tamaño de grano es superior a 1 μm para todos los casos analizados. La morfología de las películas presentan una fuerte dependencia de las temperaturas de depósito variando desde apariencia de coliflor hasta hexágonos columnares. La brecha de energía calculada a partir de los espectros de transmitancia y reflectancia fue de 1.46 eV. El análisis de composición por la técnica Auger muestra una composición uniforme de Cd y Te en todo el espesor de las muestras analizadas, con una concentración baja en oxígeno que aumenta en la superficie y en la interfase con el metal. La concentración de portadores medida por la técnica capacitiva arroja valores entre 10^{13} - 10^{15} cm^{-3} , la cual es un orden de magnitud inferior a la obtenida por la técnica del electrodeposición, la resistividad varió entre 8×10^4 y 5×10^6 $\Omega\text{-cm}$, la cual es por dos órdenes inferior a la obtenida por electrodeposición. La disminución de la resistividad está asociada a la disminución de la frontera de granos y por tanto a la disminución de estados de atrapamiento intragranular, siendo el tamaño de grano más de 15 veces superior al tamaño de granos de las películas preparadas por electrodeposición. El tratamiento postdepósito no afecta la estructura de las películas, no se observan cambios ópticos significativos después del tratamiento con cloruro de cadmio y

recocido a 400°C. Los mayores cambios observados en las películas pos-tratadas corresponden a una disminución de la resistividad de las mismas.

Se obtuvieron películas de CdS por baño químico de buena calidad, uniforme, adherente y heterogéneas. Se estudió la influencia del espesor en las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las películas de CdS. Las películas obtenidas presentan fase hexagonal y orientación preferencial en el plano (002). La variación de la brecha de energía con el espesor fue atribuida a la deformación de las películas y al aumento de la concentración de portadores. Por otra parte se analizó la dependencia de la resistividad en función del espesor de las películas, obteniéndose una disminución en más de dos ordenes de magnitud al variar el espesor desde 26 nm a 95 nm. El tratamiento de las películas de CdS con solución de CdCl_2 y recocido a altas temperaturas afecta las propiedades eléctricas y ópticas de las mismas. Existe un corrimiento del borde de absorción hacia longitudes de ondas más largas durante el tratamiento, por tanto un aumento de la brecha de energía, lo que puede estar asociado a una disminución del espesor del CdS y a una reestructuración de su microestructura. La disminución de la resistividad y una fotorespuesta que no muestra indicios de centros de atrapamientos es una demostración de la influencia positiva del tratamiento post-depósito en el mejoramiento de las propiedades ópticas y eléctricas de las películas de CdS.

CAPÍTULO 5. CARACTERIZACION DE INTERFASES Y DISPOSITIVOS.

5.1 Introducción.

El presente capítulo está dedicado a la caracterización de la interfase CdTe/CdS y de los dispositivos elaborados a partir de esta interfase. Debido a que el CdTe fue depositado por las técnicas de electrodeposición y la de sublimación en espacio cercano, se prepararon dos tipos de interfases y por ende dos tipos de dispositivos. Los mejores resultados en cuanto a propiedades fotovoltaicas se obtuvieron para los dispositivos elaborados a partir del CSS-CdTe por tal motivo presentamos aquí una caracterización y análisis mucho más sistemático para este tipo de interfase que para el caso de los dispositivos preparados con el ED-CdTe. Así los dispositivos preparados fueron:

ED-CdTe/CdS, el CdTe es depositado por la técnica del electrodeposición y el CdS por baño químico.

CSS-CdTe/CdS, el CdTe es depositado por la técnica de sublimación en espacio cercano y el CdS por baño químico.

La primera parte del capítulo está dedicada a la caracterización de la interfase CdTe/CdS, la cual se realizó desde el punto de vista estructural, morfológico y de composición. La caracterización estructural se realizó utilizando rayos X, la caracterización morfológica con ayuda de un microscopio de barrido electrónico (SEM) y el análisis de composición se realizó utilizando la técnica Auger. Se enfatiza en el efecto de los tratamientos postdepósitos, siendo estos los principales generadores de cambios en el comportamiento opto-electrónico de los dispositivos construidos a partir de esta interfase. El esquema es el que sigue: los tratamientos postdepósitos traen consigo cambios estructurales, morfológicos y de composición y estos cambios afectan las propiedades ópticas y eléctricas de los dispositivos.

En la segunda parte del presente capítulo se analiza el comportamiento de los dispositivos preparados y tratados térmicamente en varias temperaturas en función de los parámetros fotovoltaicos. Utilizando las técnicas J-V, C-V y Fotorrespuesta espectral, se investiga el comportamiento de los dispositivos en función de la temperatura de recocido.

5.2 Preparación de las interfases y los dispositivos.

Para la preparación de las interfases utilizadas en la caracterización que presentamos en este capítulo, se utilizaron las técnicas y especificaciones contenidas en el capítulo 3 para el depósito de las películas de CdTe y CdS, así como las indicaciones para el tratamiento postdepósito presente también en el capítulo 3. Las películas de CdTe preparadas por las técnicas de electrodeposición y/o sublimación fueron tratadas en solución de CdCl_2 y recocidas en una atmósfera de aire durante varios tiempos y/o temperaturas. Un descapado en la superficie del CdTe pos-tratado, elimina estados de superficies, impurezas y óxidos producto de los tratamientos químicos y térmicos, este tratamiento químico se realizó con una solución de dicromato de potasio y una solución de bromo en metanol al 2%. Posteriormente se le depositó una capa de CdS en la superficie limpia del CdTe y se trataron térmicamente a diferentes temperaturas.

El procedimiento general para la obtención de la interfase es el siguiente:

1. Preparación de sustratos para el depósito del CdTe.
2. Depósito de la capa de CdTe.
3. Tratamiento con solución de CdCl_2 a altas temperaturas.
4. Descapado con una solución de bromo en metanol o dicromato de potasio.
5. Depósito del CdS por baño químico
6. Tratamiento con solución de CdCl_2 a altas temperaturas.

Los dispositivos son preparados depositando una capa de óxido transparente conductor (TCO) sobre la superficie del CdS en la interfase CSS-CdTe/CdS la cual se encuentra sobre un sustrato metálico. El TCO depositado sobre el CdS, en nuestro caso fue una película de ITO utilizando la técnica RF-Sputtering. Para el caso de la unión ED-CdTe/CdS, los dispositivos fueron preparados pintando una rejilla de plata en la superficie del CdS.

En el caso del depósito de CdTe por CSS, las películas depositadas contaban con un espesor de $8\text{ }\mu\text{m}$ a una temperatura de fuente de 670°C y a una temperatura del sustrato de 570°C , con tamaño de grano superior a los $2\text{ }\mu\text{m}$. La capa de CdS depositada en la superficie del CdTe fue de 100-200 nm de espesor aproximadamente.

En la figura 5.2.1 se muestra esquemáticamente los dispositivos elaborados a partir de los dos tipos de CdTe preparados.

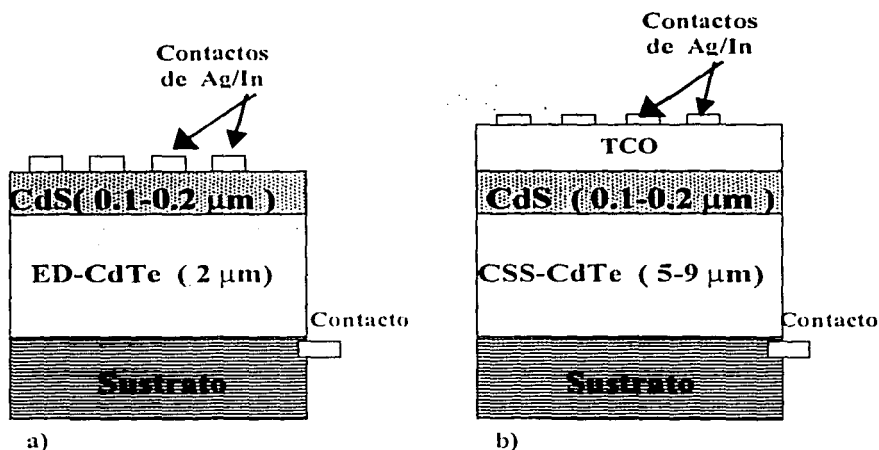


Figura 5.2.1. Esquemas de los dispositivos. a) dispositivo preparado con CdTe por electrodeposición, b) dispositivos preparados con CdTe por sublimación en espacio cercano.

5.3 Caracterización estructural.

5.3.1 Introducción.

El análisis de difracción de rayos X se llevó a cabo en el rango de 2θ desde 20 hasta 60 o desde 20 hasta 80 grados, que es el rango donde se encuentran los picos fundamentales tanto del CdS como del CdTe. El ángulo de incidencia fue de 1.5 grados, para garantizar que la mayor parte de la información obtenidas de los espectros de difracción fuera de la interfase.

5.3.2 Interfase ED-CdTe/CdS.

En la figura 5.3.1 se muestra el espectro de difracción de rayos X de la interfase ED-CdTe/CdS. Como se puede observar de la figura 5.3.1, en el espectro aparecen varios picos correspondiente al CdS y al CdTe. Como se analizó en capítulos anteriores, el CdS puede

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ser depositado en dos fases cristalinas: fase hexagonal (wurtzita) y fase cúbica (zincblenda), siendo posible que el CdS crezca en las dos modificaciones.

El CdS depositado tiene una fuerte orientación preferencial en la dirección (002) o (111) como se observa en la figura. La ausencia casi total de los picos de la fase hexagonal (100) y (101) nos indica que la deposición del CdS en el CdTe electrodepositado presenta en su mayoría la fase cúbica.

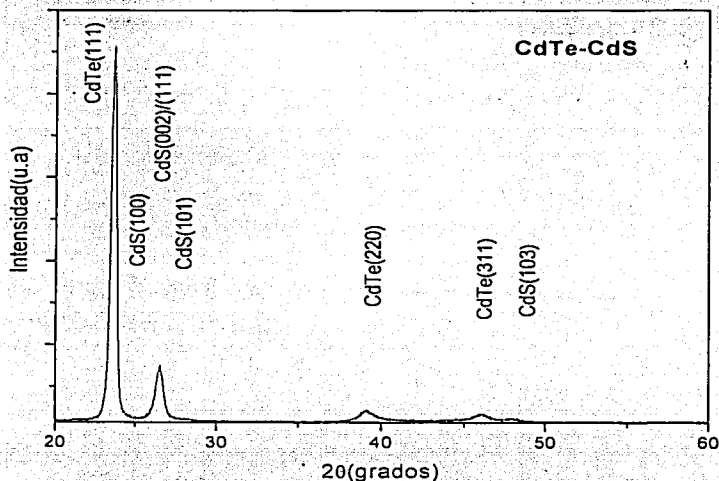


Figura 5.3.1. Espectro de difracción de rayos X de la interfase ED-CdTe/CdS.

Este es un ejemplo de la influencia del sustrato en las propiedades estructurales de las películas que depositamos. Generalmente bajo las condiciones de depósito utilizadas para el CdS [1], en sustratos con estructura amorfa y/o cristalina, siempre las películas presentaron la fase hexagonal. En este caso específico el CdS se deposita sobre el ED-CdTe, el cual tiene una fuerte orientación preferencial en la dirección $\langle 111 \rangle$ y de cierta forma pensamos que hubo una continuidad en la estructura cristalina del sustrato (cúbica zincblenda).

5.3.3 Interfase CSS-CdTe/CdS.

En la figura 5.3.2 se presenta el espectro de difracción de la interfase CSS-CdTe/CdS. Los aspectos distintivos que diferencian esta interfase de la anterior están relacionados con

ancho de los picos del CdTe a la mitad de la altura (relacionado con el tamaño de granos) y con la estructura cristalina del CdS. En el caso del CdTe depositado por electrodeposición el tamaño de granos es menor que el tamaño de granos de las películas elaboradas por CSS. Al parecer el CdS depositado sobre el ED-CdTe presenta una estructura cristalina cúbica (zincblenda) o una mezcla de las dos estructuras (cúbica y hexagonal), con una fuerte orientación preferencial del pico (002)/(111) como se señaló anteriormente. Sin embargo para el caso del CdS depositado sobre el CSS-CdTe, presenta una clara estructura cristalina hexagonal (wurtzita) con orientación preferencial en la dirección (002).

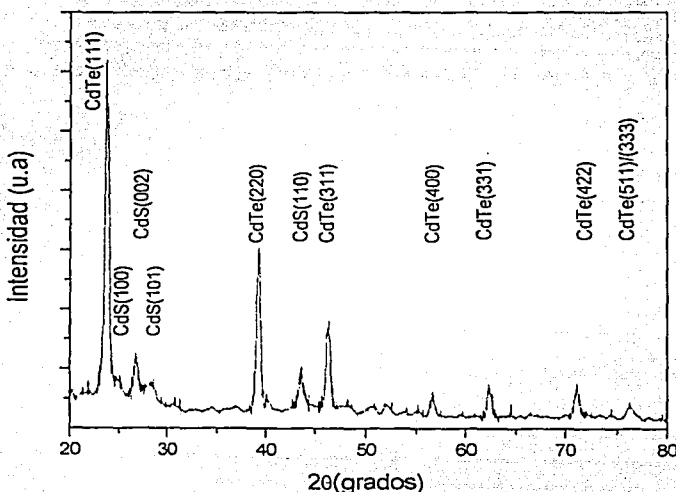


Figura 5.3.2. Espectro de difracción de rayos X de la interfase CSS-CdTe/CdS.

5.3.3.1 Efecto del tratamiento térmico.

El efecto del tratamiento térmico en las propiedades estructurales de la interfaz, fue investigado para el rango de temperatura entre 300°C y 450°C en un ambiente de oxígeno (aire seco). La figura 5.3.3 muestra los difractogramas de rayos X de la interfaz CSS-CdTe/CdS sin tratamiento térmico (muestra virgen) y con tratamiento térmico. Como puede observarse de los difractogramas presentes en la figura 5.3.3, los cambios más

significativos se observan para temperaturas superiores a los 380°C, donde la intensidad relativa de los picos del CdS disminuye y aparecen picos de óxidos de cadmio.

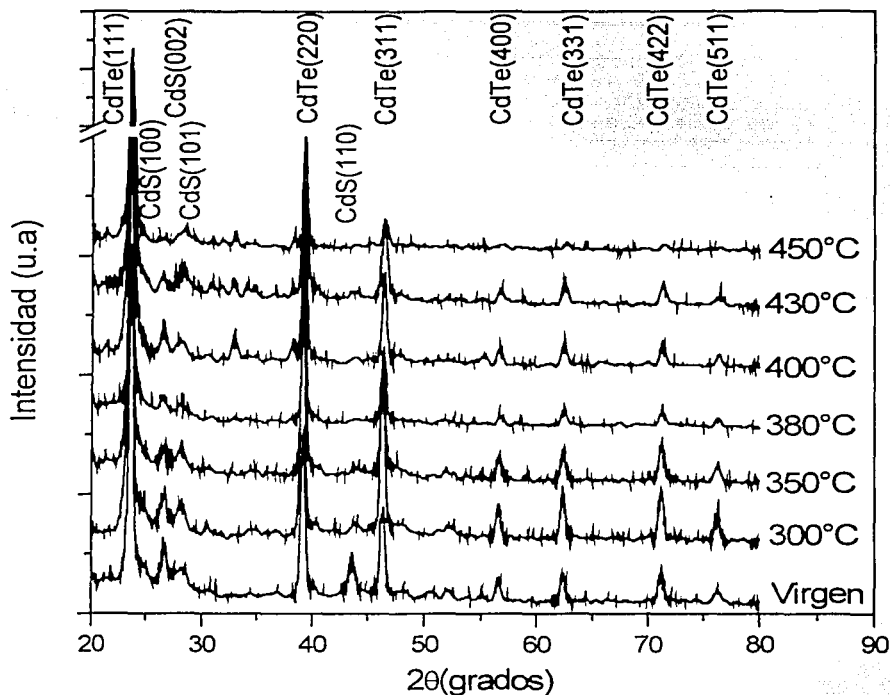
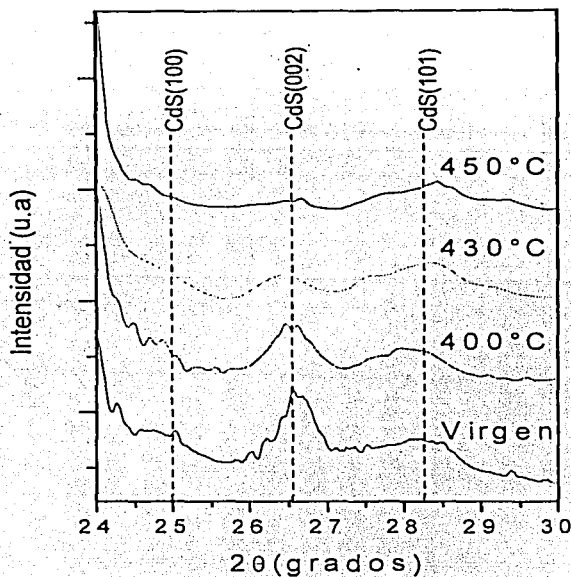


Figura 5.3.3. Difractogramas típicos de la heterounión CSS-CdTe/CdS, formada y tratada térmicamente.

La evolución de los picos (100), (002) y (101) del CdS depositado sobre la película de CdTe con los tratamientos térmicos a diferentes temperaturas se presenta en la figura 5.3.4. De la gráfica podemos observar que existe una disminución en la intensidad del pico principal (002) y un aumento de la intensidad relativa del pico (101), lo cual es un indicativo de un cambio en la orientación preferencial en la película de CdS. Por otra parte

se observa un corrimiento hacia la derecha del pico (101), lo que se traduce en un cambio de su parámetro de red.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 5.3.4. Patrón de difracción para los picos (100), (002) y (101) del CdS depositado sobre el CSS-CdTe. Las líneas discontinuas representan la posición de los picos de la carta

En la figura 5.3.5 se presenta la evolución del pico (511) del CdTe con los tratamientos térmicos, este plano de reflexión fue seleccionado porque es del orden de textura del pico (111) y es suficientemente grande para dar una buena resolución instrumental y baja asimetría. El corrimiento del pico hacia la derecha corresponde a un cambio en el parámetro de red (disminución del esfuerzo interplanar) con los tratamientos térmicos. Por otra parte si comparamos el pico de la muestra virgen con la tratada a 400 °C, o a 450 °C, observamos una disminución en el ancho del pico lo cual indica también una disminución del esfuerzo inhomogéneo con los tratamientos térmicos, este comportamiento ya ha sido reportado [2]. La presencia de un pico extra es debido básicamente a la formación de la fase

$\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$ en la película a elevada temperatura [2], aunque cabe la posibilidad de que este pico exista desde la formación de la interfase.

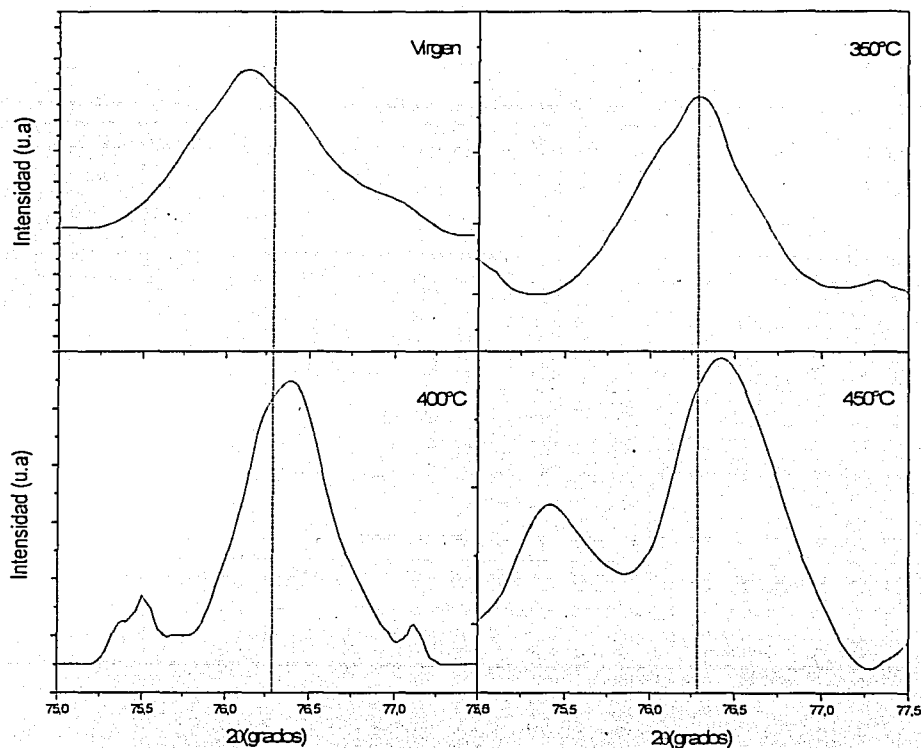


Figura 5.3.5. Patrón de difracción del pico (511) del CdTe depositado en acero inoxidable por CSS y al cual se le depositó una película de CdS por baño químico. La línea punteada es la posición del pico de una muestra libre de tensión.

En la figura 5.3.6 se presenta la evolución del pico (220) del CdTe con la temperatura. Se observa un comportamiento similar al caso del corrimiento hacia la derecha del pico (511) analizado anteriormente. Otro aspecto distintivo observado en la generalidad de los

picos es la división de los picos en dos, lo cual está asociado a la presencia de la fase $\text{CdTe}_{x-y}\text{S}_x$ o la $\text{CdS}_{1-y}\text{Te}_y$.

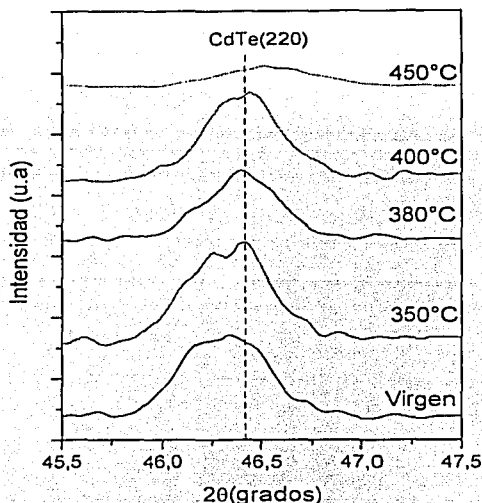


Figura 5.3.6. Variación del patrón de difracción para el pico (220) del CdTe, depositado por CSS.

Los parámetros de red del CdTe y del CdS fueron determinados por la conocida relación de Nelson-Taylor[3,4]. En la figuras 5.3.7, se presentan la dependencia de los parámetros de red para el CdTe presente en la unión CSS-CdTe/CdS y a modo de comparación se presenta en la misma figura el parámetro de red para muestras de CSS-CdTe post-tratadas en condiciones similares a la de la unión.

En el caso del parámetro de red del CdTe perteneciente a la unión se observa una disminución en la medida que aumenta la temperatura de recocido. El parámetro inicial corresponde a la muestra sin tratamiento térmico (la temperatura de 90°C en la cual inicia, es la temperatura a la cual se deposita el CdS). En el caso del CdTe al cual solamente se le realizaron tratamientos post-depositos, no se observan cambios significativos del parámetro de red, lo cual indica que no hubo cambios estructurales según este método de análisis. Por lo tanto los cambios observados durante el tratamiento térmico en la unión no corresponden

al CdTe por separado, sino al CdTe presente en la unión y posiblemente está disminución en el parámetro a sea el resultado de la interdifusión del CdTe y el CdS

En las figuras 5.3.8 y 5.3.9, se presentan la dependencia de los parámetros de red a y c con la temperatura de recocido para el CdS.

En el caso de los parámetros de red relativo al CdS, el parámetro a tiende a aumentar, mientras que el parámetro c la tendencia es a la disminución de su valor en la medida que aumenta la temperatura. En general los cambios más pronunciados tienen lugar a partir de los 400°C.

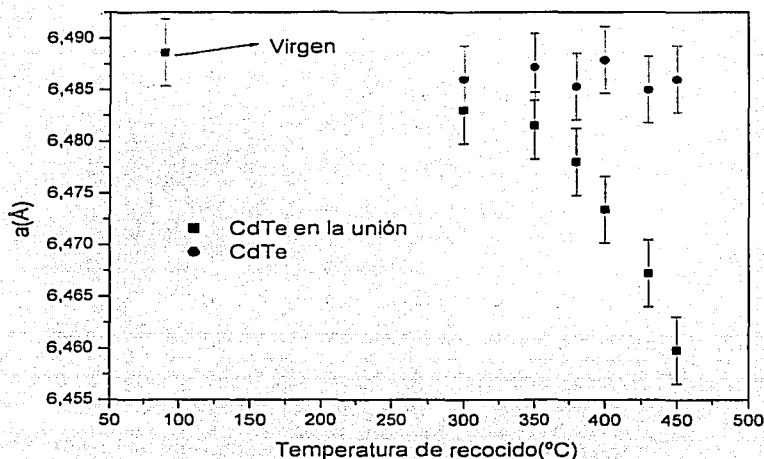


Figura 5.3.7. Variación del parámetro de red del CdTe con el tratamiento térmico para el CdTe en la unión con el CdS y para el CdTe al cual se le realizó tratamiento térmico.

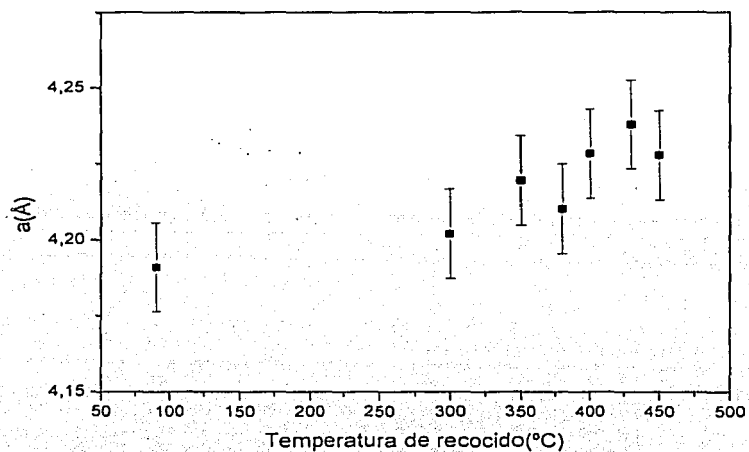


Figura 5.3.8. Variación del parámetro de red a del CdS con el tratamiento térmico.

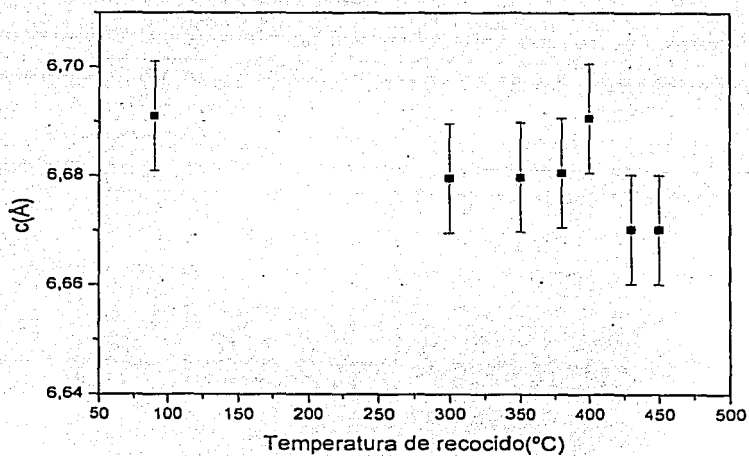


Figura 5.3.9. Variación del parámetro de red c del CdS con el tratamiento térmico.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El cambio en los parámetros de red está asociado al proceso de interdifusión en la interfase, lo que permite una disminución del desacople de los parámetros de red del CdTe y del CdS. La variación es más pronunciada a partir de los 400°C, donde suponemos se incrementa el proceso interdifusivo del S hacia el CdTe y del Te hacia el CdS, formándose de esta manera los compuestos ternarios $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$ y $\text{CdS}_{1-y}\text{Te}_y$ en las fronteras con el CdTe y el CdS respectivamente. Otra posible explicación en la variación del parámetro de red es la variación en la composición de la capa de CdS, durante el proceso térmico posdepósito, producto a la sublimación del azufre.

5.4 Caracterización morfológica.

En la figura 5.4.1, se presenta una imagen de la superficie de la unión virgen CSS-CdTe/CdS, en la figura 5.4.2 se presenta la imagen de la superficie de la CSS-CdTe/CdS recocida a 430°C durante 30 minutos en una atmósfera de aire seco, previo tratamiento con CdCl_2 .

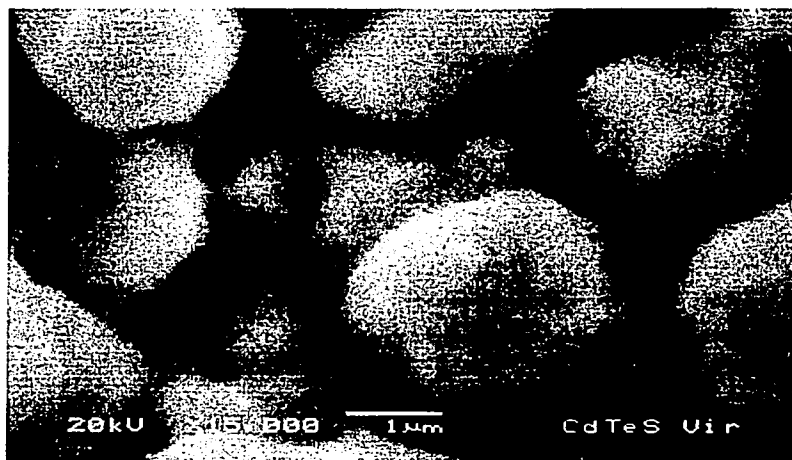
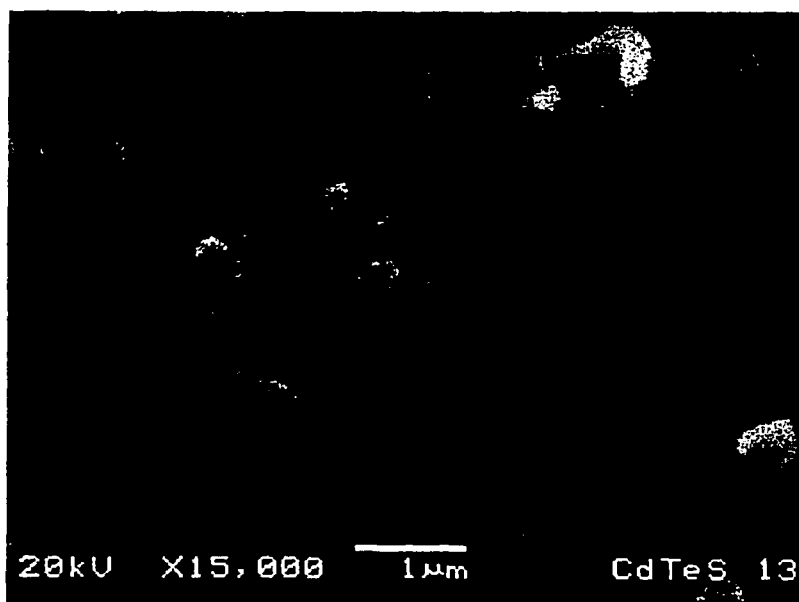


Figura 5.4.1. Vista superior del CdS en la interfase CSS-CdTe/CdS, virgen (sin tratamiento térmico).

Los restos de CdCl_2 , sobre la superficie de la unión fueron removidos con agua desionizada antes de su caracterización por rayos X.

En la imagen de la muestra no recocida (virgen) no hay una definición clara de los granos de CdS en la superficie del CdTe, la cual tiene grandes tamaños de granos de CdTe como se aprecia en la figura. El hecho de que los granos del CdS no son observado en la superficie del CdTe, está relacionado con espesor del CdS y su pequeño tamaño de granos [5]. Durante el proceso de recocido es notable el crecimiento del tamaño de granos del CdS. Aunque se pueden apreciar las fronteras que dividen los granos de CdTe por debajo de la superficie del CdS, este último ocupa toda la superficie del CdTe.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 5.4.2. Vista superior del CdS en la interfase CSS-CdTe/CdS recocida a 430°C durante 30 minutos.

En la figura 5.4.3 se presenta la sección transversal de la interfase CSS-CdTe/CdS recocida a 400°C durante 30 minutos. En la figura 5.4.3-A se ^{muestra} los límites del CdTe y el CdS en la unión. En el caso del inciso B, se aprecian los defectos estructurales vistos de perfil, así como parte de la superficie. Un aspecto distintivo a señalar del análisis morfológico es que la superficie del CSS-CdTe es rugosa y por tanto se tiene una interfase rugosa.

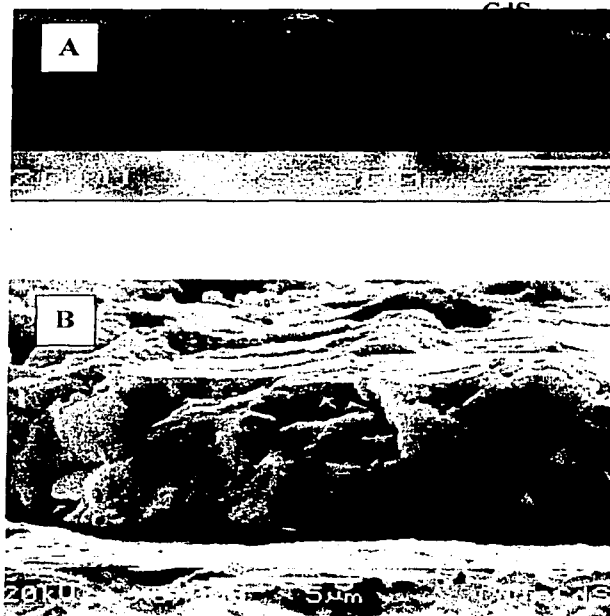


Figura 5.4.3. Sección transversal de la unión CSS-CdTe/CdS recocida a 400°C durante 30 minutos..

5.5 Análisis Auger

5.5.1 Introducción

Durante el proceso de fabricación de la celda solar de heterounión CdTe/CdS un paso decisivo lo constituye el tratamiento con CdCl_2 y el recocido a altas temperaturas (350°C - 450°C) en oxígeno [6-8]. Estos tratamientos promueven la recrystalización, el crecimiento de granos, la difusión entre el CdS y el CdTe, intensifica la conductividad tipo p del CdTe y ayuda a pasivar los defectos presentes en la interfase [9,10]. La cuantificación de la interdifusión entre el CdTe y el CdS durante los tratamientos postdepósitos es crítico para la comprensión de la relación entre el proceso de elaboración y el funcionamiento de los dispositivos. La composición de S y Te en ambas caras de la interfase depende del equilibrio químico a la temperatura del proceso, el tiempo de tratamiento, la distribución de los granos y la densidad de defectos cristalográficos del material.

Brian E. McCandless y colaboradores [11] reportan que la absorción óptica en el CdS y el $\text{CdS}_{1-y}\text{Te}_y$ limita la corriente generada por la luz con longitud de onda por debajo de los 550 nm. La corriente máxima generada se obtiene para películas de CdS de poco grosor. Sin embargo las películas con un espesor inferior a los 100 nm es muy propensa a las discontinuidades.

Una discontinuidad en las película de CdS con un espesor menor a los 100 nm producen una unión paralela entre el CdTe y el óxido transparente conductor (TCO) lo cual limita el voltaje de circuito abierto [12]. Un proceso de alta temperatura promueve la interdifusión, lo cual reduce el espesor de la película de CdS, esperando una transformación de una estructura planar inicialmente a una tridimensional relativa a la distribución del S y al Te. En general los factores que afectan la difusión del CdS en el CdTe son:

1. Proceso de depósito del CdTe
2. Proceso de depósito del CdS
3. Tratamiento postdepósito de la interfaz CdTe/CdS.

Según un estudio [13] de difusión del S en la heterounión policristalina de CdS/CdTe, encuentran que la fronteras de granos significativamente ayudan la difusión de S en la capa de CdTe cuando el CdTe es crecido sin la presencia de oxígeno, es decir, que el S difunde más fácilmente a lo largo de los límites de grano que en los granos. Sin embargo, los

límites de granos no permiten la difusión de S en CdTe cuando es crecido en presencia de oxígeno. Ellos sugieren la probable formación de enlaces Cd-O en los límites de grano que son resistente a la difusión de S.

La difusión del Te en la capa de CdS produce el compuesto, $\text{CdS}_{1-y}\text{Te}_y$ con estructura hexagonal del tipo wurtzite y una brecha de energía inferior a la del CdS. Así, se ha observado que la difusión de Te en la capa ventana disminuye la J_{sc} del dispositivo. De manera análoga la difusión de S en CdTe da lugar al compuesto $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$ de estructura zincblenda y con brecha de energía inferior a la del CdTe. El efecto de la formación de este compuesto en el comportamiento de los dispositivos es difícil de estimar. Una correlación entre el V_{oc} y la intensificación de la interdifusión ha sido confirmado [14].

Una disminución de la brecha de energía resultaría en una disminución del V_{oc} y en un aumento del J_{sc} , pero en un mejor acople entre los parámetro de red del CdS y del CdTe y por consiguiente en una reducción de los estados interfaciales lo que aumentaría el V_{oc} por una reducción de la J_0 .

La importancia del proceso del interdifusión dependerá claramente de la composición de las aleaciones formada. Si el proceso de difusión se produjera por mucho tiempo, la capa ventana contendría el límite de solubilidad de Te en el CdS, si la capa de CdS es suficientemente gruesa, la capa absorbente contendría el límite de solubilidad del S en el CdTe.

En el presente trabajo se hace un estudio del perfil de composición de uniones tratadas con CdCl_2 y recocida a diferentes temperatura, utilizando la técnica de espectroscopia Auger.

Las uniones utilizadas para el estudio de su composición en la interfase, fueron preparadas sobre láminas metálicas de acero inoxidable, siguiendo el siguiente procedimiento: una película de CdTe de espesor aproximado a 5 μm fue depositada en la superficie del acero inoxidable por la técnica de sublimación en espacio cercano, posteriormente fue tratada con una solución saturada de CdCl_2 , seguidamente se realizó un descapado a la superficie del CdTe para posteriormente depositar una película de CdS de 0.2 μm de espesor aproximadamente por la técnica de baño químico, finalmente las películas fueron horneada en aire seco durante 30 minutos a las temperaturas de 350, 380, 400, 430 y 450°C.

Los perfiles de composición química de las muestras se realizaron con ayuda de la técnica Auger (AES) con un equipo JAMP-7800 (JEOL), con una presión base de 2×10^{-9} Torr. En

el análisis de perfil de profundidad la intensidad de cada región de interés (ROI) del espectro se define como la intensidad pico a pico del espectro diferencial. Estas intensidades para cada ROI se van desplegando con cada ciclo erosión-medición y a este espectro se le conoce como perfil de profundidad. La señal AES fue obtenida en modo diferencial usando un haz de electrones. Los parámetros del haz primario de electrones fueron: 3 keV de energía y 0.2 μ A de corriente. La muestra se inclino 55° con respecto a la normal de la superficie. Los perfiles de profundidad AES se obtuvieron con un haz de Ar+ de 3keV de energía y una corriente de 20 mA.

La concentración atómica de los elementos es dada por la siguiente formula [15]:

$$C_x = \frac{\frac{I_x}{S_x}}{\sum_i \frac{I_i}{S_i}} \quad 5.5.1$$

Donde la suma se realiza a todos los elementos de la muestra, I_x es la densidad de corriente Auger del elemento desconocido y S_x es la sensibilidad relativa de los elementos.

En el caso del CdTe-CdS, las sensibilidades usadas fueron $S_{Cd}=1$, $S_{Te}=0.7$ y $S_S=0.8$ [11].

5.5.2 Efecto de la temperatura de recocido en el perfil de composición de la interfase CdTe/CdS.

En las figuras 5.5.1, 5.5.2, 5.5.3, 5.5.4, 5.5.5 y 5.5.6 se presentan los perfiles de concentración atómica relativa en la interfaz CdTe/CdS para una muestra sin tratamientos térmicos (muestra virgen) y tratadas en ambiente de oxígeno, previo tratamiento con solución de $CdCl_2$ a las temperaturas de 350, 380, 400, 430 y 450°C. De las figuras antes mencionadas se puede observar como cambian respecto a la profundidad, las concentraciones de Cd, Te y S. Para el caso de la muestra virgen y las tratadas a 350 y 380°C, prácticamente no experimentan cambios significativos. Aunque ya a los 380°C se observan cambios en los perfiles de concentración, los cambios más significativos se producen para valores de temperatura superior a los 380°C, es decir 400, 430 y 450°C. El azufre de la superficie comienza a sublimarse y al parecer el ulterior desarrollo del proceso difusivo es controlado por esta sublimación. Al perderse azufre de la superficie del CdS, el Te que se encuentra próximo a la película de CdS, comienza a difundir hacia el CdS y el S que se encuentra próximo a la película de CdTe incrementa su difusión probablemente

ocupando los sitios que deja el Te en su recorrido en dirección a la superficie del CdS. Este proceso se hace más pronunciado en la medida que aumenta la temperatura de recocido de las muestras.

En la figura 5.5.1 que muestra el perfil de profundidad Auger de la muestra sin tratamiento térmico (virgen), la difusión del azufre hacia el interior del CdTe está presente, sin embargo la concentración de Te descende rápidamente en la interfase a diferencia del S. Las líneas punteadas representan aproximadamente los límites de la interfase.

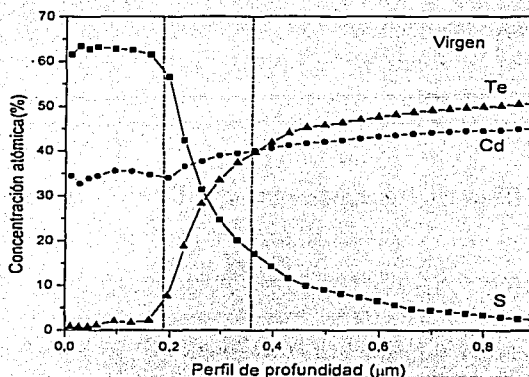


Figura 5.5.1. Perfil de profundidad Auger. Muestra sin tratamiento térmico (virgen).

En la figura 5.5.2 aunque no se observa una pérdida de S, si se observa un aumento de la zona de interfase, producido por la difusión presente a la temperatura de 350°C.

La interfase recocida a 380°C muestra ya una pérdida de S en la superficie del CdS y un incremento del Te en la superficie. El ancho de la interfase aumenta y por lo tanto tiene lugar un aumento de la región de $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$.

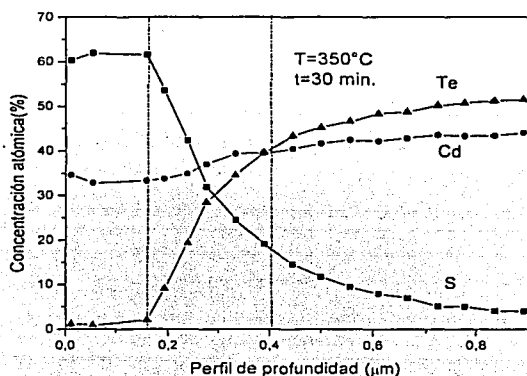


Figura 5.5.2. Perfil de profundidad Auger. Muestra recocida en aire a 350°C durante 30 minutos.

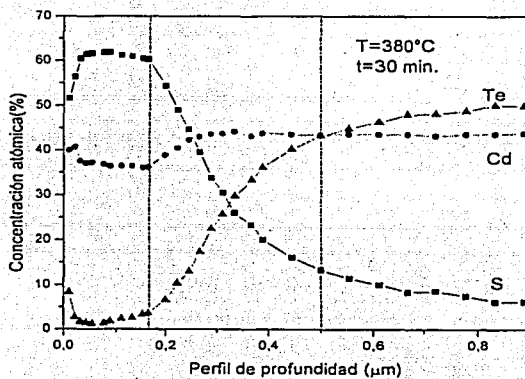


Figura 5.5.3. Perfil de profundidad Auger. Muestra recocida en aire a 380°C durante 30 minutos.

A partir de los 400°C la concentración de azufre en la superficie se hace inferior a la concentración de Cd, teniendo un máximo de concentración (C_s^{max}) que se desplaza hacia el interior de la interfase en la medida que aumenta la temperatura. El Te sin embargo va

ocupando los sitios que deja el S, de tal manera que donde la concentración de azufre es máxima la concentración de Te es mínima (C_{Te}^{min}), así en la superficie del CdS para la temperatura de recocido de 450 °C (figura 5.5.6), la concentración de Te supera la concentración de azufre. Estos cambios bruscos en la interfase es debido a la presencia de dos fenómenos que tienen lugar durante el recocido: la sublimación de parte del material, fundamentalmente el azufre y la difusión.

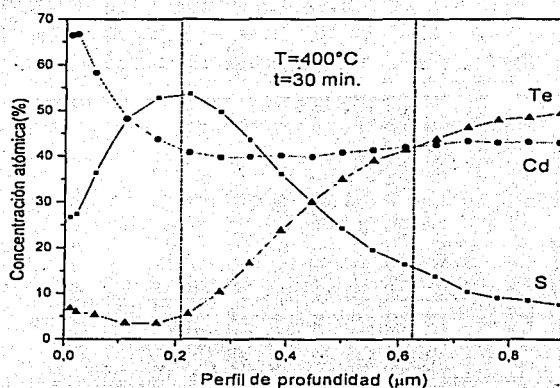


Figura 5.5.4. Perfil de profundidad Auger. Muestra recocida en aire a 400°C durante 30 minutos.

A los 430°C (figura 5.5.5) de recocido durante 30 minutos el ancho de la interfase supera las 0.7μm de espesor. El límite con el CdS de la interfase se va desplazando (máximo de concentración de azufre).

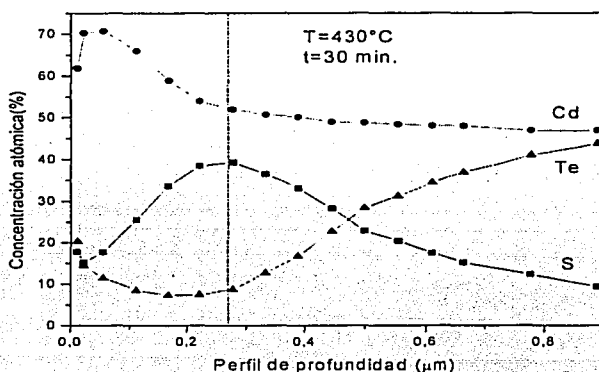


Figura 5.5.5. Perfil de profundidad Auger. Muestra recocida en aire a 430°C durante 30 minutos.

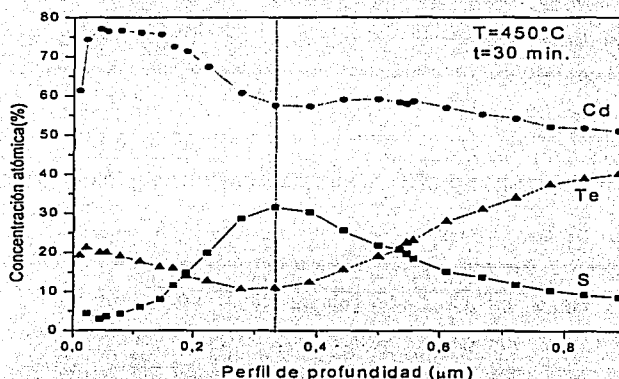


Figura 5.5.6. Perfil de profundidad Auger. Muestra recocida en aire a 450°C durante 30 minutos.

En la figura 5.5.7 aparece la razón de Cd con el anión (Te+S) en los dos lados de la interfase a partir de la superficie del CdS. El incremento de esta razón en la parte del CdS con los tratamientos térmicos sugiere un déficit del anión (Te+S), lo que está directamente relacionado con los procesos difusivos en la interfaz y la sublimación del azufre. Esto puede hacer posible la formación de defectos del tipo Cl-s y O_{2-s} [7].

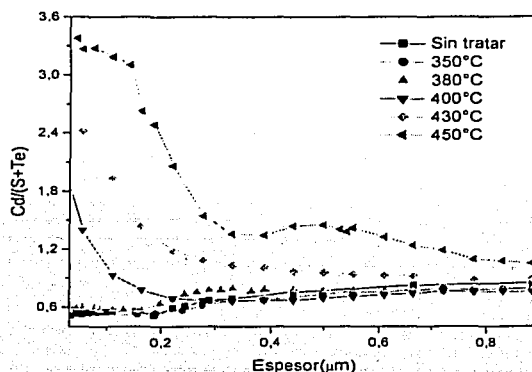
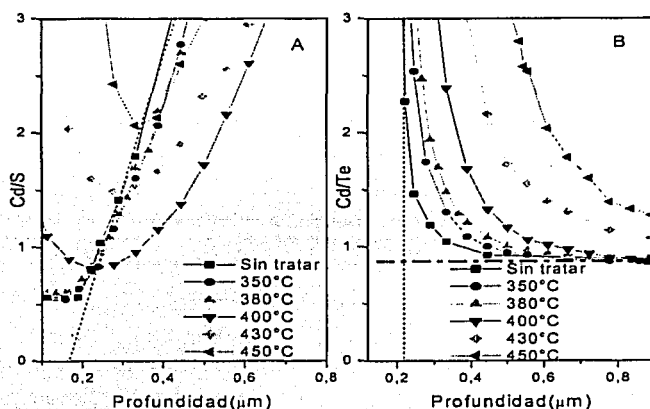


Figura 5.5.7. Variación de la relación $Cd/(S+Te)$ en ambos lados de la interfase $CdS/CdTe$.

En la figura 5.5.8 se muestra la variación de las razones Cd/S y Cd/Te para ambos lados de la interfase $CdTe/CdS$. La interfase se encuentra alrededor de los $0.2 \mu m$ hacia el interior a partir de la superficie del CdS . Un análisis por separado de las razones Cd/S y Cd/Te nos revelan detalles interesantes. Para las muestras virgen y las tratadas a $350^\circ C$ y $380^\circ C$, la variación de Cd/Te con la profundidad, próxima a la interfase es una línea recta perpendicular al eje de coordenada (línea punteada). Para las muestras virgen y las tratadas a $350^\circ C$ y $380^\circ C$, la variación de Cd/S respecto al espesor, próxima a la interfase es una línea recta con cierto ángulo de inclinación respecto a la normal con el eje x (línea punteada). Esta asimetría entre las dos relaciones de concentración está relacionada con diferentes grados de difusión del Te y del S . El origen de la pendiente en la gráfica de variación del Cd/S puede ser debido a una difusión mayor del azufre con respecto al Te , lo cual es evidente de la figura 5.5.1, que mientras que la concentración de Te es prácticamente cero en la capa de CdS , existente una cantidad importante de S en la parte del $CdTe$. Para temperaturas superiores a los $400^\circ C$, en la relación Cd/S se observan cambios significativos asociados con un aumento de la difusión, por una parte el mínimo valor de esta relación tiende a aumentar hasta alcanzar un valor superior a 2 para la muestra recocida a $450^\circ C$, por otra parte en la relación Cd/Te se observa una tendencia a aumentar su valor con la temperatura de recocido.



TEJOS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 5.5.8. Variación con la temperatura y el perfil de profundidad de la razón Cd/S (A) y Cd/Te (B) en la interfase CdS/CdTe. La línea punteada paralela al eje X es el límite inferior de la relación Cd/Te presente en el CdTe. Las líneas que cortan el eje X son los límites de las fronteras de la interfase son las pendientes de las relaciones Cd/S y Cd/Te.

Las relaciones de concentraciones mínimas para ambos lados de la interfases son diferentes inicialmente $(\text{Cd/S})_{\min} < (\text{Cd/Te})_{\min}$, siendo en un inicio $(\text{Cd/S})_{\min} \approx 0.5$ y $(\text{Cd/Te})_{\min} \approx 1$, en la medida que aumenta la temperatura de recocido la relación $(\text{Cd/S})_{\min} > (\text{Cd/Te})_{\min}$. Para la temperatura de recocido de 400°C, $(\text{Cd/S})_{\min} \approx (\text{Cd/Te})_{\min} \approx 1$, es precisamente a esta relación de concentración donde los dispositivos presentan las mejores características fotovoltaicas.

La variación del ancho de la interfase con la temperatura de recocido se presenta en la figura 5.5.9. El ancho de la interfase fue estimada por la diferencia entre los puntos en el eje X, donde la relación Cd/S y Cd/Te presentan un rápido crecimiento. La presencia de dos zonas bien definidas para el cambio del ancho de la interfase se ubican para el rango de temperatura hasta 380°C (primera zona) y la segunda zona se encuentra para temperaturas superiores a los 380°C. En la primera zona la variación del espesor de la interfase es lento, sin embargo para la segunda zona aparece un rápido incremento con el aumento de la temperatura.

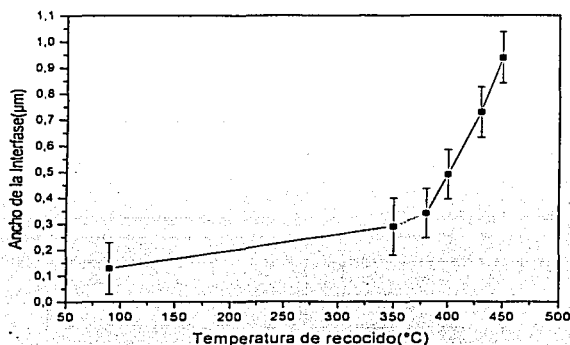


Figura 5.5.9. Variación del ancho de la interfase con la temperatura de recocido.

En la figura 5.5.10 se presenta un perfil de profundidad de la variación con la temperatura de recocido de la fracción de azufre $x = [S]/([S] + [Te])$ contenida en la interfase. Inicialmente y hasta la temperatura de recocido de 380°C la fracción de azufre en la capa de CdS es alrededor de $x \approx 1$, descendiendo rápidamente hacia el interior de la interfase. Para la muestra sin tratamiento y las tratadas a 350 y 380°C no se observan cambios significativos, aunque si un ligero incremento del valor de x hacia al CdTe con el aumento de la temperatura debido al proceso de difusión activado en este rango de temperaturas. En el caso de las muestras tratadas a temperaturas superiores a los 380°C, es decir a 400, 430 y 450°C se observa un incremento significativo de la fracción x hacia el interior del CdTe, unido a una disminución en la superficie del CdS. Es apreciable dos ramas bien definidas de variación de x , una primera rama para las temperaturas hasta 380°C y otra para temperaturas superiores a 380°C. Esto podría ser una confirmación de lo dicho anteriormente de la activación de al menos dos mecanismos difusivos (uno de baja temperatura y el otro de alta). Esta variación de x en la interfase sobre todo en la superficie del CdS afecta la brecha de energía de la capa ventana y por ende la respuesta espectral de los dispositivos fotovoltaicos. Una posible solución a este problema puede ser un descapado de la superficie, lo que restablecería un alto valor de la fracción superficial de azufre. Otra solución a este problema sería la deposición de otra capa de CdS.

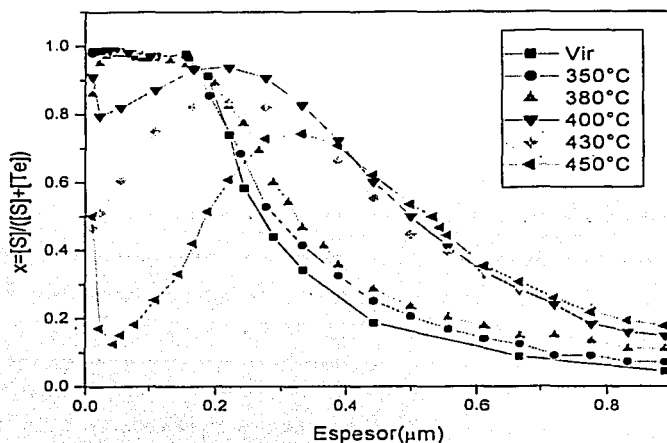


Figura 5.5.10. Variación de la fracción de azufre $x=[S]/([S]+[Te])$, presente en la interfase con la temperatura de recocido.

Los máximos en la fracción de azufre $x^{\max}$, observados a partir de la temperatura de recocido de 400°C, van disminuyendo y aparece un corrimiento hacia el interior de la interfase, lo cual significa que la concentración relativa máxima de azufre disminuye, aumentando la concentración relativa de Te y que hay un corrimiento de la interfase hacia el CdTe.

5.5.3 Coeficiente de difusión y energía de activación.

Para el análisis de los procesos de difusión en los sólidos generalmente se utilizan las soluciones de la segunda ley de Fick [16] para el caso unidimensional, con las condiciones iniciales y de frontera para el problema que se analice.

Existen dos soluciones comúnmente utilizadas en los procesos de difusión: la difusión desde una fuente constante y la difusión desde una fuente no constante.

La difusión desde una fuente constante presupone que la sustancia que se difunde llega a un cuerpo semiinfinito a través del plano $x=0$, con una concentración superficial C_0 constante. La solución para este caso está dada por la función de error complementaria

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad 5.5.2$$

donde **erfc** es la forma abreviada de la función de errores (**1-erf**). Así la distribución de la concentración viene dada por la concentración inicial C_0 , el coeficiente de difusión D y el tiempo de difusión t .

En el caso de la difusión desde una fuente no constante de grosor h , ubicada en la superficie $x=0$ en un cuerpo semiinfinito, tiene una diferencia esencial respecto al caso anterior que consiste en que la fuente de la sustancia que se difunde está constituida por una cantidad finita y no infinita como en el primer caso. La solución de la ecuación de Fick [16] es:

$$C(x, t) = \frac{Q_0}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad 5.5.3$$

Donde $Q_0 = C_0 h$ es la cantidad inicial de sustancia que hay en la capa.

Por las particularidades de nuestros experimentos están presente los dos casos analizados anteriormente. El análisis del perfil de concentraciones de los elementos S, Cd y Te nos sugiere la existencia de dos regiones de difusión la “baja temperatura” que comprende las temperaturas menores a 400°C y la región de “alta temperatura”, para las temperaturas superiores a los 400°C en la cual está el proceso de sublimación del S, llegando a ser predominante en este intervalo de temperaturas. Este proceso de sublimación de S trae como consecuencia sitios libres en el CdS, donde se encontraba el S y que son ocupado por el Te procedente del CdTe. El proceso de interdifusión se incrementa porque el S próximo a la frontera con el CdTe difunde hacia el CdTe y el Te difunde hacia el CdS.

Para el cálculo de los coeficientes de difusión y la energía de activación en el proceso difusivo del S en el CdTe se emplearon las ecuaciones 5.5.2 y 5.5.3, la primera para el caso de las muestras recocidas a hasta 380°C y la segunda para las muestras recocidas a 400 , 430 y 450°C . Los mejores resultados del ajuste del perfil de composición de azufre para cada temperatura tuvo lugar para una serie de cuatro funciones de error complementaria y cuatro funciones de Gauss. El resultado de la variación del logaritmo de los coeficientes de difusión obtenidos se encuentra representado en la figura 5.5.11.

La dependencia de los coeficientes de difusión del azufre está determinada por la relación de Arrhenius,

$$D(T) = D_0 e^{\frac{-E_a}{kT}} \quad 5.5.4$$

donde D_0 es el factor de frecuencia, E_a es la energía de activación del proceso, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta.

Cada una de las funciones utilizadas en el ajuste tiene su coeficiente de difusión, en nuestro caso particular que se ajustó con cuatro funciones de error complementarias y cuatro funciones de Gauss, se obtuvieron cuatro coeficientes de difusión para cada temperatura de recocido. Esto significa que el proceso de difusión del azufre está gobernado por cuatro mecanismo.

La expresión general de la dependencia del coeficiente de difusión está dada por:

$$D = D_1 + D_2 + D_3 + D_4 \quad 5.5.5$$

donde:

$$D_1 = (9 \pm 1.2) 10^{-6} e^{\frac{-1.04 \pm 0.15}{kT}} \quad 5.5.6$$

$$D_2 = (3.4 \pm 0.6) 10^{-10} e^{\frac{-0.41 \pm 0.14}{kT}} \quad 5.5.7$$

$$D_3 = (3.55 \pm 0.4) 10^{-7} e^{\frac{-0.80 \pm 0.12}{kT}} \quad 5.5.8$$

$$D_4 = (1.25 \pm 0.3) 10^{-11} e^{\frac{-0.16 \pm 0.05}{kT}} \quad 5.5.9$$

Siguiendo el mismo procedimiento para la determinación de los coeficientes de difusión del S en el CdTe, se determinó el coeficiente de difusión del Te en la capa de CdS, siendo este igual a,

$$D = (2 \pm 0.2) 10^{-7} e^{\frac{-0.85 \pm 0.2}{kT}} \quad 5.5.10$$

Teniendo en cuenta que la concentración de azufre en la superficie es proporcional a la cantidad de azufre contenida en esa superficie se determinó mediante la relación de Arrhenius, la energía de activación de sublimación del azufre de la superficie del CdS, siendo igual a $E_a = 0.80 \pm 0.3$ eV.

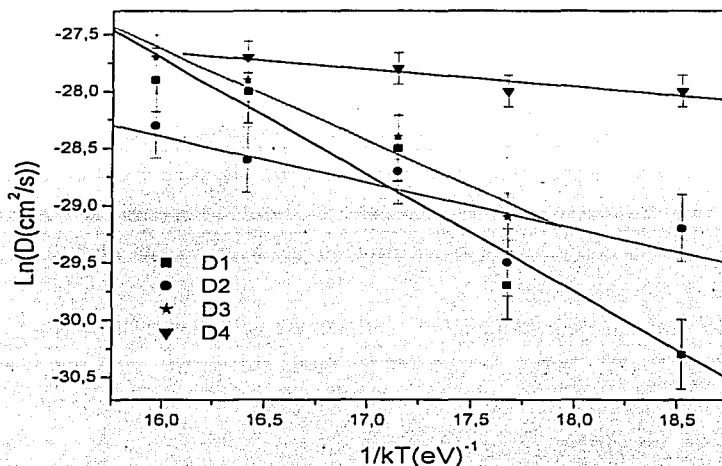


Figura 5.5.11. Dependencia con la temperatura de los coeficientes de difusión del S en el CdTe.

La energía de activación de la sublimación del azufre y la energía de difusión del Te hacia el CdS son prácticamente iguales teniendo en cuenta el margen de error. Esto confirma la hipótesis que el proceso de sublimación del azufre y la difusión del azufre hacia el CdS están íntimamente relacionado. Por otra parte las energías de activación del proceso de difusión del S en el CdTe correspondientes a los mecanismos D₁, D₂ y D₃ también coinciden en el margen de error con la energía de activación del proceso de sublimación del azufre y del proceso de difusión del azufre hacia el CdS.

La energía libre de formación de una vacancia ha sido calculada para el Te en el CdTe, $E_{VTe}=1.12$ eV [17]. Esta energía de activación coincide con el mecanismo D₁.

El mecanismo de difusión D₄ es prácticamente independiente de la temperatura y coincide con la energía de activación de migración a través de las dislocaciones en el CdTe, la cual ha sido reportada igual a $E_{a-Disloc}=0.155$ eV [17].

5.6 Caracterización I-V.

5.6.1 Introducción.

Un paso decisivo en el proceso de desarrollo de las celdas solares es comprender las características fotovoltaicas y los mecanismos de transporte del dispositivos.

La comprensión del origen físico de la corriente de recombinación es de gran importancia para su reducción en la interfase y mejorar las características fotovoltaicas de las celdas solares. Mucho estudio se ha realizado en el avance de la comprensión del funcionamiento de la celda solar basada en CdTe [18-21].

Se han utilizados varios métodos de caracterización para la determinación de los parámetros fotovoltaicos (J_0 , n , R_s , R_p), así por ejemplo para la determinación del factor de idealidad del diodo se ha usado comúnmente el método J_{sc} -Voc [22]. En el caso que el efecto de la resistencia en paralelo es despreciable se utiliza $\ln(J_{sc})$ -Voc. La gráfica dará como pendiente el factor de idealidad del diodo n y el intercepto con y dará la densidad de corriente de saturación J_0 . Otro método [23] gráfica dV/dJ vs $1/(J+J_L)$. Con este método se elimina J_0 y el valor de n se determina por la pendiente y el intercepto con y daría la resistencia en serie del dispositivo.

En la primera parte de esta sección se presenta la caracterización por la técnica I-V de dispositivos cuyas películas de CdTe fueron preparadas por la técnica de sublimación en espacio cercano, luego se analiza para el caso de los dispositivos cuyas películas de CdTe fueron preparadas por electrodeposición, como influye el tratamiento con solución de $CdCl_2$ y el recocido a $400^\circ C$ a diferentes tiempos en una atmósfera de aire seco, en el voltaje de circuito abierto y en la corriente de cortocircuito.

Para la determinación de la eficiencia de los dispositivos se utilizó una lámpara de halógeno tungsteno, la cual fue calibrada con una termopila de la compañía DEXTER.

5.6.2 Efecto del tratamiento térmico antes o después del depósito de la capa de TCO.

Para el caso de la unión CSS-CdTe/CdS una vez preparada y tratada con solución de $CdCl_2$, surgió la interrogante ¿Cuándo realizar el recocido antes del depósito de la capa de TCO o después del depósito de esta capa?. La preparación de varios dispositivos recocidos antes

y otros después de aplicada la capa de TCO, reveló que las muestras recocidas después del depósito de la capa de TCO presentaban una pobre respuesta fotovoltaica posiblemente asociado a la ausencia de oxígeno en este proceso de recocido o a la difusión de algunos compuestos del TCO (ITO) hacia la interfase. En la figura 5.6.1 se presenta una curva J-V típica de dos dispositivos recocidos uno antes del depósito del TCO y el otro después.

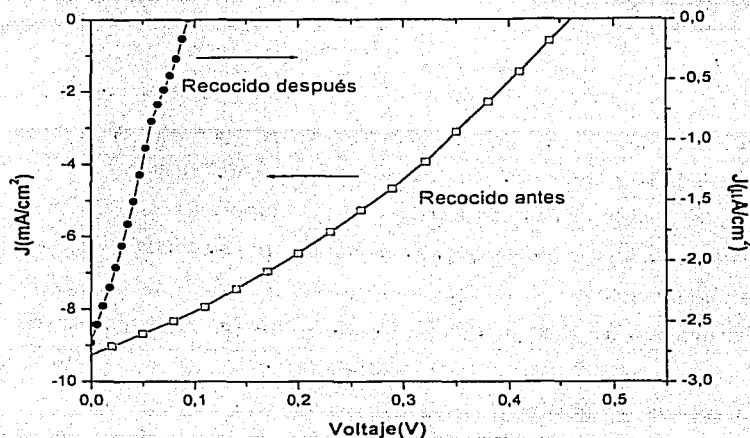


Figura. 5.6.1 Curvas I-V de la celda CSS-CdTe-CdS-ITO tratada térmicamente antes y después del depósito de la capa de TCO.

La densidad de corriente del dispositivo recocido antes del depósito de la capa de TCO es superior a la densidad de corriente del dispositivo recocido después de ser depositado el TCO por más de tres ordenes de magnitud.

Los dispositivos que se muestran en la figura 5.6.1 fueron preparados depositando una capa de CdTe de aproximadamente $8\mu\text{m}$ sobre una lámina de acero inoxidable por la técnica de sublimación en espacio cercano, luego se depositó una capa de CdS por baño químico de aproximadamente 100nm y se aplicó el habitual tratamiento con CdCl_2 . El tratamiento térmico se realizó a una temperatura de 400°C con un flujo de aire.

5.6.3 Determinación de los parámetros fotovoltaicos.

En la gráfica 5.6.2 se presenta la curva J-V de un dispositivo recocido a 400°C durante 30 minutos en atmósfera de oxígeno. La resistencia en serie se determinó como el inverso de la pendiente J-V para altas corriente en polarización directa. La resistencia obtenida de esta manera es de alrededor de 950Ω ($12.35\Omega\text{cm}^{-2}$) y cambia bajo iluminación a 320Ω (4.16Ω). La resistencia en paralelo se determinó del inverso de la pendiente de la curva J-V en polarización inversa (cerca de los -0.2 V). El valor de la resistencia en paralelo cambia dramáticamente con la iluminación. En nuestros el dispositivos analizado la resistencia en paralelo es del orden de los $7.4\times 10^6\Omega$ ($9.7\times 10^3\Omega\text{cm}^{-2}$) en oscuridad y de $3.4\times 10^4\Omega$ ($4.42\times 10^2\Omega\text{cm}^{-2}$) bajo iluminación. El comportamiento de la unión es caracterizada por los parámetros macroscópicos: factor de idealidad del diodo n y la corriente de saturación inversa J_0 . Estos parámetros fueron determinados de la curva en oscuridad $\ln[J]$ vs V representado en la figura 5.6.3. El valor aparente de A y J_0 son generado tomando la pendiente y el intercepto de cada par de puntos en la figura 5.6.3. A voltaje inferiores a los 0.2 V la resistencia en paralelo es predominante, para voltajes superiores a los 0.5 V el contacto frontal y la resistencia en serie dominan el comportamiento de la curva, en la región comprendida entre estos dos valores se observa la curva $\ln[J]$ vs V es lineal, lo cual arrojará valores consistente para n y para J_0 . El valor promedio de estos parámetros calculados por el procedimiento anterior es de $n=2.2$ y $J_0=9.46\times 10^{-8}$ mAcm^{-2} .

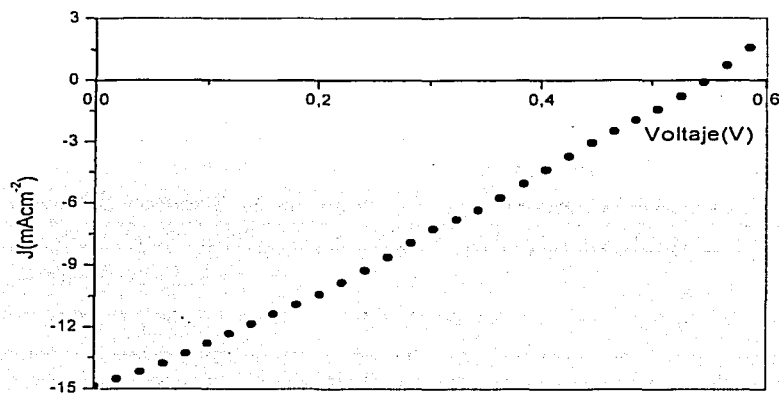


Figura 5.6.2 Curva JI-V típica de un dispositivo recocido a 400°C durante 30 minutos.

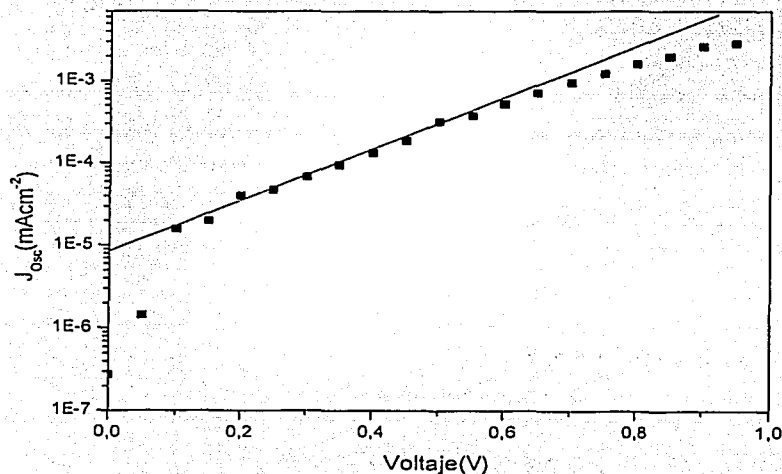


Figura 5.6.3. Dependencia de J_{osc} contra voltaje (escala logarítmica) de un dispositivo recocido a 400°C durante 30 minutos.

5.6.4 Efecto de la temperatura de recocido en los parámetros fotovoltaicos.

En la figura 5.6.4 y 5.6.5 se presenta la variación con la temperatura de recocido del voltaje de circuito abierto V_{oc} y la densidad de corriente de corto circuito J_{sc} de los dispositivos preparados con la unión CSS-CdTe/CdS. En ambos casos (V_{oc} y J_{sc} vs Temperatura) se ajustaron a una Gaussiana. Un rápido incremento en el V_{oc} alrededor de los 400°C confirma una temperatura óptima para el proceso de recocido de la unión, también se observa para la J_{sc} un incremento paulatino, llegando a ser máximo alrededor de los 400°C al igual que para el V_{oc} . Existe una diferencia significativa en la manera en que el V_{oc} y J_{sc} , el V_{oc} su variación alrededor de los 400°C es muy rápida a diferencia del J_{sc} . Esto significa que la temperatura de recocido tiene mayor influencia en el V_{oc} que en la corriente de corto circuito.

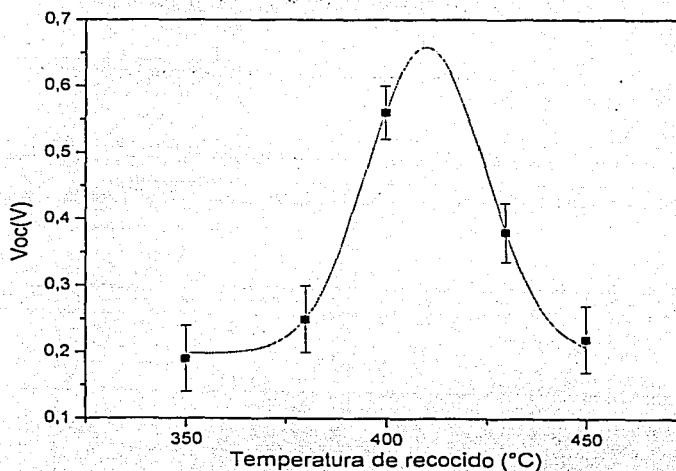


Figura 5.6.4. Variación del V_{oc} con la temperatura de recocido de la unión CSS-CdTe/CdS.

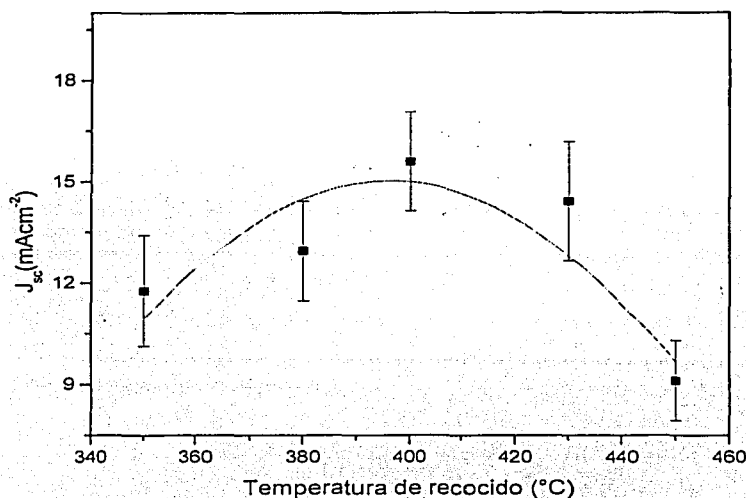


Figura 5.6.5 Variación del J_{sc} con la temperatura de recocido de la unión CSS-CdTe/CdS.

En la tabla 5.6.1 se presenta un resumen de la variación de las principales parámetros fotovoltaicos con la temperatura de recocido de la unión CdTe/CdS.

T(°C)	J_{sc} (mAcm ⁻²)	V_{oc} (V)	η (%)
350	11,76	0,19	0,12
380	12,94	0,25	0,41
400	15,90	0,56	4,30
430	14,42	0,38	0,6
450	9,12	0,22	0,08

Tabla 5.6.1 Parámetros fotovoltaicos y su dependencia con la temperatura de recocido.

De la tabla 5.6.1 se observa que a medida que aumenta la temperatura mejoran las propiedades fotovoltaicas de los dispositivos hasta alcanzar un máximo a los 400°C y a partir de esta temperatura comienza un deterioro de las características fotovoltaicas.

5.6.5 Efecto de la intensidad de la radiación.

En la figura 5.6.6 se presenta la variación de los principales parámetros fotovoltaicos en función de la intensidad de la radiación. El dispositivo utilizado para este estudio fue una celda recocida a 400°C durante 45 minutos.

Como puede observarse de la figura hay una tendencia creciente de la J_{sc} en la medida que aumenta la intensidad de la radiación y una tendencia a una saturación del V_{oc} , FF y la eficiencia (η).

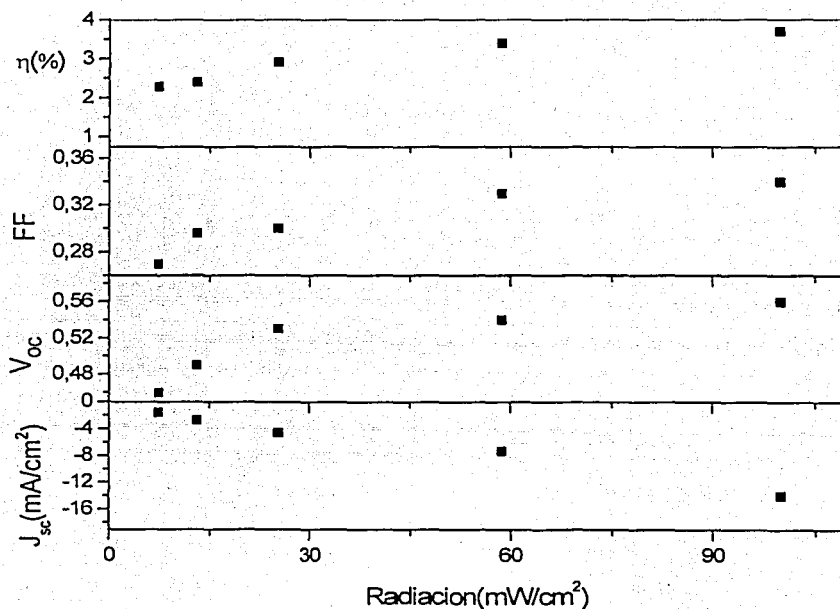


Figura 5.6.6 Variación del J_{sc} , V_{oc} , FF y la eficiencia con la iluminación.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.6.6 Efecto de tiempo de recocido y el tratamiento con CdCl_2 en los dispositivos ED-CdTe/CdS.

5.6.6.1 Dispositivos no tratados con CdCl_2 .

Con la finalidad de estudiar la influencia del tratamiento con CdCl_2 y del tiempo de recocido en la variación del voltaje de circuito abierto y la corriente de cortocircuito de los dispositivos basados en ED-CdTe/CdS se prepararon dos conjuntos de dispositivos a partir de CdTe depositado por electrodeposición en acero inoxidable. Al primer grupo de dispositivo no se aplicó el habitual tratamiento con CdCl_2 , mientras que el segundo grupo de dispositivos fue tratado con una solución de CdCl_2 al 12%.

En las figuras 5.6.7 y 5.6.8 se presenta la variación con el tiempo de recocido del voltaje de circuito abierto y la corriente de corto circuito de los dispositivos recocidos a 5, 10, 15, 30, 45 y 60 sin tratamiento con CdCl_2 a una temperatura de 400°C. Los dispositivos fueron preparados con una película de CdS de 100nm aproximadamente.

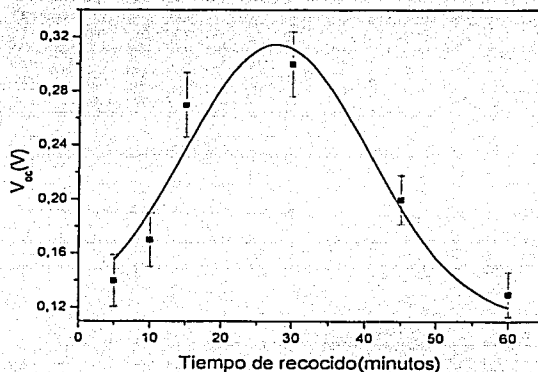


Figura 5.6.7 Variación del V_{oc} con el tiempo de recocido para un dispositivo del tipo ED-CdTe/CdS no tratado con CdCl_2 , recocido a 400°C.

El incremento en el V_{oc} puede ser debido al proceso de recristalización tanto de la película de CdTe como de CdS y al cambio en el tipo de conductividad. El máximo valor del voltaje de circuito abierto no supera los 0,32 V a los 30 minutos de recocido. Después de ese

tiempo hay una rápida caída, asociada probablemente a la pérdida del material durante el tratamiento térmico. También para el J_{sc} existe un máximo entre los 20 a los 40 minutos de recocido.

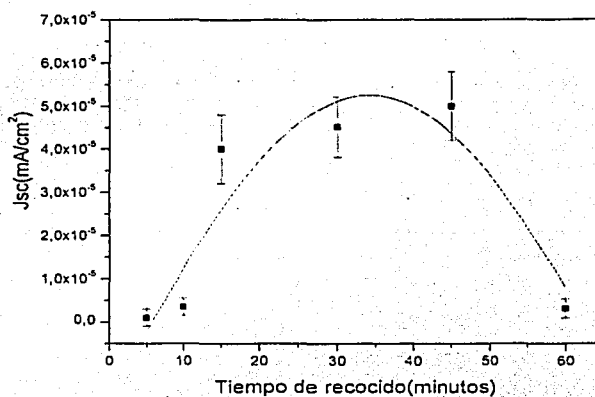


Figura 5.6.8 Variación del Voc con el tiempo de recocido para un dispositivo del tipo ED-CdTe/CdS no tratado con $CdCl_2$.

Como se puede observar el J_{sc} está en el orden de $10^{-5} Acm^{-2}$.

5.6.6.2 Dispositivos tratados con $CdCl_2$.

En las figuras 5.6.9 y 5.6.10 se presenta la variación con el tiempo de recocido del voltaje de circuito abierto y la corriente de corto circuito de los dispositivos recocidos a 5, 10, 15, 30, 45 y 60 con tratamiento con $CdCl_2$ a una temperatura de $400^{\circ}C$. Los dispositivos fueron preparados con una película de CdS de 100nm aproximadamente.

En este caso al igual que el anterior existe una variación temporal del Voc y del J_{sc} , las diferencias en este caso respecto a los dispositivos no tratados con solución de $CdCl_2$ radica en el valor del Voc máximo y J_{sc} máxima, los cuales alcanzan valores de 0.44 V y 2.8

mAcm^{-2} respectivamente es superior al de las muestras no tratadas con CdCl_2 . Es decir hay una mejora de las características fotovoltaicas con la aplicación de la solución de CdCl_2 .

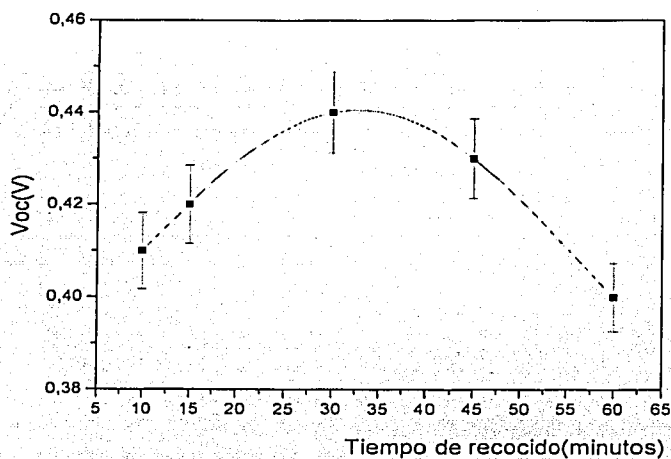


Figura 5.6.9 Variación del Voc con el tiempo de recocido para un dispositivo del tipo ED-CdTe/CdS tratado con CdCl_2 .

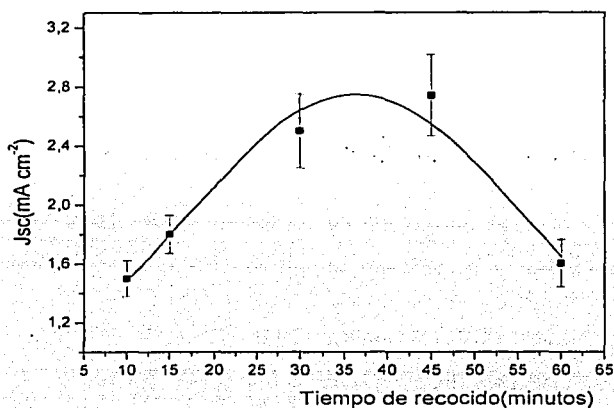


Figura 5.6.10 Variación del Voc con el tiempo de recocido para un dispositivo del tipo ED-CdTe/CdS tratado con CdCl_2 .

Tanto en las muestras tratadas como en las no tratadas la dependencia temporal del Voc y la Jsc tiene dos etapas: una donde aumenta el Voc y la Jsc, alcanzando un máximo y una segunda etapa donde estos parámetros disminuyen. En la primera etapa de recocido la interdifusión en la interfase y el reajuste de la composición en la capa de CdS, tiene una función positiva para los parámetros fotovoltaicos de la unión, también en esta etapa puede influir la conversión del tipo de conductividad del CdTe, porque aunque fueron recocidas las películas antes del depósito de la capa de CdS para su conversión a tipo p, pueda que esta conversión del tipo de conductividad no se realizara en su totalidad. En la segunda etapa la composición en la capa de CdS y en la interfase producto a una excesiva sublimación del azufre, puede ser el motivo del deterioro de las características fotovoltaicas en la unión.

5.7 Caracterización C-V.

5.7.1 Introducción.

En esta sección se presenta un estudio cualitativo de los estados de atrapamiento profundo en la unión. Para la caracterización fueron usados varios métodos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Unido al tradicionales métodos de medición C-V, también fueron usado la variación de la capacitancia con la frecuencia $C(V, f)$ y la variación de la capacitancia con la luz. Se encontró que los perfiles C-V cambian significativamente con la frecuencia. Se discute el mecanismo posible responsables de este comportamiento el cual está asociado a la alta concentración de niveles de atrapamiento profundo los cuales contribuyen al incremento de la capacitancia con la frecuencia.

La concentración de trampas estimada es comparable o superior a la concentración de portadores (huecos) libres determinado por el método C-V.

5.7.2 Capacitancia y concentración de portadores.

Las mediciones C-V para determinar el perfil de impurificación aparente fue llevado a cabo en dispositivos del tipo CSS-CdTe/CdS, a la frecuencia de $f=100$ kHz, utilizando la ecuación (capítulos 2 y 3):

$$N = \frac{2}{e \epsilon \epsilon_0 A^2} \frac{\partial C^{-2}}{\partial V_r}$$

Donde C es la capacitancia medida, V_r es el voltaje aplicado en polarización inversa, A es el área de la celda.

En la figura 5.7.1 se presenta la variación de la capacitancia con el voltaje en el rango de -5 V a 1 V para un dispositivo típico recocido a 400°C , y en la figura 5.7.2 la variación de la magnitud $d(C^{-2})/dV$ con el voltaje, la cual es proporcional a la variación de la concentración de portadores en la muestra según la ecuación anterior.

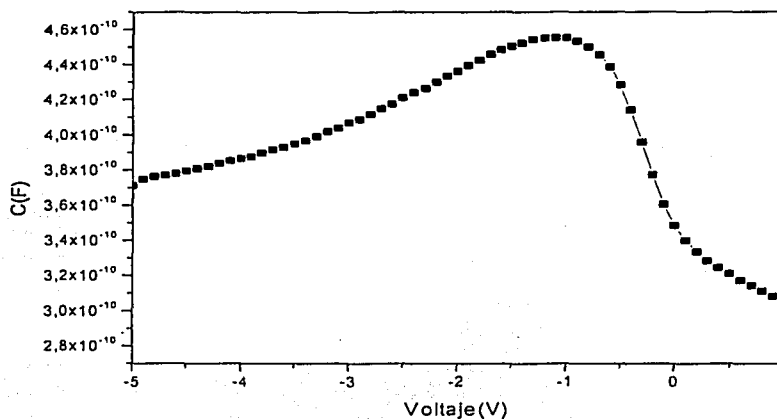
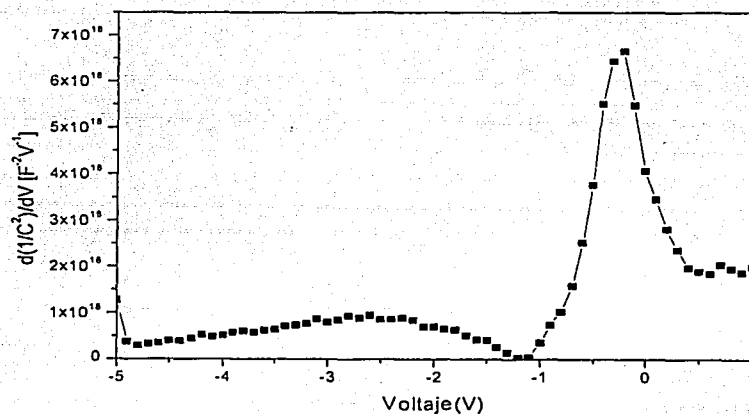


Figura 5.7.1. Variación de la capacitancia con el voltaje de un dispositivo típico recocido a $400^{\circ}C$.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 5.7.2. Variación de $d(C^2)/dV$ con el voltaje de un dispositivo típico recocido a $400^{\circ}C$.

La capacitancia para valores grandes en polarización inversa da información de la concentración de portadores en el bulto del CdTe, mientras que para valores menos

negativos da información de la concentración de portadores en la interfase [24]. Así la variación de $d(C^{-2})/dV$ con el voltaje muestra claramente como varía la concentración de portadores aparente de la unión. En la variación de la concentración de portadores aparente está la contribución de Na, Nd y la concentración de trampas [24].

El perfil de variación de la concentración de portadores se presenta en la figura 5.7.3, el mismo fue obtenido utilizando las ecuaciones 3.3.11 y 3.3.12. La figura muestra una disminución en la concentración de portadores en la región de la interfase y hacia el bulto del CdTe. También se puede apreciar de la figura 5.7.3 una tendencia a la estabilización en la concentración de portadores hacia el interior del CdTe, llegando a un valor constante de $9.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

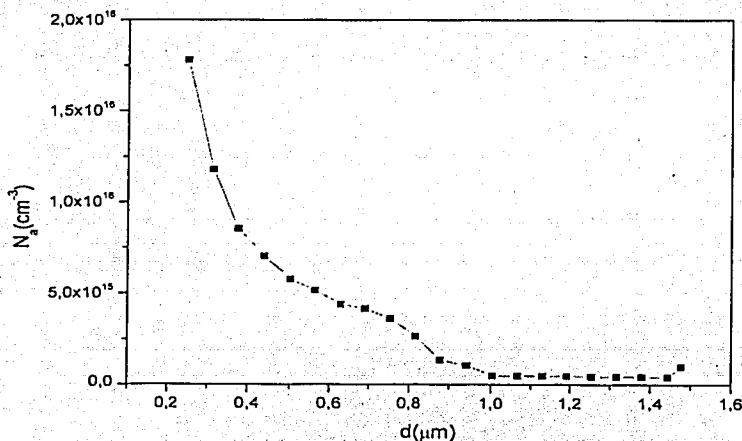


Figura 5.7.3. Perfil de concentración de portadores en la interfase para un dispositivo típico recocido a 400°C .

5.7.3 Efecto de la frecuencia $C(V, f)$ y la temperatura de recocido en la capacitancia de los dispositivos.

El efecto de la frecuencia y la temperatura de recocido en la capacitancia se investigó en los dispositivos del tipo CSS-CdTe/CdS. Las mediciones C-V se llevaron a cabo a temperatura ambiente a las frecuencias de 0.1, 0.4, 1, 4, 10, 40 y 100 kHz, en la celda virgen y las recocidas a 350°C, 400°C y 430°C. Las figuras 5.7.4, 5.7.5, 5.7.6 y 5.7.7 muestran la dependencia de la capacitancia con la frecuencia en el rango -1V a 0V. La medición de la capacitancia fue realizada en polarización inversa.

En general se aprecia una disminución de la capacitancia en la medida que aumenta la frecuencia. Esta dependencia es muy marcada en la muestra virgen y la recocida a 350°C. Para la muestra recocida a 400°C, la capacitancia para 0V es menos dependiente de la frecuencia.

Un mecanismo posible que soporta la dependencia de la capacitancia con la frecuencia está dado por la existencia de niveles de impurezas que dan la mayor contribución a la concentración de huecos y no están tan superficiales o están fuertemente compensados.

Otro mecanismo posible es la influencia de los estados de trampas profundos.

En presencia de estados profundos de trampas la capacitancia medida tiene dos componentes [24].

La primera componente es la geométrica o capacitancia de la región de espacio de carga C_G , la cual es determinada por el ancho de la zona de deflexión y no depende de la frecuencia aplicada, la segunda componente de la capacitancia es debido a las oscilaciones de las cargas eléctricas atrapada por los niveles profundos y denomina capacitancia oscilatoria o debida a la trampas C_T [24]. Así la capacitancia en la unión sería

$$C(v) = C_G + C_T(v)$$

5.7.1

La amplitud de estas oscilaciones y por lo tanto la magnitud de C_T depende fuertemente de la relación entre la frecuencia ν y la frecuencias características de la trampas ν_0 . Para frecuencias mucho más grande que la frecuencia característica de la trampa $\nu \gg \nu_0$ las cargas atrapada no pueden seguir el cambio en el voltaje y C_T tiende a cero, cuando la frecuencia decrece y llega ser del orden del ν_0 o menor, C_T aumenta y tiende a una saturación al nivel

correspondiente al de la concentración de trampas. La reducción de la capacitancia con la frecuencia puede ser considerado como la presencia de estados de atrapamiento profundo.

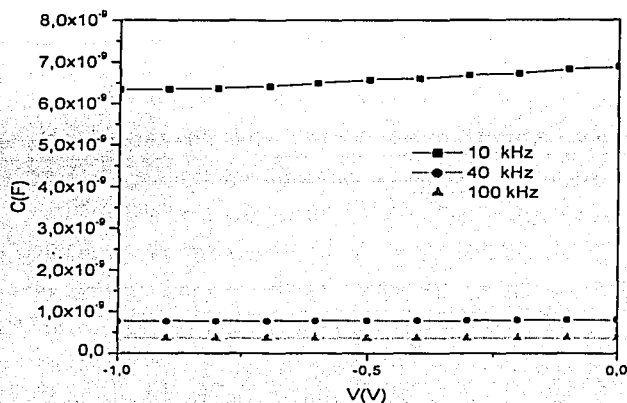


Figura 5.7.4. Variación de la Capacitancia-Voltaje con la frecuencia en polarización inversa para el dispositivo sin tratamiento térmico (Virgen).

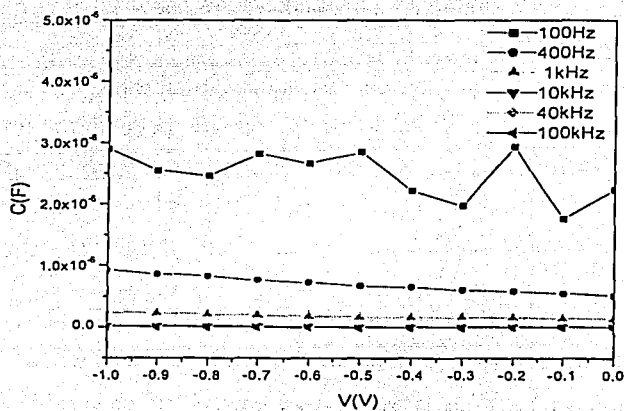


Figura 5.7.5. Variación de la Capacitancia-Voltaje con la frecuencia en polarización inversa para el dispositivo recocido a 350°C .

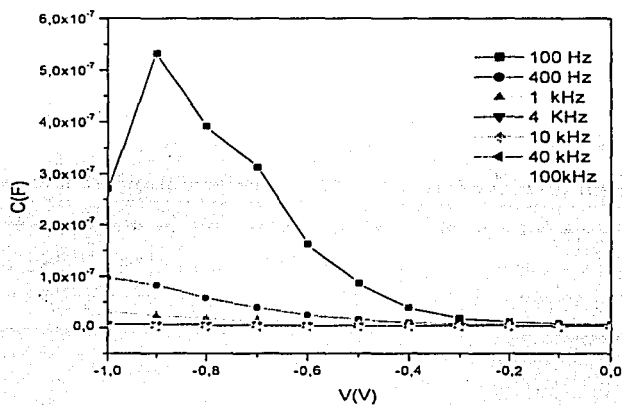


Figura 5.7.6. Variación de la Capacitancia-Voltaje con la frecuencia en polarización inversa para el dispositivo recocido a 400°C.

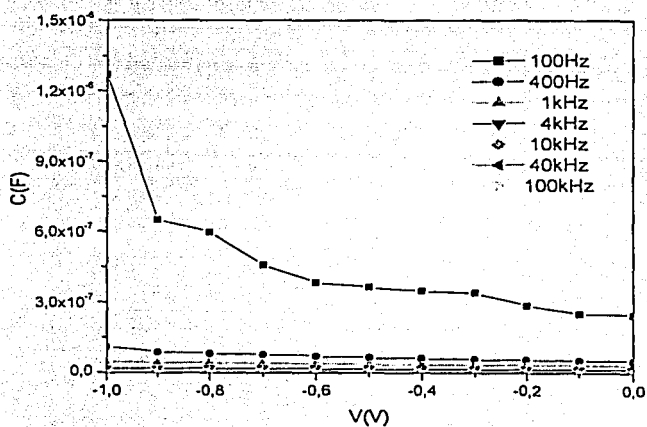


Figura 5.7.7. Variación de la Capacitancia-Voltaje con la frecuencia en polarización inversa para el dispositivo recocido a 430°C.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la tabla 5.7.1 se presenta la variación de la capacitancia para los extremos en el voltaje $V=0V$ y $V=-1V$, así como la razón de $C(0)/C(-1)$ para cada frecuencia analizada y cada temperatura de recocido de los dispositivos investigados. La reducción de la capacitancia con la frecuencia fue más pronunciado a voltajes negativos que a $V=0V$, por ejemplo la variación de la capacitancia para el dispositivo cuyo tratamiento térmico se realizó a $430^{\circ}C$ a $V=0V$ fue del orden de 10^2 , mientras que para $V=-1V$, la capacitancia varió tres ordenes (2.5×10^3), así el dispositivo recocido a $350^{\circ}C$ experimentó una variación de tres ordenes de magnitud, siendo superior la variación para $V=-1V$, en el caso del dispositivo sin tratamiento térmico la variación de la capacitancia entre 10 kHz y 100 kHz fue de alrededor de 20 veces y finalmente la variación de la capacitancia para el dispositivo recocido a $400^{\circ}C$, para $V=0$ fue de 20 veces sin embargo para $V=-1V$ su variación fue del orden de 10^2 , siendo el dispositivo tratado a $400^{\circ}C$ el que experimentó una menor variación.

ν (kHz)	$C(0)$ -Virg	$C(-1)$ -Virg	$C(0)$ -350	$C(-1)$ -350	$C(0)$ -400	$C(-1)$ -400	$C(0)$ -430	$C(-1)$ -430
0.1			2.237E-6	2.895E-6	6.627E-9	2.71E-7	2.458E-7	1.2686E-6
			$C(0)/C(-1) = 0.77271$		$C(0)/C(-1) = 0.02445$		$C(0)/C(-1) = 0.19376$	
0.4			5.187E-7	9.2E-7	4.855E-9	9.754E-8	5.012E-8	1.0925E-7
			$C(0)/C(-1) = 0.5638$		$C(0)/C(-1) = 0.04977$		$C(0)/C(-1) = 0.45876$	
1			1.4475E-7	2.41E-7	3.844E-9	3.037E-8	3.041E-8	4.459E-8
			$C(0)/C(-1) = 0.60062$		$C(0)/C(-1) = 0.12657$		$C(0)/C(-1) = 0.68199$	
4					2.662E-9	7.247E-9	1.2069E-8	1.634E-8
					$C(0)/C(-1) = 0.36732$		$C(0)/C(-1) = 0.73862$	
10	6.871E-9	6.326E-9	1.1057E-8	1.5464E-8	1.817E-9	3.449E-9	7.234E-9	8.811E-9
	$C(0)/C(-1) = 1.08615$		$C(0)/C(-1) = 0.71502$		$C(0)/C(-1) = 0.52682$		$C(0)/C(-1) = 0.82102$	
40	8E-10	7.574E-10	3.38E-9	4.102E-9	7.1E-10	1.0701E-9	1.4197E-9	1.5152E-9
	$C(0)/C(-1) = 1.05625$		$C(0)/C(-1) = 0.82399$		$C(0)/C(-1) = 0.66349$		$C(0)/C(-1) = 0.93697$	
100	3.591E-10	3.535E-10	1.5799E-9	1.733E-9	3.514E-10	4.544E-10	4.944E-10	5.1E-10
	$C(0)/C(-1) = 1.01584$		$C(0)/C(-1) = 0.91166$		$C(0)/C(-1) = 0.77333$		$C(0)/C(-1) = 0.96941$	

Tabla 5.7.1. Variación de la capacitancia con la frecuencia para los voltajes -1 y 0 V y la razón $C(0)/C(-1)$.

Esta variación de la capacitancia con la frecuencia mostradas en las figuras 5.7.4, 5.7.5, 5.7.6, 5.7.7, así como la tabla 5.7.1 es una clara indicación de la existencia de estados de trampas en cantidades superior o comparables a la concentración de portadores y que probablemente no estén distribuidas uniformemente en todo el espesor del CdTe y el CdS.

De la ecuación 5.7.1 se tiene que

$C(\infty) = C_G$, que es la capacitancia de la zona de agotamiento

y

$C(0) - C_G = C_T(0)$ daría la capacitancia de los estados de trampas.

De esta manera la concentración de portadores del material puede ser determinada para capacitancias altas donde la contribución de las trampas sea mínima.

En nuestras mediciones la frecuencia cambia gradualmente en la medida que aumenta la frecuencia (ver figuras 5.7.4-7) hasta alcanzar cuatro ordenes de magnitud, resultados similares en cuanto a la variación de la capacitancia ha sido reportado [25].

En la figura 5.7.8 se presenta la variación de la concentración de portadores aparente, la cual incluye la contribución de los estados de trampas. En la figura se aprecia como la dependencia con la frecuencia de la concentración aparente es más significativa para el dispositivo no tratado (virgen), luego sigue los tratados a 350 y 430°C respectivamente, sin embargo para el dispositivo tratado a 400°C le corresponde la menor variación con la frecuencia (menor concentración de trampas).

La concentración de portadores calculada para 100kHz de frecuencia es de $2,6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ para la muestra virgen, $8,41 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ para la muestra recocida a 350°C, $1,53 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ para la muestra recocida a 430°C, sin embargo la concentración de portadores menor fue obtenida para la muestra recocida a 400°C igual a $9,07 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

La figura 5.7.9 muestra la variación de la relación $N(v)/N(v_{\text{max}})$ con la frecuencia para los dispositivos, virgen y recocidos a 350, 400 y 430°C. De esta variación se observa que a partir de los 40kHz no existe una variación significativa en esta relación lo cual significa las trampas no son influenciadas estas frecuencias y que en la concentración de portadores aparente la componente de la trampas es despreciable.

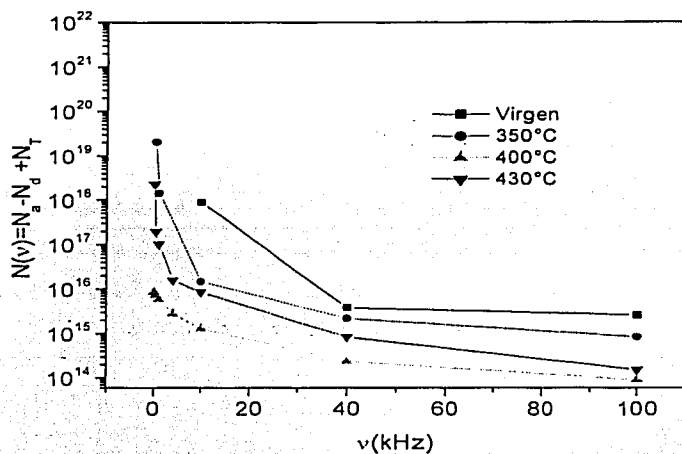


Figura 5.7.8. Variación de la concentración de portadores aparente con respecto a la frecuencia de medición para los dispositivos, virgen y recocidos a 350, 400 y 430°C.

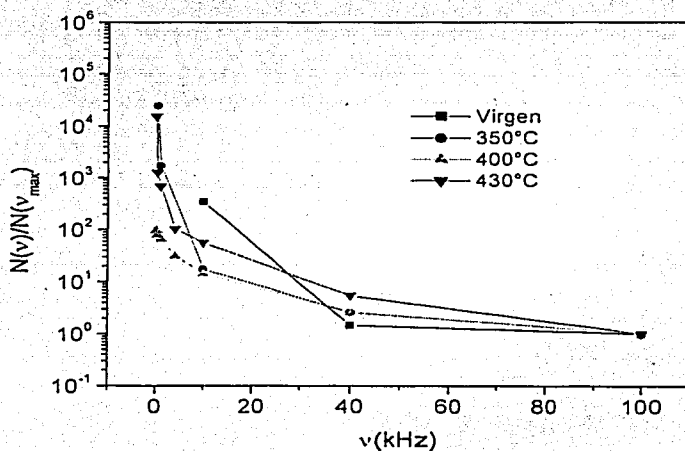


Figura 5.7.9. Variación de la relación $N(v)/N(v_{\max})$ con la frecuencia para los dispositivos, virgen y recocidos a 350, 400 y 430°C.

5.7.4. Efecto de la luz en la capacitancia.

En la figura 5.7.10 se presenta la variación con la iluminación de la capacitancia para tres dispositivos recocidos a diferentes temperaturas. Bajo iluminación hay un aumento en la capacitancia.

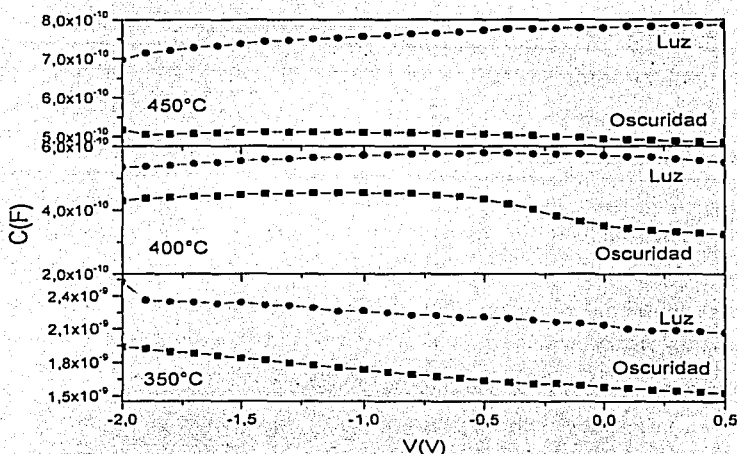


Figura 5.7.10. Efecto de la variación de la capacitancia con la luz.

Un aspecto distintivo de la figura anterior es el incremento hacia voltaje positivo de la diferencia entre $C_{Luz} - C_{Osc}$, lo cual es un indicativo que la mayor cantidad de estado de atrapamiento se encuentran en la vecindad de la unión CdTe/CdS [24]. La magnitud constante de la diferencia de la capacitancia en luz y oscuridad según se incrementa la polaridad negativa significa una constancia en la densidad de estado de atrapamiento hacia el interior del CdTe.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.8 Respuesta espectral.

5.8.1 Introducción.

La eficiencia cuántica (EQ) es afectada además de factores específico de los dispositivos como es por ejemplo la calidad de la unión por factores generales como es:

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

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

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

La diferencia en la respuesta espectral de celdas preparadas o post-tratadas en diferentes condiciones es el resultado de diferentes espesores de la capa ventana CdS, espesor de la capa de CdTe, la longitud de difusión de los portadores entre otros.

Para la medición eficiencia cuántica se calibró una lámpara de halógeno tungsteno con un fotodiodo de Si calibrado en NREL.

5.8.2 Efecto del tratamiento térmico en la eficiencia cuántica.

En la figura 5.8.1 se presenta la variación de eficiencia cuántica con la temperatura de recocido en aire seco para dispositivos tratados con solución de CdCl_2 . Como se puede apreciar en la figura 5.8.1, existe una dependencia significativa de la eficiencia cuántica con la temperatura de recocido. El rango de longitud de onda analizado corresponde al de respuesta del CdTe/CdS desde 380nm a 900nm.

Se puede apreciar que una pobre calidad en la unión tiene el dispositivo virgen (sin tratamiento térmico), el cual alcanza un pico máximo en la eficiencia cuántica de tan solo un 5% de eficiencia. La eficiencia cuántica aumenta en la medida que aumenta la temperatura de recocido, alcanzando el máximo en la eficiencia cuántica para una temperatura de recocido de 400°C de alrededor de 75%. A partir de esta temperatura la eficiencia comienza a disminuir hasta alcanzar valores de alrededor del 20% para los dispositivos recocidos a 450°C. En una primera etapa la interdifusión juega un papel positivo en la calidad de la unión, no siendo así para dispositivos recocidos a temperaturas superiores a los 400°C.

La eficiencia cuántica para longitudes de onda inferiores a los 550 nm aproximadamente es afectada por la capa de CdS que no ha sido consumida durante el proceso de difusión o sublimada y por la difusión del Te hacia la capa de CdS, este efecto se ve revertido para la temperatura de recocido de 450°C, donde se aprecia un aumento de la eficiencia cuántica en esta región.

La eficiencia cuántica en la región entre los 550-650nm es afectada por la capa rica en azufre formada durante el proceso de difusión $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$ la cual ha sido reportada por diferentes investigadores[26,27,28]. Los dispositivos de mejores calidad tienen su máximo en esta región. Una interdifusión excesiva podría traer consigo una capa muy gruesa de CdS y afectaría también la EQ. La respuesta entre los 600 y 800 nm aproximadamente es afectada por la longitud de difusión de los portadores de carga minoritario en el CdTe y por la calidad de la unión. Por otra parte el ancho de la región de agotamiento también afecta la respuesta, debido a que un campo eléctrico grande ayuda a la separación de los portadores fotogenerados. Para el caso del dispositivo recocido a 400°C los valores alto en la eficiencia cuántica es el resultado de una interdifusión adecuada, una mejora en la calidad de la unión, un aumento de la región de agotamiento y una pasivación de defectos.

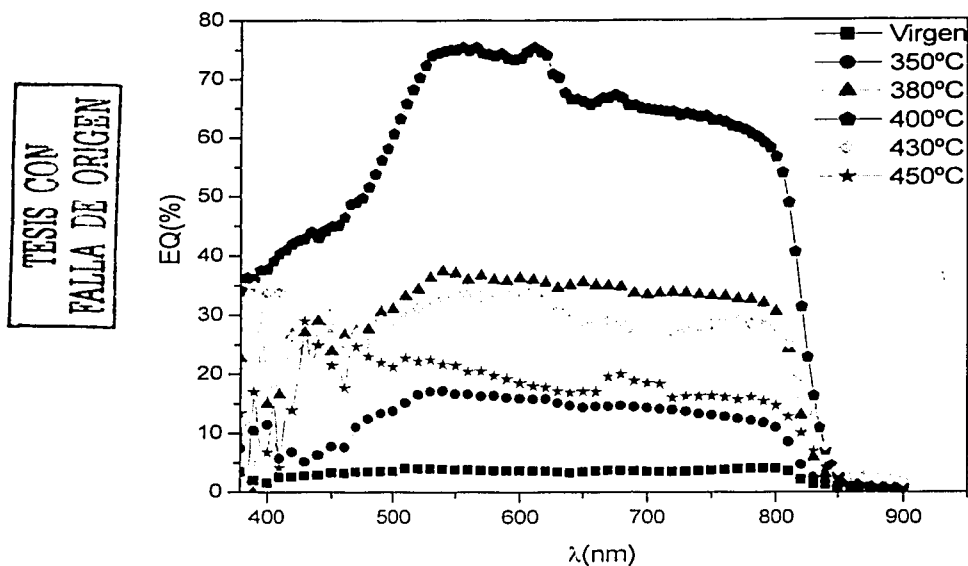


Figura 5.8.1. Variación de la eficiencia cuántica con la temperatura de recocido de los dispositivos del tipo CSS-CdTe/CdS.

5.8.3 Efecto del tratamiento con CdCl_2 en la eficiencia cuántica.

La figura 5.8.2 muestra el efecto del tratamiento con CdCl_2 en la eficiencia cuántica para los mejores dispositivos. Como se puede apreciar de la figura el dispositivo al cual no se le aplicó el habitual tratamiento con solución saturada de CdCl_2 apenas alcanza el 35% de eficiencia cuántica sin embargo la eficiencia cuántica del dispositivo tratado con CdCl_2 supera el 75%.

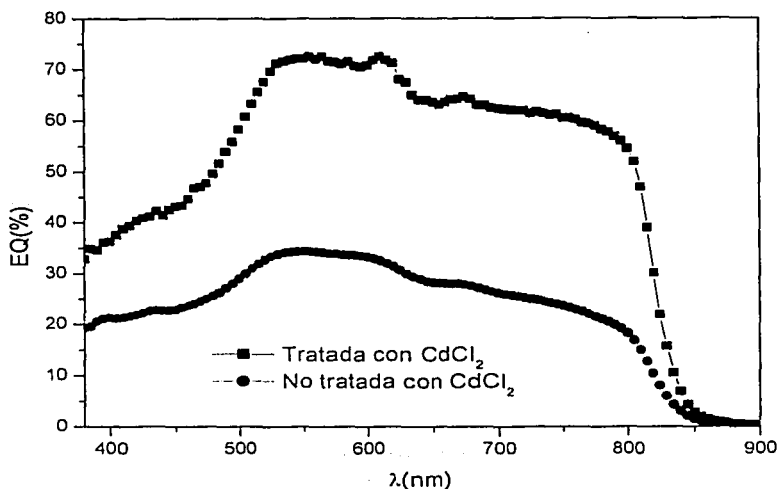


Figura 5.8.2. Efecto del tratamiento con el CdCl_2 en la eficiencia cuántica de dispositivos del tipo CSS-CdTe/CdS.

5.9 Sumario y Conclusiones.

TESIS CON
FALLA DE CÍGEN

En este capítulo se presentaron los resultados de la caracterización de interfaces CdTe/CdS, donde el CdTe es preparado por electrodeposición y sublimación en espacio cercano y el CdS depositadas por baño químico y la caracterización de los dispositivos preparados a partir de estas interfaces.

Como resultado de las caracterizaciones estructurales, morfológicas y composición química, realizadas a la interfase CSS-CdTe/CdS podemos concluir que:

Los tratamientos térmicos afectan la estructura de la interfase, la morfología y la composición de la interfase. El parámetro de red de las películas de CdTe y de CdS experimentan cambios por acción de estos tratamientos, disminuyendo el parámetro de red del CdTe y el parámetro c del CdS, en tanto que el parámetro a del CdS aumenta. Estos

cambios en los parámetros de red son el resultado de un proceso de interdifusión entre el CdS y el CdTe, disminuyendo de esta manera el desacople entre parámetros de red, por otra parte el crecimiento del tamaño de grano en el CdS, durante el recocido puede influenciar en el cambio de los parámetros de red, este hecho fue verificado por las imágenes SEM, las cuales revelan un crecimiento considerable de los granos de CdS en la superficie del CdTe para una muestra recocida a 400°C durante 30 minutos. El CdS depositado en la superficie rugosa del CdTe, forma una interfase “rugosa”, que en cierta medida puede afectar las propiedades optoelectrónica del dispositivo formado a partir de esta interfase, pero por otra parte el hecho de ser rugosa ocupa un área efectiva mayor que en el caso de una superficie plana, lo que posibilitaría una mayor área de captación de radiación. La presencia de cierta regularidad en la formación de la superficie rugosa del CdTe, podría abrir la posibilidad de fabricación de una celda solar texturizada utilizando estas técnicas de bajo costo.

La composición de la interfase investigada utilizando la técnica Auger arrojó una gran dependencia de la temperatura de recocido. Así por ejemplo el S superficial varió desde un 65 % inicialmente (muestra virgen) a un 5% a la temperatura de recocido de 450°C, el Te que inicialmente era de 0% en la superficie llegó a alcanzar el 20% para la temperatura de recocido de 450°C y el Cd de un valor inicial de 35%, alcanzó la concentración relativa del 75%. Este cambio en la concentraciones atómicas relativas está asociado a los procesos de difusión y sublimación del azufre fundamentalmente. El cálculo de los coeficientes de difusión y la energía de activación reveló la existencia de 4 mecanismo difusivos del S durante el proceso de tratamiento térmico con coeficientes de difusión igual a:

$$D_1 = (9 \pm 1.2)10^{-6} e^{-\frac{1.04 \pm 0.15}{kT}}, \quad D_2 = (3.4 \pm 0.6)10^{-10} e^{-\frac{0.41 \pm 0.14}{kT}},$$

$$D_3 = (3.55 \pm 0.4)10^{-7} e^{-\frac{0.80 \pm 0.12}{kT}} \text{ y } D_4 = (1.25 \pm 0.3)10^{-11} e^{-\frac{0.16 \pm 0.05}{kT}}.$$

Los dispositivos preparados a partir de estas interfases fueron caracterizados por las técnicas I-V, C-V y fotorrespuesta. Como conclusiones del análisis de los resultados arrojados de estas caracterizaciones tenemos:

El recocido de las interfase debe ser realizado antes del depósito de la película de óxido transparente conductor. El tratamiento con solución de CdCl₂ es de vital importancia para mejorar las características fotovoltaicas de los dispositivos. Los mejores resultados en

cuanto a V_{oc} , J_{sc} , η y fotorrespuesta le corresponden a los dispositivos con un tratamiento con $CdCl_2$ a la película de $CdTe$ y otro a la película de CdS .

El espesor y la composición de la capa de CdS son afectados durante el tratamiento postdepósito, lo cual está asociado a la sublimación del S del CdS y al proceso difusivo del S hacia el $CdTe$ y del Te hacia el CdS , esto trae consigo que se afecten las características fotovoltaicas de los dispositivos. El V_{oc} es uno de los parámetros fotovoltaicos más afectado durante el tratamiento a altas temperaturas. Los dispositivos con mejores características fotovoltaicas, fueron los tratados a $400^\circ C$. El análisis de la variación del V_{oc} y J_{sc} con el tiempo de recocido a una temperatura de $400^\circ C$ en dispositivos elaborados con ED- $CdTe$, muestran que en el tiempo entre 20 a 40 minutos de recocido se alcanzan los mejores resultados en cuanto a V_{oc} y J_{sc} . En este caso se debe tener en cuenta que durante el proceso de recocido se sublima una parte del material de la superficie del CdS , lo que para diferentes espesores los mejores resultados se podrían alcanzar a diferentes tiempos. El análisis C-V mostró una dependencia de la capacitancia de los dispositivos con la frecuencia, lo que sugiere la existencia de estados de superficie del orden de la concentración de portadores o mayor.

Hasta la fecha la máxima eficiencia alcanzada en nuestro laboratorio utilizando las técnicas antes mencionadas en sustratos metálicos, ha sido con los dispositivos cuyo $CdTe$ fueron preparados por sublimación en espacio cercano y su valor es de 4.3%, este valor es alto teniendo en cuenta que no existe un contacto óhmico entre el $CdTe$ y el metal (Mo) y además que la película de TCO es altamente resistiva. Por otra parte no existe reporte en la literatura científica de dispositivos basados en $CdTe/CdS$ con esta configuración sobre sustratos metálicos más eficientes. En celdas solares de estructura Vidrio/TCO/ $CdS/CdTe/C-Ag$, elaboradas bajo el mismo procedimiento en nuestro laboratorio hemos alcanzado eficiencias entre el 7 y el 9 %, sin ningún proceso de optimización. Esto muestra en primer lugar que los materiales que se están preparando son de buena calidad y en segundo lugar que existe la posibilidad de alcanzar eficiencias superiores tanto en los dispositivos elaborados en sustratos metálicos como los elaborados en sustratos de vidrio.

CONCLUSIONES

Los objetivos fundamentales del presente trabajo estuvieron encaminados a:

- preparación y caracterización de películas de CdTe sobre sustratos metálicos.
- tratamiento post-depósito de las películas preparadas.
- preparación y caracterización de películas CdS por baño químico
- formación de la unión CdTe/CdS y su caracterización

El trabajo se dividió en dos partes fundamentales: la primera parte estuvo encaminada a la preparación y caracterización de los materiales necesarios para la formación de la interfase CdTe/CdS y la segunda parte a la preparación de la estructura inversa CdTe/CdS sobre sustratos metálicos y a su caracterización.

El depósito del CdTe sobre sustratos metálicos (acero inoxidable 302 y molibdeno) se llevó a cabo utilizando las técnicas de electrodeposición y sublimación en espacio cercano. El depósito del CdS se llevó a cabo utilizando la técnica de baño químico. Las películas de CdTe fueron tratadas con una solución saturada de CdCl_2 en metanol y recocidas en una atmósfera de aire seco a diferentes temperaturas. Se realizaron caracterizaciones estructurales, morfológicas, composición, ópticas y eléctricas a las películas depositadas y tratadas.

La formación de la unión CdTe/CdS se realizó depositando una película de CdS sobre la superficie del CdTe, previamente tratado y posteriormente recociendo la unión en una atmósfera de aire seco. La caracterización estructural se realizó con ayuda de un difractómetro de rayos X, la morfológica por medio de un SEM y la de composición por la técnica AES. Para la caracterizaciones eléctricas de la interfase se prepararon dispositivos, depositando una capa de óxido transparente conductor, sobre la superficie del CdS y luego haciéndole los contactos con pintura de plata o evaporando In. En el caso de los dispositivos cuyo CdTe fue preparados por la técnica del electrodeposito solamente se le hicieron los contactos en la superficie del CdS.

Como resultado del estudio de las propiedades estructurales, morfológicas, composición química, eléctricas y ópticas de las películas depositadas y post-tratadas podemos concluir que:

1. Las películas de CdTe elaboradas por la técnica del electrodeposición sobre molibdeno y/o acero inoxidable presentan una estructura cúbica del tipo zincblenda con una fuerte orientación preferencial en la dirección $\langle 111 \rangle$. El valor del parámetro de red de las muestras vírgenes supera el valor del parámetro de red de la muestra de polvo de CdTe, por tanto las películas se encuentran bajo una tensión de compresión. El tamaño de grano, el parámetro de red y la deformación de las películas están en función del espesor. Las películas son compactas, según revela las imágenes SEM y presentan buena estequiometría, con una concentración de cadmio y telurio de alrededor del 50% en todo el espesor de la muestra. Siendo la cantidad de cadmio ligeramente superior a la de telurio, dándole un carácter tipo n.
Las mediciones de propiedades eléctricas indican que el material elaborado es de tipo n, según las pruebas termoeléctrica y fotoelectroquímica realizadas a las muestras. La concentración de portadores mayoritarios obtenida por el método C-V, arroja un rango de variación entre 10^{15} y 10^{17} cm^{-3} . Las mediciones de las propiedades ópticas revelan que las películas presentan una brecha de energía superior a la brecha de energía del CdTe monocristalino.
2. Los tratamientos postdepósitos de las películas de CdTe afectan sus propiedades estructurales, química, ópticas y eléctricas. El parámetro de red de las muestras horneadas en un inicio aumenta para posteriormente decrecer y finalmente obtener un valor inferior al parámetro de red de la muestra de polvo del CdTe, pasando de esta manera de una tensión de compresión a expansión. El tamaño de granos de las películas vírgenes es de alrededor de 0.11μ y crece después de ser recocida las muestras hasta 0.25μ aproximadamente para el caso de las películas no tratadas con cloro, en el caso de las películas tratadas con cloro el tamaño de granos alcanza el valor de 0.27μ . El exponente de crecimiento de los granos es una función de la temperatura y el tiempo de recocido. El crecimiento de granos no obedece la ley

parabólica de crecimiento y la razón asociada a este comportamiento puede ser el cambio en la tensión intrínseca y extrínseca que experimentan las películas durante el recocido, así como la sublimación de parte del material de las películas durante dicho tratamiento. El tratamiento postdepósito puede causar crecimiento o desintegración de los granos en las películas de CdTe dependiendo de la energía de tensión residual presente en la microestructura de las películas.

Durante el tratamiento postdepósito las películas se recrystalizan con energía de activación para las muestras cloro-tratadas igual a $E_a = 2.07 \pm 0.1 \text{ eV}$ y $2.5 \pm 0.3 \text{ eV}$ para la no tratadas con solución de cloruro de cadmio. La resistividad disminuye con la temperatura de recocido y con el tratamiento con CdCl_2 . La concentración de portadores mayoritarios, varía en el rango de 10^{14} - 10^{16} cm^{-3} . Los resultados de las mediciones de transmitancia de las películas recocidas en atmósfera de oxígeno en el rango de temperatura entre 300°C y 450°C indican una disminución de la magnitud del coeficiente de transmisión y un corrimiento del borde de absorción fundamental hacia longitudes de ondas mayores. Esto indica que en la medida que aumenta la temperatura disminuye la brecha de energía.

3. La caracterización estructural de las películas de CdTe depositadas por la técnica de sublimación en espacio cercano mostró que las películas presentan una estructura cúbica tipo zincblenda sin orientación preferencial con parámetros de red superiores a los parámetros de red de las muestras de polvo de CdTe. Para temperatura del sustrato de 570°C el parámetro de red es muy próximo al parámetro de red de las muestras libre de tensión. El tamaño de grano es superior a $1 \mu\text{m}$ para todos los casos analizados. La morfología de las películas tiene una fuerte dependencia de las temperaturas de depósito variando desde apariencia de coliflor hasta hexágonos columnares. La brecha de energía calculada a partir del espectro de transmitancia fue de 1.46 eV . El análisis de composición por la técnica Auger muestra una composición uniforme de Cd y Te en todo el espesor de las muestras analizadas, con una concentración baja en oxígeno que aumenta en la superficie y en la interfase con el metal. La concentración de portadores medida por la técnica capacitiva arroja valores entre 10^{13} - 10^{15} cm^{-3} , la cual es un orden de magnitud inferior a la obtenida por la

técnica del electrodeósito, la resistividad varió entre 8×10^4 y $5 \times 10^6 \Omega\text{-cm}$, la cual es por dos ordenes inferior a la obtenida por electrodeósito. La disminución de la resistividad está asociada a la disminución de la frontera de granos y por tanto a la disminución de estados de atrapamiento intragranular, siendo el tamaño de grano más de 15 veces superior al tamaño de granos de las películas preparadas por electrodeósito. El tratamiento postdeósito no afecta la estructura de las películas, no se observan cambios ópticos significativos después del tratamiento con cloruro de cadmio y recocido a 400°C . Los mayores cambios observados en las películas post-tratadas corresponden a una disminución de la resistividad de las mismas.

4. Se obtuvieron películas de CdS por baño químico de buena calidad, uniforme, adherente y heterogéneas. El espesor afecta las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las películas de CdS. Las películas obtenidas en sustratos de vidrio y en CSS-CdTe presentan fase hexagonal y orientación preferencial en el plano (002). La variación de la brecha de energía con el espesor fue atribuida a la deformación de las películas, al aumento del tamaño de granos y al aumento de la concentración de portadores. Por otra parte se analizó la dependencia de la resistividad en función del espesor de las películas, obteniéndose una disminución en más de dos ordenes de magnitud al variar el espesor desde 26 nm a 95 nm. El tratamiento post-deósito a las películas de CdS, mejoran sus propiedades ópticas y eléctricas.

Como resultado de las caracterizaciones estructurales, morfológicas y composición química, realizadas a la interfase CdS/CdS podemos concluir que:

5. Los tratamientos térmicos afectan la estructura de la interfase, la morfología y la composición de la interfase. El parámetro de red de las películas de CdTe y de CdS experimentan cambios por acción de estos tratamientos, disminuyendo el parámetro de red del CdTe y el parámetro c del CdS, en tanto que el parámetro a del CdS aumenta. Siendo este cambio el resultado de la interdifusión entre el CdS y el CdTe y el crecimiento del tamaño de grano en el CdS, lo cual permite una reducción del desacople entre parámetros de red del CdS y el CdTe.

La composición y el espesor de la interfase depende de la temperatura de recocido, asociada a los procesos de difusión y sublimación del azufre fundamentalmente. El cálculo de los coeficientes de difusión y la energía de activación reveló la existencia de 4 mecanismo difusivos del S durante el proceso de tratamiento térmico.

De las caracterización por las técnicas I-V, C-V y fotorrespuesta de los dispositivos preparados a partir de las interfases se concluye que:

6. El recocido de las interfase debe ser realizado antes del depósito de la película de óxido transparente conductor. El tratamiento con solución de CdCl_2 a las películas de CdTe y CdS mejora las características fotovoltaicas de los dispositivos.

La variación del espesor y la composición de la capa de CdS durante el tratamiento postdepósito, afectan las características fotovoltaicas de los dispositivos. El Voc es uno de los parámetros fotovoltaicos más sensible a los tratamiento a altas temperaturas. Los dispositivos con mejores características fotovoltaicas, fueron los tratados a 400°C . El análisis C-V mostró una dependencia de la capacitancia de los dispositivos con la frecuencia, lo que sugiere la existencia de estados de superficie del orden de la concentración de portadores o mayor.

Por primera vez se reporta una eficiencia de conversión del 4.3%, la cual hasta la fecha es la máxima eficiencia alcanzada, en dispositivos de estructura inversa CdTe/CdS desarrollados sobre sustratos metálicos, cuyo CdTe fue preparado por sublimación en espacio cercano y el CdS por baño químico. Este valor es alto teniendo en cuenta que no existe un contacto óhmico entre el CdTe y el metal (Mo) y además que la película de TCO depositada sobre el CdS es altamente resistiva.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TRABAJO A FUTURO

No obstante a los avances alcanzados en la preparación, tratamientos post-depósito de las películas obtenidas así como en la formación de la interfase CdTe/CdS desarrollada sobre sustratos metálicos se deberán continuar trabajos futuros en esta dirección para la obtención de dispositivos más eficientes en la conversión de la energía luminosa en energía eléctrica. Entre las futuras direcciones de trabajo necesarias para la obtención de dispositivos más eficientes se encuentran:

- Desarrollo de un contacto poco resistivo (ohmico) entre el metal y el CdTe que permita la disminución de la barrera potencial que se forma entre el CdTe y el metal.
- Optimización del depósito y el tratamiento post-depósito de las películas de CdS y CdTe con el propósito de lograr películas de mejor calidad. Optimización de las películas que conforman la unión en cuanto a espesor, composición y morfología.
- Investigar con mayor profundidad la influencia del CdCl_2 y oxígeno en el cambio del tipo de conductividad y en las variaciones de las propiedades ópticas, estructurales y eléctricas de la unión invertida CdTe/CdS.
- Obtención de contactos sobre la capa de CdS, poco resistivos y transparente.

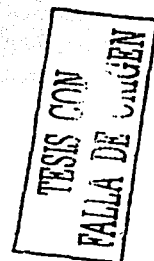
REFERENCIAS

Referencias de la Introducción

- [1] J.C.McClure, V.P.Singh, G.B.Lush, E.Clark, G.Thompson, *Solar Energy Mater. and Solar Cells* 55 (1998) 141.
- [2] Dennis J.Flood, Weinberg Irving, *Advanced solar cells for satellite power systems*, NASA Technical Memorandum 106777, November 1994.
- [3] J.Britt, C.Ferekides, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 2851
- [4] V.P.Singh, J.C.MacClure, G.B.Lush, W.Wang, X.Wang, G.W.Thompson, E.Clark, *Solar Energy Mater. and Solar Cells*, 59 (1999)145.
- [5] K. Zweibel, *Progress in Photovoltaic* 3, 279 (1995)
- [6] G. Fullop, M. Doty, P. Meters, J. Betz and C.H. Liu, *Appl. Phys. Lett.* 40, 327 (1982)
- [7] Bulent M.Basol, *Solar Cells* 23 (1988) 69.
- [8] A.E.Rakhshani, Y.Makdisi, X.Mathew, N.R.Mathews, *Phys.Stat. Sol. (a)* 168 (1998) 177.
- [9] Xavier Mathew, P.J.Sebastian, A.Sanchez-Juarez, J.Campos, *Solar Energy Mater. and Solar Cells* 59 (1999) 99.
- [10] Xavier Mathew, P.J.Sebastian, *Solar Energy Mater. and Solar Cells* 59 (1999) 85.
- [11] Xavier Mathew, Joel Pantoja Enriquez, P.J. Sebastian, M. Pattabi, A. Sánchez-Juarez, J. Campos, J. C. McClure, V.P. Singh, *Solar Energy Mater. and Solar Cells* 63 (2000) 355.
- [12] Xavier Mathew, Joel Pantoja Enriquez, *Solar Energy Mater. and Solar Cells* 63 (2000) 347.
- [13] Joel Pantoja Enríquez and Xavier Mathew. *Solar Energy Materials & Solar Cells* (Aceptado).
- [14] Joel Pantoja Enríquez and Xavier Mathew. *J. Crystal Growth* (Aceptado).

Referencias del Capítulo I

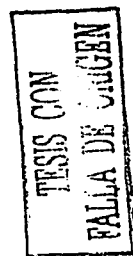
- [1] N. Zanio, Cadmium telluride, in: R.K. Willardson, A.C.Beer (Eds.), *Semiconductors and Semimetals*, vol. 13, Wiley, New York, 1978.
- [2] D. Bonnet, H. Rabenhorst, in: 9th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., IEEE, Silver Springs, MD, 1972, p. 219.



REFERENCIAS

- [3] K. Durose, P.R. Edwards, D.P. Halliday, *Journal of Crystal Growth* 197 (1999) 733.
- [4] J. Britt, C. Ferekides, *Appl. Phys. Lett.* 62 (22) (1993) 2851.
- [5] T. Aramoto, S. Kumusawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) 6304.
- [6] B. Basol, S. Ou, O. Statsudd, *J. Appl. Phys.* 58 (10) (1985) 3809.
- [7] H.M. Al-Allak, A.W. Brinkman, H. Richter, D. Bonnet, *J. Crystal Growth* 159 (1996) 910.
- [8] S.A. Ringel, A.W. Smith, M.H. MacDougal, A. Rohatgi, *J. Appl. Phys.* 70 (2) (1991) 881.
- [9] H.R. Moutinho, F.S. Hasoon, L.L. Kazmerski, *Progr. Photovoltaics* 3 (1) (1995) 39.
- [10] H.R. Moutinho, M.M. Al-Jassim, F.A. Abulfotuh, D.H. Levi, P.C. Dippo, R.G. Dhere, L.L. Kazmerski, in: 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., Anaheim, 1997, p. 431.
- [11] B. Qi, D. Kim, D.L. Williamson, J.U. Trefny, *J. Electrochem. Soc.* 143 (2) (1996) 517.
- [12] R.G. Dhere, S.E. Asher, K.M. Jones, M.M. Al-Jassim, H.R. Moutinho, D.H. Rose, P. Dippo, P. Sheldon, *AIP Conf. Proc.* 353 (1) (1996) 392.
- [13] A. De Vos, J.E. Parrot, P. Baruch, P.T. Landsberg, in: 14th European Photovoltaic Solar Energy Conf., Amsterdam, 1994, p. 1315.
- [14] D.H. Levi, L.M. Woods, D.S. Albin, T.A. Gessert, D.W. Niles, A. Swartzlander, D.H. Rose, R.K. Ahrenkiel, P. Sheldon, in: 26th PVSC, IEEE, Anaheim, CA, 1997, p. 351.
- [15] D. Bonnet, in: 14th PVSEC, WIP, Barcelona, 1997.
- [16] I. Kaur, D.K. Pandya, K.L. Chopra, *J. Electrochem. Soc.* 127 (4) (1980) 943.
- [17] M.E. Ozsan, in: 1st WCPEC, IEEE, Hawaii, 1994, p. 327.
- [18] M.E. Ozsan, in: 13th European PVSEC, Nice, 1995, p. 2115.
- [19] A. Kylner, E. Niemi, in: 13th European PVSEC, WIP, Barcelona, 1997, p. 1326.
- [20] A.L. Farhenbruch, R.H. Bube, *Fundamentals of Solar Cells, Photovoltaic Solar Energy Conversion*, Academic Press, New York, 1983.
- [28] D.W. Niles, D. Rioux, H. Hochst, *J. Appl. Phys.* 73 (9) (1993) 4586.
- [29] Z.C. Feng, H.C. Chou, A. Rohatgi, G.K. Lim, A.T.S. Wee, K.L. Tan, *J. Appl. Phys.* 79 (4) (1996) 2151.
- [24] D. Bonnet, in: 14th PVSEC, WIP, Barcelona, 1997.
- [25] R.W. Clemminck, M. Burgelman, M. Casteleyn, B. Depuydt, *Int. J. Solar Eng.* 12 (1992) 67.

- [26] M.P.R. Panicker, M. Knaster, F.A. Kroger, J. Elec-trochem. Soc. 125 (4) (1978) 567.
- [27] H.C. Chou, A. Rohatgi, N.M. Jokerst, S. Kamra, S.R.Stock, S.L. Lowrie, R.K. Ahrenkiel, D.H. Levi, Mater.Chem. Phys. 43 (2) (1996) 178.
- [28] T. Taguchi, J. Shirafuji, Y. Inuishi, Jpn. J. Appl. Phys. 13 (7)(1974) 1169.
- [29] R.W. Birkmire, E. Eser, Annu. Rev. Mater. Sci. 27 (1997) 625.
- [30] F. Humphreys, M. Hatherly, Recrystallisation and Related Annealing Phenomena, 1st ed., Pergamon Press, Oxford, 1995.
- [31] D. Kim, B. Qi, D.L. Williamson, J.U. Trefny, in: First WCPEC, IEEE, Hawaii, 1994, p. 338.
- [32] J. Saraie, M. Kitagawa, M. Ishida, T. Tanaka, J. Crystal Growth 43 (1978) 13.
- [33] I.K. Andronik, P. Kuleva, K. Suschkevich, Inorg. Mater. 12 (1976) 759.
- [34] D.H. Levi, H.R. Moutinho, F.S. Hasoon, B.M. Keyes, R.K. Ahrenkiel, M. Aljassim, L.L. Kazmerski, R.W. Birkmire, Solar Energy Mater. Solar Cells 41 (2) (1996) 381.
- [35] A. Rohatgi, R. Sudharsanan, S.A. Ringel, M.H. Mac-Dougal, Solar Cells 30 (1991) 109.
- [36] M. Laurencio, W.L. Ng, K.P. Homewood, K. Durose, Phys. Rev. Lett. (1998), submitted.
- [37] K. Ohata, J. Saraie, T. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. 12(1973) 1798.
- [38] D.G. Jensen, B.E. McCandless, R.W. Birkmire, Proc. Mater. Res. Soc. Symp. 426(1996) 325.
- [39] R. Radojcic, A. Hill, M.J. Hamphsire, Solar Cells 4 (1981) 101.
- [40] J.S. Lee, H.B. Im, J. Mater. Sci. 21 (1986) 980.
- [41] P.R. Edwards, D.P. Halliday, K. Durose, H. Richter, D. Bonnet, in: 14th Photovoltaic Solar Energy Conf., WIP, Barcelona, 1997, p. 2083.
- [42] G. Stollwerck, J.R. Sites, in: 13th European PVEC, WIP, Nice, 1995.
- [43] A.L. Fahrenbruch, Solar Cells 21 (1987) 399.
- [44] A.W. Brinkman, in: P. Capper (Ed.), Properties of NarrowGap Cadmium Based Compounds, IEE, Stevenage, 1994, p. 575.
- [45] F.A. Ponce, R. Sinclair, R.H. Bube, Appl. Phys. Lett. 39(12) (1981) 951.
- [46] S. Oktik, M.E. Ozsan, M.H. Patterson, Patent WO 93/09568, World Intellectual Property Organisation, International Bureau, B.P. Solar Limited, 13 May 1993.



- [47] T.L. Chu, S.S. Chu, S.T. Ang, J. Appl. Phys. 58 (8) (1985)3206.
- [48] D.W. Niles, X. Li, P. Sheldon, J. Appl. Phys. 77 (9) (1995)4489.
- [49] Dennis J.Flood, Weinberg Irving, Advanced solar cells for satellite power systems, NASA Technical Memorandum 106777, November 1994.

Referencias del Capítulo II

- [1] Charles Kittel. Introduction to solid state physics. Seventh edition. John Wiley and Sons, Inc, N. York. 1996
- [2] P. V. Pavlov, A. F. Joslov. Física del estado sólido. Editorial Mir, Moscú 1985.
- [3] S. M. Sze. Physics of semiconductor devices. John Wiley and Sons. N. York 1981.
- [4] N. Zanio, Cadmium telluride, in: R.K. Willardson, A.C.Beer (Eds.), Semiconductors and Semimetals, vol. 13, Wiley, New York, 1978.
- [5] A.L. Farhenbruch, R.H. Bube, Fundamentals of Solar Cells, Photovoltaic Solar Energy Conversion, Academic Press, New York, 1983.
- [6] K. L. Chopra, "Thin film phenomena", McGraw-Hill, New York, 1969.
- [7] P. Roth and D. F. Williams, J. Appl. Phys., 52-11, 6685 (1981).
- [8] S. Saha, U. Pal, A.K. Chaudhuri, V.V. Rao, H.D. Banerjee, Phys. Stat. Sol. A 114 (1989) 721.
- [9] Osvaldo Vigil Galán, Andrés Martel Arbelo. Física de semiconductores. IPN. México, D. F. 2000.

Referencias del Capítulo III

- [1] R.K. Pandey, S.N. Sahu, S. Chandra. Handbook of semiconductor electrodeposition.
- [2] A.E.Rakhshani, Y.Makdisi, X.Mathew, N.R.Mathews, Phys.Stat.Sol. (a) 168 (1998) 177.
- [3] A.E.Rakhshani, J.Appl.Phys. 81 (1997) 7988.
- [4] Vijay P.Singh, John C.McClure, G.B.Lush, W.Wang, X.Wang, G.W.Thompson, E.Clark, Solar Energy Matter. and Solar Cells
- [5] Xavier Mathew, P.J.sebastian, Solar Energy Matter. and Solar Cells 59 (1999) 85
- [6] Xavier Mathew, P.J.sebastian, A.Sanchez, J.Campos, Solar Energy Matter. and Solar Cells 59 (1999) 99.

REFERENCIAS

- [7] Xavier Mathew, P.J.sebastian, A.Sanchez Juarez, O.Solorza, R.Rivera, Joel pantoja, Alfonso Pardo Grife, Memoria, XXIII Semana Nacional de Energia Solar, Morelia, México, (1999) 439.
- [8] J.C.McClure, V.P.Singh, G.B.Lush, E.Clark, G.Thompson, Solar Energy Matter. and Solar Cells 55 (1998) 141.
- [9] M.P.R.Panicker, M.Knaster, F.A.Kroger, J.Electrochem. Soc., 125 (1978) 556.
- [10] William J.Danaher, Lawrence E.Lyons, Aust.J.Chem. 37 (1984) 689.
- [11] Bulent M. Basol, Solar Cells 23 (1988) 69.
- [12] T. Aramoto, S. Kumazawa, H. Higuchi, T. Arita, S. Shibutani, T. Nishio, J. Nakajima, M. Tsuji, A. Hanafusa, T. Hibino, K. Omura, H. Ohyama, M. Murozono, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 6304.
- [13] P. V. Meyers, Solar Cells, vol. 23 (1988) 59.
- [14] G. Perrier, R. Philippe and J.P. Dodlet, Journal of Materials Research, vol. 3(5), (1988)1031.
- [15] Ken Zweibel. Cadmium Telluride Photovoltaics, Chapter 16.
- [16] I. M. Darmadasa. Prog. Crystal Growth and Charact. Vol. 36, No 4. p249.
- [17] Informe del NREL (27929).
- [18] W.J. Danaher, L.E. Lyons, M. Marychurch, and G.C. Morris, Appl. Surface Science 27, (1986)338.
- [19] O Savadogo. Solar Energy Materials and Solar Cells 52 (1998) 361.
- [20] Victor Manuel García S. La revista Solar, No 11, Dic.2001.
- [21] S.G. Mokrushin, Yu.D. Tkachev. Kolloidn Zh. 23 (1961) 438, Colloid J. USSR 23 (1961) 366.
- [22] G.A. Kitaev, A.A. Uritskaya, S.G. Mokrushin, Russian J. Phys. Chem. 39 (1965) 1101.
- [23] M. Nagao, S. Watanabe, Jpn. J. Appl. Phys. 7 (1968) 684.
- [24] N.R. Pavaskar, C.A. Menezes, A.B.P. Sinha, J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 743.
- [25] I. Kaur, D.K. Pandya, K.L. Chopra, J. Electrochem. Soc. 127 (1977) 943.
- [26] R.L. Call, N.K. Jaber, K. Seshan, J.R. Whyte, Solar Energy Mater. 9 (1980) 373.
- [27] W.J. Danaher, I.E. Lyons, G.C. Morris, Solar Energy Mater. 14 (1985) 137.
- [28] A. Mondal, T.K. Chaudhuri, P. Pramanik, Solar Energy Mater. 7 (1983) 431.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

REFERENCIAS

- [29] Joel Pantoja Enríquez and Xavier Mathew, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 76 (2003) 313.
- [30] Dieter K. Schroder. *Semiconductor Material an device characterization*. John Wiley and Sons, New York, 1998.
- [31] I.P. Herman, *Optical Diagnostics for Thin Film Processing* Academia Press, San Diego, 1996.
- [32] H. Anders, *Thin films in optics*, The Focal Press, London 1969 ch.1.
- [33] V.E. Cosslett, "Fifty Years of Instrumental Developmennt of the Electron Microscope," in *Advances in Optical and Electron Microscopy* (r. Barer and V.E. Cosslett, eds.), Academic Press, London, 10(1988)215.
- [34] L. de Broglie, "Waves and Quanta," (in French), *Compt. Rend.* 177, 507-510, Sep.1923
- [35] Charles Kittel. *Introduction to solid state physics* (7th ed.). John Wiley and Sons, Inc, N. York. 1996.
- [36] Eric Lifshin. "X- ray characterization of materials", Wiley-VCH, NY(1999)37.
- [37] Harold P. Klug and Leroy E. Alexander. *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous material*. John Wiley & Sons, Inc., (1954)491.
- [38] K. H. Kim and J. S. Chun, *Thin Solid Films*, 141(1986)287
- [39] N.F. Foster, *J.Vac. Sci. Technol.*, 6, (1969)111.

Referencias del Capítulo IV

- [1] A. Taylor, H. Sinclair, *Proceedings of the Physical Society*, Vol. 57, The Physical Society, London, 1945, p.126.
- [2] J. B. Nelson and D. P. Riley, *Proc. Phys. Soc.* 57, 160 (1945).
- [3] Eric Lifshin. "X- ray characterization of materials", Wiley-VCH, NY, 1999, p 37.
- [4] Harold P. Klug and Leroy E. Alexander. *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous material*. John Wiley & Sons, Inc., 1954, p 491.
- [5] N.F. Foster, *J.Vac. Sci. Technol.*, 6, 111, 1969.
- [6] Xavier Mathew, P.J. Sebastian, *Solar Energy Material and Solar Cells* 59 (1999) 85.
- [7] Richard H. Bube, "Photovoltaic Materials", Imperial College Press, London, 1908, p 154.

REFERENCIAS

- [8] A. Romeo, D. L. Batzner, H. Zogg, A. N. Tiwari. Thin Solid Films 361-362 (2000) 420-425.
- [9] K.D. Rogers, J.D. Painter, D.W. Lane, and M. Healy. Journal of Electronic Materials, Vol. 28, No. 2, 1999.
- [10] L.R. Cruz, L.L. Kazmerski, H.R. Moutinho, F. Hasoon, R.G. Dhere, R. de Avillez. Thin Solid Films 350 (1999) 44-48.
- [11] H.R. Moutinho, M.M. Al-Jassim, F.A. Abufoltuh, D.H. Levi, P.C. Dippo, R.G. Dhere, and L.L. Kazmerski. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1997, Anaheim, California.
- [12] Bin Qi, Donghwan Kim, D.L. Williamson, and John U. Trefny. J. Electrochem. Soc., Vol. 143, No. 2, February 1996.
- [13] D. A. Porter and K. E. Easterling, Phase Transformations in Metals and Alloys, VNR, NY, 1981, p. 110.
- [14] K.N. Tu and R. Rosenberg. Analytical techniques for thin films. Academy press, inc. San Diego CA. 1988. p. 143.
- [15] B.M. Clemens, J.A. Bain, MRS Bull. 17 (1992) 47.
- [16] A. Vini, M. Cardona, Phys. Rev. B 1 (1970) 672.
- [17] F. H. Pollak and M. Cardona, Phys. Rev, 172, 816 (1968).
- [18] A. Blacha, H. Presting and M. Cardona, Phys. Status Solidi B, 11(1984).
- [19] A.E. Rakhshani, J. Appl. Phys. 81 (1997) 7988.
- [20] G.A.N. Connell, A. Lewis, Phys. Stat. Sol. B 60 (1973) 291.
- [21] Tesis de Maestría. Germán Pérez H. UNAM, Enero del 2003.
- [22] D. Bonnet, Int. J. Solar Energy 12 (1992) 1.
- [23] T.L Chu, S.S. Chu, Solid-State Electron 38 (1994) 533.
- [24] A. I Oliva, O. Solís-Canto, R. Castro-Rodríguez, P. Quintana., Thin Solid Films 391 (2000) 28.
- [25] R. Castro-Rodríguez et al., Applied Surface Science 161 (2000) 340.
- [26] P.J. George, A. Sánchez-Juarez and P.K. Nair, Semicond Sc. Technol. 11(1996) 1.
- [27] A. E. Rakhshani and A. S Al- Azab, J. Phy. Condens. Matter 12 (2000) 8745.
- [28] P. J. Sebastian and Hailin Hu, Advanced materials for optic and electronics 4 (1994) 407.
- [29] N. Lejmi, O. Savadogo, Solar Energy Material and Solar Cells 70 (2001) 71.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- [30] S A Al Kuhaimi, *Vacuum* 51(1998) 349.
- [31] P.K. Nair, MTS Nair, J. Campos and L.E. Sansores, *Solar Cells* 22 (1987) 221.
- [32] O. Zelaya-Angel, J.J. Alvarado-Gil, R. Lozada-Morales, *Appl. Phys. Lett.* 64 (3) (1994) 291.
- [33] K. L. Chopra, *Thin film phenomena*, McGraw-Hill, New York, 1969.
- [34] S.M. Sze, *Phisic of Semiconductor Device*, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 1981.
- [35] Shailaja Kolhe, S.K. Kulkarni, M.G. Takvale and V.G. Bhide, *Solar Energy Materials* 13 (1986) 203.
- [36] Joel Pantoja Enríquez and Xavier Mathew. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 76 (2003) 313.

Referencias del Capítulo V

- [1] Joel Pantoja Enríquez and Xavier Mathew. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 76 (2003) 313.
- [2] H.R. Moutinho, M.M. Al-Jassim, F.A. Abufoltuh, D.H. Levi, P.C. Dippo, R.G. Dhere, and L.L. Kazmerski. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anaheim, California, 1997.
- [3] A. Taylor, H. Sinclair, *Proceedings of the Physical Society*, Vol. 57, The Physical Society, London, 1945, p.126.
- [4] J. B. Nelson and D. P. Riley, *Proc. Phys. Soc.* 57, 160 (1945).
- [5] Osvaldo Flores C. Técnico Microscopía. Ciencias Física-UNAM. Comunicación personal.
- [6] N. Romeo, A. Bosio, R. Tedeschi, A. Romeo, V. Canevari, "A highly efficient and stable CdTe/CdS thin film solar cell," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 58 (1999) 209-218.
- [7] B.E. McCandless, I. Youm, and R.W. Birkmire, "Optimization of post-deposition processing for evaporated CdS/CdTe solar cells," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 7 (1999) 21-30.
- [8] J. Britt and C. Ferekides, "Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency," *Appl. Phys. Lett.*, 62 (22), (1993) 2851-2852.

- [9] B.E. McCandless, L.V. Moulton, and R.W. Birkmire, "Recrystallization and sulfur diffusion in CdCl_2 -treated CdTe/CdS thin films," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 5, (1997) 249-260.
- [10] D.H. Levi, H.R. Mountinho, F.A. Hasoon, B.M. Keyes, R.K. Ahrenkiel, M. Al-Jassim, L. Kazmerski, R.W. Birkmire, "Micro through nanostructure investigations of polycrystalline CdTe ," *Proc. 1st WCPEC, Hawaii* (1994) 127-131.
- [11] Brian E. McCandless, Michael G. Engelmann, Robert W. Birkmire, *Journal of applied physics* volume 89, number 2 (2001).
- [12] B. E. McCandless and R. W. Birkmire, *Proc. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, (1997) 307.
- [13] Y. Yan, D. Albin, and M. M. Al-Jassim. *Applied physics letters* volume 78, number 2 8 january 2001.
- [14] 444 D. M. Oman, K. M. Dugan, J. L. Killian, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 67, 1896-1899 (1995).
- [15] L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Perkin-Elmer, Eden Prairie, 1978.
- [16] P. V. Pavlov, A. F. Joslov. *Física del estado sólido*. Editorial Mir, Moscú 1985.
- [17] K. Khalal, A.C. Chami, E. Ligeon, J. Fontanille, A. Hamoundi, G. Berard, J. Cibert, *J. Appl. Phys.* (76) (6) (1995) 3706.
- [18] S.A. Ringel, A.W. Smith, M.H. MacDougall, A. Rohatgi, *J. Appl. Phys.* 2 (1991) 15.
- [19] K.W. Mitchell, A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube, *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 4365.
- [20] Y-S Tyan, *Solar Cells* 23 (1988) 19.
- [21] X.X. Liu, I.L. Eisgruber, J.R. Sites, *Proc. IEEE Photovoltaic Specialist Conf.*, (1993) 405.
- [22] M. Wolf, H. Rauschenbach, *Adv. Energy Conversion* 3 (1963) 455.
- [23] J.R. Sites, P.H. Mauk, *Solar Cells* 27 (1989) 411.
- [24] The electrical characterization of semiconductors: Majority carriers and electron states. P. Blood and J. W. Orton. Academic Press, London, 1992.
- [25] V. I. Kaydanov and T. R. Ohno. *Process Development and Basic Studies of Electrochemically Deposited CdTe -Based Solar Cells*. NREL/SR-520-29956.
- [26] C.H. Henry and K. Kassau, *Physical Review*, vol. 2(4) (1970) 997.

TESIS CON
FALLA DE ORIGI

REFERENCIAS

- [27] I. Clemminck, M. Burgelman, M. Casteleyn, J. De Pooter and A. Vervae, Proceeding of 10th European PVSC Conference, (1991) 577.
- [28] I. Clemminck, M. Burgelman, M. Casteleyn, J. De Pooter and A. Vervae, Proceeding of 22nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, (1991) 1114.

TESES CON
FALLA DE ORIGEN